



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA  
Y MATERIALES**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN CIENCIAS EN METALURGIA Y  
CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**Análisis microestructural de un hierro blanco Fe-Cr-C-V solidificado  
estática y dinámicamente, y su comportamiento en desgaste abrasivo.**

**TESIS**

**Para obtener el grado de:**

**Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los  
Materiales**

**Presenta:**

M.C. Alexeis Sánchez Cruz

**Asesor:** Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde

**Morelia, Michoacán, agosto del 2020**

## **AGRADECIMIENTOS**

### **QUIERO AGRADECER:**

Al Gobierno de México por permitirme venir a este gran país, para cumplir una de mis más importantes metas. Al CONACYT por haberme apoyado desde el primer momento que fui aceptado por el Instituto. Por sus gestiones para que pudiese recibir la visa y entrar al país, además por el apoyo oportuno de la beca.

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo por ser aceptado como un estudiante más y en especial al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por brindarme la oportunidad de crecer como ser humano, como estudiante, por permitirme continuar con mi superación y por haberme dotado de herramientas para mi vida profesional. Quiero reconocer específicamente al Dr. Alberto Ruiz Marines y al Dr. Juan Zárate Medina por todo su apoyo para que me pudiera trasladar hacia México, así como a mi llegada a esta tierra. También al personal que labora en la dirección por todo el apoyo brindado en estos cuatro años de estudios. De la misma manera agradezco a la nueva dirección del Instituto, con su director el Dr. Víctor Hugo López Morelos al frente, que han contribuido para la culminación de mis estudios.

A todos los profesores que me impartieron clases y que me prepararon para un mejor desempeño a corto plazo en lo profesional, de la misma manera a todos aquellos profesores que de una manera u otra contribuyeron para que desarrollara y culminara este trabajo de tesis.

A mis compañeros de estudios, valoro mucho su acogida al incorporarme a la Universidad. También a todos mis amigos que contribuyeron con mi adaptación a la cultura mexicana.

Un agradecimiento especial a los doctores de mi Comité Tutorial: Dr. Ignacio Mejía Granados, Dr. José Lemus Ruiz, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Dr. Francisco Vapeani Guerra López y Dr. Héctor Guillermo Carreón Garcidueñas. Ellos contribuyeron con mi formación y con sus criterios oportunos, recomendaciones y señalamientos a este trabajo, se logró obtener los resultados mostrados en el texto.

Al Centro de Investigaciones Siderúrgicas, institución en Cuba donde di mis primeros pasos en este mundo apasionante de las investigaciones. A mis compañeros de trabajo en especial a

los del Departamento de Investigaciones, a todos ellos mis más sentido agradecimiento por haberme motivado para dedicar mi vida profesional a las investigaciones. Agradezco de forma muy especial al Dr. Yosvany Ferreiro Guerrero, mi hermano, mi amigo, mi guía y ejemplo a seguir en lo investigativo.

A todos mis compañeros de estudio del Departamento de Fundición, así como al Ingeniero Simón Valdez Medina, muy importante ha sido su apoyo en el desarrollo de esta investigación. Al Dr. Francisco Vapeani Guerra López por su apoyo en todo momento y su disposición de contribuir para que yo desarrollara todo lo relacionado a la investigación.

Por último, quiero agradecer a dos partes fundamentales para que hoy este Trabajo de Tesis esté concluido:

A mi asesor, el Dr. Arnoldo Bedolla Jacuinde, su contribución fue fundamental para desarrollar esta investigación. Desde el primer momento que aceptó ser mi asesor conté con su apoyo, con sus conocimientos, recomendaciones y consejos. Me siento muy agradecido y ha sido un placer haber trabajado con él, ha contribuido con que me supere en lo estudiantil, como persona y me ha preparado para seguir superándome en lo investigativo.

A toda mi familia, que a lo largo de mi vida de una manera u otra me han apoyado a cumplir y alcanzar mis metas personales y profesionales. En especial quiero agradecer a mis padres, a mi hermana, sobrina, suegra y muy importante; a mi esposa y mi bebé que son mi motivación para seguir superándome, mejorar como persona, como profesional y han sido en todo momento un apoyo.

De forma general agradezco a todas aquellas personas que hicieron posible la realización de esta Tesis de Doctorado.

A todos

Muchas gracias.

---

## ÍNDICE

LISTA DE TABLAS .....	vii
LISTA DE FIGURAS .....	viii
RESUMEN .....	xvi
ABSTRACT .....	xviii
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1. Justificación .....	6
1.2. Objetivos .....	8
1.3. Hipótesis .....	9
CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....	10
2.1. Clasificación de los hierros blancos resistentes a la abrasión. ....	10
2.1.1. Hierros blancos perlíticos. ....	10
2.1.2. Hierros blancos aleados al cromo-níquel o Ni-Cr. ....	11
2.1.3. Hierros blancos Ni-Cr 4. ....	11
2.1.4. Hierros blancos especiales. ....	11
2.1.5. Hierros de elevada aleación. ....	12
2.2. Hierros blancos altos cromo. ....	12
2.2.1. Elementos de aleación. ....	12
2.2.2. Comportamiento microestructural como resultado de adiciones de vanadio. ....	14
2.2.3. Solidificación de hierros blancos con adiciones de vanadio. ....	16
2.2.4. Solidificación dinámica. ....	17
2.2.5. Morfología de los carburos eutécticos $M_7C_3$ . ....	21
2.2.6. Microestructura de colada. ....	23
2.2.7. Tratamiento térmico de desestabilización. ....	25
2.2.8. Desgaste en hierros blancos. ....	28
2.2.8.1. Efecto de la adición de vanadio sobre las propiedades de desgaste. ....	34

---

CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	40
3.1. Fabricación del material. ....	40
3.2. Seccionamiento de las barras.....	45
3.3. Tratamiento térmico de desestabilización. ....	46
3.4. Caracterización microestructural.....	47
3.4.1. Preparación metalográfica de las muestras.....	49
3.4.2. Cuantificación de los carburos eutécticos. ....	49
3.4.3. Determinación del espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios.....	50
3.4.4. Identificación de las fases presentes.....	50
3.5. Dureza.....	51
3.6. Desgaste abrasivo. ....	51
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	53
4.1. Caracterización en condición de colada. ....	53
4.1.1. Composición química. ....	53
4.1.2. Microestructura de colada. ....	54
4.1.3. Diferencias microestructurales entre el hierro solidificado de forma estática con respecto al solidificado de manera dinámica. ....	64
4.1.4. Determinación del espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios en los hierros solidificados de forma estática. ....	70
4.1.5. Cálculo del volumen de carburos. ....	71
4.2. Caracterización en condición de tratamiento térmico. ....	78
4.3. Dureza.....	90
4.4. Comportamiento al desgaste abrasivo. ....	96
4.4.1. Desgaste abrasivo en condición de colada. ....	97
4.4.1.1. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma estática. ....	97
4.4.1.2. Comportamiento del desgaste abrasivo en los hierros solidificados dinámicamente. ....	109
4.4.2. Desgaste abrasivo en condición de tratamiento térmico. ....	113
4.4.2.1. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma estática. ....	113

4.4.2.2. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma dinámica. ....	125
CONCLUSIONES.....	129
RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS .....	131
REFERENCIAS .....	132

---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 2.1.</b> Composición química de hierros blancos Fe-Cr-C-V [34].....	14
<b>Tabla 2.2.</b> Enfriamiento de los hierros blancos a razón de 5 °/min [34].....	16
<b>Tabla 3.1.</b> Composición química de la aleación Sorel.....	40
<b>Tabla 3.2.</b> Composición química nominal de las aleaciones. ....	41
<b>Tabla 3.3.</b> Composición de la carga a fundir (kg). ....	41
<b>Tabla 4.1.</b> Composición química de las aleaciones fabricadas (% en peso). ....	53
<b>Tabla 4.2.</b> Fracción de volumen de las fases, calculada a partir de un 100 % de la matriz después del tratamiento térmico de desestabilización. ....	90
<b>Tabla 4.3.</b> Volumen de material perdido en función del contenido de vanadio después del tratamiento térmico en los ensayos de desgaste abrasivo (mm <sup>3</sup> ).....	114

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Interior de un molino de bolas utilizado en la industria del cemento [1].	1
<b>Figura 1.2.</b> Microestructura de un hierro blanco de composición 2.97 % C, 13.37 % Cr, 0.92 % Ni, 0.80 % Mo y 1.12 % Si en condición de colada.	2
<b>Figura 2.1.</b> Micrográficas ópticas de hierros blancos hipoeutécticos: a) 0.12 % V, b) 0.49 % V, c) 1.19 % V, d) 3.28 % V [34].	15
<b>Figura 2.2.</b> Imagen de TEM de un hierro conteniendo 1.19 % V y mostrando específicamente un carburo de vanadio [34].	15
<b>Figura 2.3.</b> Imagen de TEM de un hierro blanco con 1.19 % V mostrando detalle del carburo $M_7C_3$ y la presencia de maclas [34].	21
<b>Figura 2.4.</b> Fracción de volumen de austenita retenida en función del contenido de vanadio en aleaciones Fe-Cr-C-V, tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico [34].	25
<b>Figura 2.5.</b> Resistencia al desgaste abrasivo de hierros blancos alto cromo en función del contenido de vanadio [34].	35
<b>Figura 3.1.</b> Horno de inducción durante la fusión de la aleación base Sorel.	40
<b>Figura 3.2.</b> Molde de arena en verde para las barras cuadradas de espesores 18, 25 y 37 mm (solidificación estática).	42
<b>Figura 3.3.</b> Máquina utilizada para solidificación dinámica de una barra redonda de 37 mm de espesor.	42
<b>Figura 3.4.</b> Materias primas empleadas para obtener las aleaciones de hierro blanco: a) cromo, b) silicio, c) níquel, d) ferro-vanadio, e) ferro-molibdeno y f) aleación sorel.	43
<b>Figura 3.5.</b> Imagen esquemática del molde sometido a movimientos circulares de forma recíprocante.	44
<b>Figura 3.6.</b> Molde de arena en verde con los termopares para monitorear la velocidad de enfriamiento de los diferentes espesores.	45
<b>Figura 3.7.</b> Cavidad en el molde que corresponde al espesor de 25 mm.	45
<b>Figura 3.8.</b> Barras obtenidas, con diámetros de a, b y c igual a 18, 25 y 37 mm respectivamente.	46
<b>Figura 3.9.</b> Cortadora de disco abrasivo.	46

<b>Figura 3.10.</b> Horno de resistencias donde se realizó el tratamiento de desestabilización de los hierros. ....	47
<b>Figura 3.11.</b> Microscopio óptico Nikon Epiaphot 300. ....	48
<b>Figura 3.12.</b> Microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 6400. ....	48
<b>Figura 3.13.</b> Microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 7600F. ....	48
<b>Figura 3.14.</b> Pulidora Marca <i>Buehler</i> modelo Ecomet 3 utilizada para el pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante. ....	49
<b>Figura 3.15.</b> Imagen del programa Sigma Scan Pro Versión 5.0 utilizado para cuantificar los carburos eutécticos. ....	50
<b>Figura 3.16.</b> Indentador Vickers marca Nanovea. ....	51
<b>Figura 3.17.</b> Máquina de desgaste abrasivo. ....	52
<b>Figura 3.18.</b> Perfilómetro Nanovea PS50. ....	52
<b>Figura 4.1.</b> Diagrama de fases del hierro experimental en función del contenido de vanadio. ....	54
<b>Figura 4.2.</b> Micrografías de MEB de los hierros experimentales: a) base, b) 4.13 % V, c) 4.93 % V y d) 6.42 % V. ....	55
<b>Figura 4.3.</b> Imagen de electrones secundarios de las aleaciones con: a) base y b) 6.42 % V. ....	56
<b>Figura 4.4.</b> Mapeos de composición química de las aleaciones: a) base y b) 6.42 % V. ....	56
<b>Figura 4.5.</b> Mapeo del elemento vanadio en el hierro con adición de 6.42 % V y espesor 25 mm. ....	57
<b>Figura 4.6.</b> Espectro de EDS de la fase carburo del punto marcado como VC en la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.3 (b). ....	57
<b>Figura 4.7.</b> a) Patrón de difracción de Rayos-X y b) imagen a alta magnificación del hierro aleado con 6.42 % V. ....	58
<b>Figura 4.8.</b> Estructura revelada con el reactivo Villela en la probeta de espesor 37 mm y 4.13%V: a) carburos en forma de barras y b) carburos como rosetas. ....	59
<b>Figura 4.9.</b> Curvas de enfriamiento de las barras con menor y mayor espesor de la aleación con 6.42 % de vanadio. ....	60
<b>Figura 4.10.</b> Micrografías de MEB de la aleación con 6.42 % de vanadio para los diferentes espesores: a) 18 mm, b) 25 mm y c) 37 mm. ....	61
<b>Figura 4.11.</b> Microestructura en condiciones de colada de la barra de 18 mm de espesor de las aleaciones con: a) base, b) 4.13 %, c) 4.93 % y d) 6.42 % de vanadio. ....	62

<b>Figura 4.12.</b> Micrografías de MEB de los hierros solidificados dinámicamente: a, c) base y b, d) 6.41 % V.....	65
<b>Figura 4.13.</b> Microestructura de la aleación con contenido de 6.42 % V y espesor de 37 mm en condiciones de colada y solidificada estáticamente.....	66
<b>Figura 4.14.</b> Microestructura de la aleación con contenido de 6.41 % V y espesor de 37 mm en condiciones de colada y solidificada dinámicamente. ....	67
<b>Figura 4.15.</b> Microestructura de la aleación con 6.41 % vanadio y espesor de 37 mm solidificada dinámicamente a una mayor magnificación. ....	70
<b>Figura 4.16.</b> Espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios para las diferentes composiciones: base, 4.13, 4.93 y 6.42 % de vanadio. ....	71
<b>Figura 4.17.</b> Aleación con adición de 4.13 % V y espesor de 25 mm sometida a ataque profundo durante 24 horas.....	72
<b>Figura 4.18.</b> Volumen de carburos en función del espesor para las aleaciones base, 4.13, 4.93 y 6.42 % de vanadio, solidificadas de forma estática. ....	73
<b>Figura 4.19.</b> Porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura: a) base y b) 6.42%V.....	74
<b>Figura 4.20.</b> Comparación del volumen de carburos de los hierros solidificados dinámicamente respecto a las aleaciones solidificadas estáticamente.....	75
<b>Figura 4.21.</b> Diámetro promedio de las fases de carburos $M_7C_3$ y VC, en las aleaciones base y con 6.4 % V, solidificadas de forma estática y dinámica. ....	77
<b>Figura 4.22.</b> Diagramas de transformación de enfriamiento continuo a partir de la temperatura de austenización: a) 840 °C y b) 1000 °C de la aleación con 6.42 % de vanadio. ....	79
<b>Figura 4.23.</b> Cálculos de JMatPro del porcentaje en peso de cada elemento en la fase austenita para los hierros: a) base y b) 6.42 % V, en función de la temperatura. ....	79
<b>Figura 4.24.</b> Fotomicrografía de MEB del hierro base solidificado estáticamente con un espesor de 18 mm, tratado térmicamente. ....	80
<b>Figura 4.25.</b> Microestructura del hierro sin vanadio y espesor de 25 mm, después del tratamiento térmico de desestabilización.....	81
<b>Figura 4.26.</b> Microestructura del hierro con 4.13 % V y espesor de 37 mm después del tratamiento térmico de desestabilización.....	82

<b>Figura 4.27.</b> Microestructura del hierro con 4.93 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de colada.....	83
<b>Figura 4.28.</b> Microestructura del hierro con 4.93 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico.....	83
<b>Figura 4.29.</b> Microestructura del hierro con 6.42 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de colada.....	84
<b>Figura 4.30.</b> Microestructura del hierro con 6.42 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico.....	85
<b>Figura 4.31.</b> Microestructura a una mayor magnificación del hierro con 6.42 % V y espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico.....	85
<b>Figura 4.32.</b> Microestructura del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y solidificado de forma dinámica. ....	86
<b>Figura 4.33.</b> Microestructura del hierro base, espesor de 37 mm, solidificado de forma dinámica en condiciones de tratamiento térmico. ....	87
<b>Figura 4.34.</b> Microestructura del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y solidificado de forma dinámica.....	88
<b>Figura 4.35.</b> Microestructura del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y solidificado de forma dinámica.....	89
<b>Figura 4.36.</b> Dureza en condiciones de colada de los hierros experimentales en función del espesor y del contenido de vanadio. ....	91
<b>Figura 4.37.</b> Dureza en condiciones de tratamiento térmico de los hierros experimentales en función del espesor y del contenido de vanadio.....	93
<b>Figura 4.38.</b> Dureza de las aleaciones base y aleada con 6.42 % de vanadio para el espesor de 25 mm: a) condiciones de colada, b y c desestabilizadas a 900 y 800 °C respectivamente.....	95
<b>Figura 4.39.</b> Superficie desgastada obtenida por medio de perfilometría óptica del hierro base y 18 mm de espesor en condiciones de colada. ....	97
<b>Figura 4.40.</b> Volumen perdido en función del contenido de vanadio, para los espesores de 18, 25 y 37 mm.....	98
<b>Figura 4.41.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de colada observada a: a) 250x y b) 3500x. ....	99

<b>Figura 4.42.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	100
<b>Figura 4.43.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.....	100
<b>Figura 4.44.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	101
<b>Figura 4.45.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 3500x.....	102
<b>Figura 4.46.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	102
<b>Figura 4.47.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	103
<b>Figura 4.48.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	104
<b>Figura 4.49.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	105
<b>Figura 4.50.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	106
<b>Figura 4.51.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	107
<b>Figura 4.52.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	107

<b>Figura 4.53.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de colada. ....	108
<b>Figura 4.54.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de colada. ....	109
<b>Figura 4.55.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	110
<b>Figura 4.56.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	110
<b>Figura 4.57.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.41% V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	111
<b>Figura 4.58.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	112
<b>Figura 4.59.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	115
<b>Figura 4.60.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	116
<b>Figura 4.61.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	117
<b>Figura 4.62.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x. ....	117
<b>Figura 4.63.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	118

<b>Figura 4.64.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.....	119
<b>Figura 4.65.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, después del tratamiento térmico a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1000x. ....	120
<b>Figura 4.66.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.....	120
<b>Figura 4.67.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, tratado térmicamente y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	121
<b>Figura 4.68.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal a la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V y 25 mm de espesor, tratado térmicamente: a) 1500x y b) 3500x. ....	122
<b>Figura 4.69.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, tratada térmicamente y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	122
<b>Figura 4.70.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.....	123
<b>Figura 4.71.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de tratamiento térmico. ....	124
<b>Figura 4.72.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de tratamiento térmico. ....	124
<b>Figura 4.73.</b> Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x. ....	125
<b>Figura 4.74.</b> Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.....	126

---

**Figura 4.75.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.....127

**Figura 4.76.** Micrografías de MEB de la sección transversal a la superficie desgastada del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.....127

## RESUMEN

En el presente trabajo se muestran y discuten los resultados obtenidos en el estudio de 6 diferentes aleaciones de hierro blanco alto cromo, con una composición nominal de: 3 % C, 12 % Cr, 1 % Ni, 1 % Mo, 1 % Si y adiciones de 4, 5 y 7 % en peso de vanadio, respectivamente. Las aleaciones se fabricaron en un horno de inducción y fueron solidificadas en moldes de arena. Un grupo de hierros fueron solidificados de forma estática a los cuales se adicionaron 4, 5 y 7 % en peso de vanadio. Un segundo grupo de hierros, sin vanadio y con 7 % en peso fueron solidificados de manera dinámica. De las composiciones solidificadas estáticamente se obtuvieron barras de sección cuadrada de; 18, 25 y 37 mm de espesor, con el objetivo de estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento mientras que de las aleaciones solidificadas de manera dinámica se fabricaron barras circulares de 37 mm de espesor. Las diferentes aleaciones, fueron sometidas a un tratamiento térmico de desestabilización de la matriz austenítica, a una temperatura de 900 °C por un tiempo de permanencia de 45 min para posteriormente ser enfriadas al aire hasta temperatura ambiente. Todos los hierros experimentales fueron sometidos a desgaste abrasivo bajo una carga de 60 N y una velocidad angular de 300 rpm. La caracterización se llevó a cabo por medio de Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis por Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos-X (DRX) y Perfilometría Óptica. Los resultados muestran que la adición de vanadio promueve el refinamiento del carburo  $M_7C_3$ , así como de la matriz austenítica, así mismo, promueve la formación de carburo VC que, según los cálculos termodinámicos, pueden nuclear como carburo primario para contenidos de vanadio superiores al 4.75 % en peso. Mientras que para los hierros con 4.93 y 6.42 % V, solidificados estáticamente, se observaron carburos VC notablemente más pequeños, globulares y menos interconectados, embebidos en una matriz altamente martensítica, lo que dio lugar a los valores de dureza más elevados obtenidos en condiciones de colada. La solidificación dinámica de los hierros base (sin adición de vanadio) y adicionado con 6.41 % V produjo una notable disminución del tamaño de la fase de carburo y aumentó su fracción de volumen. Además, ocasionó una transformación de la matriz del hierro base de predominantemente austenítica a una matriz totalmente perlítica en condiciones de colada.

Posterior al tratamiento térmico de desestabilización se observó un endurecimiento secundario siendo este menos significativo conforme incrementó la adición de vanadio y obteniendo lo menores valores de dureza para la aleación con 6.42 % V. La resistencia al desgaste en condiciones de colada se incrementó con las adiciones de vanadio, siendo el hierro con 6.42 % V el que mostró las menores pérdidas en volumen, en contraste, posterior al tratamiento térmico de desestabilización, el incremento en contenido de vanadio produjo mayores tasas de desgaste.

**Palabras claves:** Hierros blancos, solidificación estática y dinámica, carburos de vanadio, desestabilización, desgaste abrasivo.

---

## ABSTRACT

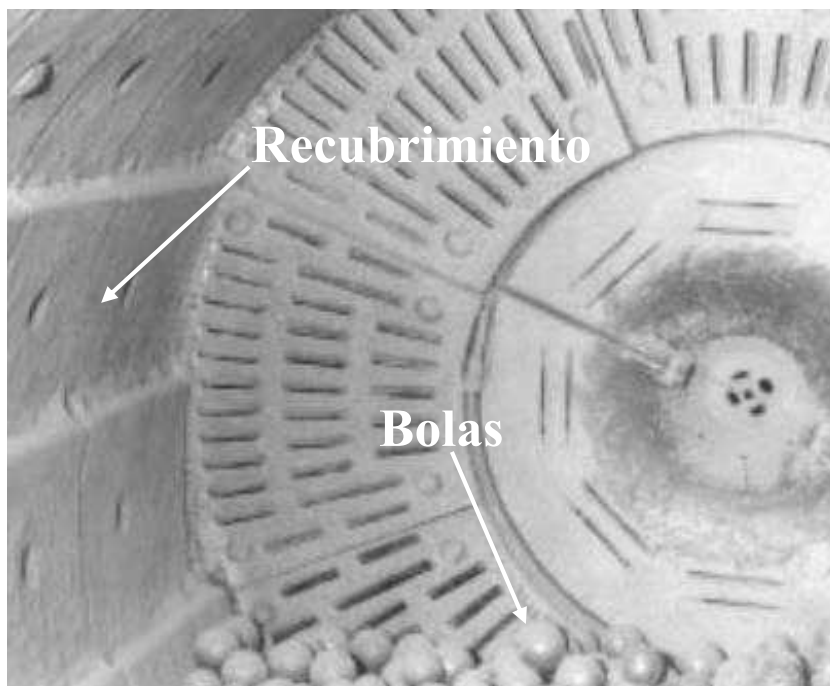
This research work presents and discusses the results obtained in a study of 6 different high chromium white iron alloys with a nominal composition of: 3 % C, 12 % Cr, 1 % Ni, 1 % Mo, 1 % Si and additions of 4, 5 and 7 % in weight of vanadium, respectively. The alloys were manufactured in an open induction furnace, poured and solidified in sand molds. A group of irons were statically solidified with V contents of 4, 5 and 7 % in weight. A second group of irons, without vanadium and with 7 % in weight were solidified dynamically. Square section bars were obtained from statically solidified compositions; 18, 25 and 37 mm thick, with the aim of studying the effect of the cooling rate while dynamically solidified casting were manufactured circular bars 37 mm thick. The different alloys were subjected to a heat treatment to promote the austenitic matrix destabilization at 900 °C during 45 min of holding time and subsequently air cooled to room temperature. All the experimental irons were subjected to abrasive wear under a load of 60 N and an angular speed of 300 rpm. Characterization was carried out by Optical Microscopy (OM), Electronic Scanning Microscopy (SEM), Energy-dispersive X-Ray Spectroscopy Microanalysis (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Optical Profilometry. The results show that the addition of vanadium promotes the  $M_7C_3$  carbide and the austenitic matrix refinement, and additionally promotes the VC carbide formation which, according to thermodynamic calculations, nucleates as primary carbide for vanadium content greater than 4.75 % by weight. Hence, for the 4.93 and 6.42 % V and statically solidified irons, the presence of significantly smaller, globular and less interconnected VC carbides was observed. These carbides were embedded in a highly martensitic matrix, resulting in the highest hardness values obtained in as-cast conditions. In the case of the dynamic solidification base (without V addition) and 6.41 % V added, dynamic solidification resulted in a noticeable decrease in the size of the carbide phase and the increase of its volume fraction. In addition, it caused the transformation of the iron matrix from predominantly austenitic to a fully pearlitic for the base iron in the as-cast condition. After destabilization a secondary hardening was observed being this less significant as the V addition increased, obtaining the lowest hardness values for the 6.42 % V alloy. Wear resistance in the as-cast conditions was increased with the V content, in this case, the 6.42 %

V added iron showed the lower volume lost, in contrast, after destabilization, the increase in V content produced the higher wear rates.

**Keywords:** White irons, static and dynamic solidification, vanadium carbides, destabilization, abrasive wear.

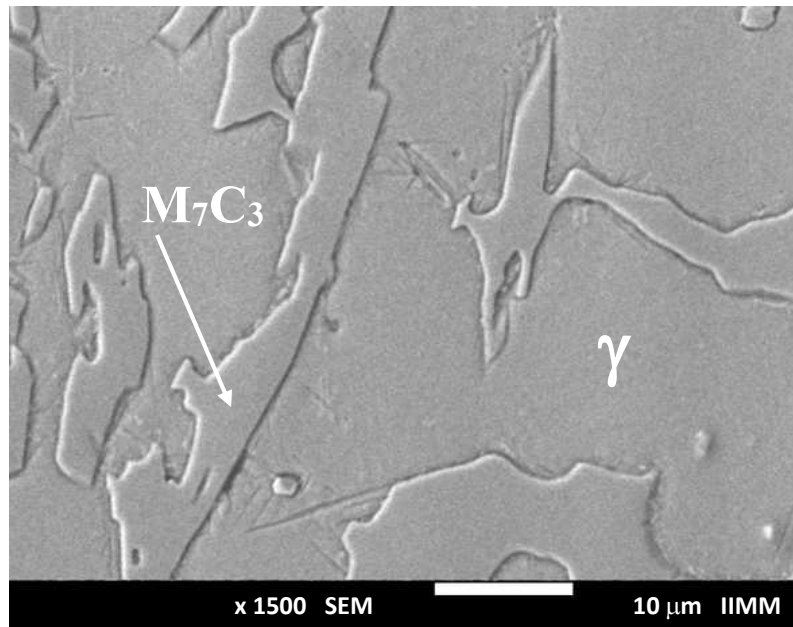
## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los hierros blancos alto cromo son aleaciones ferrosas que, debido a su elevada dureza, son ampliamente utilizados en ambientes donde se requiere una elevada resistencia al desgaste. 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. Algunas de las aplicaciones de este tipo de materiales son; carcasas para bombas, camisas para mezcladoras de cemento y transporte de lodos, rodillos de laminación, bolas de trituración, placas de recubrimientos de molinos, etc. (Figura 1.1). En algunas de estas aplicaciones el material es sometido a abrasión e impactos repetitivos, por lo que se requiere de una buena combinación de resistencia al desgaste con una adecuada tenacidad de fractura para garantizar un buen desempeño y siendo estas propiedades influenciadas de forma considerable por la fracción de volumen, naturaleza y forma, y distribución de los carburos presentes en la aleación.



**Figura 1.1.** Interior de un molino de bolas utilizado en la industria del cemento [1].

Este tipo de aleaciones presentan contenidos de cromo entre 11-30 % y carbono entre 1.8 y 3.6 % en peso, además, contienen algunos elementos de aleación como níquel, molibdeno, silicio, vanadio, manganeso, tungsteno y cobre. La estructura típica de solidificación de estas fundiciones consiste en una red de carburos del tipo  $M_7C_3$  (estequiometría generada por el alto contenido de cromo) en una matriz predominantemente austenítica (dependiendo de muchos factores, se puede presentar ciertos contenidos de martensita), Figura 1.2.



**Figura 1.2.** Microestructura de un hierro blanco de composición 2.97 % C, 13.37 % Cr, 0.92 % Ni, 0.80 % Mo y 1.12 % Si en condición de colada.

Es bien sabido que el tipo de matriz así como el tipo, forma y distribución de la fase carburo afectan significativamente en la resistencia al desgaste [2-4]. Los carburos eutécticos  $M_7C_3$  poseen una elevada dureza por lo que contribuyen a incrementar la dureza del hierro mediante el incremento de su fracción de volumen [5]. Sin embargo, además de la dureza del carburo [2, 3], su morfología [6, 7], tamaño e incluso su orientación en la aleación [8, 9] pueden presentar un efecto más significativo en el desempeño al desgaste de este tipo de aleaciones. Un incremento en el volumen de carburos trae consigo una disminución en el volumen de matriz, lo cual reduce a su vez la tenacidad general de la aleación [4, 10, 11], esto pone de manifiesto el papel de los carburos como favorecedores de la dureza, pero también responsables de la fragilidad de estos hierros.

Una forma de incrementar la dureza de este tipo de aleaciones sin aumentar notablemente el volumen de carburos es mediante la adición de elementos formadores de carburos de mayor dureza, como el caso del vanadio. En la presente investigación el contenido de cromo está alrededor del 13 % lo que disminuiría el volumen de carburo en comparación con muchas de las aleaciones empleadas en las aplicaciones antes mencionadas, las cuales tienen contenidos de cromo por encima del 17 %. Sin embargo, esta disminución en el contenido de cromo se verá compensada por la presencia de vanadio. Este elemento es capaz de formar carburos del tipo MC, los cuales tienen una forma globular y alcanzan valores de dureza de hasta 3000 HV [1, 12, 13].

Este tipo de aleaciones han sido ampliamente estudiadas, sin embargo, la adición de elevados contenidos de vanadio, así como el efecto de la solidificación dinámica en este tipo de aleaciones resultan novedosos y a su vez prometedores para mejorar su resistencia al desgaste mediante la modificación microestructural. Es ampliamente conocido que un refinamiento microestructural ayuda a mejorar el comportamiento al desgaste de estas aleaciones, además, se sabe que la formación de carburos más duros mejora el desempeño al desgaste de estas aleaciones. Así mismo, se sabe que la velocidad de enfriamiento, la cual en este caso está directamente relacionada con el espesor, ayuda a producir un mayor refinamiento microestructural además de modificar el volumen de fases presentes en la aleación. Por lo que resulta de gran interés el estudio de estos parámetros para elevados contenidos de vanadio en la aleación y su contribución a la resistencia al desgaste. Por otra parte, algunos autores [14-24] han modificado el proceso de solidificación mediante vibración mecánica obteniendo así cierto grado de refinamiento microestructural, como ha sido reportado por Fatai y colaboradores [16] donde mostró además una mejora en las propiedades mecánicas como son; resistencia a la tracción, dureza e impacto.

Una práctica común para incrementar la dureza y la resistencia a la abrasión en hierros blancos alto cromo ha sido la aplicación del tratamiento térmico de “desestabilización” de la fase austenita. El tratamiento consiste en someter la aleación a una alta temperatura (entre 850 y 1050 °C) por un periodo de tiempo determinado y posteriormente enfriado al aire [3, 11, 25-30]. Durante la permanencia a esta temperatura de desestabilización, en la matriz austenítica rica en cromo y carbono se da lugar a la precipitación de carburos de cromo (comúnmente

$\text{Cr}_7\text{C}_3$ ) en forma de pequeñas partículas dispersas. Durante el posterior enfriamiento al aire, la matriz austenítica, ahora empobrecida en cromo y carbono es susceptible de transformar parcialmente a martensita por lo que luego de este tratamiento, la estructura de la matriz está compuesta por una red de carburos eutécticos y una matriz formada por una mezcla de martensita y austenita retenida reforzada con carburos secundarios de menor tamaño finamente distribuidos. Esto generalmente le confiere a la aleación, una mayor dureza que la obtenida en condiciones de colada. Los contenidos de austenita retenida, martensita y carburos secundarios son parámetros fundamentales para determinar la dureza final de la aleación, tal como reportan Gasan y Erturk [31], quienes también denotan que los contenidos de estas fases después de la desestabilización dependen de la composición de la aleación y de la temperatura de tratamiento. Por ejemplo, temperaturas bajas de tratamiento generan una alta precipitación de carburos, lo que deja a la matriz notablemente empobrecida en carbono. Este fenómeno fue estudiado por Durman [32] quien demostró que, en este tipo de aleaciones, el empobrecimiento en carbono de la matriz produce el incremento de la temperatura de inicio de la transformación martensítica ( $M_s$ ), transformando una mayor cantidad de austenita a martensita. De la misma manera, Filipovic y colaboradores [33, 34] reportan que a mayor precipitación de carburos secundarios se obtienen matrices más duras por efecto de un mayor contenido de carburos secundarios y martensita lo que contribuye a mejorar el comportamiento del material ante el desgaste abrasivo.

Generalmente este tipo de tratamiento térmico se realiza entre 800 y 1100 °C con tiempos de permanencia entre 1 a 6 horas [8, 27, 28, 35, 36], estos parámetros son elegidos en función de la composición y del espesor de la pieza, en ocasiones se han utilizado temperaturas del orden de 1150 °C y hasta 8 horas de permanencia [37], sin embargo, bajo estas condiciones el tratamiento puede no resultar efectivo y llegar a la disolución parcial del carburo eutéctico. La temperatura de tratamiento es crítica, altas temperaturas de tratamiento implican austenita con alta solubilidad de carbono en equilibrio, por lo tanto, se reduce la cantidad de carbono disponible para precipitar carburos secundarios y durante el enfriamiento, la matriz rica en carbono es poco probable que transforme a martensita. Por el contrario, aplicando el tratamiento a temperaturas muy bajas, el contenido de carbono que la austenita disuelve en equilibrio es bajo, por lo que habrá mayor disponibilidad de este elemento para formar

carburos secundarios (sin embargo, el tiempo necesario para precipitar estos carburos será más largo por las bajas velocidades de difusión) y durante el posterior enfriamiento, la matriz austenítica empobrecida en carbono transformará mayoritariamente a martensita. Este fenómeno ha sido observado, evidenciado y reportado por distintos autores para hierros blancos con diferentes composiciones, y utilizando diferentes temperaturas de desestabilización [37-39]. Se sabe que a elevadas temperaturas la austenita presenta mayor estabilidad y tiene la capacidad de retener el carbono y el cromo, existiendo menos probabilidad de que precipiten carburos secundarios [40-42].

Como se mencionó anteriormente, el tipo de carburo secundario predominante corresponde al tipo  $M_7C_3$ , aunque para contenidos de cromo por encima del 20 %, se pueden formar carburos del tipo  $M_{23}C_6$ . El tipo de carburos secundarios que precipitan puede ser poco relevante ya que de igual manera contribuye a incrementar la dureza de la matriz por dispersión según reportan Bedolla y colaboradores [37]. Otros factores de mayor importancia son el tamaño y volumen de los carburos precipitados. Comúnmente, es preferible la precipitación de un alto volumen de carburos secundarios y de tamaño pequeño para obtener un mayor endurecimiento. Esto se logra desestabilizando la matriz a bajas temperaturas, por tiempos muy largos. En muchas ocasiones, desde el punto de vista industrial, tiempos largos de tratamiento resultan poco prácticos debido al alto costo que implica, por lo que no justifica la mejora en dureza.

La dureza de una microestructura es uno de los factores más importantes que influyen en la resistencia al desgaste abrasivo. No obstante, se debe tener en cuenta que la resistencia al desgaste no depende solo de las características de un material en particular ya que el tipo de abrasivo y la configuración del sistema tribológico tienen un efecto considerable [43]. En el caso específico de esta investigación se busca que la adición de vanadio de lugar a la formación de carburos VC, los cuales son más duros que el eutéctico del tipo  $M_7C_3$ , además de presentarse de forma menos interconectada, favorece la obtención de un mayor grado de refinamiento microestructural que mejora la resistencia al desgaste. Otra característica muy importante a tomar en cuenta que determina la resistencia al desgaste de las aleaciones objeto de estudio es la presencia de una matriz austenítica, la cual posee la capacidad de transformar a martensita y mejorar su resistencia al desgaste [30].

---

## 1.1. Justificación

Los hierros blancos alto cromo son conocidos por ser resistentes al desgaste, razón para que sean ampliamente utilizados en diferentes aplicaciones donde se requiere una elevada resistencia al desgaste severo, lo que hace a estos materiales de gran importancia industrial. Químicamente son básicamente formados por una combinación de hierro, carbono y cromo, que en aras de incrementar aún más su dureza se adicionan elementos formadores de carburos más duros que el eutéctico.

Actualmente el medio ambiente es una de las principales preocupaciones de la sociedad, debido a que el hombre con el uso irracional de los recursos naturales ha puesto en peligro la supervivencia de la Humanidad. Las ferro-aleaciones aportan elementos formadores de carburos que se emplean en la fabricación de hierros blancos alto cromo, pero en el proceso de obtención de estas ferro-aleaciones se generan contaminantes que afectan al agua, al aire y a la tierra, causando daños al manto freático y a la atmósfera. De ahí que en esta investigación se persigue contribuir a disminuir el impacto ambiental que pueda ocasionar el incremento desmedido de la fabricación de ferro-aleaciones, producto a la demanda industrial de hierros blancos. Al modificar su microestructura se puede contribuir en alargar su vida útil lo que contribuye en lo ecológico, social y económico, garantizando, además que los procesos de fabricación en la industria sean más rentables desde el punto de vista contable.

Las fases que forman la microestructura de los hierros blancos consiste en una matriz austenítica con cierta cantidad de martensita y carburos eutécticos bien distribuidos. Su microestructura es altamente dependiente de su composición química y espesor de la pieza solidificada, por lo que existen alternativas para conseguir que la microestructura resultante posea características adecuadas para lograr una buena combinación de dureza y resistencia al desgaste. En esta investigación además de la adición de elevados contenidos de vanadio, se modifica la microestructura mediante solidificación dinámica, hasta el momento no se ha reportado en la literatura investigaciones que aborden esta temática en hierros blancos alto cromo. De ahí que se considera interesante los resultados que se puedan observar en el estudio de los hierros experimentales.

La solidificación dinámica puede utilizarse como técnica para modificar la distribución, tamaño, morfología y volumen de las fases presentes para obtener una microestructura con una distribución más homogénea, carburos más finos y de mayor dureza para su aplicación en los casos en que se requiera tener una mejor tenacidad de fractura. Asimismo, la aleación con vanadio puede ser un método adecuado para refinar la fase carburo y obtener altos niveles de dureza en condiciones de colada, sin necesidad de un procesamiento secundario como la desestabilización.

## 1.2. Objetivos

### Objetivo general

Estudiar el efecto en la microestructura y la resistencia al desgaste abrasivo de una aleación de hierro blanco con 3 % C, 12 % Cr, 1 % Ni, 1 % Mo y 1 % Si, mediante la adición de contenidos de vanadio de 4, 5 y 7 %, en condiciones estáticas, así como bajo la acción de una solidificación dinámica que produzca un refinamiento microestructural para la aleación con mayor contenido de vanadio.

### Objetivos específicos

- a) Fabricar y caracterizar las aleaciones sin vanadio, con 4, 5 y 7 % tanto en condiciones de solidificación estática como dinámica.
- b) Determinar el efecto de las adiciones de vanadio sobre la microestructura así como su efecto con tratamiento térmico de desestabilización al que son sometidas estas aleaciones.
- c) Determinar el comportamiento al desgaste abrasivo de las aleaciones con diferentes contenidos de vanadio en condiciones de colada y de tratamiento térmico.

### 1.3. Hipótesis

El vanadio es un elemento altamente formador de carburos en aleaciones ferrosas en presencia de carbono, por lo que la adición de este elemento en aleaciones de hierro blanco alto cromo contribuye al endurecimiento de la fase carburo eutéctico y debido a su naturaleza altamente segregante puede contribuir al refinamiento de la microestructura durante el proceso de solidificación. Esto contribuirá a obtener una mayor dureza y mejor resistencia al desgaste del material.

Asimismo, el elevado contenido de vanadio disuelto en la fase matriz de los hierros, contribuirá al proceso de precipitación de carburos secundarios durante el tratamiento térmico de desestabilización de la fase austenita; lo cual también favorecerá el incremento de la dureza y resistencia al desgaste del hierro.

También se espera obtener un refinamiento microestructural en el hierro por efecto de un proceso de solidificación dinámica, debido a que durante el crecimiento dendrítico se ha observado un rompimiento de las dendritas por efectos de vibración e incluso por la propia convección del líquido que las rodea. Particularmente se espera la obtención de carburos menos interconectados y de menor tamaño por efecto de la solidificación dinámica, por lo que se espera reducir la fractura y desprendimiento de carburos grandes mejorando la resistencia al desgaste.

---

## CAPÍTULO 2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los hierros blancos son aleaciones de gran importancia industrial debido a su elevada dureza y resistencia a la abrasión, debido a su alto contenido de la fase carburo y la presencia de una matriz que le provee cierto grado de tenacidad. Los carburos presentes en estas aleaciones corresponden principalmente a los tipos  $M_3C$  y  $M_7C_3$ , aunque en dependencia de la adición de elementos formadores de carburos su estequiometría puede variar obteniendo diferentes valores de dureza.

### 2.1. Clasificación de los hierros blancos resistentes a la abrasión.

Los hierros blancos resistentes a la abrasión en función de su microestructura se clasifican en cinco grupos [1]:

- ✓ Perlíticos ( $Fe_3C$ )
- ✓ Aleados al cromo-níquel o Ni-Cr ( $M_3C$ )
- ✓ Aleados al cromo-níquel 4 ( $M_7C_3$ )
- ✓ Especiales ( $M_xC$ )
- ✓ Alto cromo ( $M_7C_3$ )

#### 2.1.1. Hierros blancos perlíticos.

Estos hierros blancos son conocidos como los más antiguos, su obtención está relacionada a un enfriamiento rápido en un medio frío, el resultado es una microestructura con carburos resistentes a la abrasión. La formación de estos carburos se sustenta en la naturaleza ambivalente que presenta el diagrama Fe-C. Como característica el carbono puede precipitar como grafito (estable o fase de equilibrio) o como carburo (metaestable o fase fuera de equilibrio). Producto al enfriamiento rápido se desarrolla la reacción eutéctica y se forman las fases austenita y carburo de hierro.

### **2.1.2. Hierros blancos aleados al cromo-níquel o Ni-Cr.**

A este grupo de hierros se les conoce como Ni-Hard (International Nickel Company, INCO), a su vez se subdividen en cuatro diferentes hierros en función de la composición, su principal elemento de aleación es el níquel que es quien garantiza la dureza. Además, el cromo presente reviste gran importancia debido a que forma carburos  $M_3C$  en lugar de grafito, este carburo no se puede diferenciar del  $Fe_3C$  formado en la perlita cuando se desarrolla la reacción eutéctica. Por otra parte, elevados porcentajes de níquel y cromo son empleados para lograr mejores propiedades en condiciones de desgaste. Otra característica que distingue a estas fundiciones es que en condiciones de colada muestran una elevada dureza, este comportamiento se le atribuye a la presencia de martensita en lugar de perlita. La adición de 3 a 5 % de níquel garantiza que la austenita pueda alcanzar la temperatura de inicio de transformación martensítica e impida la formación de perlita, entonces la microestructura resultante será una mezcla de martensita y austenita.

### **2.1.3. Hierros blancos Ni-Cr 4.**

Los hierros blancos Ni-Cr 4 presentan en su microestructura carburos  $M_7C_3$  producto a un incremento del 7 % Cr. Estos están menos interconectados que los  $M_3C$ , lo que contribuye con el aumento en dureza y resistencia al desgaste.

### **2.1.4. Hierros blancos especiales.**

Este grupo está formado por los hierros ferríticos alto cromo, hierros aleados con vanadio y hierros aleados con niobio. Los ferríticos se distinguen por presentar una microestructura semejante a un acero inoxidable, la matriz se encuentra rodeada por carburos del tipo  $M_7C_3$ . Por su parte los aleados con vanadio presentan carburos eutécticos  $M_xC$ , lo que provoca que estas aleaciones posean una alta resistencia a la abrasión. Otra característica es que se consideran un subgrupo de los aceros para herramientas, pero como en su composición el contenido de carbono es superior al 2 % se incluyen dentro de los hierros, adicionalmente durante el proceso de solidificación presentan una reacción eutéctica. En cuanto a los aleados con niobio especial importancia tiene el contenido de este elemento en el hierro, un aumento

significativo puede disminuir la templabilidad producto a la formación del carburo de niobio y por consiguiente una disminución en la dureza [40]. Otra característica fundamental es que la formación del NbC es casi instantánea, esto provoca que se modifique la fluidez del metal y se impida que el metal fluya por todo el molde.

### **2.1.5. Hierros de elevada aleación.**

Este grupo de hierros es uno de los más importantes, y se caracterizan por tener elevadas cantidades de elementos en su composición química, principalmente formadores de carburos. En este grupo están incluidos los hierros blancos alto cromo el cual está presente en un rango que va desde 11 a 30 %. Se distinguen por su enfriamiento rápido debido a los elementos de aleación que los forman: molibdeno, níquel, cobre, etc. Estas aleaciones son comúnmente hipoeutécticas [44], debido a que el contenido de carbono está entre el 2 y 4 %. Su microestructura está formada por una matriz austenítica y carburos  $M_7C_3$ , en dependencias de muchos factores también podemos observar martensita [45].

## **2.2. Hierros blancos altos cromo.**

### **2.2.1. Elementos de aleación.**

Como se mencionó con anterioridad estos hierros han sido ampliamente estudiados, no obstante, este tipo de aleaciones son de gran interés de estudio en la actualidad debido a la necesidad de obtener aleaciones para aplicaciones cada vez más demandantes en términos tribológicos. La estructura típica de estas aleaciones, está compuesta generalmente por una matriz austenítica y carburos del tipo  $M_7C_3$ . La amplia variedad de aplicaciones industriales de estas aleaciones, debido a su resistencia en condiciones de desgaste y su capacidad de soportar impactos repetitivos, han atraído mucho la atención de los investigadores. Para mejorar las propiedades mecánicas de estas aleaciones se puede modificar la microestructura, una de las formas es adicionando elementos formadores de carburos. En la literatura han sido reportados diferentes elementos formadores de carburos como tungsteno [46, 47], niobio [46, 48-55], vanadio [37, 46, 51, 56-63], titanio [49, 51, 64-67] y boro [68] con el propósito de mejorar las características de desgaste de estos hierros. La adición de un elemento que se combine con el carbono para formar un carburo diferente a la cementita, con una mayor dureza y una

morfología más favorable (menos interconectados), y que además reduzca el contenido de carbono en la matriz, puede generar simultáneamente una mejora tanto en la tenacidad como en la resistencia al desgaste del hierro [3, 51, 55, 56, 59]. Si se controla la morfología de los carburos y la estructura de la matriz, se puede incrementar la vida útil de estos materiales.

Otros elementos formadores de carburos como molibdeno, se han utilizado principalmente para mejorar la templabilidad. Sin embargo, solo parte del molibdeno contribuye a este objetivo, ya que la presencia de carbono en el hierro y su afinidad química por el molibdeno promueven la formación de carburos del tipo  $M_2C$  y  $M_6C$  al final del proceso de solidificación [49, 69, 70]. Adiciones de tungsteno a este tipo de hierros en contenidos arriba del 10 % conducen a la formación de carburos del tipo  $M_6C$  al final de la solidificación, estos se forman como finas partículas dispersas [46, 47] que mejoran la resistencia al desgaste. La adición de niobio produce una formación preferencial de  $NbC$ , que es notablemente más duro que otros carburos presentes y que se forma de manera muy eficiente, ya que el niobio tiene una altísima afinidad por el carbono [48, 49, 52, 53], así como altas temperaturas de formación. Por esta razón, se ha reportado que el niobio mejora la dureza, la resistencia al desgaste y la tenacidad del hierro [50, 51, 55]. El comportamiento del titanio es similar, la baja solubilidad del titanio en el hierro fundido produce la formación de finas partículas de  $TiC$ , las cuales precipitan a altas temperaturas formando en una etapa inicial carbonitruros [65, 67]. Los elementos de las tierras raras, como el cerio, tienen una solubilidad muy limitada tanto en la austenita como en el carburo eutéctico [55, 71, 72]; así que estos elementos pueden formar inclusiones en este tipo de hierros [73, 74]. Sin embargo, un estudio de un hierro hipoeutéctico con adiciones de cerio [73], se encontró que alrededor de las finas partículas de cerio se formaron partículas de carburo ricas en cromo; se reportó que esas partículas de carburo sirvieron como centros de nucleación de las dendritas de austenita, lo cual genera una mejora en el refinamiento de la austenita primaria.

Por su parte, el vanadio parece ser un elemento de interés muy especial, debido a su doble efecto tanto en la matriz como en la estructura del carburo, por lo que el presente trabajo de investigación se enfocará en estudiar las características microestructurales y de resistencia al desgaste de aleaciones Fe-Cr-C-V solidificadas de manera estática y además dinámica, tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico.

### 2.2.2. Comportamiento microestructural como resultado de adiciones de vanadio.

De acuerdo con Filipovic y colaboradores [34], la microestructura de colada de los hierros blancos hipoeutécticos Fe-Cr-C-V, cuya composición química se muestra en la Tabla 2.1, consiste de dendritas de austenita primaria y colonias eutécticas de carburo  $M_7C_3$  y austenita (Figura 2.1).

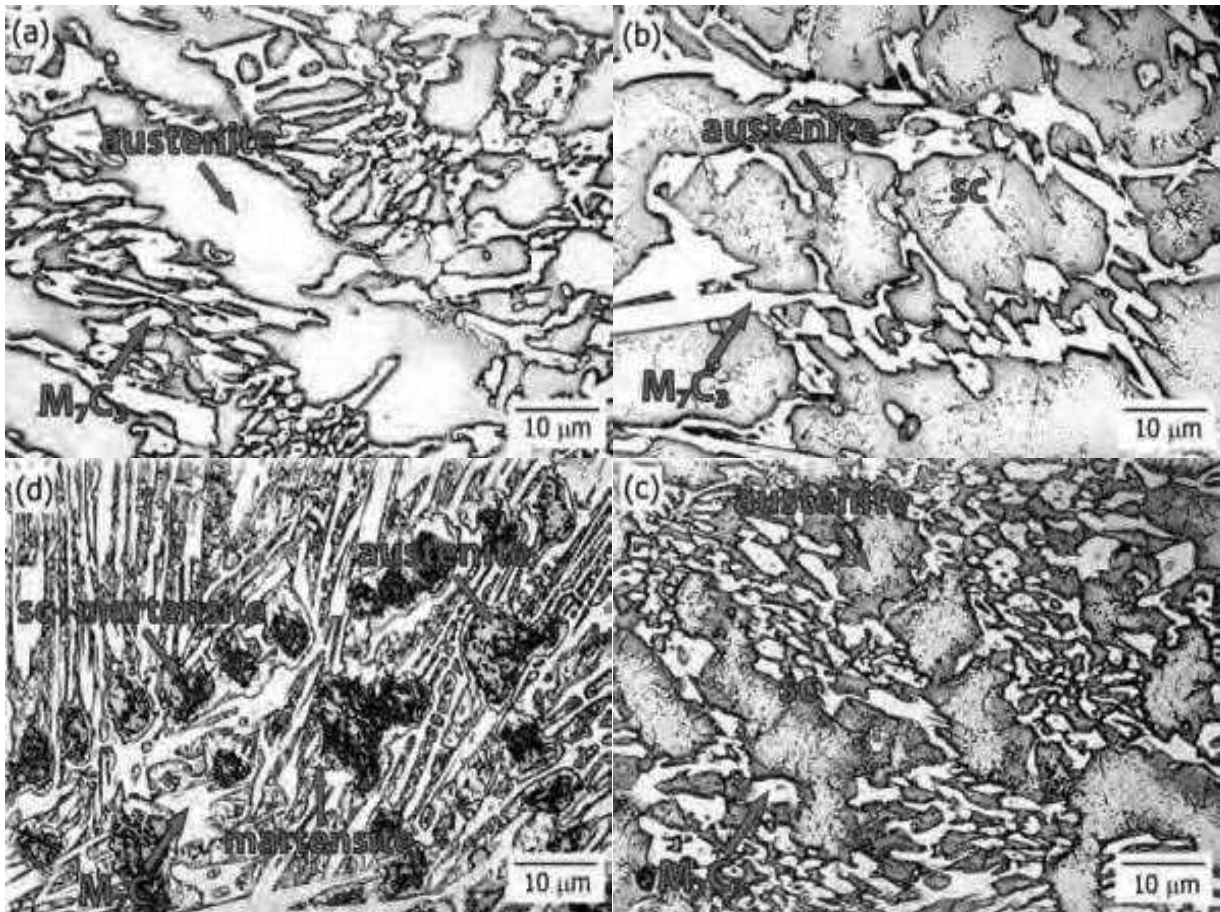
**Tabla 2.1.** Composición química de hierros blancos Fe-Cr-C-V [34].

Alloy	Element									
	C	P	S	Si	Mn	Mo	Cu	Ni	Cr	V
1	2.89	0.025	0.061	0.85	0.71	0.48	0.99	0.100	19.03	0.0012
2	2.92	0.026	0.063	0.87	0.76	0.45	1.02	0.099	19.01	0.12
3	2.88	0.025	0.061	0.86	0.72	0.42	0.98	0.098	18.89	0.49
4	2.92	0.025	0.061	0.85	0.75	0.43	1.01	0.098	19.04	1.19
5	2.87	0.024	0.063	0.87	0.73	0.44	1.01	0.099	18.92	2.02
6	2.91	0.027	0.061	0.84	0.73	0.44	1.00	0.096	19.05	3.28
7	2.93	0.026	0.062	0.83	0.74	0.43	1.01	0.098	19.07	4.73

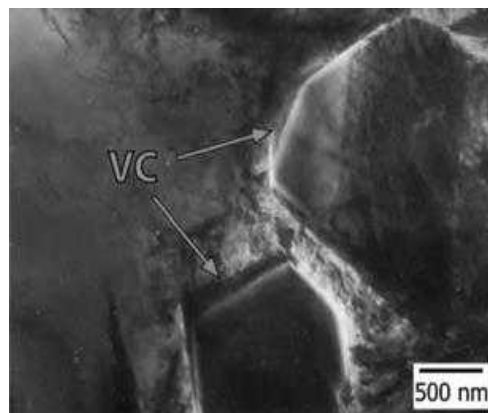
Filipovic y colaboradores [34] plantean, que en este tipo de aleaciones puede darse lugar a la formación de carburos ricos en vanadio cuando su contenido se encuentra entre 1.19 y 4.73 % V (Figura 2.2). Los carburos de vanadio identificados son del tipo  $M_6C_5$ , cuya fórmula estequiométrica es  $V_{3.6}Cr_{1.2}Fe_{1.1}C_5$  [63].

De Mello y colaboradores [58] también han reportado la presencia del carburo  $M_6C_5$ , en este caso en una aleación con 10 % Cr y 6 % V. De la misma forma, Sawamoto y colaboradores [46] reportan la formación de carburo de vanadio en un hierro con 5 % V. De acuerdo con Dupin y col. [75], cuando el contenido de vanadio es menor de un 1 % en peso, no se observa la presencia de este tipo de carburos. Inclusive, otros autores han reportado que adiciones de 2 % V [51] y 3 % V [76] no son suficientes para dar lugar a la formación del carburo de vanadio. Sin embargo, Stefanescu y colaboradores [77] evidenciaron la formación de carburo de vanadio en pequeñas cantidades en un hierro con 2.9 % V. Lo debatido hasta el momento revela que para bajos contenidos de vanadio la formación o no de carburos de vanadio puede estar relacionado a las condiciones de solidificación y la presencia de otros elementos, que determinan el grado de segregación, así como a las condiciones de solidificación y enfriamiento. Además, se debe de considerar que los carburos de vanadio en ocasiones son

difíciles de identificar, tanto por su tamaño y similitud con los carburos de cromo cuando presentan bajos contenidos de vanadio y están presentes en bajas fracciones de volumen.



**Figura 2.1.** Micrografías ópticas de hierros blancos hipoeutéticos: a) 0.12 % V, b) 0.49 % V, c) 1.19 % V, d) 3.28 % V [34].



**Figura 2.2.** Imagen de TEM de un hierro conteniendo 1.19 % V y mostrando específicamente un carburo de vanadio [34].

### 2.2.3. Solidificación de hierros blancos con adiciones de vanadio.

De acuerdo con Filipovic [34], con el incremento del contenido de vanadio en el hierro la composición de la aleación se acerca a la composición eutéctica en un sistema cuaternario Fe-Cr-C-V, lo que provoca que decrezca el intervalo de temperatura de solidificación (Tabla 2.2).

**Tabla 2.2.** Enfriamiento de los hierros blancos a razón de 5 °/min [34].

Alloy	V in alloy, mass%	Temperature, °C			$\Delta T$
		$T_L$	$T_{E,(M_7C_3+\gamma)}$	$T_{E,(M_7C_3+\gamma)}$	
1	–	1341	–	1244	97
4	1.19	1319	1315	1249	70
5	2.02	1310	1306	1251	59
6	3.28	1299	1294	1254	45
7	4.73	1284	1278	1257	27

El proceso de solidificación de una aleación hipoeutéctica da inicio con la formación de la fase austenita a diferentes temperaturas dependiendo del contenido de vanadio. En el curso del crecimiento de las dendritas de austenita, la composición del líquido remanente cambia debido a la segregación. Además, dada la limitada solubilidad de cromo, carbono y vanadio en la austenita, estos elementos se acumulan al frente de la interface sólido-líquido. A temperaturas ligeramente por debajo de la temperatura de liquidus, durante la reacción eutéctica, en áreas enriquecidas en vanadio se desarrolla un eutéctico compuesto por el carburo rico en vanadio y austenita por lo que la presencia de estas partículas de carburo de vanadio bloquean el crecimiento de la austenita [63].

A medida que la temperatura disminuye y la solidificación progresa, las dendritas de austenita primaria rechazan soluto (carbono, cromo y vanadio) hacia el líquido remanente hasta que se alcanza la composición eutéctica y esta reacción se desarrolla. Del líquido remanente en las regiones interdendríticas se forma un eutéctico acoplado a temperaturas que dependen del contenido de soluto. Se ha reportado que los carburos eutécticos del tipo  $M_7C_3$  nuclean en la superficie de los brazos primarios y secundarios de las dendritas [78]. Una vez formados los núcleos de los carburos, el eutéctico se desarrolla de manera acoplada y las dos fases crecen más o menos a la misma velocidad en una morfología donde los carburos con estructura hexagonal crecen en forma de barras alargadas rodeadas por austenita.

Las regiones eutécticas de carburo y austenita crecen como colonias mostrando claramente un crecimiento eutéctico facetado/no-facetado [57, 79]. Este tipo de crecimiento produce eutécticos irregulares; la morfología de los cuales depende de la habilidad de crecimiento anisotrópico de la fase cerámica o facetada (carburo). Se han realizado algunos estudios para analizar el comportamiento de este tipo de crecimiento [57, 79, 80]. Se ha encontrado también que elementos traza pueden influenciar grandemente el tipo de crecimiento y la forma final del eutéctico [80].

Filipovic [34] reporta que al aumentar el contenido de vanadio en la aleación, el volumen de austenita primaria disminuye, mientras que los contenidos de los carburos  $M_7C_3$  y  $M_6C_5$  aumentan. Más aún, el espaciamiento dendrítico y el tamaño de los carburos  $M_7C_3$  disminuye y el tamaño de los carburos  $M_6C_5$  incrementa. Cuando el intervalo de temperatura de solidificación se estrecha (más cerca del eutéctico, como consecuencia del aumento en el contenido de vanadio), se dan las condiciones necesarias para limitar el crecimiento de la fase austenita debido al alto rechazo de soluto alrededor de las dendritas primarias de austenita dando lugar a la formación de un eutéctico más refinado [63]. La velocidad de crecimiento de las colonias eutécticas aumenta con la temperatura del eutéctico, es decir con la disminución del intervalo de temperatura; por lo que esto produce grandes cantidades de carburos eutécticos  $M_7C_3$  más finos.

#### **2.2.4. Solidificación dinámica.**

La solidificación dinámica es un proceso que consiste en someter el molde a movimientos continuos repetitivos para lograr cierta vibración cuando el metal circule por su cavidad. En la literatura no se ha reportado ninguna contribución científica en este tipo de solidificación para el caso de hierros blancos alto cromo. Sin embargo, hay mucha información referente a aleaciones más ligeras de aluminio o magnesio. A pesar de ser aleaciones diferentes, los principios fundamentales que rigen la solidificación como el crecimiento dendrítico y de otras fases como carburos, se consideran similares, por lo que la información básica encontrada en la bibliografía para aleaciones de aluminio, podría aplicar para ciertas aleaciones ferrosas. A continuación, se presenta un resumen relativo a aspectos importantes encontrados por algunos

investigadores referentes a los procesos de solidificación dinámica en aleaciones ligeras y su efecto en la microestructura.

En un trabajo de investigación realizado por Abu-Dheir y colaboradores [14] se aplicó vibración mecánica al molde de una aleación eutéctica de Al-Si (Al-12.5 % Si), con una frecuencia de 100 Hz y amplitudes variables en el rango de 18-199  $\mu\text{m}$ . Estos investigadores demostraron que la solidificación dinámica de esta aleación trae consigo cambios microestructurales considerables. Mencionan que manteniendo una frecuencia constante de 100 Hz y aumentando la amplitud a 149  $\mu\text{m}$  se obtuvo un aumento en el grado de fragmentación de las dendritas. Sin embargo, este efecto se reduce cuando la amplitud fue aumentando hasta 199  $\mu\text{m}$ , donde solo se percibe un ligero aumento en la cantidad de dendritas fragmentadas.

Por otra parte, Appendino y colaboradores [15] estudiaron el efecto que causa la baja frecuencia de vibración mecánica en la solidificación de aleaciones de aluminio. La vibración la aplicaron al molde a lo largo del eje vertical. Concluyeron que la microestructura de estas aleaciones podía ser modificada bajo las condiciones establecidas de baja frecuencia. Apreciaron que mientras que en estado estático las fundiciones ensayadas mostraron una microestructura dendrítica típica, por el contrario, las muestras solidificadas dinámicamente, sujetas a baja aceleración, mostraron una microestructura dendrítica con un aspecto refinado. Además, el uso de aceleraciones más altas permitió obtener una microestructura completamente no dendrítica, con un aspecto globular y fragmentos de dendrita bastante inusuales. Expresaron, además, que la aceleración a emplear depende de la sección de la pieza de colada y la velocidad de enfriamiento.

Fatai y Simeon [16] investigaron el efecto de la vibración mecánica durante la solidificación de una aleación de magnesio AZ91. La investigación se realizó en el rango de frecuencias de 0 a 24 Hz y en dos intensidades de vibración con velocidades pico de partícula de 5 hasta 10 mm/s. A las muestras les realizaron ensayos de tracción, dureza e impacto. Se observaron mejoras en las propiedades mecánicas de las aleaciones dentro de del rango de frecuencia de 12 a 16 Hz. Se concluyó que la solidificación dinámica tiene efectos de refinamiento sobre la estructura de grano de la aleación.

Gencalp y Saklakoglu [17] estudiaron una aleación  $\text{AlSi8Cu3Fe}$ , solidificada bajo condiciones de vibración. Los autores plantean que este tipo de práctica incluye la evolución y el aumento de la nucleación y, por lo tanto, la reducción del tamaño de los granos. Además, concluyeron que produce una microestructura más homogénea. Los ensayos fueron realizados a una frecuencia constante de 5.75 Hz y se compararon con resultados de solidificación de manera estática. Se realizaron análisis metalográficos a las muestras obtenidas con diferentes temperaturas de vaciado. Mostraron que las partículas de  $\text{Al-}\alpha$  resultaron ser esféricas en la colada bajo vibración, en comparación con la colada sin vibración.

Pirvulescu y Bratu [18] diseñaron un sistema de vibración dinámica para estudiar el efecto en la microestructura de aleaciones de aluminio-silicio, luego de ser solidificadas de manera dinámica. Definieron los parámetros: frecuencia, aceleración, velocidad y amplitud. Plantearon que este tratamiento tiene una notable influencia sobre la estructura obtenida después de la solidificación, debido a que conduce al mejoramiento de la estructura final y a la mejora de las características mecánicas de las piezas fundidas. Manifestaron que la solidificación dinámica contribuye a eliminar de forma más fácil y acelerada las inclusiones gaseosas que posee el metal fundido. También al aplicar las vibraciones mecánicas, las tensiones internas y sus consecuencias pueden reducirse.

Cardoso y colaboradores [19] analizaron los cambios microestructurales de la aleación de aluminio A356 al ser sometida a vibración dinámica, evaluando los cambios morfológicos de la fase primaria  $\text{Al-}\alpha$ . Los autores mostraron que la solidificación dinámica trae consigo un refinamiento de grano. Pero que la vibración no fue suficiente para promover una morfología homogénea de la fase  $\text{Al-}\alpha$  en el producto final, y que tampoco hubo diferencias significativas con los ensayos realizados con diferentes velocidades de enfriamiento.

En una recopilación de estudios realizados sobre solidificación dinámica Kumar y colaboradores [20] concluyeron que el refinamiento del tamaño del grano aumenta con el incremento en la frecuencia de vibración, trayendo consigo el aumento de la dureza de los materiales.

Por otra parte, Limmaneevichitr y colaboradores [21] estudiaron el efecto de la solidificación dinámica sobre la microestructura de una aleación de aluminio-silicio A356. Hicieron énfasis en el análisis de los cambios morfológicos de la fase primaria de aluminio, experimentando a

diferentes niveles de vibración mecánica y a diversas temperaturas de vaciado. Se encontró que el tamaño medio de grano de la fase primaria se hizo relativamente más fino y más globular a medida que aumentaba el grado de vibración. Esto sugirió que, durante el curso de la solidificación, las dendritas que se formaron originalmente en la aleación líquida fueron posteriormente fragmentadas por la vibración mecánica. Por otra parte, la formación morfológica de la fase primaria solidificada a partir de las temperaturas de vaciado más bajas parecía ser menos dependiente de la vibración mecánica.

Takagi y colaboradores [22] realizaron un estudio sobre una aleación hipereutéctica Al-Si-Cu-Mg que combinaba la vibración mecánica con el proceso de colada semi-continua. Velocidades de vibración más altas y temperaturas de colada más elevadas durante la agitación produjeron una estructura más fina y una distribución más uniforme de partículas de silicio primario en la matriz. Sin embargo, estas condiciones de agitación también condujeron a grietas transversales en la superficie de la palanquilla.

Un tratamiento mecánico de vibración utilizando amplitudes menores y frecuencias más bajas durante la colada disminuyó considerablemente el agrietamiento. Finalmente, en las muestras sometidas a vibración con una amplitud de 2 a 4 mm y una frecuencia de 20 Hz, casi todas las partículas primarias de silicio se distribuyeron uniformemente en la matriz.

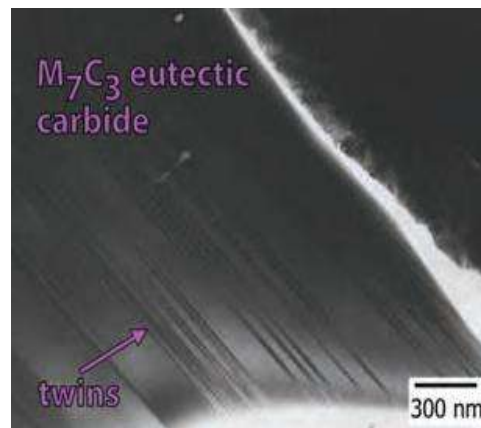
De forma similar, Taghavi y colaboradores [23] investigaron los efectos de la frecuencia de vibración y el tiempo, en el tamaño y la morfología de la fase Al- $\alpha$ , y el grado de refinamiento de grano en una aleación de aluminio A356. Se observó que la microestructura tixotrópica podría obtenerse en la aleación de Al, mediante la aplicación de las vibraciones mecánicas. También se encontró que el tamaño y morfología de la fase Al- $\alpha$  fueron fuertemente afectados por el tiempo y la frecuencia de vibración. Se pudo comprobar que el tamaño de la fase sólida primaria disminuyó y su morfología se modificó con el aumento de la frecuencia de vibración desde 10 hasta 50 Hz. Además, el tamaño de la fase sólida primaria disminuyó con el incremento del tiempo de vibración a 15 min y luego aumentó con el incremento del tiempo de vibración de 15 a 30 min. Se encontró que el máximo refinamiento de grano se obtuvo a 50 Hz y 15 min de vibración. El grado de refinamiento de grano para esta condición fue del 53 % (reducción del tamaño de grano) y obteniendo un tamaño de la fase sólida primaria de 173  $\mu\text{m}$  y una microestructura tixotrópica.

Kocatepe [24] profundizó sobre el efecto de la vibración mecánica de baja frecuencia sobre la porosidad de las aleaciones LM25 [Al-Si 7.15 %] y LM6 [Al-Si 12.30 %] adicionando sodio metálico y sin adición. Durante la solidificación dinámica las frecuencias se variaron entre 15 y 41.7 Hz y amplitudes entre 0.125 y 0.5 mm. Este investigador concluyó que la cantidad y el tamaño de los poros se incrementaron con el aumento de la intensidad de vibración en las aleaciones LM25 y LM6 no modificadas. Por otra parte, la modificación con sodio metálico en las aleaciones LM25 y LM6 produjo un menor número de poros, pero de mayor tamaño que los encontrados en aleaciones no modificadas en estado estático. La vibración a frecuencias entre 31.7 y 41.7 Hz y amplitudes de 0.375 a 0.5 mm produjeron agujeros grandes en la parte superior del lingote de las aleaciones LM25 y LM6 no modificadas y modificadas.

Por lo tanto, de acuerdo a lo reportado en la literatura, los efectos de la solidificación dinámica pueden variar notablemente dependiendo del tipo de aleación y ruta de solidificación, sin embargo, la mayoría de los trabajos consultados reportan efectos favorecedores como son una mayor homogeneidad y refinamiento del tamaño de grano y partículas.

### 2.2.5. Morfología de los carburos eutécticos $M_7C_3$ .

Los carburos  $M_7C_3$  tienen una estructura hexagonal compacta HCP con parámetros de red  $a=13.9820 \text{ \AA}$  y  $c=4.5065 \text{ \AA}$ , y grupo espacial  $Pmna$  [81]. Se forman durante la reacción eutéctica y comúnmente contienen una alta concentración de fallas estructurales [3]. La Figura 2.3 muestra parte de un carburo eutéctico conteniendo muchas maclas.



**Figura 2.3.** Imagen de TEM de un hierro blanco con 1.19 % V mostrando detalle del carburo  $M_7C_3$  y la presencia de maclas [34].

En la literatura se ha reportado que este tipo de carburos de manera individual son barras o placas donde las placas son básicamente una aglomeración de varias barras. Estas barras o placas tienen una dirección preferencial de crecimiento [0001] [2] y forman una red continua dentro de cada colonia eutéctica [8].

El contenido de vanadio en el carburo eutéctico es variable pero el contenido de vanadio en el carburo no depende solo del contenido de este elemento en la aleación. Podría pensarse que al aumentar el contenido de vanadio, la concentración de este elemento en el carburo eutéctico incrementaría, pero se ha encontrado que un factor importante es la relación Fe/Cr, ya que estos dos elementos son los principales en la especie metálica del carburo [57]. En algunas investigaciones [51, 82-85] se ha señalado que la relación Fe/Cr en los carburos depende del contenido de carbono y de la velocidad de enfriamiento. Doğan y colaboradores [82] reportan una relación Fe/Cr de 1 en la fracción atómica de estos elementos en el carburo  $M_7C_3$  en un hierro eutéctico e hipoeutéctico conteniendo 15 % Cr, y un valor de 1.3 en un hierro hipereutéctico. Mientras que en un estudio de un hierro con 17 % Cr, 2.58 % C y 1.98 % V se encontró que una velocidad de enfriamiento alta produjo una relación Fe/Cr igual a 1.36 y una velocidad de enfriamiento lenta produjo una relación Fe/Cr de 0.97 [51].

En la zona columnar de la estructura de colada de aleaciones Fe-Cr-C-V se presentan diferentes morfologías de las colonias eutécticas. Estas consisten en carburos de diferente composición, y primordialmente en forma de barras [57]. En esas zonas columnares, los carburos se encuentran comúnmente alineados con la dirección del flujo del calor, formando una estructura anisotrópica. La formación de colonias eutécticas de diferentes morfologías se debe a la segregación de elementos de aleación en el líquido [34]. Durante la solidificación, la segregación de soluto influencia la nucleación y la cinética de crecimiento debido a que genera un subenfriamiento constitucional [57]. Debido a diferencias en composición del líquido en una región particular, el subenfriamiento constitucional y la velocidad de crecimiento son diferentes, lo cual produce diferentes morfologías de crecimiento de las colonias eutécticas. De acuerdo a esto, la morfología del eutéctico dependerá de la composición en una zona particular. En regiones con pequeño contenido de aleantes se forman eutécticos en forma de rosetas, donde los carburos se presentan alineados radialmente desde el centro y hacia fuera de un círculo, mientras que, en las regiones muy enriquecidas en soluto, serán favorecidas las

colonias eutécticas formadas por un gran número de carburos en forma de barras. De la misma manera, el refinamiento del eutéctico está determinado por la concentración de soluto que determina el grado de subenfriamiento constitucional [79, 86].

La morfología de los carburos  $M_7C_3$  prácticamente puede cambiar con el contenido de vanadio, los cuales estarán presentes en forma de barras y placas; además de cambiar su fracción de volumen, el tamaño y distribución. La morfología de barras es la predominante en hierros conteniendo mayores cantidades de vanadio. Esto se explica por el mayor grado de subenfriamiento constitucional generado por el alto grado de segregación de vanadio hacia el líquido [57].

### **2.2.6. Microestructura de colada.**

En la literatura se ha reportado que el vanadio afecta la transformación de la austenita en aleaciones de hierro blanco Fe-Cr-C-V [62]. La austenita permanece como una fase metaestable a temperatura ambiente en aleaciones Fe-Cr-C sin adiciones de vanadio [2] y en aleaciones Fe-Cr-C-V con hasta 0.12 % V, debido a la alta cantidad de carbono y demás elementos de aleación que bajan la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$ .

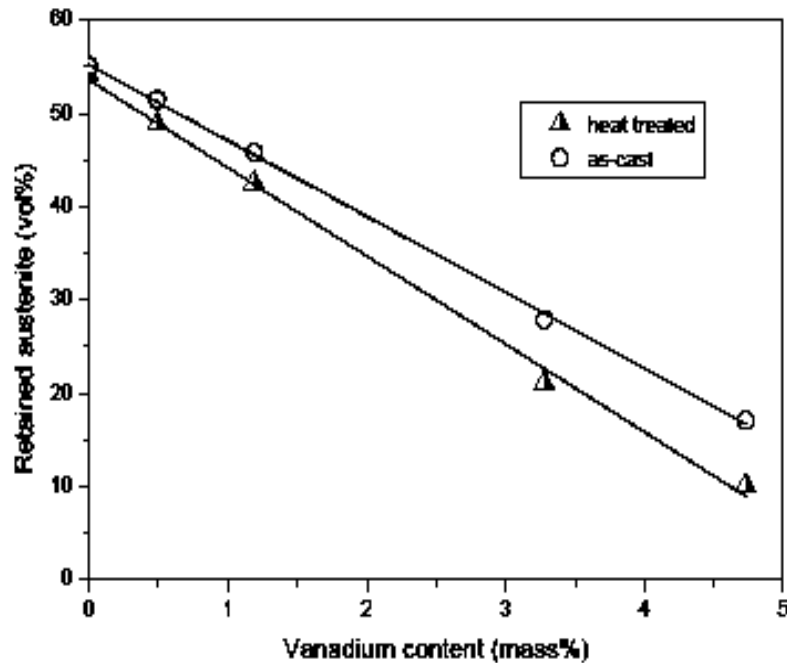
Filipovic y colaboradores [34] observaron la inhomogeneidad de las dendritas en aleaciones Fe-Cr-C-V con contenidos de 0.49 a 4.73 % V, donde identificaron carburos del tipo  $M_{23}C_6$ . Por otra parte, mostraron que en las aleaciones con contenido de vanadio inferior a 3.28 % se presenta una transformación de la austenita en una zona estrecha junto a los carburos  $M_7C_3$ . Diversos autores [2, 10, 51, 62, 67] sugieren que durante la solidificación eutéctica, el carburo  $M_7C_3$  que crece junto con la austenita, consume carbono de sus alrededores, por lo que una estrecha zona de austenita en la interface austenita/carburo queda empobrecida en carbono. La disminución de carbono en esa zona aumenta la temperatura  $M_s$  de esa región particular, por lo que dicha zona transforma a martensita durante el posterior enfriamiento.

De acuerdo con Filipovic y colaboradores [62], en aleaciones Fe-Cr-C-V con contenidos de vanadio de 3.28 y 4.73 %, se observa un considerable aumento del grado de transformación de la austenita. Los análisis de TEM que realizaron indican que ese producto de la transformación es efectivamente la fase martensita. Adicionalmente, Filipovic plantea que la composición

química de la austenita cambia al modificarse el contenido de vanadio en el hierro con alto contenido de cromo. Al adicionar más vanadio a la aleación, se observa un mayor contenido de este elemento en la austenita como consecuencia normal de su solubilidad en la solución sólida. El menor contenido de carbono en la austenita con mayores contenidos de vanadio se debe a la mayor formación de carburos eutécticos.

Según este mismo autor [34], a temperaturas por debajo de la línea de solidus, se puede presentar la precipitación de carburos del tipo  $M_{23}C_6$  en la austenita, principalmente en áreas con menor contenido de carbono. Debido a la heterogénea composición de la matriz, la precipitación también es heterogénea, y en aleaciones con contenidos de vanadio menores al 2 %, los precipitados se presentan preferencialmente en la periferia de las dendritas [62].

Sin embargo, en la revisión de la literatura se observa que existe poca información acerca de la influencia del vanadio en la cinética de precipitación de la austenita, así como del efecto de este elemento en la cinética de precipitación y crecimiento de la fase carburo, por lo que en el presente trabajo de investigación se aborda con profundidad esta temática. Se sabe que la transformación de la matriz austenítica a martensítica depende en gran medida de los contenidos de carbono y cromo presentes en la matriz, estos elementos durante el tratamiento térmico de desestabilización se combinan y forman carburos secundarios los cuales precipitan y empobrecen la matriz, ocasionando que se incremente la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  y con el posterior enfriamiento la matriz transforme a martensita. Se ha observado que el contenido de austenita retenida en aleaciones Fe-Cr-C-V disminuye al aumentar el contenido de vanadio [62] para sus condiciones de experimentación como se observa en la Figura 2.4, por lo que su efecto se describe a mayor profundidad más adelante.



**Figura 2.4.** Fracción de volumen de austenita retenida en función del contenido de vanadio en aleaciones Fe-Cr-C-V, tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico [34].

### 2.2.7. Tratamiento térmico de desestabilización.

Las aleaciones de hierros blancos en condiciones de colada se caracterizan por presentar buenas propiedades en condiciones de desgaste, principalmente cuando cuentan con adiciones de elementos formadores de carburos más duros que el eutéctico. Sus microestructuras se pueden modificar para mejorar aún más sus propiedades. Un tratamiento térmico de desestabilización de la matriz austenítica suele ser suficiente para mejorar la dureza y la resistencia al desgaste. Existen muchos factores a tener en cuenta para lograr las propiedades deseadas. En la literatura se han reportado muchos estudios sobre esta temática, cada aleación ensayada tiene sus particulares, pero la gran mayoría de la literatura reportada coinciden que la temperatura de desestabilización y el contenido de carbono que pueda tener disuelto la matriz son los factores determinantes para lograr que un material pueda alcanzar los requerimientos indispensables en la aplicación que se le vaya a dar. A continuación, se muestra un resumen de algunos de las principales investigaciones reportadas.

De acuerdo con Liu y colaboradores [61] la microestructura del hierro en condiciones de colada está compuesta predominantemente de dendritas de austenita y una mezcla eutéctica de austenita y carburos, además de cierta cantidad de martensita. En cambio, cuando el hierro es tratado térmicamente los carburos eutécticos permanecen sin cambios, mientras que la mayoría de la austenita retenida se transforma en martensita, adicionalmente aparece un determinado volumen de carburos secundarios precipitados en la matriz.

Bedolla y colaboradores [39] analizaron el comportamiento de la adición de boro en un hierro blanco tratado térmicamente a las temperaturas de 825, 900 y 975 °C durante 25 minutos y enfriados al aire. Ellos concluyen que el comportamiento de la precipitación de carburos depende de la temperatura de desestabilización. Mientras más baja es la temperatura del tratamiento mayor será el volumen de precipitados, esto se le atribuye a la menor solubilidad del carbono en la austenita a bajas temperaturas. Adicionalmente muestran que el boro es un elemento que propicia la precipitación de carburos secundarios y que estos precipitados contribuyen con la mejora de la dureza de la aleación.

Gasán y Ertürk [31] reportan los resultados obtenidos en el estudio de un hierro blanco hipoeutéctico tratado a temperaturas de desestabilización de 900, 1000 y 1100 °C durante 2 horas. Los resultados indicaron que las morfologías de los carburos secundarios, las propiedades cristalográficas de las fases y la combinación adecuada de la cantidad de martensita, austenita retenida y carburos eran los principales parámetros que afectaban a la dureza y al comportamiento de desgaste de la aleación. Añaden que la precipitación de los carburos secundarios a bajas temperaturas de tratamiento condujo a una disminución del contenido de carbono en las aleaciones y un aumento en la temperatura de inicio de la transformación martensítica y que los hierros experimentales mostraban un comportamiento totalmente contrario cuando la desestabilización se desarrollaba a altas temperaturas.

En la Figura 2.4 se muestran resultados obtenidos por Filipovic y colaboradores [34] referente al comportamiento de la matriz de un hierro blanco en función de la adición de vanadio. Ellos argumentan que tanto en condición de colada, como de tratamiento térmico la adición de vanadio promueve la disminución de la austenita retenida, esto se sustenta en el empobrecimiento en carbono que sufre la matriz producto de la formación de los carburos de

vanadio, los cuales requieren una mayor cantidad de carbono debido a su estequiometría dando lugar a una mayor transformación martensítica.

Bedolla y colaboradores [37] investigaron un hierro blanco con contenido de 17 % Cr tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico, con el objetivo de analizar el comportamiento de la precipitación de carburos secundarios. Las temperaturas de desestabilización empleadas fueron 900, 1000 y 1150 °C, el tiempo de permanencia varió desde 5 minutos hasta 8 h. Estos autores reportaron que el mayor volumen de carburos secundarios precipitó en menos de 2 h a 900 °C. Plantean además que conforme disminuye la temperatura se incrementa la precipitación de carburos secundarios y que cuando el tratamiento térmico se realiza a 1150 °C la matriz austenítica se estabiliza producto a una alta solubilidad de los elementos cromo y carbono, afectando la precipitación de carburos secundarios.

Ortega y colaboradores [87] plantean que los hierros blancos pueden comportarse de diferentes formas cuando son sometidos a desgaste dependiendo del tratamiento térmico utilizado. Ellos estudiaron una aleación con 22 % Cr y 3 % C. Concluyen que mientras más bajo sea el volumen de austenita en la matriz y más precipitados de carburos formen parte de la microestructura mayor será la resistencia al desgaste.

Lothongkum y colaboradores [88] reportaron en un estudio de un hierro blanco con 30.8 % Ni y 26.6 % Cr, tratado térmicamente a 900 y 1000 °C que los carburos secundarios precipitaron rápidamente próximos a los carburos primarios, aunque también se identificaron hacia el interior de la matriz. Además, manifiestan que cuanto más largo es el tiempo de permanencia más notable será su efecto en la forma, tamaño, dispersión y distribución de los carburos secundarios en la microestructura lo que promueve diferentes propiedades mecánicas como la dureza y la resistencia a la tracción. Mencionan que el tratamiento térmico a 900 °C promueve la precipitación de carburos secundarios refinados, localizados principalmente en la periferia de los carburos primarios. En cambio, cuando la temperatura de tratamiento empleada es 1000 °C los precipitados se concentran en el interior de la matriz. Los autores concluyen argumentando que el tratamiento térmico a temperaturas más bajas favorece la precipitación de carburos secundarios, así como a una disminución en su tamaño.

Guerra y colaboradores [36] investigaron la precipitación de carburos secundarios durante el tratamiento térmico de desestabilización de un hierro blanco con contenido de 15 % Cr y adiciones de cobre entre 0.5-2 %. Ellos emplearon las temperaturas de 850, 950 y 1050 °C para realizar los tratamientos térmicos de desestabilización, con tiempos entre 5 y 480 min. Encontraron que la adición de cobre da como resultado un carburo eutéctico más discontinuo en condiciones de colada. Después del tratamiento térmico, el número de precipitaciones de carburo secundario aumentó con la cantidad de cobre. También observaron un aumento del nivel de precipitación para temperaturas de desestabilización más bajas y largos tiempos de permanencia. Por último, reportan que a temperaturas altas del orden de 1050 °C se puede dar lugar a la disolución parcial del carburo eutéctico.

Efremenko y colaboradores [89] reportan el comportamiento de un hierro blanco 14.55 % Cr-Mn-Ni-Mo-V tratado térmicamente en un rango de temperaturas entre 800-1100 °C y tiempo de permanencia de 6 h. Los autores evidencian que a 950 °C obtienen los mayores volúmenes de precipitación de carburos secundarios y que el proceso da inicio desde tiempos tan cortos como 10 segundos y finaliza alrededor de 160 min. Añaden que la precipitación de carburos secundarios empobrece a la matriz en carbono y se incrementa la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$ , trayendo consigo un aumento en la dureza. Plantean además que en la medida que incrementa la temperatura de desestabilización y el tiempo de permanencia ocasionan un engrosamiento y a su vez una disminución de los carburos precipitados, lo cual disminuye la dureza de la aleación.

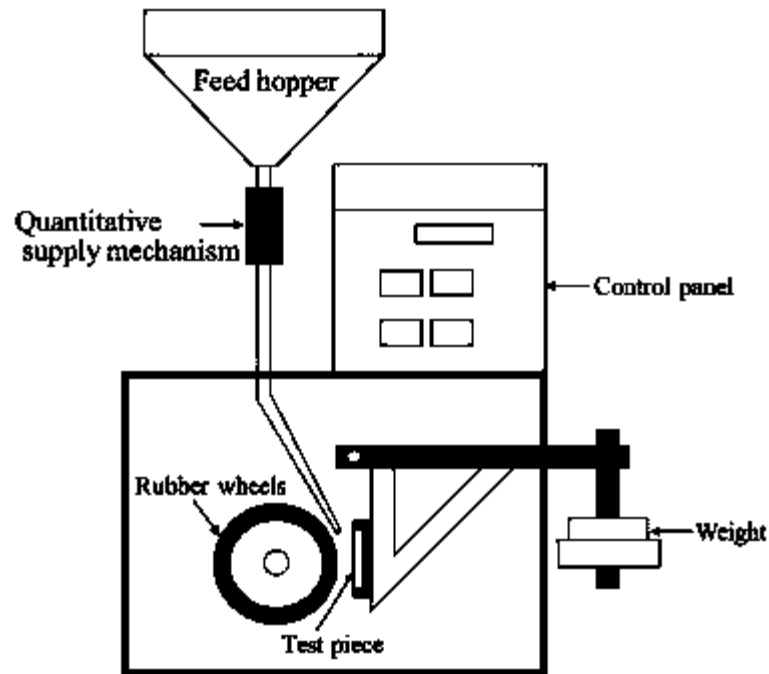
### **2.2.8. Desgaste en hierros blancos.**

Como se mencionó anteriormente la resistencia al desgaste es una propiedad fundamental que caracterizan a los hierros blancos. Diferentes investigadores [90-95] coinciden en que el comportamiento al desgaste de un material es altamente dependiente de los parámetros utilizados para su ensayo y estudio (carga de contacto, velocidad de deslizamiento y rugosidad de la superficie), de las características inherentes al material (contenido de carbono, microestructura y dureza) y de los factores ambientales (atmósfera, humedad y grado de lubricación). Normalmente en estas aleaciones la resistencia al desgaste suele aumentar con el incremento en dureza, de ahí que el aumento de pérdida de volumen puede atribuirse a

menores valores de dureza, sin embargo, las características microestructurales también influyen en el aumento del desgaste.

Existen varios procesos de desgaste, como son: desgaste por deslizamiento, desgaste por rodadura, etc. En particular, el desgaste abrasivo tiene especial importancia porque ocasiona una cantidad de desgaste significativamente mayor comparado con los otros procesos [96-99]. Dado que la mayoría de las aplicaciones industriales de los hierros blancos implican la abrasión, la presente investigación se concentra en el estudio de este mecanismo de desgaste y su comportamiento bajo diferentes condiciones de experimentación. En la literatura se encuentra una gran variedad de estudios sobre esta temática, a continuación, se muestra algunas de las principales aportaciones de trabajos de investigación en desgaste abrasivo de hierros blancos.

Kusumoto y colaboradores [100] experimentaron con seis hierros blancos, variando las adiciones de níquel y cobalto. Ellos plantean que el níquel no es un elemento formador de carburo y que se encuentra preferentemente disuelto en la matriz metálica. Entonces, cierta cantidad de elementos formadores de carburo disuelto en la matriz quedan libres para formar más carburo durante la solidificación. En su estudio, la aleación con 3 % Ni y 5 % Co alcanzó 790 HV, el valor más alto de dureza y exhibió excelente resistencia al desgaste abrasivo de tres cuerpos (ver configuración en Figura 2.5) en comparación con las otras fundiciones con menores cantidades de este elemento. Estos investigadores identificaron que después del tratamiento térmico existió una elevada precipitación de carburos secundarios y una transformación de la matriz de austenita a martensita. Además de observar que la adición de níquel dio lugar a un considerable aumento en la cantidad de carburos (carburos eutécticos más secundarios). Las pérdidas por desgaste abrasivo tuvieron una tendencia a disminuir a medida que la dureza de los hierros aumentaba, y se observó una buena correlación entre la dureza y las pérdidas por desgaste.



**Figura 2.5.** Máquina de desgaste por abrasión de tres cuerpos [100].

Por su parte Stachowiak y colaboradores [101] investigaron tres hierros blancos bajo condiciones de desgaste abrasivo de tres cuerpos, ellos plantearon que la resistencia al desgaste de sus aleaciones experimentales aumentó con la dureza y al disminuir el tamaño de los carburos en la microestructura. Evidenciaron que con la adición de 30 % Cr se alcanzan los mayores valores de pérdida de volumen y se lo atribuyen al tipo de matriz, y la presencia de carburos de tamaño mayor. Mientras que con contenido de 25 % Cr obtuvieron los mejores resultados, lo cual es atribuido a una red de carburos mucho más refinada, que fue capaz de proteger la matriz de las partículas abrasivas, a las cuales se les hizo mucho más difícil penetrar la matriz y exponer los carburos. Como resultado de este comportamiento ambas fases se fueron eliminando de manera simultánea, lo que hace que el desgaste sea más lento.

Por otra parte Yilmaz y colaboradores [102] experimentaron con seis aleaciones de hierros blancos, cinco tratados térmicamente y uno en condiciones de colada. Las temperaturas empleadas fueron, 850, 950 y 1050 °C durante 1-6 horas, enfriadas al aire y en el caso de las muestras tratadas a 950 °C el enfriamiento fue tanto en agua, así como dentro de un horno para analizar el efecto de la velocidad de enfriamiento. Los tratamientos térmicos los desarrollaron

con la intención de aumentar la resistencia al desgaste abrasivo mediante la precipitación de carburos secundarios, pero a su vez mejorar a la tenacidad de fractura. Según estos autores la microestructura estaba formada por austenita y carburos  $M_7C_3$ , pero posterior al tratamiento térmico se observan carburos secundarios, martensita y austenita retenida. En consecuencia, se produjo un aumento en la dureza de las aleaciones, la causa principal del aumento de la dureza y la resistencia al desgaste fue atribuida a la presencia de los carburos secundarios precipitados después de la desestabilización.

Ataiwi y Yousif [103] ensayaron un hierro blanco alto cromo con 27.5 % Cr y 2.5 % C, para analizar su comportamiento al desgaste abrasivo. Emplearon temperaturas de desestabilización de 955 y 1100 °C con un enfriamiento al aire seguido de un revenido a 400 y 700 °C para cada temperatura desestabilizada. Estos autores reportan que posterior al tratamiento de desestabilización, la estructura de la matriz cambió de predominantemente austenítica a martensítica, con cierta cantidad de austenita retenida y carburos secundarios precipitados dentro de la misma. De los resultados se desprende que el aumento de la resistencia al desgaste se debe al aumento de la dureza, que a su vez se atribuye a la transformación de la matriz austenítica en martensita y a la precipitación de carburos secundarios durante la desestabilización. El experimento demostró que el comportamiento al desgaste por abrasión de los hierros desestabilizados a 1100 °C, enfriados al aire y posteriormente revenidos a 400 °C con un enfriamiento al aire es el mejor comparado con los otros tratamientos. La dureza alcanzó los 58 HRC luego de 10 horas de tratamiento térmico.

En otro trabajo de investigación, Cöl y colaboradores [104] investigaron el efecto de la adición de diferentes contenidos de boro en la microestructura, propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de la fundición blanca (Ni-Hard 4). Los hierros se austenizaron a 850 °C durante 5 h, se templaron en aire y se revinieron a 250 °C durante 4 h. En todas las microestructuras se observaron martensita y carburos ricos en cromo  $M_7C_3$ . Además, los resultados muestran que la cantidad de carburo aumenta a medida que incrementa el contenido de boro, esta situación contribuye positivamente a la dureza y resistencia al desgaste de los materiales. Se observó que el elemento boro tiene un efecto positivo en la dureza del material Ni-Hard 4 y que la dureza del material aumenta linealmente a medida que aumenta el contenido de este elemento. Plantean además que la aplicación de tratamientos térmicos para obtener una matriz

martensítica mejora la resistencia al desgaste bajo una abrasión de baja tensión y en condiciones de deslizamiento, como es el caso del presente estudio. Además, se observó un cambio significativo en la resistencia al desgaste del material Ni-Hard 4 al aumentar la concentración de boro. El mecanismo de desgaste dominante de todas las muestras fundidas y templadas fue el desgaste abrasivo. Los carburos secundarios también influyen en el comportamiento al desgaste ya que refuerzan a la matriz martensítica, lo que a su vez aumenta el soporte mecánico de la fase de carburo.

Coronado [9] analizó el comportamiento de una fundición blanca con 7.39 % de cromo bajo desgaste abrasivo. La aleación se solidificó unidireccionalmente en un molde exotérmico de cobre, para comparar el comportamiento de la microestructura, se realizaron cortes tanto en paralelo como en forma transversal y fueron sometidas a ensayos de abrasivo bajo cargas de 2 y 15 N. Este investigador reporta que la microestructura está compuesta por carburos  $M_3C$  bien orientados y una matriz ledeburítica. Los carburos  $M_3C$  mostraron valores similares de resistencia a la fractura en ambas direcciones. Los carburos en dirección transversal mostraron una mayor dureza y módulo elástico que los carburos longitudinales. Los resultados revelan que para cargas más bajas la pérdida de masa es similar en ambas direcciones. Sin embargo, para cargas superiores a 10 N, los carburos  $M_3C$  en dirección transversal muestran una mayor resistencia a la abrasión que los carburos orientados en forma longitudinal.

De acuerdo con Doğan [8] la orientación de los carburos en hierros blancos alto cromo en condiciones de desgaste abrasivo es sumamente importante y es diferente dependiendo de la orientación de los carburos con respecto a la superficie de desgaste y la dirección del desgaste. Él reportó que en un hierro blanco con 24.5 % Cr y 3.1 % C, cuando el eje de los carburos en forma de varillas es paralelo a la superficie de desgaste, estos hierros poseen una mayor resistencia a la abrasión que cuando el eje a lo largo de los carburos es perpendicular a la superficie de desgaste en condiciones de alta tensión durante la abrasión. Por otra parte, cuando no hay una orientación preferencial de los carburos con respecto a la superficie de desgaste, este material tiene una tasa de desgaste similar a la de la muestra con el eje a lo largo de los carburos orientado paralelamente a la superficie de desgaste.

Gundlach [105] estudió el comportamiento de nueve hierros blancos fijando los contenidos de carbono, cromo y molibdeno en 2.9, 17.5 y 1.5 % respectivamente, y variando los restantes

elementos de aleación (cobre, níquel y manganeso), tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico. Las variaciones en el tipo y la dureza de los medios abrasivos influyeron en gran medida en la resistencia al desgaste abrasivo en los hierros blancos austeníticos y martensíticos. A medida que aumentaba la dureza del abrasivo (del granate a la alúmina y al carburo de silicio) aumentaba la cantidad de desgaste en los hierros blancos. Cuando el abrasivo era tan duro o más duro que los carburos primarios (como en el caso de la alúmina y el carburo de silicio) los hierros austeníticos en condición de colada tenían mayor resistencia a la abrasión que los hierros martensíticos tratados térmicamente. Si el abrasivo era más suave que los carburos (como en el granate) la matriz martensítica tenía una mayor resistencia a la abrasión. Además, plantea que la resistencia a la abrasión de un hierro con 17.5 % Cr y 1.5% Mo sometido a desgaste con granate a menudo aumentaba con adiciones intermedias (hasta el 1 %) de manganeso, níquel o cobre, pero siempre disminuía con mayores adiciones de estos elementos, tanto para los hierros austeníticos en condición de colada como para los hierros martensíticos tratados térmicamente. Por otra parte, evidencia que las variaciones en la tasa de enfriamiento empleada en el tratamiento térmico de las aleaciones con contenido de 17.5 % Cr y 1.5 % Mo afectaron el desgaste abrasivo. Al disminuir la tasa de enfriamiento, la resistencia al desgaste aumentó inicialmente, pero a velocidades muy altas disminuyó notablemente, por lo que el enfriamiento por aire de una sección de 32 mm de espesor proporcionó la máxima resistencia al desgaste.

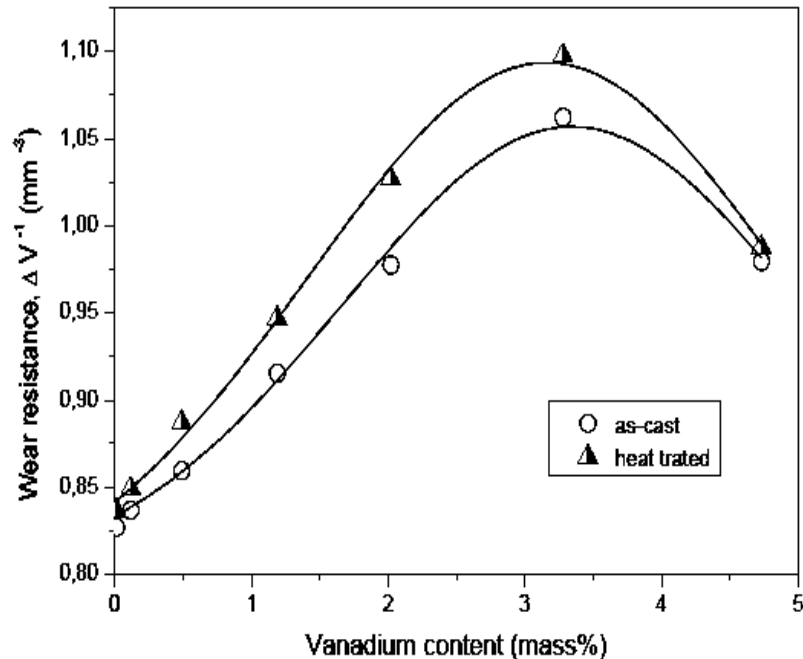
Por otra parte, Gahr y colaboradores [106] estudiaron diferentes hierros blancos con volúmenes de carburos en un rango de 7-45 % (carburos primarios y eutécticos), donde encontraron una relación entre la estructura de la matriz y el desgaste abrasivo. Franco y Sinatora [107] mostraron que la dureza de la matriz afecta considerablemente a la resistencia a la fractura de los carburos, resultados similares fueron reportados por Gundlach y Parks [105], ellos encontraron además menores tasas de desgaste del hierro austenítico, comparado con el hierro martensítico, usando alúmina y carburos de silicio como abrasivos. En otro estudio, Albertin y Sinatora [108] analizaron el efecto de diferentes matrices en la resistencia al desgaste del hierro fundido y encontraron que los carburos no presentan fractura en las matrices martensíticas porque la matriz da soporte a los carburos. Las matrices austeníticas y perlíticas son demasiado suaves para soportar los carburos, que se fracturan. Estos mismos

autores [109] estudiaron el efecto del porcentaje de austenita retenida en la tasa de desgaste abrasivo de un hierro blanco con 13 % de cromo y 2 % de carbono, y encontraron una reducción en la tasa de desgaste, con un aumento en el porcentaje de austenita. Por su parte Fang [110] propuso que el comportamiento de las matrices austenítica y martensítica dependen de la proporción Cr/C, la matriz austenítica tendría un mejor rendimiento en comparación con una martensítica cuando la proporción Cr/C es mayor de 5.

#### **2.2.8.1. Efecto de la adición de vanadio sobre las propiedades de desgaste.**

Por efecto de alterar la microestructura, el vanadio afecta a las propiedades mecánicas de las aleaciones Fe-Cr-C-V. Se ha encontrado que, al aumentar el contenido de vanadio, la dureza de los hierros aumenta tanto en condiciones de colada como tratados térmicamente. Dicho aumento en dureza en condiciones de colada se ha atribuido a un incremento en el volumen de los carburos eutécticos  $M_7C_3$  y  $V_6C_5$ . En condiciones de tratamiento térmico, la dureza es todavía mayor por un incremento en el volumen de carburos secundarios precipitados y la formación de grandes cantidades de martensita [59].

La influencia del vanadio sobre la resistencia a la abrasión se muestra en la Figura 2.6 de acuerdo al trabajo de Filipovic [34]. La resistencia al desgaste mejora al aumentar la concentración de vanadio hasta 3.3 % y decae posteriormente. Esto se debe al incremento en la dureza y al volumen de la fase carburo (1200-1800 HV) la cual es considerablemente mayor a la de la matriz [2], así mismo, la dureza de la fase carburo para este caso es mayor que la dureza del abrasivo (arena sílice 900-1080 HV) [2]. En estas aleaciones, la matriz fue eliminada por acción de corte bajo condiciones de abrasión de bajo esfuerzo ocasionando que los carburos quedaran expuestos en la superficie obstruyendo la acción de corte del abrasivo por un espacio de tiempo hasta que fueron removidos debido a su agrietamiento y fractura para producir hojuelas (spalling o desconchamiento) [2, 59, 111]. En otras palabras, el desgaste bajo condiciones de abrasión de bajo esfuerzo, y utilizando arena sílice como abrasivo, estuvo controlado por la velocidad de remoción de la fase carburo ya que estos protegen a la matriz del ataque directo de las partículas abrasivas [3].



**Figura 2.5.** Resistencia al desgaste abrasivo de hierros blancos alto cromo en función del contenido de vanadio [34].

Por lo tanto, aumentando la fracción de volumen de carburos eutécticos mediante el aumento del contenido de vanadio y la formación de carburos del tipo  $V_6C_5$  de elevada dureza, se reducen considerablemente las pérdidas por desgaste (Figura 2.6). Sin embargo, un mayor incremento en la fracción de volumen de carburos eutécticos (mayor del 35 % con un contenido de vanadio de 4.7 %) ocasiona que la resistencia al desgaste se vea disminuida. Esto se ha atribuido a un desconchamiento intensivo de carburos masivos durante el desgaste.

Además del volumen de carburos, el tamaño de las fases es otra variable microestructural que afecta la resistencia al desgaste. El tamaño pequeño de dendritas de austenita primaria, causado por un aumento en el contenido de vanadio, produce una mayor protección de la matriz por el ataque directo del abrasivo. Se ha observado que las barras de carburo más cortas ofrecen una mejor protección debido a que no se facturan con la misma facilidad que las barras largas durante el desgaste, por lo que el hierro presenta una mayor resistencia a la abrasión. Se debe hacer notar que, el hecho de poder controlar la resistencia al desgaste al refinar la microestructura, depende del tamaño del abrasivo utilizado [4, 10, 59].

Como se observa en la Figura 2.6, la mejor resistencia al desgaste en el hierro tratado térmicamente indica que la estructura de la matriz también juega un papel importante. Además de que dicha matriz controla la profundidad de penetración de las partículas abrasivas, previene la remoción de los carburos pequeños y protege a los carburos de gran tamaño contra el agrietamiento masivo [28].

Algunos datos experimentales indican que las matrices martensíticas refuerzan mucho más adecuadamente a la fase carburo [59]. Aunado a eso, los carburos secundarios que precipitan en la matriz martensítica también contribuyen en mejorar la resistencia a la abrasión [3, 55]. Al aumentar la resistencia de la matriz por efecto de endurecimiento por dispersión de partículas duras como son los carburos secundarios se puede dar mayor soporte mecánico a los carburos eutécticos. Estas observaciones también han sido reportadas por Liu [112] y Wang [113] quienes encontraron que la precipitación de carburos secundarios  $M_{23}C_6$ , es responsable de una mejor resistencia al desgaste en hierros blancos con alto cromo.

Silman y colaboradores [114] experimentaron con dos tipos de aleaciones adicionadas con vanadio y cromo, según sus resultados cuando el contenido de vanadio se encuentra entre 7-8 % y el cromo va desde 8 a 9 % existe un incremento en la dureza y el volumen de carburos en comparación con el hierro que tiene entre 6-7 % V y entre 7 y 8 % de Cr. Para el caso de la primera aleación su estructura consistió en una mezcla de martensita y austenita, además de las fases carburo MC y  $M_7C_3$ , mientras que la segunda fundición se caracterizó por una matriz austenítica. Por otra parte, los autores plantean que, en las condiciones de desgaste por impacto y abrasión, la matriz austenítica sufre una transformación martensítica cuyo grado depende del número de ciclos de impacto. La martensita inducida en esta transformación tiene forma de placas o varillas, y un incremento del grado de transformación martensítica aumenta la dureza y resistencia al desgaste por impacto y abrasión.

Filipovic y colaboradores [115] realizaron un estudio con cuatro hierros blancos, sus resultados evidencian que la aleación Fe-Cr-C-Nb-V, con 1.53 % Nb y 1.47 % V es la que ofrece la mejor relación entre la resistencia al desgaste y la resistencia a la fractura. La resistencia dinámica a la fractura de esta aleación es mayor en un 42 % y la resistencia al desgaste por abrasión es mayor en un 33 % en comparación con la aleación base de Fe-Cr-C. La presencia de carburos de NbC en la estructura, producida por la adición de niobio a la

aleación, contribuye a mejorar la resistencia al desgaste y la tenacidad dinámica a la fractura. Por otra parte, la mayor resistencia a la fractura se atribuyó a la presencia de partículas de carburo secundario muy finas uniformemente distribuidas en la matriz austenítica (como resultado de la adición de vanadio). La presencia de carburos secundarios precipitados en la matriz también influye en el comportamiento a la abrasión. Al aumentar la resistencia de la matriz mediante un efecto de endurecimiento por dispersión, la presencia de carburos secundarios finos mejora el soporte mecánico de los carburos eutécticos  $M_7C_3$ .

Por otra parte, Mello y colaboradores [98] analizaron el efecto de la adición de vanadio y molibdeno en el comportamiento de los carburos eutécticos y la dureza en aleaciones ferrosas, así como su resistencia en condiciones de desgaste severo. En su composición química solo variaron los contenidos de vanadio y molibdeno. Estos investigadores plantean que un aumento en vanadio y molibdeno produce un incremento en la fracción de volumen total de carburo, mientras que la adición de vanadio induce un aumento en el volumen de carburos MC asociado a una disminución en el volumen de carburos  $M_2C$ , observando un mayor contenido de vanadio en el carburo MC. Por el contrario, un aumento en el contenido de molibdeno produce una disminución de carburos MC y un aumento en la fracción de volumen de  $M_2C$ , también las aleaciones ricas en molibdeno presentaron un mayor contenido de carburo eutéctico, así como una distribución más homogénea. Sin embargo, también se observó que el aumento del contenido de vanadio produce carburos más grandes, disminuyendo así el espaciamiento entre ellos. Además, un mayor contenido de vanadio puede disminuir el rango de solidificación. Corroboraron que las aleaciones ricas en vanadio eran más duras que las aleaciones ricas en Mo. Ellos atribuyen los cambios microestructurales observados en las secciones transversales a la presencia de los carburos MC y  $M_2C$ , los cuales no presentaron agrietamiento ni fractura masiva. En particular, en el caso de los carburos MC de mayor tamaño, el desgaste preferencial de la matriz disminuyó el soporte mecánico de los carburos, lo que provocó su fractura gradual y su desprendimiento. También observaron que la matriz de menor dureza sufrió un mayor desgaste, lo que causó un mayor grado de fractura de los carburos debido a su mayor exposición a las partículas abrasivas.

Maldonado y colaboradores [116] bajo las condiciones de experimentación que desarrollaron plantean que las adiciones de Ti y V ayudaron en el refinamiento de la matriz martensítica, así

como en la formación de carburos (V, Ti), que a su vez influyeron en la elevada dureza y el comportamiento en desgaste.

Mohammadnezhad y colaboradores [43] realizaron un estudio donde investigaron los efectos del vanadio en la microestructura, las propiedades mecánicas y la resistencia al desgaste de una fundición blanca Ni-Hard 4. Estos investigadores utilizaron seis hierros de diferentes contenidos de vanadio. Sus resultados indicaron que, con un aumento de la concentración de vanadio, se refinaron los carburos de cromo y se redujo la fracción de volumen de carburos total. Tras aumentar el contenido de vanadio en un 2 %, la microestructura de la fundición blanca Ni-Hard 4 se hizo más fina y a su vez, la dureza y la resistencia al desgaste se mejoraron sin reducir la tenacidad a la fractura. Con respecto a la aleación base fabricada la resistencia al desgaste incrementó en 40 %.

Kang y colaboradores [117] observaron que la adición de Nb y V produjo un incremento de la fracción de volumen de partículas de (V, Nb) a expensas de la disminución de la fracción de volumen de cementita, lo cual se vio más acentuado con el aumento del contenido de vanadio. De igual manera, la resistencia al desgaste se mejoró con la adición de estos elementos debido al alto volumen de las partículas eutécticas y proeutécticas de (V, Nb) y al endurecimiento por precipitación ocasionado por la presencia de partículas finas de (V, Nb) en la matriz martensítica después del tratamiento térmico.

Por otra parte, Liu y colaboradores [61] investigaron la relación entre la precipitación de carburos secundarios y la transformación de la matriz de un hierro blanco con 15 % Cr, 1 % Mo y 1.5 % V. Ellos manifiestan que los carburos secundarios precipitados juegan un papel fundamental en la resistencia a la abrasión, así como la transformación de la matriz a una de mayor dureza como es la martensítica. Los autores evidencian que con el tratamiento térmico precipitan carburos secundarios en la matriz de la aleación, trayendo consigo su endurecimiento. Sus ensayos tuvieron tres picos; a las 10 h, 14 h y el último a las 20 h. En la medida que el tiempo se hizo mayor existió una disminución de la dureza, y un incremento en las pérdidas por desgaste abrasivo, por lo que los mayores valores de dureza y de resistencia al desgaste se obtuvieron a las 10 h de tratamiento. Los elevados valores de dureza fueron atribuidos a la presencia de un elevado volumen de carburos secundarios precipitados y a la transformación de la matriz austenítica a martensítica, por otra parte, cuando el tiempo se

prolonga hasta las 20 h de tratamiento térmico la matriz sufre una transformación a perlita, lo cual disminuye la dureza y la resistencia a la abrasión de la aleación.

En otro trabajo de investigación, Guo y colaboradores [118] estudiaron las variaciones microestructurales de un hierro blanco alto cromo con 2.16 % C, 22 % Cr y 1.18 % V, tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico. Ellos observaron que la microestructura de su aleación experimental en condiciones de colada consiste en carburo  $M_7C_3$ , carburo  $M_{23}C_6$ , y una matriz compuesta por una mezcla de martensita y austenita retenida donde el carburo  $M_7C_3$  se encuentra rodeando a la matriz y el carburo  $M_{23}C_6$  se distribuye principalmente dentro de la matriz. Durante la austenización a 1020 °C, estos investigadores encontraron que parte del carburo  $M_{23}C_6$  se transforma en carburo  $M_7C_3$  y parte se disuelve en austenita; por lo tanto, la cantidad de carburo  $M_{23}C_6$  disminuyó, mientras que la del carburo  $M_7C_3$  aumentó. Durante el revenido a 500 °C, la microestructura cambió ligeramente; ya que solo se precipitó una pequeña cantidad de carburo en la matriz, y la matriz martensítica se transformó en una martensita revenida. La dureza y la resistencia al impacto tuvieron un cierto efecto en la resistencia al desgaste. La pérdida de peso por desgaste dependía en gran medida de la resistencia al impacto debido a las elevadas cargas que se utilizaron; por lo tanto, el aumento de la dureza y la resistencia al impacto mejoraron la resistencia al desgaste de este hierro.

## CAPÍTULO 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 3.1. Fabricación del material.

Para desarrollar la presente investigación y obtener las diferentes aleaciones objeto de estudio con composición nominal 3 % C, 12 % Cr, 1 % Ni, 1 % Mo y 1 % Si y contenidos de 4, 5 y 7 % en peso de vanadio se utilizó un Horno de Inducción con capacidad de 25 kg (Figura 3.1), el cual se encuentra en el Laboratorio de Fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, perteneciente a la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.



**Figura 3.1.** Horno de inducción durante la fusión de la aleación base Sorel.

La aleación base que se tomó como materia prima es una aleación conocida como Sorel, su composición química se muestra en la Tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Composición química de la aleación Sorel.

Elementos	Carbono	Azufre	Fósforo	Silicio	Manganeso	Hierro
Contenido, % en peso	3.990	0.005	0.007	0.168	0.008	95.820

Para obtener la composición química deseada de la aleación de hierro blanco se utilizaron materiales de alta pureza, la composición nominal deseada se muestra en la Tabla 3.2. El total de cada una de las cargas fue de 15 kg para las aleaciones solidificadas de forma estática y 3 kg para las dinámicas.

**Tabla 3.2.** Composición química nominal de las aleaciones.

Elementos	Carbono	Cromo	Níquel	Molibdeno	Silicio	Vanadio			
<b>Contenido, % en peso</b>	3.00	12.00	1.00	1.00	1.00	0.00	4.00	5.00	7.00

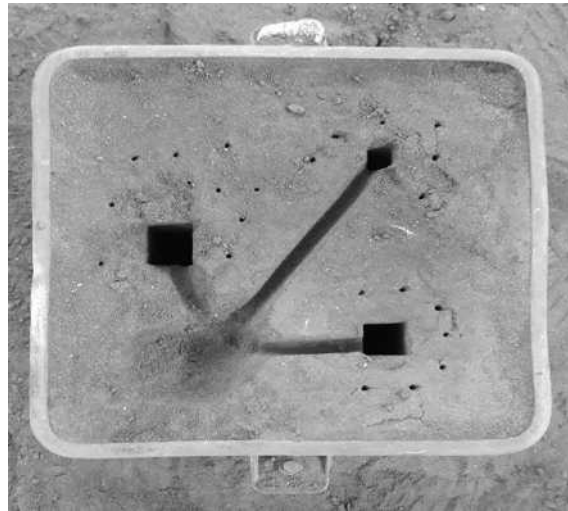
Para el balance de la carga se tomaron en consideración las pérdidas de material por oxidación, las cuales son un 20 % para el cromo, 10 % para el silicio y 25 % para el carbono. Además, al utilizarse ferro-aleaciones, se consideró que el ferro-vanadio tiene un contenido de 81 % de V y el ferro-molibdeno un 61 % de Mo. La Tabla 3.3 muestra el balance de carga para obtener la composición deseada de las diferentes aleaciones.

**Tabla 3.3.** Composición de la carga a fundir (kg).

Condición de solidificación	% V	Aleación Sorel	Cr	Fe-V	Si	Ni	Fe-Mo
Estática	Aleación 1 (0 %)	12.655	2.160	0.000	0.165	0.150	0.246
	Aleación 2 (4 %)	11.914	2.160	0.741	0.165	0.150	0.246
	Aleación 3 (5 %)	11.729	2.160	0.926	0.165	0.150	0.246
	Aleación 4 (7 %)	11.358	2.160	1.296	0.165	0.150	0.246
Dinámica	Aleación 5 (0 %)	2.531	0.432	0.000	0.033	0.030	0.049
	Aleación 6 (7 %)	2.272	0.432	0.259	0.033	0.030	0.049

Tanto los moldes para la solidificación estática y dinámica se fabricaron con arena de sílice, pero mediante procedimientos diferentes. En el caso de la solidificación estática (Figura 3.2), el molde se elaboró mediante el proceso de moldeo en verde, para obtener tres barras de sección cuadrada de diferentes espesores 18, 25 y 37 mm. Por su parte, el molde utilizado para

la solidificación dinámica (Figura 3.3), fue elaborado mediante el moldeo en caja fría, para conseguir una cavidad circular de 37 mm. Este molde fue sujetado por la base con un aditamento que posee la máquina giratoria, y sometido a una frecuencia de movimiento controlable, de giro recíprocante (Figura 3.3), por un lapso de 3 minutos.



**Figura 3.2.** Molde de arena en verde para las barras cuadradas de espesores 18, 25 y 37 mm (solidificación estática).



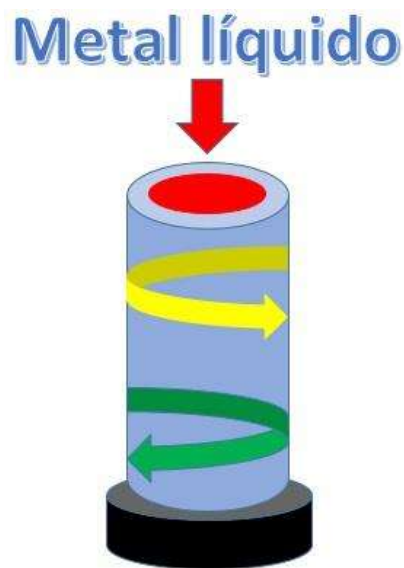
**Figura 3.3.** Máquina utilizada para solidificación dinámica de una barra redonda de 37 mm de espesor.

Para el proceso de fusión y colada de las aleaciones solidificadas estáticamente se cargó el horno con la aleación sorel. Una vez líquido el metal se adicionaron los elementos de aleación (Figura 3.4), dando tiempo suficiente para la disolución de cada uno de estos materiales y agitándose de forma manual, el total de metal fundido fue de 15 kg. En el caso de la aleación solidificada dinámicamente el proceso de fabricación fue el mismo con la diferencia que como solo se fundieron 3 kg de metal la fusión se llevó a cabo en un crisol de carburo de silicio de 5 kg de capacidad, situado en el interior del horno.



**Figura 3.4.** Materias primas empleadas para obtener las aleaciones de hierro blanco: a) cromo, b) silicio, c) níquel, d) ferro-vanadio, e) ferro-molibdeno y f) aleación sorel.

Al alcanzar una temperatura aproximada de 1500 °C se procedió a vaciar el metal líquido, y al mismo tiempo, se tomó una muestra chill para análisis químico, la cual fue enfriada rápidamente para evitar la segregación de elementos y obtener un resultado más confiable. Para el caso de los hierros solidificados de forma estática, el vaciado se realizó en un molde de arena refractaria (Figura 3.2), para obtener las tres barras cuadradas de espesores 18, 25 y 37 mm para analizar el efecto de diferentes velocidades de solidificación y enfriamiento. En el caso de las aleaciones solidificadas dinámicamente solo se colaron barras con un espesor de 37 mm y de sección circular. En este caso, durante el vertido del metal líquido, el molde estuvo sometido a movimientos rotatorios durante la solidificación (Figura 3.3). El objetivo fundamental de este último experimento fue comparar la estructura y propiedades mecánicas de los hierros de la misma composición y el mismo espesor bajo las diferentes condiciones de solidificación.



**Figura 3.5.** Imagen esquemática del molde sometido a movimientos circulares de forma recíproca.

La velocidad de enfriamiento de cada una de las barras de la aleación con adición de 7 % V solidificada de manera estática fue monitoreada mediante termopares, que fueron localizados en la parte central de cada una de las barras (Figuras 3.6 y 3.7). Las mediciones de temperatura fueron registradas por medio de una tarjeta de adquisición de datos conectada a un equipo de cómputo.



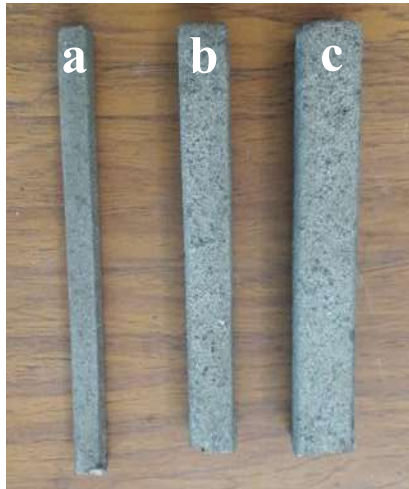
**Figura 3.6.** Molde de arena en verde con los termopares para monitorear la velocidad de enfriamiento de los diferentes espesores.



**Figura 3.7.** Cavidad en el molde que corresponde al espesor de 25 mm.

### **3.2. Seccionamiento de las barras.**

Con el objetivo de obtener las probetas para caracterización fue necesario seccionar las barras (Figura 3.8), esto se llevó a cabo con una cortadora de disco abrasivo metalográfico (Figura 3.9) provista de un dispositivo de bombeo de refrigerante para evitar el calentamiento y por ende, el daño microestructural del material. Se cortaron 30 secciones de 1 cm de altura, que corresponden a las 6 aleaciones de estudio, para su análisis tanto en condición de colada como de tratamiento térmico, así como para ensayos de desgaste.



**Figura 3.8.** Barras obtenidas, con diámetros de a, b y c igual a 18, 25 y 37 mm respectivamente.



**Figura 3.9.** Cortadora de disco abrasivo.

### 3.3. Tratamiento térmico de desestabilización.

El tratamiento térmico se llevó a cabo en un horno de resistencia eléctrica marca CARBOLITE mostrado en la Figura 3.10, bajo la siguiente secuencia: (i) calentamiento desde temperatura ambiente con las muestras dentro del horno hasta una temperatura de 900 °C a una velocidad de 12 °C/min, (ii) permanencia a esa temperatura por un tiempo de 45 min, y (iii) enfriamiento al aire hasta temperatura ambiente. Este es un tratamiento típico aplicable a este tipo de aleaciones, con el cual se logra desestabilizar la fase austenita y precipitan los carburos secundarios en función del contenido de elementos formadores de carburos que están en solución en la fase austenita en ese momento. Fueron analizadas un total de 14 probetas

bajo estas condiciones de tratamiento. La temperatura empleada para desarrollar el tratamiento térmico fue elegida con base en la información encontrada en la literatura. Adicionalmente se realizó un tratamiento térmico de desestabilización a las aleaciones base y 7 % de vanadio solidificadas de forma estática, con espesor de 25 mm siguiendo la misma secuencia anteriormente descrita con la diferencia que la temperatura empleada fue de 800 °C.



**Figura 3.10.** Horno de resistencias donde se realizó el tratamiento de desestabilización de los hierros.

#### **3.4. Caracterización microestructural.**

La caracterización en condiciones de colada, de tratamiento térmico y bajo condiciones de desgaste abrasivo de las seis aleaciones de hierro blanco, con contenidos de vanadio de 0, 4, 5 y 7 % para los hierros solidificados estáticamente, así como 0 y 7% V para las aleaciones solidificadas de manera dinámica, se realizaron por Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microanálisis por Espectrometría de Energía Dispersiva (EDS), Difracción de Rayos-X (DRX) y el empleo del software Sigma Scan Pro Versión 5.0 para el análisis de micrografías (Figuras 3.11-3.13).



**Figura 3.11.** Microscopio óptico Nikon Ephiphot 300.



**Figura 3.12.** Microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 6400.



**Figura 3.13.** Microscopio electrónico de barrido marca Jeol, modelo 7600F.

### 3.4.1. Preparación metalográfica de las muestras.

Para la preparación metalográfica de las 6 aleaciones, en condición de colada, de tratamiento térmico y en condiciones de desgaste se utilizó papel abrasivo de carburo de silicio de diferentes grados (de 60 a 4000). Luego se procedió a realizar el pulido a 6  $\mu\text{m}$  con pasta abrasiva de diamante, lubricante de la marca Buehler y alcohol, seguido de un pulido fino con pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  (Figura 3.14).

Las muestras pulidas se atacaron químicamente con el reactivo Villela (5 ml HCl, 1 g de ácido pícrico y 100 ml etanol) por tiempos entre 3 y 6 segundos para revelar la microestructura. A un segundo grupo de muestras que corresponde a condición de coladas se le realizó un ataque profundo con el reactivo (50 ml de  $\text{FeCl}_3$ , 20 ml de HCl y 930 ml de etanol) utilizando una técnica por inmersión con la superficie de la probeta sumergida en el reactivo durante 24 h. Este reactivo tiene la característica que actúa sobre la matriz y no daña los carburos, esto permite que una vez analizadas las muestras en el microscopio óptico se aprecie un elevado contraste entre los carburos eutécticos y la matriz.

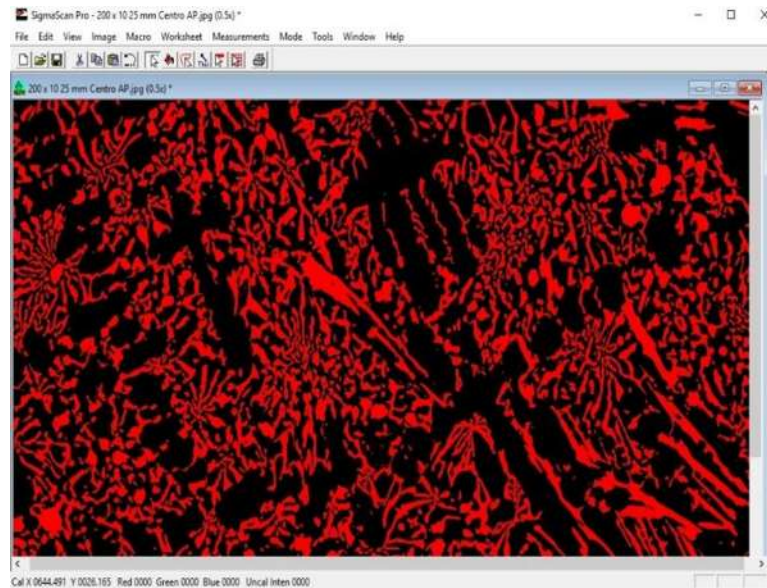


**Figura 3.14.** Pulidora Marca *Buehler* modelo Ecomet 3 utilizada para el pulido de las muestras con paño de nylon y pasta de diamante.

### 3.4.2. Cuantificación de los carburos eutécticos.

La cuantificación de los carburos eutécticos se llevó a cabo utilizando las fotomicrografías obtenidas en el microscopio óptico a 200x posterior al ataque profundo (40 imágenes

representativas) y que corresponden a condiciones de colada. Para el análisis de las imágenes se utilizó el software Sigma Scan Pro Versión 5.0 (Figura 3.15). En esta imagen se observa con claridad el alto contraste que existe entre la matriz y los carburos, lo que facilita la cuantificación de la fase carburo.



**Figura 3.15.** Imagen del programa Sigma Scan Pro Versión 5.0 utilizado para cuantificar los carburos eutécticos.

### **3.4.3. Determinación del espaciamiento entre los brazos dendríticos secundarios.**

Para el cálculo de los espaciamientos de los brazos dendríticos se utilizó de igual manera el programa Sigma Scan Pro Versión 5.0. En este caso, se identificaron los brazos dendríticos secundarios en cada una de las micrografías utilizadas y se midió la distancia de separación entre los mismos. Para la cuantificación se analizaron 25 imágenes representativas de cada aleación y condición las cuales fueron las tomadas a 100x de magnificación.

### **3.4.4. Identificación de las fases presentes.**

Se estudiaron los 6 hierros blancos experimentales por medio de ensayos de difracción de Rayos-X (DRX) para la identificación y cuantificación de las fases presentes en cada aleación, tomando como referencia los picos donde difractan cada una de las fases, tanto en condición

de colada como de tratamiento térmico. El ensayo se realizó en un difractor utilizando radiación de  $\text{Cu-K}\alpha$  en un rango de  $2\theta$ , de  $20$  a  $120^\circ$ . Además, se utilizaron los microscopios electrónicos de barrido marca Jeol, modelos 6400 y 7600F para obtener imágenes, mapeos de composición química y microanálisis.

### 3.5. Dureza.

Los ensayos de dureza se les realizaron a las 6 aleaciones fabricadas tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico. Todas las probetas pulidas a una micra se analizaron en un Durómetro con escala Vickers (Figura 3.16), se les aplicó una carga de 10 kg por un tiempo de 15 segundos y se les realizaron 15 indentaciones para obtener los valores promedio de dureza.



**Figura 3.16.** Indentador Vickers marca Nanovea.

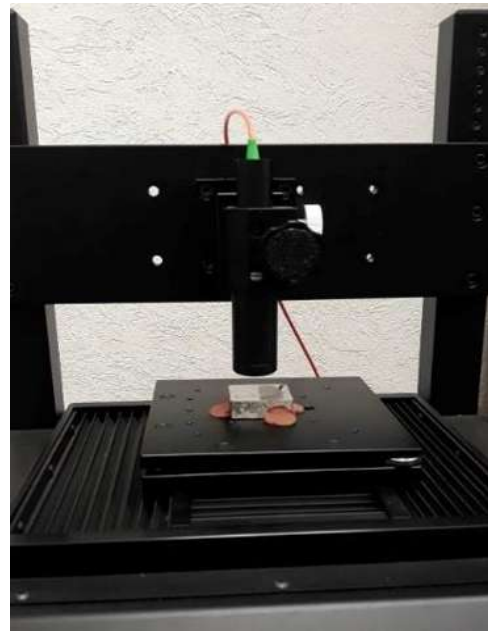
### 3.6. Desgaste abrasivo.

Los ensayos de desgaste abrasivo se llevaron a cabo en una máquina conocida como “Dry Sand/Rubber Wheel” (Figura 3.17) de acuerdo con la norma ASTM G65. Para estos experimentos se utilizó una carga de 60 N y una velocidad angular de 300 rpm para lograr una distancia total recorrida de 1500 m. Los estudios se realizaron en condiciones de colada y de tratamiento térmico para todas las aleaciones y espesores, tomando en consideración que todas

las probetas fueran preparadas metalográficamente hasta una micra para que los ensayos se desarrollaran bajo las mismas condiciones de experimentación. El análisis de la cuantificación de las pérdidas por desgaste se realizó mediante un Perfilómetro Óptico Marca Nanovea PS50 (Figura 3.18), así como el software Professional 3D 7.1 para análisis de resultados.



**Figura 3.17.** Máquina de desgaste abrasivo.



**Figura 3.18.** Perfilómetro Nanovea PS50.

## CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación, se discuten y contrastan con los reportados por otros investigadores en aleaciones similares. En total fueron ensayados seis hierros blancos alto cromo, cuatro de ellos solidificados de forma estática y dos de manera dinámica. Las adiciones de vanadio estuvieron entre 0 y 6.42 %, y los espesores empleados 18, 25 y 37 mm. Los estudios se realizaron en condición de colada, de tratamiento térmico y bajo desgaste abrasivo.

### 4.1. Caracterización en condición de colada.

#### 4.1.1. Composición química.

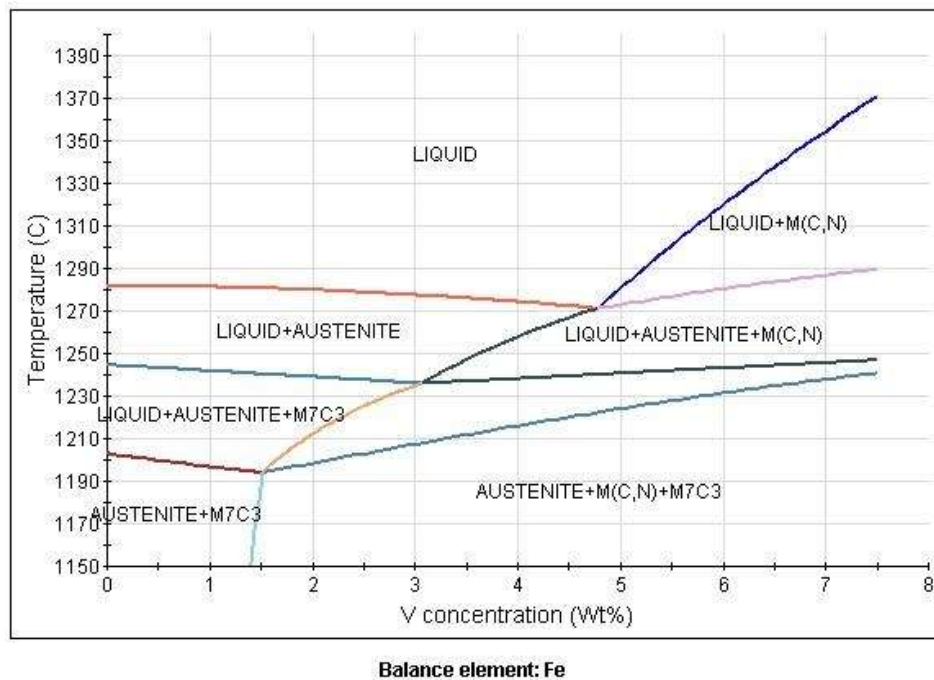
Los resultados del análisis químico realizado a las muestras tomadas durante el vaciado de las aleaciones se muestran en la Tabla 4.1. Como se puede observar, la única diferencia significativa en la composición es en términos de la cantidad de vanadio, que aumenta desde 0 % en el hierro base hasta 6.42 % en la aleación número 4 y que corresponden a las fundiciones solidificadas de forma estática. Las aleaciones 5 y 6 pertenecen a los hierros solidificados dinámicamente con 0 % V (base) y 6.41 % en peso de vanadio, respectivamente. Por lo que las diferencias microestructurales se pueden atribuir al efecto del porcentaje de vanadio en la aleación.

**Tabla 4.1.** Composición química de las aleaciones fabricadas (% en peso).

Aleaciones	C	Cr	Ni	Mo	Si	V	Fe
Base	2.97	13.37	0.92	0.80	1.12	0.00	Bal.
4.13 % V	3.38	12.60	0.95	0.82	1.20	4.13	Bal.
4.93 % V	3.00	13.78	0.92	0.88	1.02	4.93	Bal.
6.42 % V	2.88	13.83	0.93	0.84	1.09	6.42	Bal.
Base Dinámica	2.92	13.01	0.79	0.85	1.23	0.00	Bal.
6.41 % V Dinámica	2.73	13.42	0.93	0.82	1.04	6.41	Bal.

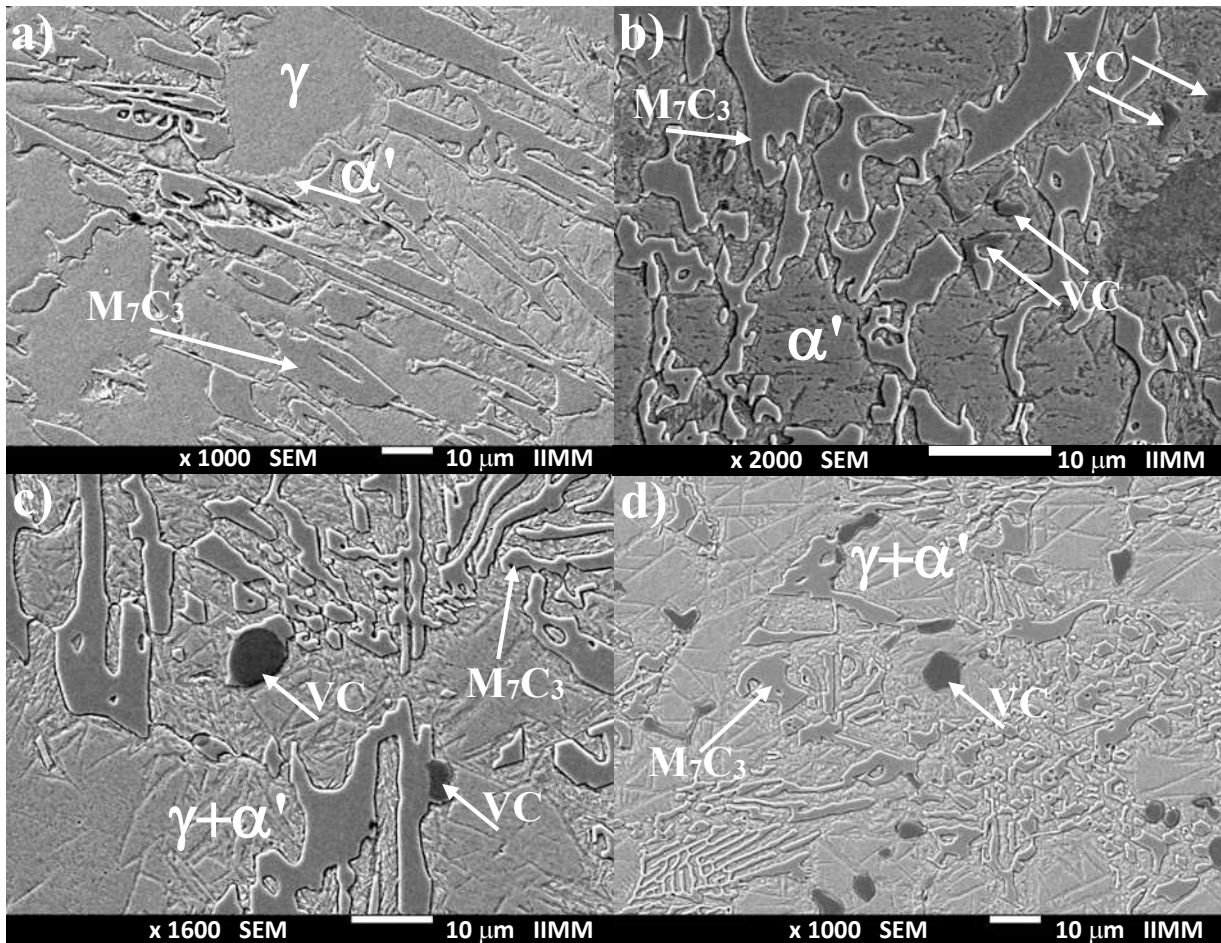
#### 4.1.2. Microestructura de colada.

La Figura 4.1 corresponde a una simulación realizada en el software JMatPro (Java-Based Materials Properties software, desarrollado por Thermotech Ltd. y Sente Software Ltd.) a partir de los resultados experimentales de esta investigación. En este diagrama se observa que la formación de carburo primario del tipo MC se produce con contenidos de vanadio mayores al 4.75 %.



**Figura 4.1.** Diagrama de fases del hierro experimental en función del contenido de vanadio.

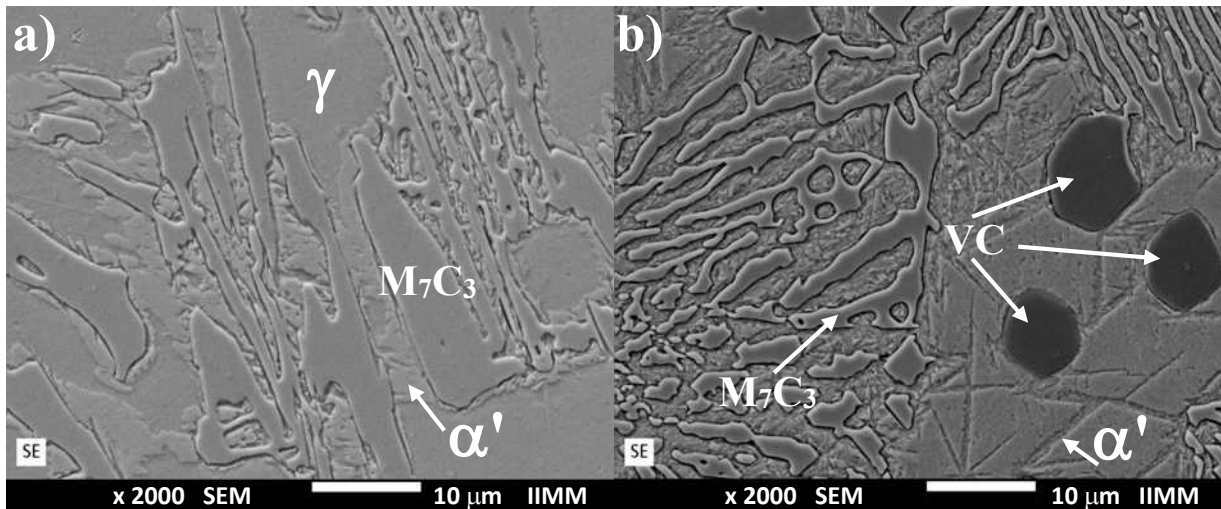
La secuencia de micrografías que se observan en la Figura 4.2 revelan las microestructuras de las aleaciones solidificadas de manera estática. De acuerdo a la composición química de los hierros fabricados la predicción termodinámica realizada mediante el programa JMatPro (Figura 4.1), indica que la solidificación en el hierro sin vanadio comienza con la formación de dendritas de austenita proeutéctica, hasta que se alcanza la temperatura eutéctica donde ocurre la formación del eutéctico austenita/carburo  $M_7C_3$  y por los contenidos de aleantes, la austenita permanece “metaestable” hasta temperatura ambiente. Por lo tanto, la estructura final está compuesta por carburos del tipo  $M_7C_3$  en una matriz principalmente austenítica con ciertos contenidos de martensita en la zona eutéctica (Figura 4.1a), la presencia de estas fases han sido ampliamente reportadas por diferentes investigadores [1, 2, 56, 63].



**Figura 4.2.** Micrografías de MEB de los hierros experimentales: a) base, b) 4.13 % V, c) 4.93 % V y d) 6.42 % V.

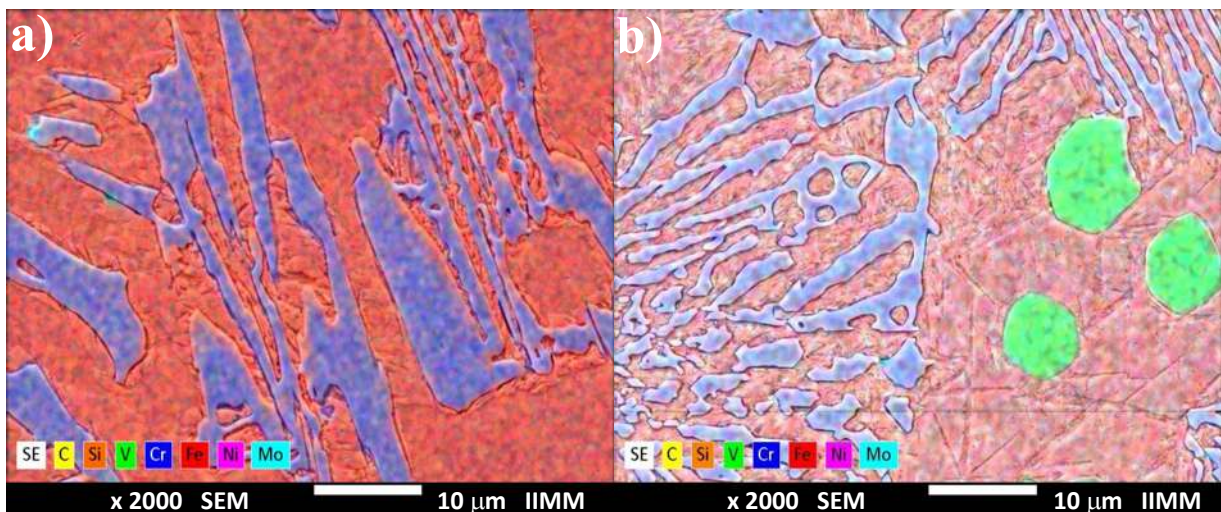
En el caso del hierro con 4.13 % V, se observaron pequeñas cantidades de carburos eutécticos VC y un aumento de la presencia de martensita (Figura 4.2b). Cuando el contenido de vanadio es superior a 4.75 %, la termodinámica indica que el carburo de vanadio VC es la primera fase en precipitar durante la solidificación (Figura 4.1), seguida por la fase austenita y finalmente la formación del eutéctico austenita/carburo  $M_7C_3$ . La estructura final está entonces formada por carburos de vanadio globulares embebidos en la matriz y rodeados por una matriz principalmente austenítica, pero con una mayor transformación martensítica (Figura 4.2c y d).

En la Figura 4.3 se observan imágenes de electrones secundarios de la aleación base y el hierro con 6.42 % de vanadio, las muestras fueron extraídas de las barras de 18 mm de espesor.

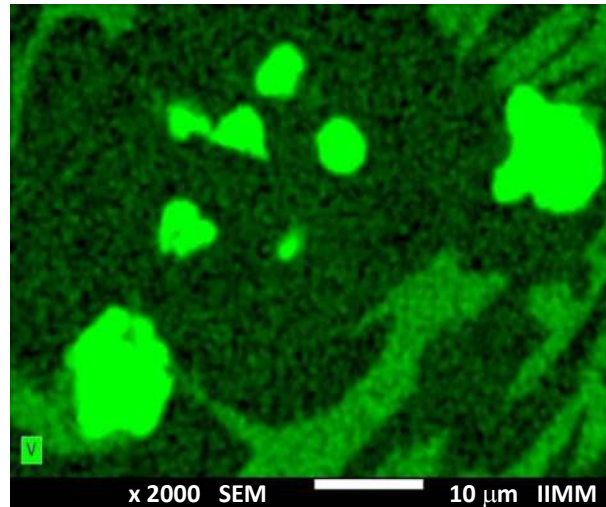


**Figura 4.3.** Imagen de electrones secundarios de las aleaciones con: a) base y b) 6.42 % V.

En las micrográficas de la Figura 4.3 se observa a mayor detalle la microestructura de las aleaciones base (a) y adicionada con 6.42 % de vanadio (b). Como se mencionó anteriormente la presencia de martensita, en el caso del hierro base se encuentra en la periferia del carburo eutéctico. La fundición con 6.42 % V revela un refinamiento de la fase carburo y la aparición de mayores volúmenes de martensita, además de carburos VC embebidos en la matriz. En la Figura 4.4 se visualiza un mapeo de composición química de los elementos presentes en estas dos aleaciones con fines comparativos.



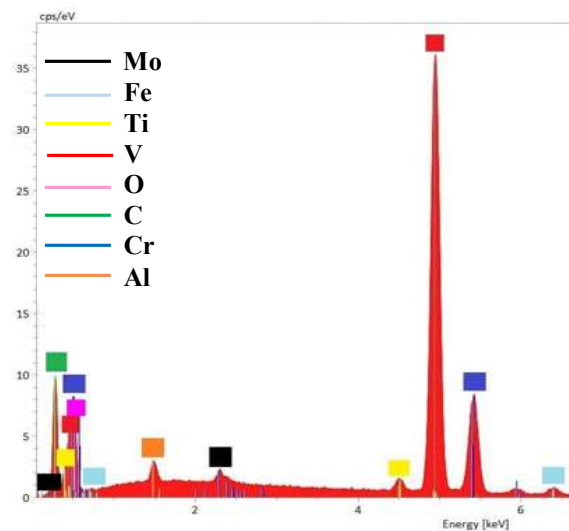
**Figura 4.4.** Mapeos de composición química de las aleaciones: a) base y b) 6.42 % V.



**Figura 4.5.** Mapeo del elemento vanadio en el hierro con adición de 6.42 % V y espesor 25 mm.

De los mapeos de la Figura 4.4, se observa claramente que la diferencia radica en la presencia del vanadio. En el caso del material aleado con 6.42 % V, este elemento se denota en color verde y se encuentra presente en todas las fases que componen la aleación, sin embargo, como se puede apreciar, se encuentra en mayor proporción en el carburo VC (Figura 4.5).

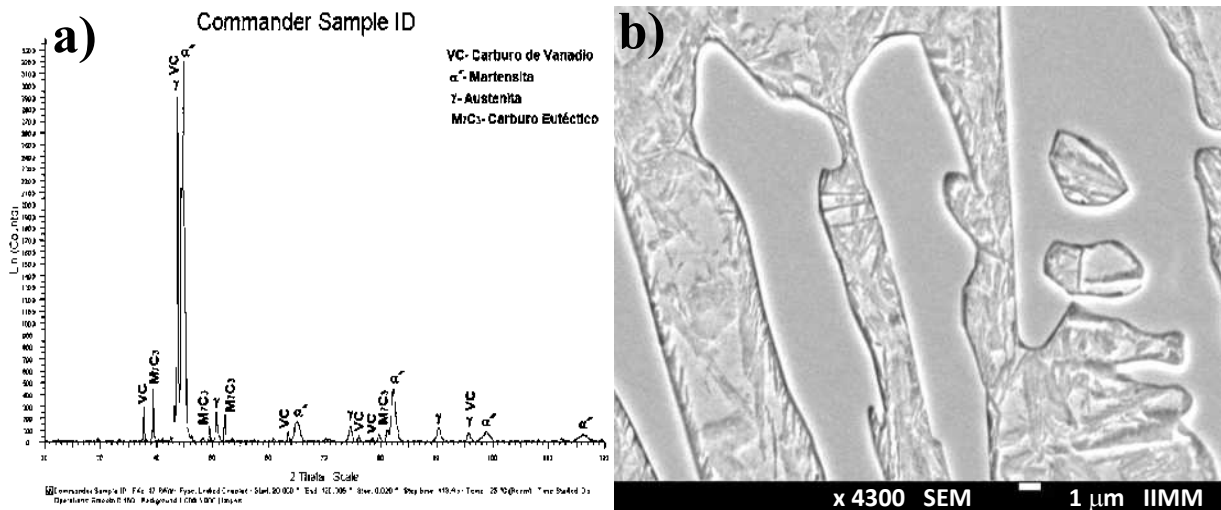
Un espectro tomado en el carburo VC muestra la intensidad de los picos de cada uno de los elementos donde sobresale el pico  $K\alpha$  de vanadio situado a 4.949 KeV, lo que demuestra el elevado contenido de este elemento en esta fase.



**Figura 4.6.** Espectro de EDS de la fase carburo del punto marcado como VC en la fotomicrografía mostrada en la Figura 4.3 (b).

De igual manera se realizó un microanálisis puntual en la misma partícula donde los valores indicaron una relación atómica 1:1 entre las fases metálicas (V, Cr, Fe) y el carbono, lo cual es también un indicativo de la formación del carburo VC identificado anteriormente por DRX.

Como puede observarse en el patrón de difracción de la Figura 4.7 (a), el cual corresponde al hierro aleado con 6.42 % de vanadio, es posible identificar la presencia del carburo de vanadio VC, así como un incremento considerable en la intensidad de los picos de martensita en comparación con la fase de austenita, lo que indica un mayor grado de transformación martensítica. Las intensidades de los picos característicos de la martensita y la austenita se utilizan para la cuantificación de la austenita retenida por medio de la técnica descrita por Kim [119] como se verá posteriormente. La Figura 4.7 (b) muestra una micrografía MEB de gran aumento para evidenciar la fase de martensita que rodea a los carburos  $M_7C_3$  en el hierro aleado con 6.42 % V.

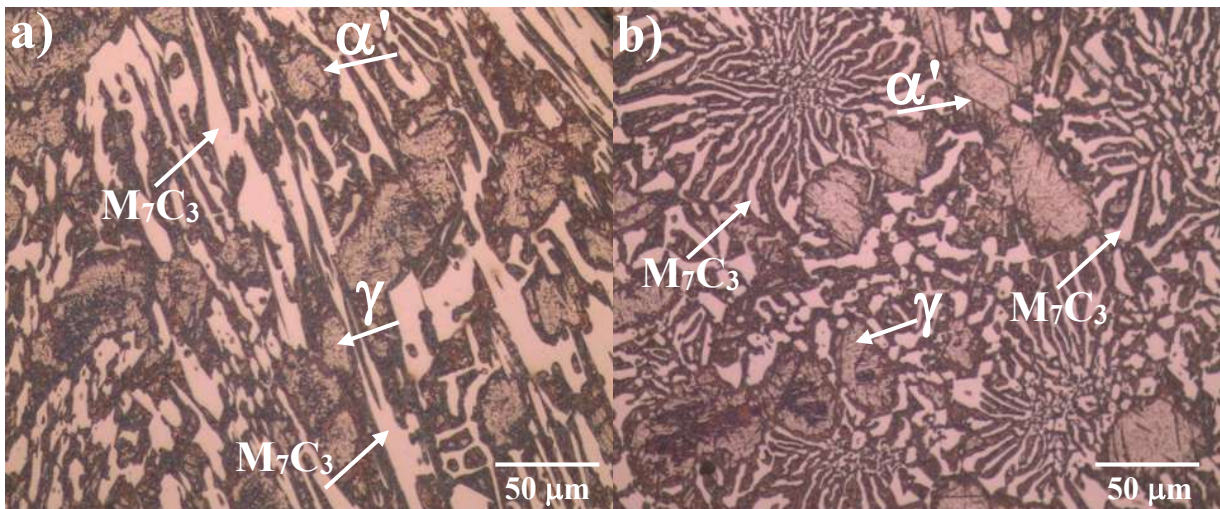


**Figura 4.7.** a) Patrón de difracción de Rayos-X y b) imagen a alta magnificación del hierro aleado con 6.42 % V.

La presencia de este tipo de carburos ha sido observada en aleaciones con altos contenidos de vanadio. Kawalec y colaboradores [120] reportan la formación de carburos VC en una aleación con contenido de vanadio de alrededor de 16 %. De la misma forma, Wang y colaboradores [121] identificaron a este carburo, el cual tiene una estructura cúbica y de acuerdo con estos investigadores, la adición de tierras raras, un bajo contenido de azufre y pequeños contenidos de nitrógeno favorecen la nucleación de carburos de vanadio.

Por otra parte, Efremenko y colaboradores [122] reportan la presencia de este tipo de carburos en una aleación con contenidos de vanadio entre 5 y 10 %. De acuerdo con estos autores los constituyentes estructurales de las aleaciones son carburo VC esférico, cementita proeutectoide, ledeburita eutéctica, carburo eutéctico en forma de rosetas ( $M_7C_3$ ), perlita, martensita y austenita. Además, reportan que los carburos VC actúan como sitios de nucleación para el carburo eutéctico.

En la Figura 4.8, que corresponde al hierro blanco adicionado con 4.13 % V y espesor de la probeta de 37 mm, se puede observar diferentes morfologías de las colonias eutécticas, donde predominan los carburos eutécticos que tienen forma de barras (Figura 4.8a) y en el caso de la Figura 4.8 (b) eutécticos como rosetas. Estos carburos tienen la característica de encontrarse alineados radialmente desde el centro hacia el exterior de la muestra ya que crecen en sentido contrario a la dirección de extracción de calor. Filipovic y colaboradores [57] atribuyen este efecto a la segregación de elementos de aleación en el líquido. Cuando se lleva a cabo la solidificación, la segregación de soluto influencia la nucleación y la cinética de crecimiento debido a que genera un subenfriamiento constitucional además de limitar el crecimiento en ciertas direcciones. A partir que existen diferencias en la composición del líquido en un área determinada, el subenfriamiento constitucional y la velocidad de crecimiento son diferentes, y trae consigo diferencias morfológicas de crecimiento de las colonias eutécticas.

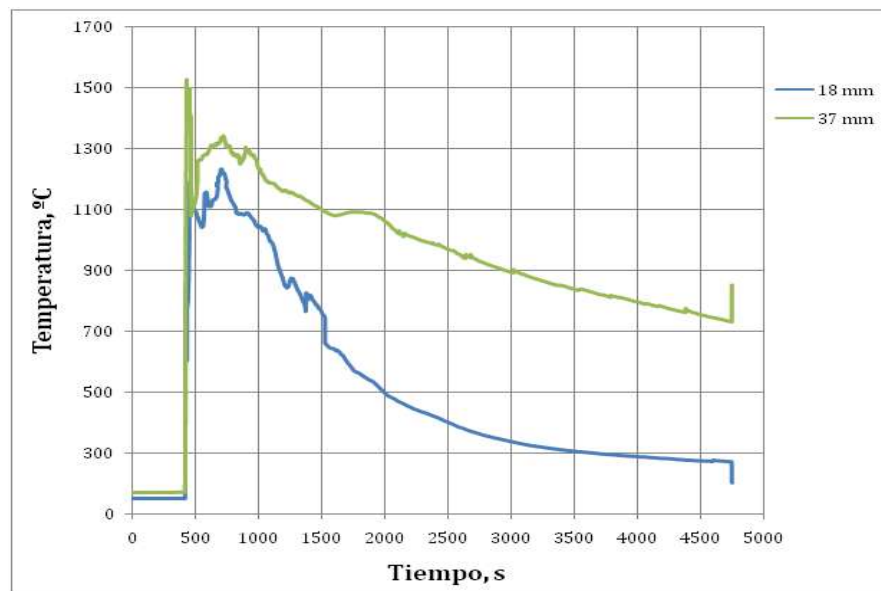


**Figura 4.8.** Estructura revelada con el reactivo Villela en la probeta de espesor 37 mm y 4.13% V: a) carburos en forma de barras y b) carburos como rosetas.

En la Figura 4.8, además de las fases identificadas austenita y carburos, también se muestra la presencia de martensita. Durante el enfriamiento los carburos adyacentes a la austenita consumen carbono de sus alrededores para su engrosamiento lo que produce una interface austenita/carburo empobrecida en carbono. Esta reducción en el contenido de carbono produce un aumento de la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$ , por lo que dicha región transformó a martensita durante el enfriamiento. Este fenómeno de formación de martensita en la periferia de la austenita proeutéctica ha sido sustentado por diversos autores [2, 10, 51, 62, 67].

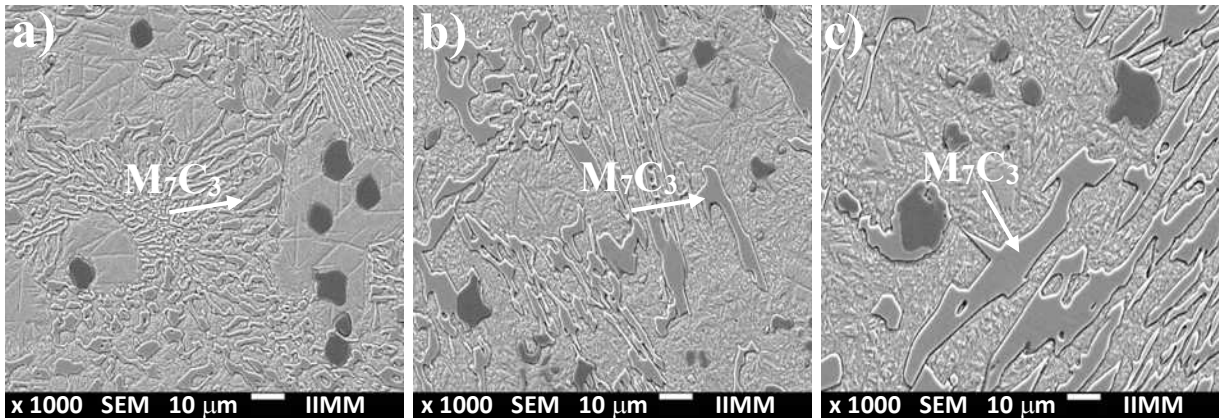
Todas las aleaciones en estudio se caracterizaron por presentar una estructura más fina conforme nos acercamos a la superficie de la barra debido a la mayor velocidad de enfriamiento, lo que trae consigo que disminuya la velocidad de crecimiento e incremente la velocidad de nucleación [111].

En la Figura 4.9 se muestran las curvas de enfriamiento de la aleación con contenido de 6.42 % V y espesores de las barras de 18 y 37 mm, en las cuales se observa la diferencia en la velocidad de enfriamiento. Como se aprecia, en la medida que el espesor es más delgado mayor será su velocidad de enfriamiento, y como resultado se obtiene una microestructura más refinada.



**Figura 4.9.** Curvas de enfriamiento de las barras con menor y mayor espesor de la aleación con 6.42 % de vanadio.

El efecto del espesor y, por lo tanto, la velocidad de enfriamiento puede ser observado en la secuencia de micrografías de la Figura 4.10, las cuales corresponden a la aleación con 6.42 % de vanadio para los 3 espesores distintos. Los carburos eutécticos presentan morfologías distintas, pero mantienen las características donde las barras y las rosetas predominan. Como se puede apreciar, la disminución de la velocidad de enfriamiento produce un engrosamiento de la microestructura y, al mismo tiempo, modifica el contenido de volumen de las diferentes fases, en particular, un aumento del contenido de martensita.

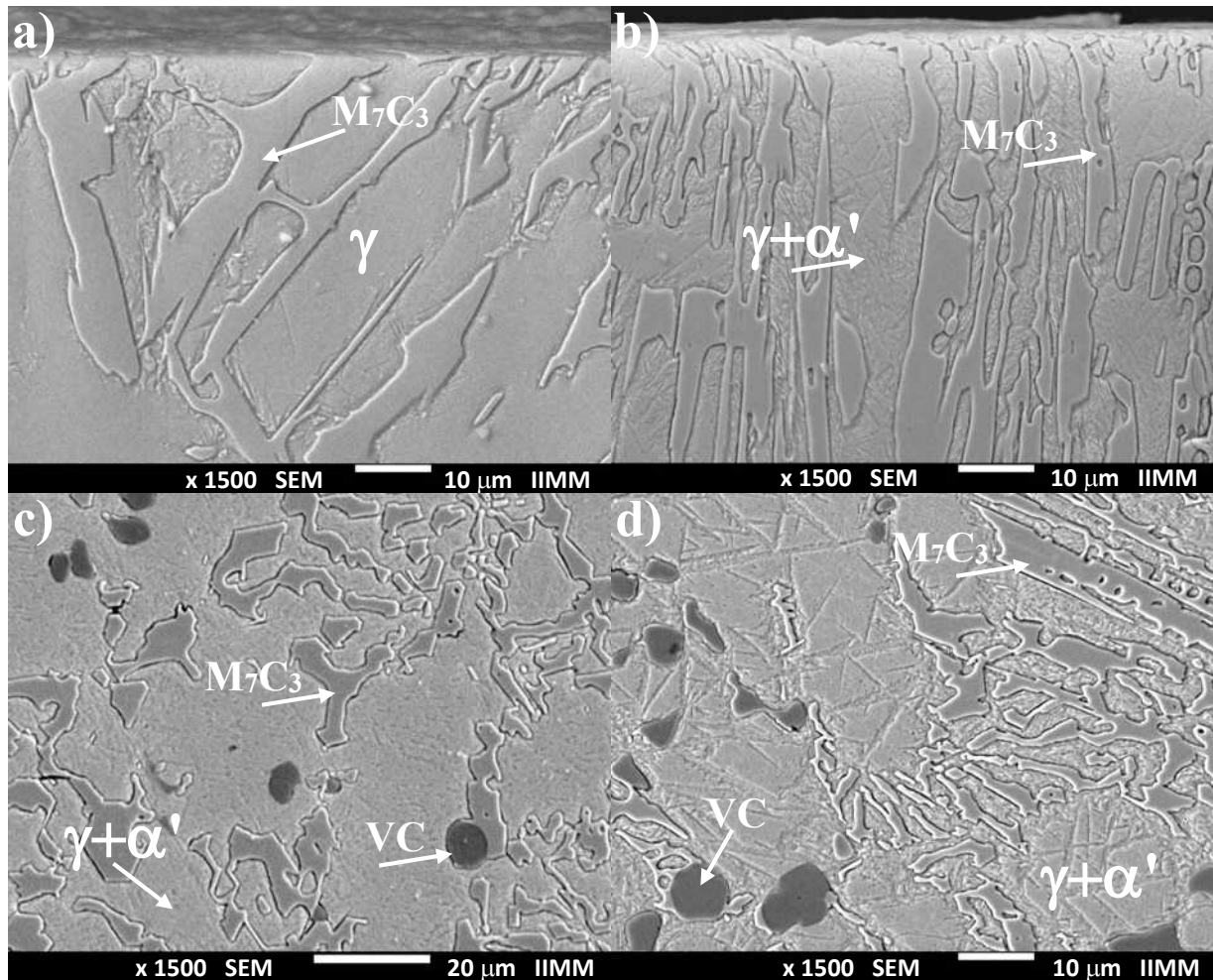


**Figura 4.10.** Micrografías de MEB de la aleación con 6.42 % de vanadio para los diferentes espesores: a) 18 mm, b) 25 mm y c) 37 mm.

De manera general, y tomando como referencia los 3 espesores estudiados para cada una de las aleaciones fabricadas, los resultados demuestran un refinamiento en la microestructura conforme disminuye el espesor de las barras independientemente de la composición química lo cual se atribuye al incremento en la velocidad de enfriamiento. Además, se observó un incremento en el volumen de martensita conforme aumenta el espesor de las barras, tal comportamiento puede parecer contradictorio pero su explicación se sustenta en el hecho de que la disminución de la velocidad de enfriamiento da lugar a una mayor difusión de carbono hacia el carburo eutéctico, ya que en la medida que disminuye la temperatura, la solubilidad del carbono en la austenita también se reduce, esto ha sido reportado por diferentes investigadores [2, 123, 124]. Por lo tanto, cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento mayor será el tiempo de difusión, tal empobrecimiento en carbono reduce la estabilidad de la austenita y durante el posterior enfriamiento transforma a martensita, por esta razón y en este caso, la martensita se encuentra principalmente alrededor de los carburos eutécticos. Este

mecanismo de transformación de la fase austenita es el empleado para producir en este tipo de materiales un endurecimiento secundario, el cual se conoce como tratamiento térmico de “desestabilización” y será abordado más adelante.

Por otra parte, el efecto de la adición de vanadio para el espesor de 18 mm puede ser observado en las micrografías de la Figura 4.11, donde se aprecia un refinamiento microestructural y en el caso de las aleaciones con 4.93 y 6.42 % de vanadio se identifica al carburo primario VC. Aunque en la Figura 4.11 (b) no se identifican los carburos de vanadio, estos están presentes, pero a diferencia de las aleaciones con 4.93 y 6.42 % V los VC se forman como un eutéctico (Figura 4.2b) lo que modifica su morfología, además de estar presentes en menor volumen.



**Figura 4.11.** Microestructura en condiciones de colada de la barra de 18 mm de espesor de las aleaciones con: a) base, b) 4.13 %, c) 4.93 % y d) 6.42 % de vanadio.

El refinamiento de la fase austenita puede ser atribuido a la disminución en el rango de solidificación producto de la adición de vanadio y se discute ampliamente más adelante. Por otra parte, el refinamiento de la fase carburo se atribuye a la presencia del vanadio disuelto en el carburo eutéctico, lo cual cambia ligeramente la morfología de estos y reduce su tamaño, los resultados concuerdan con lo reportado por Filipovic y colaboradores [56, 62, 75, 76] en aleaciones con diferentes contenidos de vanadio. El refinamiento microestructural producido por la adición de vanadio también ha sido reportado por Waleed y colaboradores [125], ellos realizaron adiciones de hasta 2.5 % de vanadio, en este caso estos investigadores atribuyen el refinamiento microestructural a la disminución del contenido de carbono disuelto en la austenita, esta disminución es producto de la presencia del vanadio, ya que al ser un elemento formador de carburos, incrementa el volumen de carburos presentes. Ambas fases crecen a partir del líquido de forma cooperativa. Al formarse una dendrita de austenita, ésta rechaza carbono enriqueciendo el líquido a partir del cual se da lugar a la formación del carburo que debido a la presencia de vanadio puede cambiar su estequiometría y de acuerdo con estos investigadores formar carburos del tipo  $V_6C_5$ , así como carburos complejos Fe-Cr-V modificando su morfología.

Otra diferencia notable observada en la Figura 4.11 es el incremento en el volumen de martensita producto de la adición de vanadio. En la micrografía de la Figura 4.11 (d), la cual corresponde al hierro con 6.42 % de vanadio se aprecia que la matriz de esta aleación es altamente martensítica, lo cual es atribuido a la capacidad del vanadio de aumentar la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$ . De acuerdo con lo reportado por Capdevila y colaboradores [126], la adición de vanadio tiene un fuerte efecto sobre la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$ . Los resultados de estos investigadores demuestran que la adición de vanadio incrementa la temperatura  $M_s$  y que este efecto es aún más notorio conforme incrementa el contenido de carbono. Sus resultados se fundamentan en la disminución del cambio de la energía libre para la transformación de austenita a martensita. De la misma forma, Waleed y colaboradores [125] reportan un incremento en la formación de martensita, lo cual lo atribuyen a la presencia de vanadio. Este elemento forma carburos con el carbono adyacente lo que produce un empobrecimiento en carbono e induce la transformación martensítica durante el enfriamiento.

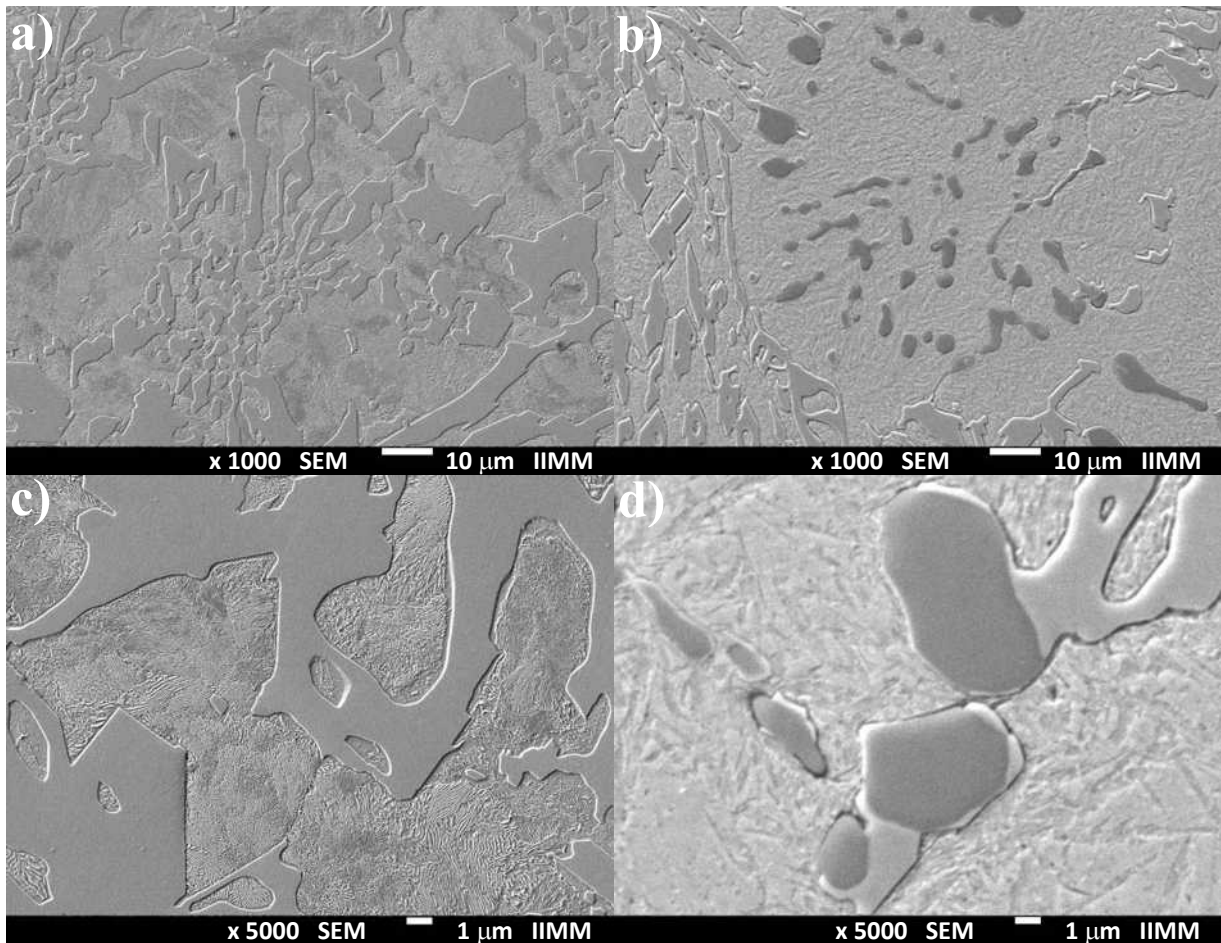
Las micrografías de la Figura 4.11 (c y d) evidencian además la presencia del carburo de vanadio VC. El cual se forma en las primeras etapas de la solidificación, la formación de este tipo de carburo ha sido reportada por Filipovic y colaboradores [127], sin embargo, estos investigadores fabricaron una aleación con 19 % Cr y 2 % de vanadio, lo cual corresponde a una aleación hipoeutéctica y atribuyen la presencia de ese carburo a la segregación de este elemento en ciertas zonas. Los resultados presentados por estos investigadores causan cierto grado de controversia ya que en otro trabajo de investigación realizado por Filipovic y colaboradores [56] realizan adiciones de vanadio de hasta un 4.73 % en peso, en este caso no se observa la presencia de carburo de vanadio VC. Diferentes fuentes [59, 63, 125] reportan la presencia del carburo  $V_6C_5$ . En esta investigación la identificación de este tipo de carburo se llevó a cabo por DRX y de forma complementaria se realizaron microanálisis por EDS en el microscopio electrónico de barrido.

#### **4.1.3. Diferencias microestructurales entre el hierro solidificado de forma estática con respecto al solidificado de manera dinámica.**

En la Figura 4.12 (a y b) se muestran las microestructuras del hierro base y la aleación con contenido de 6.41 % en peso de vanadio, que corresponden a las fundiciones solidificadas dinámicamente. Las micrografías que se observan en la Figura 4.12 (c y d) son de mayor magnificación de las mismas aleaciones. En el caso de la aleación base, se aprecia una matriz totalmente perlítica que difiere considerablemente de la matriz austenítica obtenida por solidificación estática (Figura 4.2a). Por otra parte, para el hierro aleado con un 6.41 % V se identifican unos carburos de vanadio VC notablemente más pequeños y ligeramente alargados embebidos en una matriz altamente martensítica.

La solidificación de la aleación base comienza con la nucleación de austenita proeutéctica rechazando el soluto en el frente de solidificación. Sin embargo, la capa rica en soluto se elimina continuamente mediante la mezcla mecánica que permite que la austenita crezca con una menor concentración de carbono y cromo enriqueciendo el líquido restante con estos elementos. Este efecto aumenta la susceptibilidad de la austenita a transformarse durante el enfriamiento y produce un aumento de la fracción de volumen de la fase carburo en comparación con las aleaciones solidificadas estáticamente. En el caso de la aleación con 6.41

% V la secuencia de solidificación da inicio con la formación de carburos de vanadio primarios, la mezcla continua de la masa fundida modifica la composición local del líquido que rodea a los carburos primarios, por lo que el líquido empobrecido de vanadio y carbono se reemplaza continuamente permitiendo que los carburos sigan creciendo hasta que estos elementos se consumen.



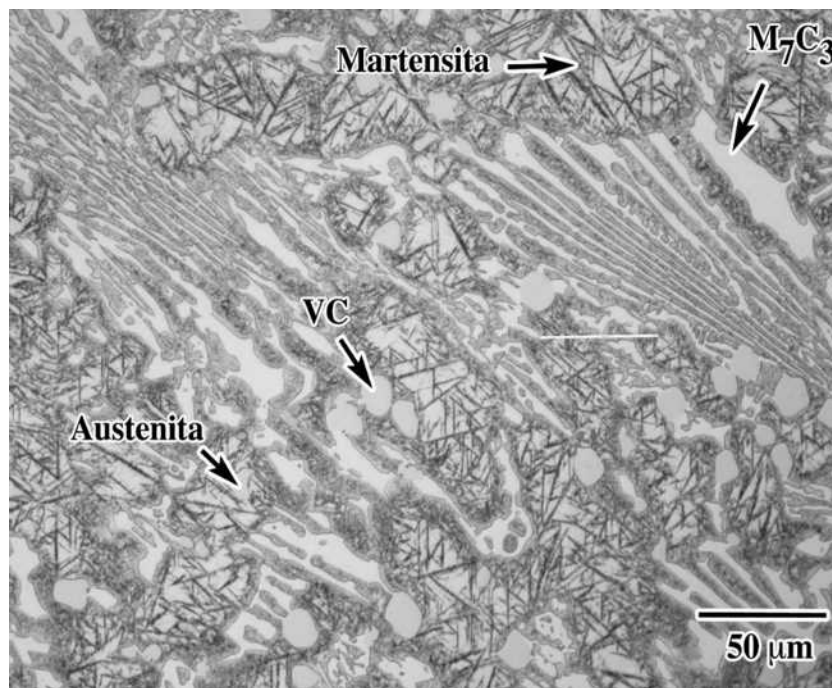
**Figura 4.12.** Micrográficas de MEB de los hierros solidificados dinámicamente: a, c) base y b, d) 6.41 % V.

A medida que avanza la solidificación, se produce la nucleación de austenita proeutéctica del líquido restante y, como la fase de carburo VC consume una cantidad considerable de carbono, se forma una austenita de bajo contenido de este elemento, que reduce su estabilidad y se transforma en martensita durante el posterior enfriamiento y finalmente se desarrolla la reacción eutéctica, donde concluye la etapa de solidificación. Entonces, la microestructura

consiste de carburos eutécticos  $M_7C_3$  en una matriz que es una mezcla de austenita retenida y martensita, donde se encuentran embebidos carburos de vanadio VC en un contenido aproximado del 10 % (de acuerdo a la predicción de JMatPro). En la aleación con contenido de 6.41 % V se observó también un aumento de la fracción de volumen de carburo VC y martensita.

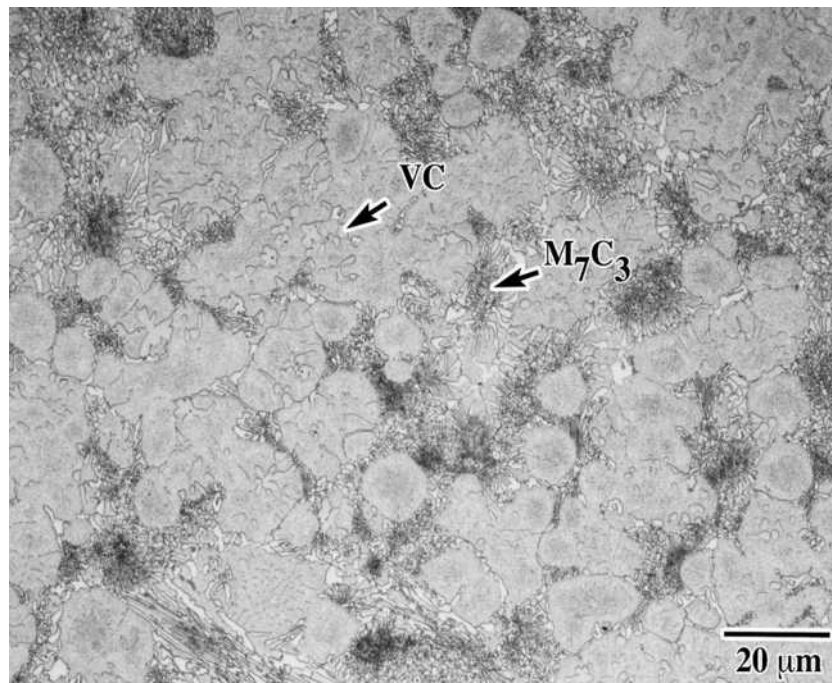
Powell y Laird [40, 128, 129] han realizado diversos estudios sobre estas secuencias de solidificación en hierros alto cromo de diversas composiciones, solidificados de manera estática y en ellos resaltan el efecto de difusión del carbono hacia el líquido durante las diversas etapas de solidificación, ya que este factor determina la microestructura final del hierro.

Las Figuras 4.13 y 4.14 muestran las estructuras de colada del hierro solidificado estáticamente y la aleación solidificada de manera dinámica, respectivamente. Aun cuando el contenido de vanadio es prácticamente el mismo para las dos fundiciones 6.42 % V para la estática y 6.41 % V en el caso de la dinámica, y ambas tienen 37 mm de espesor, se pueden apreciar diferencias significativas comparando ambas micrografías.



**Figura 4.13.** Microestructura de la aleación con contenido de 6.42 % V y espesor de 37 mm en condiciones de colada y solidificada estáticamente.

En el caso de la aleación sometida a solidificación dinámica (Figura 4.14), se puede observar que su morfología es totalmente diferente a la fundición solidificada de forma estática (Figura 4.13). Debido a que durante la solidificación el molde fue sometido a movimientos giratorios en un sentido y el otro, la agitación del líquido, así como del sólido una vez formado, produjo cambios microestructurales, los cuales son atribuidos a la fragmentación de las dendritas durante la solidificación. La microestructura lograda es completamente no dendrítica, con un aspecto globular y con muchos carburos como en forma de “flor” e incluso muchos otros con una tendencia a alargarse; se distingue una estructura de carburos eutécticos más refinada y menos continua con una formación de colonias en forma de “rosetas”, esto también ha sido reportado por Appendino y colaboradores [15] para aleaciones de aluminio. Cabe destacar que en esta aleación los carburos de vanadio son más pequeños que en el material solidificado estáticamente y que la morfología de estos es un poco más irregular. Además, presenta una matriz altamente martensítica y con un refinamiento considerable comparado al material solidificado estáticamente.



**Figura 4.14.** Microestructura de la aleación con contenido de 6.41 % V y espesor de 37 mm en condiciones de colada y solidificada dinámicamente.

Debido a que no existen diferencias considerables en cuanto a velocidades de enfriamiento y composición química entre las dos aleaciones, el cambio microestructural observado es atribuido al proceso de solidificación dinámica. Como se mencionó anteriormente en la literatura no se reportan en hierros blancos investigaciones de este tipo. A pesar de esto, hay mucha información referente a aleaciones más ligeras como aluminios o magnesios. Ha sido ampliamente reportado en aleaciones de aluminio [15-19] que, al ser sometidas a un proceso de solidificación dinámica o vibratoria, el crecimiento dendrítico se ve interrumpido y que la vibración causa un refinamiento microestructural general en las aleaciones. Appendino y colaboradores [15] reportan por ejemplo una clara fragmentación de las dendritas y un consecuente refinamiento de grano; concluyen además que a mayor vibración mayor refinamiento observaron. Un comportamiento similar identificaron Fatai y Simeon [16] en una aleación de Mg-Al-Zn, quienes demostraron que al incrementar la frecuencia de vibración de 12 a 16 Hz durante la solidificación, se logra un claro refinamiento de grano y un consecuente incremento en la dureza de la aleación. Además de la fragmentación dendrítica, otro mecanismo de refinamiento microestructural es la mayor nucleación bajo condiciones de solidificación dinámica. Gencalp y Saklakoglu [17] evidenciaron que la solidificación bajo estas condiciones incrementa la nucleación y la reducción del tamaño de los granos en una aleación  $AlSi_8Cu_3Fe$ ; además resaltaron la globulización de partículas  $\alpha-Al$  consiguiendo con ello una estructura metálica más homogénea.

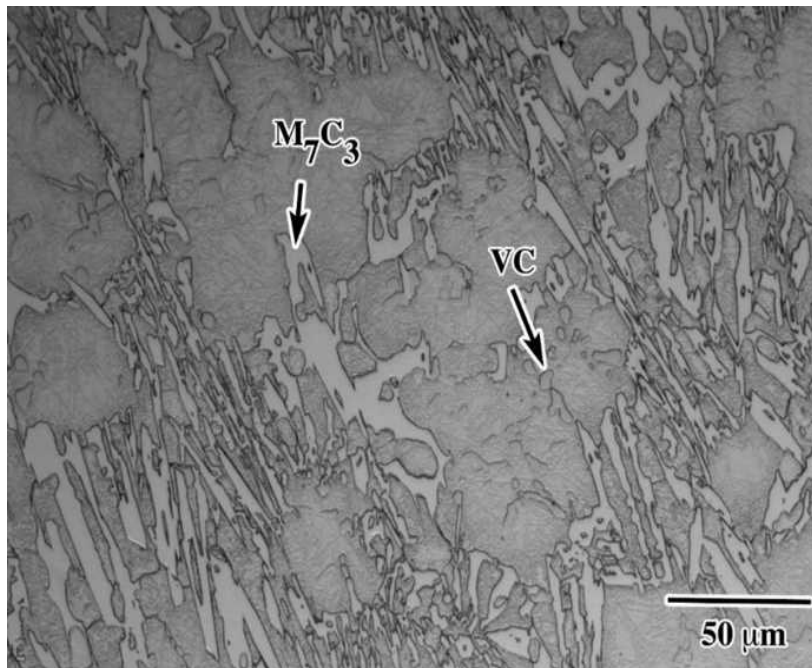
Por otra parte, Pirvulescu y colaboradores [18] concluyeron que las vibraciones a que es sometido el molde conduce al mejoramiento de la estructura final de la aleación de  $AlSi_{12.5}Mg_{0.25}$  y a la mejora de las características mecánicas de las piezas fundidas. Una ventaja adicional del proceso de solidificación bajo vibración, tal como lo explican estos investigadores es que producto al movimiento que es sometido el molde provocando la agitación del metal fundido se contribuye a eliminar de forma más fácil y acelerada las inclusiones gaseosas ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ) que en algún momento podría contener el metal fundido, esto es de importancia para aleaciones de aluminio y quizá no tanto para hierros colados. Asimismo, estos autores también señalan que, al aplicar las vibraciones mecánicas, las tensiones internas y sus consecuencias pueden reducirse.

Otra característica muy interesante de esta fundición es la morfología de los carburos (Figura 4.14), son muy pequeños en comparación con los obtenidos bajo solidificación estática (Figura 4.13). Además, se distribuyen homogéneamente por toda la superficie de la barra obtenida. Sin embargo, Cardoso y colaboradores [19] no lograron obtener este tipo de refinamiento, lo cual se atribuye al uso de bajas frecuencias de vibración en una aleación de aluminio A356. De ahí se supone, que la intensidad de vibración es una variable a tener en cuenta en este tipo de solidificación. Otra característica a señalar es la reportada por Kumar y colaboradores [20], donde muestran que el refinamiento del tamaño del grano aumenta con el incremento en la frecuencia de vibración, trayendo consigo el aumento de la dureza de los materiales.

También Limmaneevichitr [21] analizó el efecto de los diferentes niveles de vibraciones mecánicas y a diversas temperaturas de vaciado en una aleación de aluminio-silicio A356. Se encontró que el tamaño medio de grano de la fase primaria se hizo relativamente más fino y más globular a medida que aumentaba el grado de vibración. Esto sugirió que, durante el curso de la solidificación, las dendritas que se formaron originalmente en la aleación líquida fueron posteriormente fragmentadas por la vibración mecánica.

Hay que tener en consideración que velocidades de vibración altas y temperaturas de colada muy elevadas durante la agitación pueden producir una estructura más fina y una distribución más uniforme en la microestructura. Sin embargo, estas condiciones de agitación también pueden traer consigo grietas en la superficie del material, comportamiento que ha sido reportado Takagi y colaboradores [22] cuando ensayaron con la aleación Al-Si-Cu-Mg, aunque no se sabe si este fenómeno pueda ocurrir en aleaciones ferrosas.

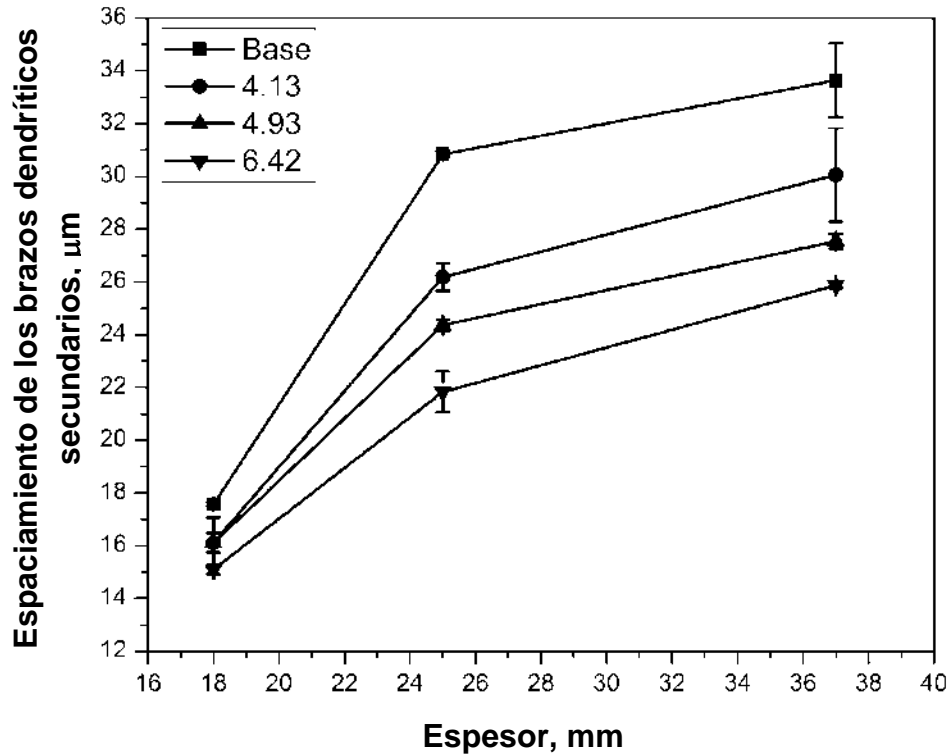
Otra particularidad importante a considerar entre los dos hierros bajo las condiciones de solidificación estática y dinámica, es el contenido de martensita. La Figura 4.15 muestra una microestructura del mismo hierro solidificado dinámicamente a una mayor magnificación para poder comparar la estructura visualmente con la del hierro solidificado estáticamente (Figura 4.13). Metalográficamente es evidente que el contenido de martensita en el hierro solidificado estáticamente es mayor. Este fenómeno será discutido posteriormente, y se atribuye a la reducción en el contenido de carbono de la austenita que debido a la agitación mecánica modifica la concentración de carbono en la interface sólido-líquido promoviendo un mayor crecimiento de la fase carburo.



**Figura 4.15.** Microestructura de la aleación con 6.41 % vanadio y espesor de 37 mm solidificada dinámicamente a una mayor magnificación.

#### **4.1.4. Determinación del espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios en los hierros solidificados de forma estática.**

En la Figura 4.16 se muestra el espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios, el cual es un indicativo del grado de refinamiento de la aleación en función del espesor y del contenido de vanadio. Se conoce que la adición de este elemento modifica la cantidad y la distribución de las diferentes fases presentes en cada aleación. De esta gráfica se interpreta que conforme disminuye el espesor existe menor separación entre los brazos dendríticos secundarios debido a un mayor grado de enfriamiento, razón para obtener una microestructura más refinada. En cuanto a la fase carburo, su refinamiento se le atribuye a la disminución del espesor y a la presencia de vanadio disuelto en el carburo eutéctico, estos resultados concuerdan con los reportados por diversas fuentes [62, 63, 75]. Waleed y colaboradores [125], reportan que el refinamiento microestructural está relacionado a la disminución del contenido de carbono disuelto en la austenita, esta disminución es causada por la presencia de vanadio, ya que es un elemento formador de carburos e incide en la cantidad y morfologías de estos, además el vanadio influye en la disminución del rango de solidificación de la fase de austenita trayendo consigo que se reduzca el espaciamiento dendrítico.

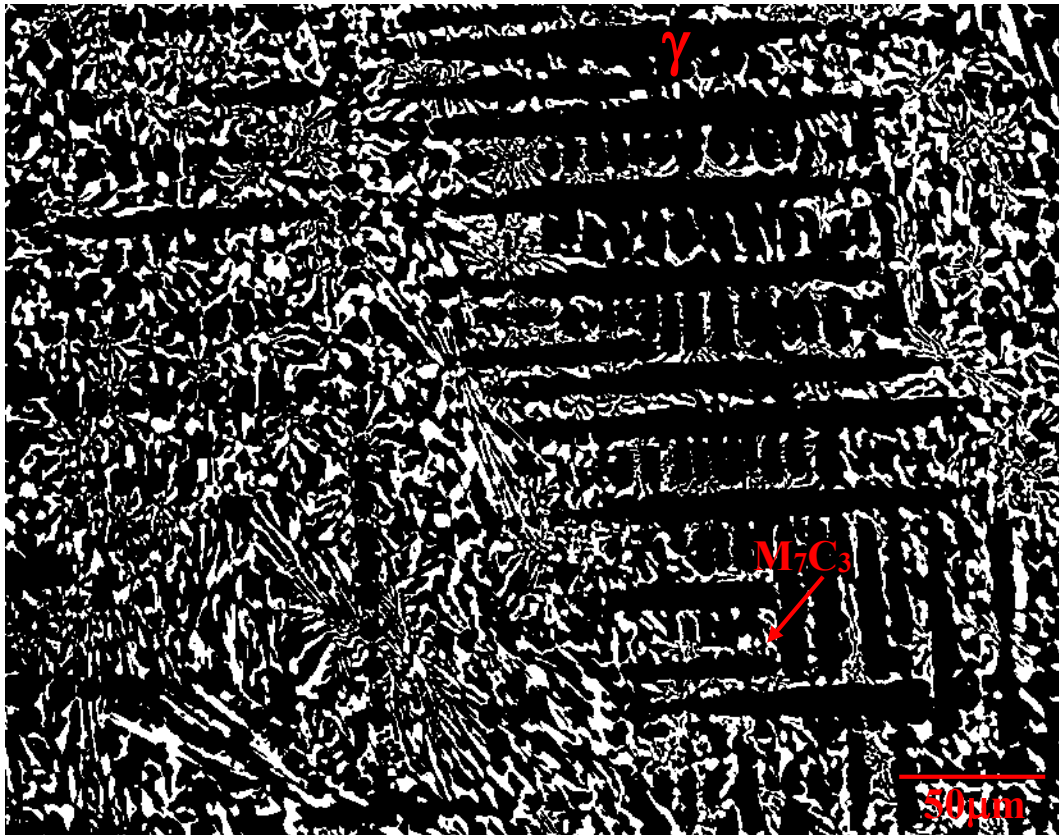


**Figura 4.16.** Espaciamiento de los brazos dendríticos secundarios para las diferentes composiciones: base, 4.13, 4.93 y 6.42 % de vanadio.

Para el caso de los hierros solidificados dinámicamente, la microestructura muestra una distribución diferente con colonias eutécticas bien definidas y de tamaño regular, lo que hace más complicada la medición del espaciamiento dendrítico. No obstante, como se ha mencionado anteriormente, se observa un grado considerable de refinamiento en estas aleaciones.

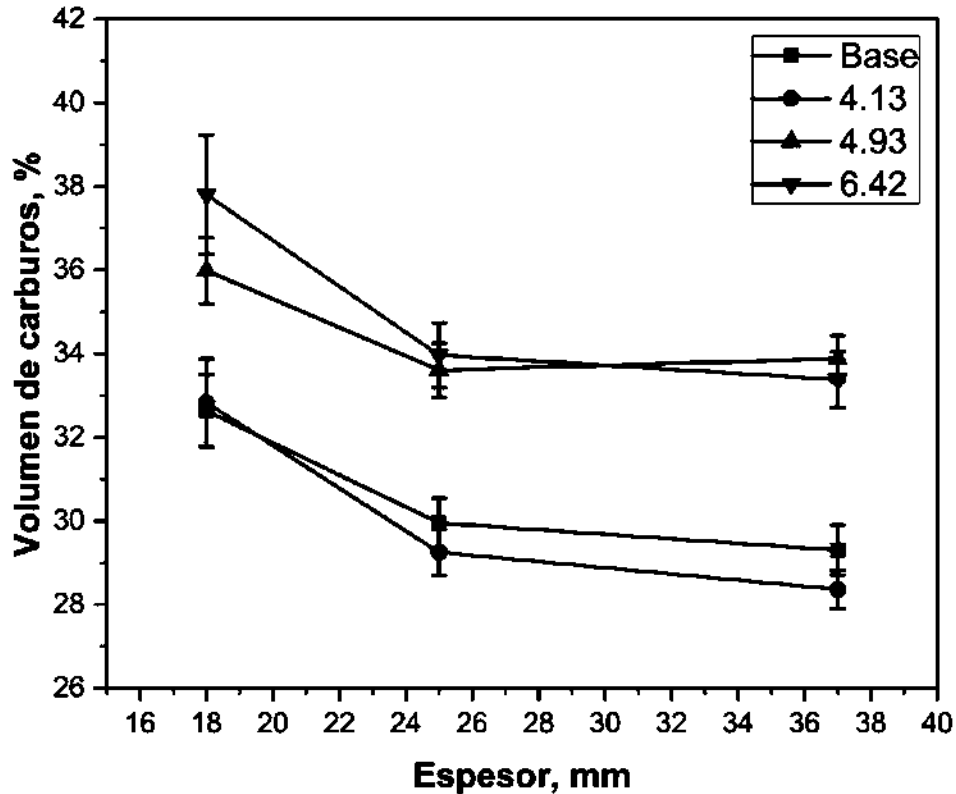
#### 4.1.5. Cálculo del volumen de carburos.

La Figura 4.17 muestra una representación del procesamiento de las probetas de distintos espesores y contenidos de vanadio, utilizando la técnica de microscopía óptica. Aquí se observa claramente el contraste que existe entre los carburos y la matriz, previamente atacada químicamente durante 24 horas. Esto permitió determinar el volumen de carburos por medio del software Sigma Scan Pro Versión 5.0.



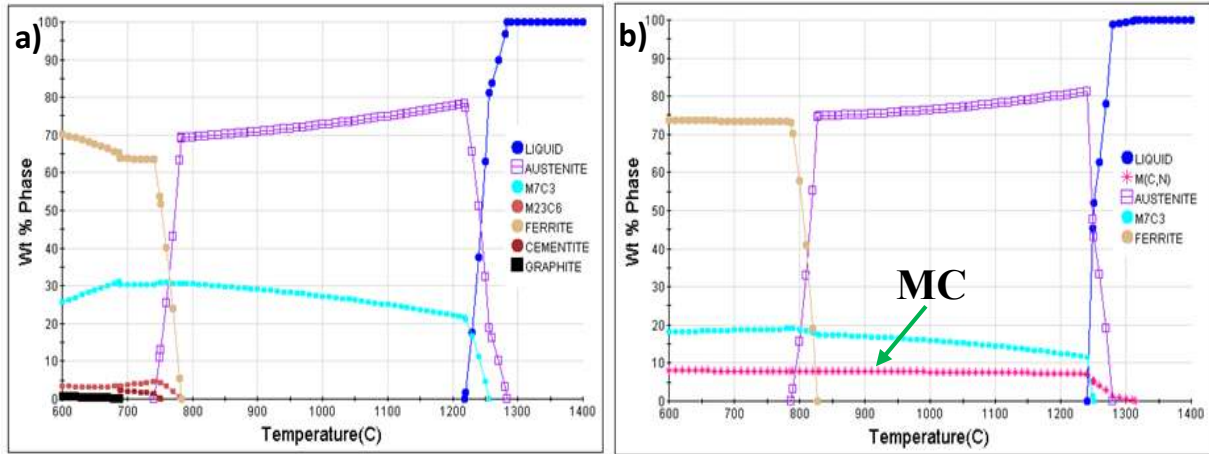
**Figura 4.17.** Aleación con adición de 4.13 % V y espesor de 25 mm sometida a ataque profundo durante 24 horas.

En la Figura 4.18 se observa el comportamiento del volumen de los carburos en función del espesor, quedó evidenciado lo que se ha planteado con anterioridad, con espesores más delgados se logra obtener una microestructura mucho más fina, contribuyendo a mejorar las propiedades mecánicas.



**Figura 4.18.** Volumen de carburos en función del espesor para las aleaciones base, 4.13, 4.93 y 6.42 % de vanadio, solidificadas de forma estática.

De la gráfica anterior, se observa que el volumen de carburos incrementa con la adición de vanadio (eutéctico + primario según el caso). Sin embargo, debido a la formación del carburo del tipo MC con la adición de vanadio se produce un aumento en el contenido en peso de austenita y a su vez se modifica su contenido de carbono disuelto, lo cual tiene un fuerte efecto sobre su capacidad de endurecimiento y su transformación durante el enfriamiento. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Efremenko y colaboradores [122] en una aleación con contenidos de vanadio entre 5 y 10 % y cromo de 0 a 9 % en peso. Estos investigadores reportan un incremento tanto en el volumen de carburos con la adición de cromo y vanadio, así como de la fase austenita presente en la matriz. Estos resultados podrían parecer contradictorios, pero concuerdan con los obtenidos experimentalmente y los simulados por medio del software *JMatPro*. En la Figura 4.19 se observan los diagramas del porcentaje de fases en función de la temperatura para la aleación base y con contenido de vanadio de 6.42 %.



**Figura 4.19.** Porcentaje en peso de las fases presentes en función de la temperatura: a) base y b) 6.42% V.

La principal diferencia entre estos dos diagramas radica en la formación de carburo de vanadio del tipo MC, el cual comienza a formarse alrededor de 1315 °C con la adición de 6.42 % de vanadio. Como se puede observar, este carburo VC es la primera fase en solidificar a partir del líquido. Posteriormente comienza la solidificación de la austenita proeutéctica alrededor de 1280 °C. La formación del eutéctico tiene lugar alrededor de 1245 °C. Así mismo, en la Figura 4.19 se observa claramente una disminución en el rango de solidificación de la austenita como se mencionó anteriormente a lo cual se le atribuye el refinamiento de esta fase con el incremento en porcentaje de vanadio.

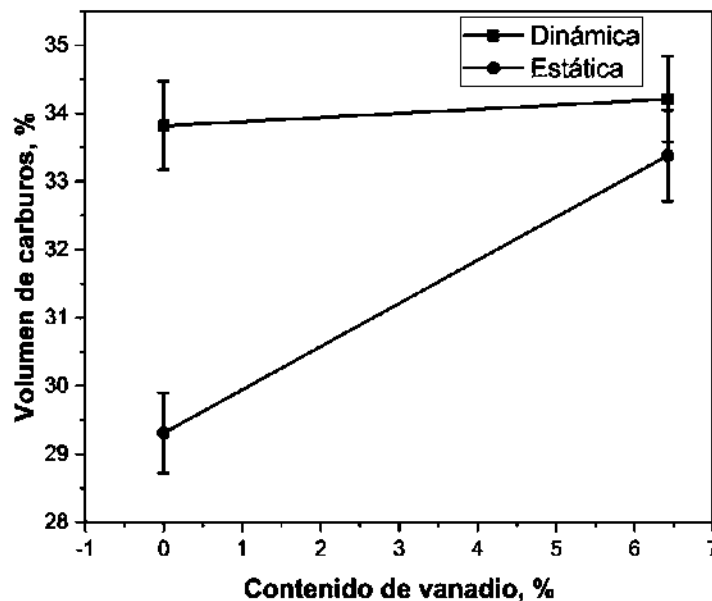
Como se puede observar, a 1000 °C la adición de 6.42 % de vanadio produce un incremento en el porcentaje en peso de la fase austenita de 72.7 % a 76.4 % con respecto a la aleación base. Lo anterior se debe a la formación del carburo VC rico en vanadio y carbono, el cual debido a su estequiometría requiere de un menor contenido de elementos metálicos y un mayor contenido de carbono comparado con el carburo  $M_7C_3$  incrementando el porcentaje en peso de la fase austenita, pero disminuyendo su contenido de carbono disuelto como se verá posteriormente.

De igual forma, en la Figura 4.18 se puede observar el volumen de carburos en la aleación con 4.13 % de vanadio es muy cercana a la de la aleación base, ya que en este hierro se forma un volumen bajo de carburos VC y gran parte del vanadio se encuentra disuelto en la matriz y el carburo de cromo. En esta misma figura se puede observar que el contenido en volumen de

carburos incrementa considerablemente para el caso de las aleaciones con 4.93 y 6.42 % de vanadio. El incremento en volumen de carburos en estas aleaciones es debido a la menor densidad del carburo de vanadio, la cual de acuerdo con la bibliografía [1, 12] es de  $5.77 \text{ g/cm}^3$  comparado con la densidad del carburo  $\text{M}_7\text{C}_3$  la cual es de  $6.68 \text{ g/cm}^3$ .

De la misma forma se observa que el volumen de carburos disminuye al incrementar el espesor, en otras palabras, con la disminución en la velocidad de enfriamiento. Esto se explica debido a que durante la solidificación existe un rechazo de soluto, en el caso de aleaciones hipoeutécticas, la solidificación comienza con la formación de dendritas de austenita, el contenido de carbono de esta fase es menor al que tendría al alcanzar la temperatura eutéctica, durante un enfriamiento rápido no se da tiempo para la difusión del carbono y lograr la concentración de equilibrio, por lo que el líquido se va enriqueciendo en soluto y al llegar a la temperatura eutéctica existe un mayor volumen de líquido que solidifica formando un mayor volumen de carburos. Lo anterior es favorecido por la menor difusividad del sólido respecto del líquido.

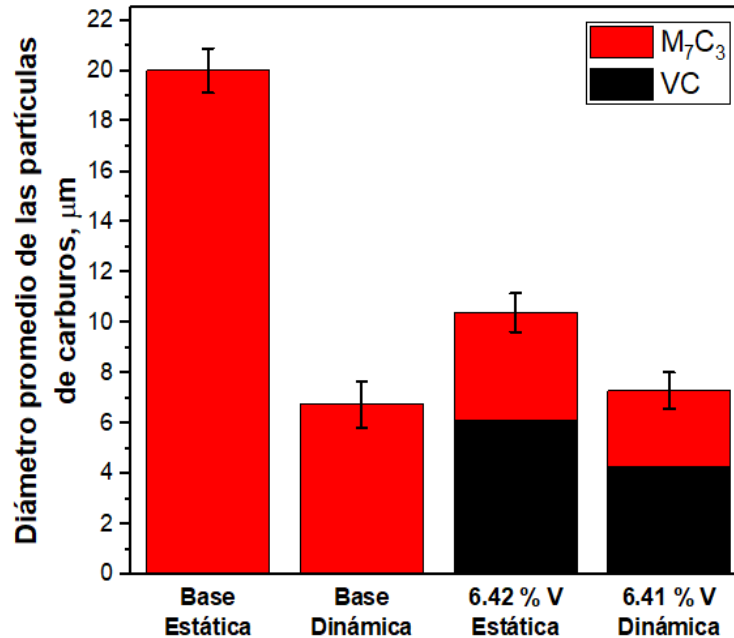
Por otra parte, el comportamiento del volumen de carburos de las aleaciones solidificadas de manera dinámicas se aprecia en la Figura 4.20.



**Figura 4.20.** Comparación del volumen de carburos de los hierros solidificados dinámicamente respecto a las aleaciones solidificadas estáticamente.

En la Figura 4.20 se puede observar que los hierros solidificados dinámicamente mostraron mayores volúmenes de carburos que las aleaciones solidificadas de manera estática. En el caso de la aleación base el volumen de carburos se incrementa de 29.31 a 33.82 %, mientras que para la fundición con 6.4 % V aumenta de 33.38 hasta 34.21 %. Este comportamiento se le atribuye a la vibración mecánica que fue sometido el molde durante la solidificación. Aunado a este incremento en la fase carburo se observó una disminución del contenido en volumen de la fase austenita. La explicación de ambos fenómenos se sustenta en que durante la solidificación, los carburos de VC dejan de crecer hasta el punto en que la concentración local de V y C del líquido en la periferia del carburo disminuye para dar lugar a la nucleación del eutéctico austenita/carburo, por lo que su crecimiento se ve interrumpido. Sin embargo, mediante la solidificación dinámica, la mezcla continua de la masa fundida modifica la composición local del líquido que rodea los carburos primarios, por lo tanto, el líquido empobrecido de V y C se reemplaza, permitiendo que los carburos sigan creciendo. A medida que avanza la solidificación, la nucleación de austenita proeutéctica se produce a partir del líquido remanente y a medida que la fase de carburo de VC consume una cantidad considerable de C, el líquido remanente se empobrece en carbono dando lugar a la formación de austenita con un menor contenido de C lo que reduce su estabilidad y facilita su transformación en martensita durante el posterior enfriamiento.

Además de las diferencias anteriormente descritas, se observó que la solidificación dinámica produjo un refinamiento considerable de la fase carburo con una distribución más uniforme, lo que dio lugar a la formación de una microestructura más homogénea, con carburos menos interconectados que garantizan mejores propiedades mecánicas. Este efecto se puede observar en la Figura 4.21, donde se muestra el tamaño promedio de la fase carburo en función del contenido de vanadio.



**Figura 4.21.** Diámetro promedio de las fases de carburos  $M_7C_3$  y VC, en las aleaciones base y con 6.4 % V, solidificadas de forma estática y dinámica.

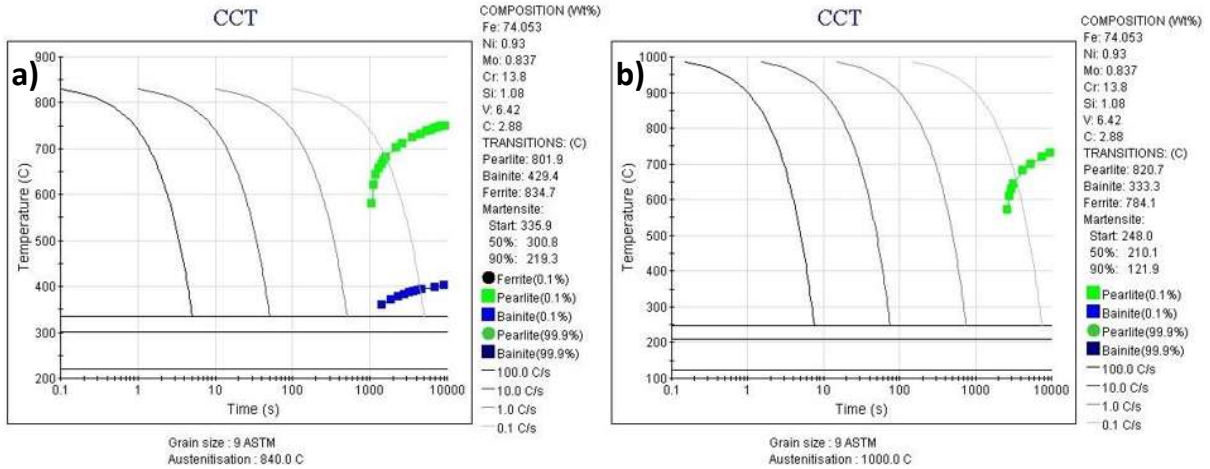
Por otra parte, el efecto de refinación de los carburos eutécticos debido a las adiciones de vanadio en condiciones estáticas, ha sido previamente reportado por Filipovic y colaboradores [56, 62, 63]. Atribuyen este efecto a la solución de vanadio en el carburo eutéctico que modifica su morfología. Estas observaciones también fueron hechas por Elghazaly y colaboradores [125], estos investigadores atribuyeron este efecto a la disminución de la solubilidad del carbono en la austenita cuando se añade el vanadio; por lo tanto, durante la solidificación se rechaza una mayor cantidad de carbono aumentando la fracción de volumen de carburo y modificando su morfología y estequiometría en función del contenido de carbono y vanadio. En el caso de la solidificación dinámica, además de lo anteriormente descrito, el mayor grado de refinamiento observado se atribuye a la vibración mecánica durante la solidificación, donde la estructura dendrítica se rompe en una estructura celular muy fina. Algunos investigadores atribuyen este efecto a la mayor frecuencia de nucleación por fragmentación de los brazos dendríticos primarios, mientras que otros autores sugieren la fusión en el cuello de las dendritas debido a la recalescencia local producida por la agitación y la reducción del tiempo de solidificación, pero la discusión sobre el mecanismo aún está abierta.

#### 4.2. Caracterización en condición de tratamiento térmico.

Como se mencionó anteriormente, en los hierros blancos alto cromo la matriz austenítica en condiciones de colada contiene carbono disuelto y es estabilizada por los altos contenidos de aleantes como Ni, Mn, Mo, etc. La presencia de martensita en condiciones de colada es atribuida al empobrecimiento en carbono y cromo en la austenita debido al engrosamiento del eutéctico durante enfriamientos lentos. Esto ocurre principalmente en la periferia con el carburo eutéctico y la transformación martensítica se produce durante el subsecuente enfriamiento. Lo que se observa como zonas más oscurecidas ya que son más sensibles al ataque químico. Este fenómeno ha sido ampliamente reportado por investigadores como Powell y Laird [40, 128, 129].

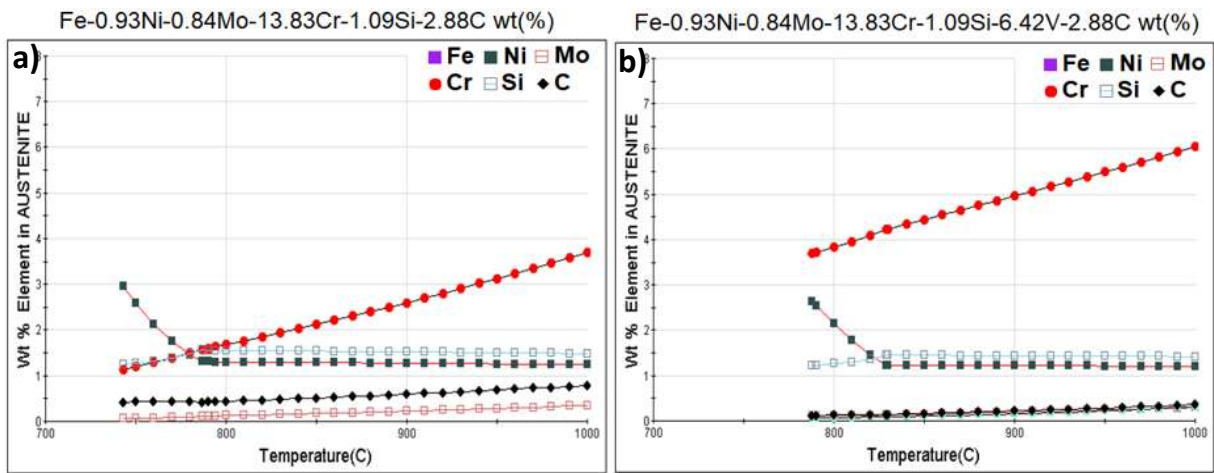
La principal función del tratamiento térmico de desestabilización de la austenita es reducir su contenido de carbono y cromo por medio de la precipitación de carburos secundarios. Como la precipitación de carburos secundarios disminuye el exceso de carbono en la austenita, se eleva la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  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. Para la precipitación de carburos secundarios se requiere de tiempos prolongados en un rango de temperaturas de 830 a 1060 °C [1, 37, 40, 41].

La Figura 4.22 muestra dos diagramas de transformación de enfriamiento continuo calculados con el software *JMatPro*. Ambos diagramas corresponden a la aleación con 6.42 % de vanadio, sin embargo, se especifican distintas temperaturas de austenización, (840 y 1000 °C para las figuras a y b, respectivamente) con fines comparativos. Como se puede observar, la disminución de la temperatura de austenización de 1000 a 840 °C incrementa la temperatura de inicio de la transformación martensítica  $M_s$  de 248 a 335.9 °C, lo cual se asocia al menor contenido de carbono disuelto en la matriz. Por otra parte, es bien sabido que una considerable disminución en el contenido de carbono reduce la templabilidad y la capacidad de endurecimiento de la aleación, como se mostrará posteriormente en el caso de las aleaciones con mayor contenido de vanadio sometidas al tratamiento de desestabilización.



**Figura 4.22.** Diagramas de transformación de enfriamiento continuo a partir de la temperatura de austenización: a) 840 °C y b) 1000 °C de la aleación con 6.42 % de vanadio.

La disminución del contenido de carbono en la austenita conforme disminuye la temperatura de austenización puede ser observada en el diagrama de equilibrio de la Figura 4.23 calculado mediante el uso del mismo software.

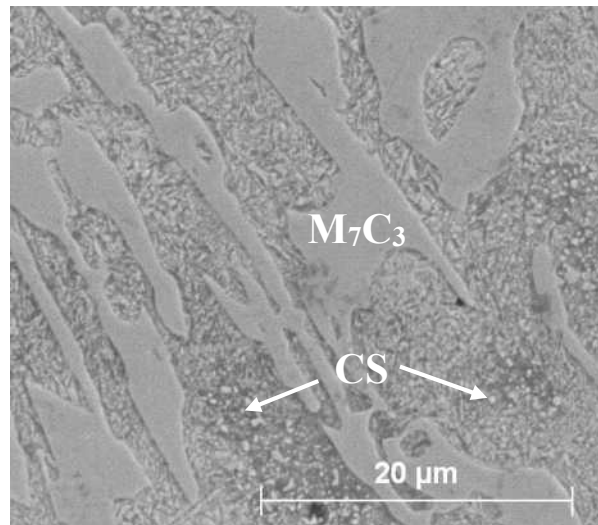


**Figura 4.23.** Cálculos de JMatPro del porcentaje en peso de cada elemento en la fase austenita para los hierros: a) base y b) 6.42 % V, en función de la temperatura.

Como puede verse en la Figura 4.23 (a), el contenido de carbono en la austenita a 900 °C para la aleación base es de alrededor de 0.60 % y disminuye a 0.22 % (Figura 4.23b) cuando el contenido de vanadio en la aleación es de 6.42 %. Este efecto del vanadio reduce la estabilidad de la austenita y aumenta su susceptibilidad a transformarse durante el enfriamiento

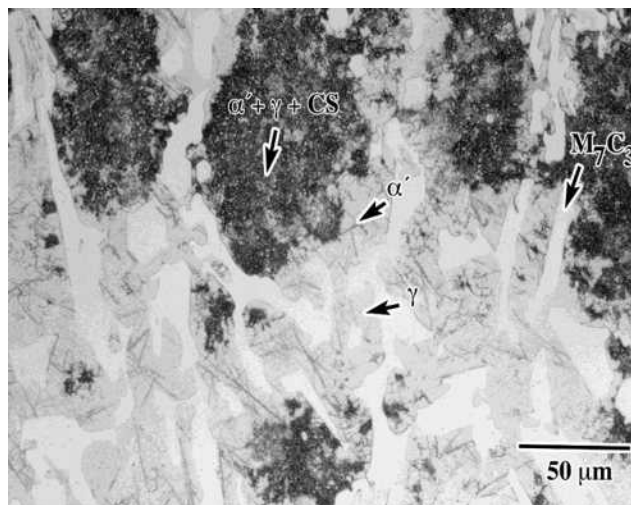
reduciendo así la fracción de volumen de austenita retenida. Estos resultados están de acuerdo con la alta cantidad de martensita observada en las microestructuras de los hierros añadidos con vanadio en condiciones de colada.

La Figura 4.24 muestra una microfografía ilustrativa donde se observa una microestructura del hierro base solidificado de forma estática después de ser sometido al tratamiento de desestabilización. En la microfografía se observa la presencia de carburos secundarios precipitados. La microestructura de la matriz ahora está compuesta por una mezcla de martensita y austenita retenida con una gran cantidad de carburos secundarios del tipo  $M_7C_3$  embebidos en la misma.



**Figura 4.24.** Fotomicrografía de MEB del hierro base solidificado estáticamente con un espesor de 18 mm, tratado térmicamente.

Un panorama más general de la microestructura después del tratamiento térmico se muestra en la microfografía de la Figura 4.25, para el hierro sin vanadio y un espesor de 25 mm. Los hierros sin vanadio se distinguieron por presentar una alta precipitación de carburos secundarios en el centro de la matriz (zonas más oscuras en la microestructura), donde hubo una mayor transformación martensítica después del tratamiento. La precipitación de carburos secundarios empobrece la matriz en cromo y carbono, y esta se desestabiliza transformando a martensita durante el posterior enfriamiento.

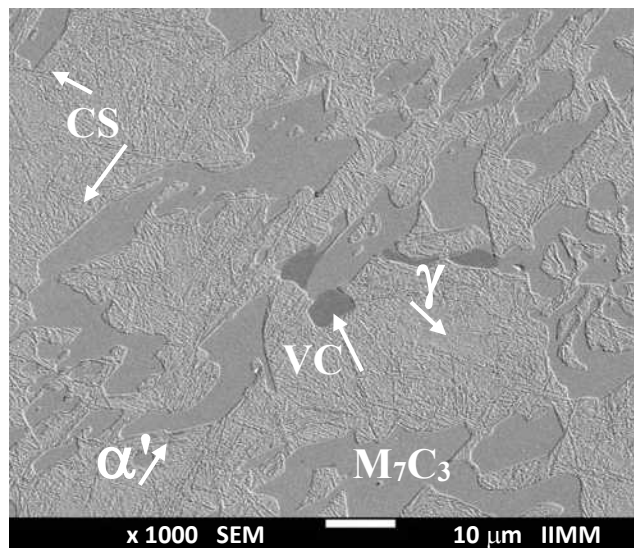


**Figura 4.25.** Microestructura del hierro sin vanadio y espesor de 25 mm, después del tratamiento térmico de desestabilización.

La precipitación de carburos secundarios de manera preferencial en el centro o en la periferia de las dendritas de austenita ha sido reportada por algunos autores [31, 40, 41]. Todos ellos concluyen que el comportamiento de precipitación depende principalmente de la composición química. Durante la solidificación, la región eutéctica queda empobrecida en carbono y es más probable encontrar martensita en la periferia de las dendritas. Durante el tratamiento térmico, la alta precipitación de carburos secundarios en el centro de las dendritas promueve la alta transformación martensítica en esas zonas. En el caso de hierros aleados con elementos formadores de carburos (que consumen mucho carbono), el comportamiento es contrario. Es decir, el centro de las dendritas es aún más pobre en carbono que la periferia y durante el tratamiento térmico la precipitación ocurre preferencialmente en la periferia de las dendritas, con la consecuente transformación martensítica principalmente en esas zonas. Por ejemplo, Powell y Laird [40] observaron la precipitación de carburos secundarios preferencialmente en el centro de las dendritas para un hierro con 6 % Ni y 9 % Cr después de la desestabilización. De la misma manera que Kuwano y colaboradores [41], Powell y Laird [40] plantean que la relación Cr/C es determinante en definir la zona preferencial de precipitación. Si esta relación es alta, la precipitación ocurre de manera preferencial en la periferia de las dendritas y, por el contrario, si esta relación es baja, la precipitación se presenta preferencialmente en el centro de las dendritas. Por otra parte, Gasan y Ertuk [31] mencionan que la temperatura de tratamiento también es un factor determinante. Ellos observaron que en un hierro 18 % Cr y 2.66 % C

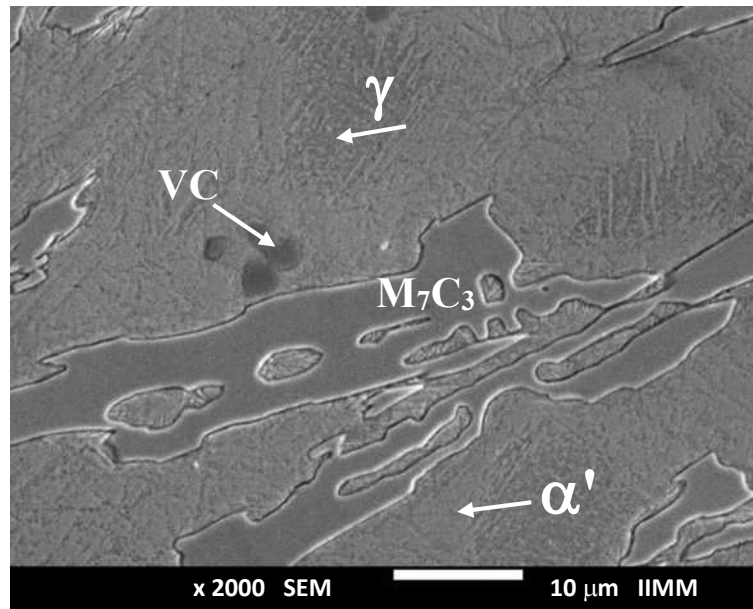
tratado a 900 °C la precipitación se presentó principalmente en el centro de las dendritas; cuando el tratamiento se realizó a temperaturas mayores, la precipitación se presentó más en la periferia y con un crecimiento excesivo de los carburos secundarios.

La Figura 4.26 muestra la microestructura del hierro con 4.13 % V tratado térmicamente para el espesor de 37 mm. Nótese que contrario al comportamiento de precipitación del material sin vanadio. La precipitación de carburos secundarios y la consecuente transformación martensítica se da principalmente en la periferia, adyacente a la fase carburo. Este fenómeno se presenta comúnmente para los hierros con vanadio como se verá en las subsecuentes microestructuras y se sustenta en el empobrecimiento en carbono que sufre la matriz hacia su interior producto a la presencia de elementos formadores de carburos.



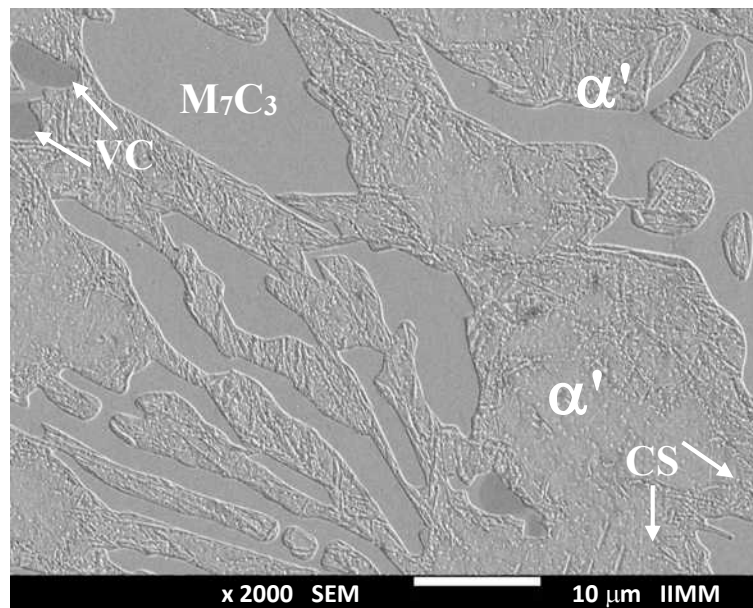
**Figura 4.26.** Microestructura del hierro con 4.13 % V y espesor de 37 mm después del tratamiento térmico de desestabilización.

Las Figuras 4.27 y 4.28 muestran la microestructura del material con 4.93 % V en condiciones de colada (Figura 4.27) y en condiciones de tratamiento térmico (Figura 4.28), para un espesor de 18 mm. De acuerdo a las mediciones de la intensidad de los picos obtenidos por DRX en condiciones de colada y los cálculos realizados, el volumen de la fase martensita en la matriz presenta cerca de un 30 %.



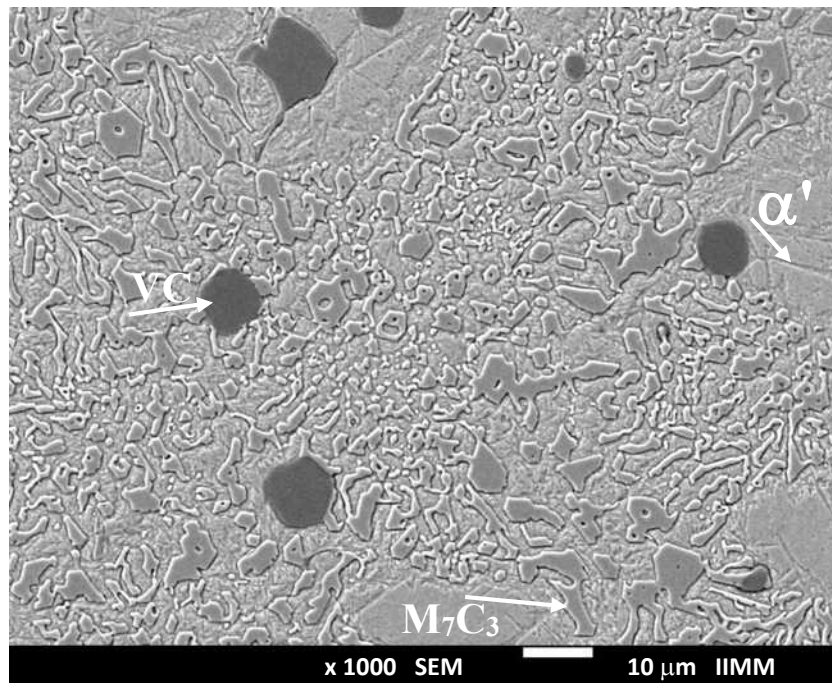
**Figura 4.27.** Microestructura del hierro con 4.93 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de colada.

Por otra parte, la Figura 4.28 muestra la microestructura del mismo hierro después de la desestabilización, donde se observa una diferencia notable en la microestructura con una matriz completamente transformada con un alto volumen de carburos secundarios, lo cual se verá reflejado en los valores de dureza finales como se mostrará más adelante.



**Figura 4.28.** Microestructura del hierro con 4.93 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico.

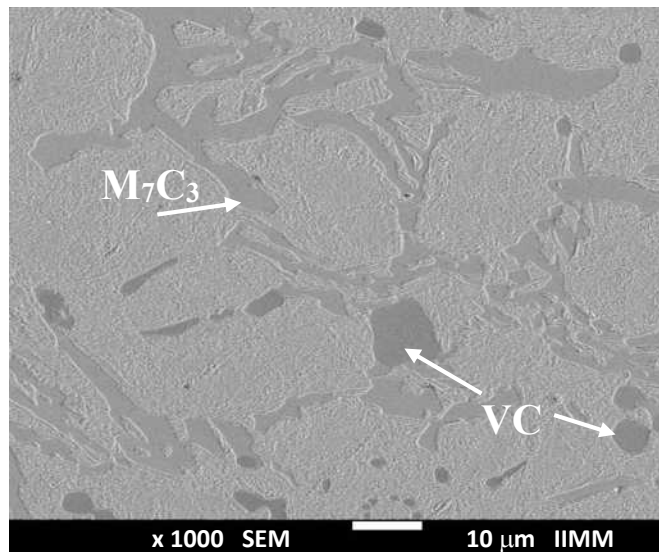
Las Figuras 4.29 y 4.30 muestran las microestructuras del hierro con 6.42 % V en condiciones de colada y después del tratamiento térmico, para un espesor de 18 mm. Es importante resaltar que en condiciones de colada (Figura 4.29) se observa claramente la presencia de martensita y en contenidos del orden de 30 % de acuerdo a las mediciones realizadas. Como se ha discutido anteriormente, las adiciones de vanadio redujeron el contenido de carbono disuelto en la matriz de hierro trayendo consigo que esta fase sea predominantemente martensítica en condición colada.



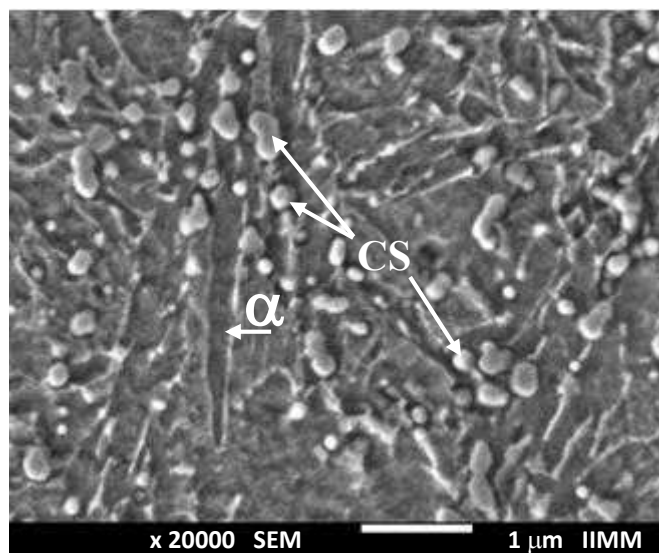
**Figura 4.29.** Microestructura del hierro con 6.42 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de colada.

En condiciones de tratamiento térmico (Figura 4.30) se aprecia como los carburos secundarios precipitan preferencialmente en la periferia de la matriz, mismo comportamiento que las aleaciones con adiciones de vanadio anteriormente discutidas. Sin embargo, para esta aleación se observa una diferencia considerable en la estructura de la matriz como se muestra a detalle en la Figura 4.31 a mayores magnificaciones. Durante la desestabilización y el enfriamiento a temperatura ambiente, la concentración de carbono de la matriz se reduce aún más debido a la precipitación de carburo y la migración de carbono a la fase de carburo que reduce su

capacidad de endurecimiento. Este efecto inhibe la transformación martensítica en esta aleación, que presenta una matriz altamente ferrítica.



**Figura 4.30.** Microestructura del hierro con 6.42 % V y espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico.

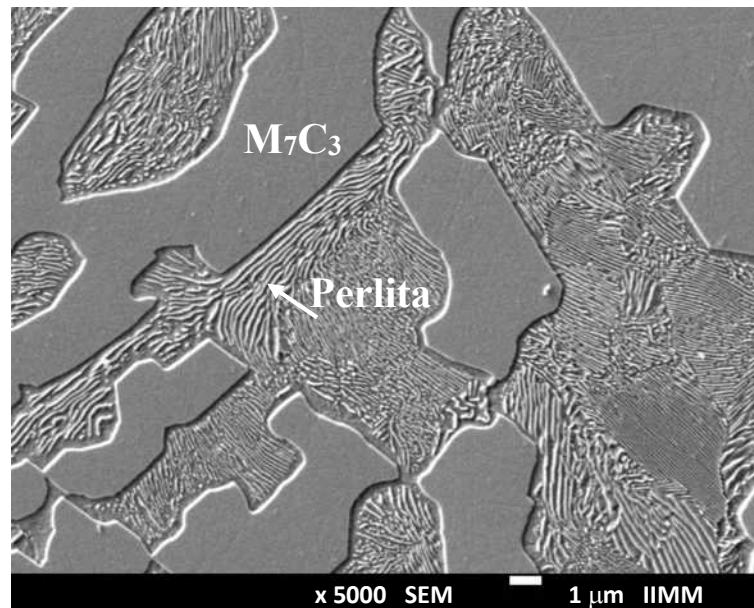


**Figura 4.31.** Microestructura a una mayor magnificación del hierro con 6.42 % V y espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico.

Otra característica muy importante que se observó anteriormente en la Figura 4.19, es que el vanadio tiene un efecto sobre la temperatura de transformación del eutectoide, esta temperatura aumenta de 790 °C para el hierro base a 829 °C para la aleación con 6.42 % en

peso de vanadio. Por consiguiente, en la aleación de 6.42 % V, la austenita empobrecida en carbono obtenida a 900 °C y el aumento de la temperatura de transformación eutectoide potenciaron en conjunto la transformación ferrítica durante el enfriamiento, lo que afecta considerablemente a los valores de dureza como se analizará más adelante.

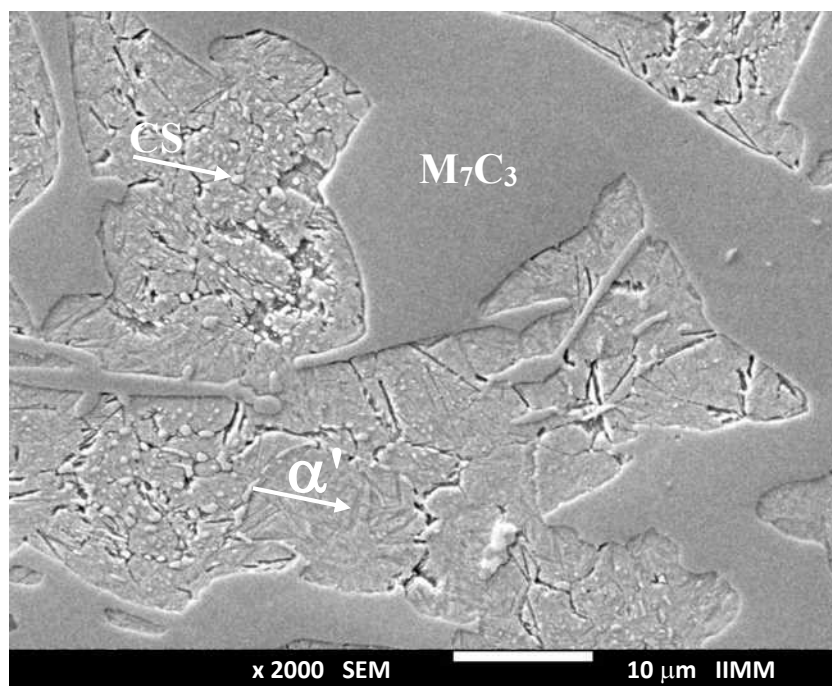
Por otra parte, la Figura 4.32 corresponde a la aleación base en condiciones de colada y solidificada dinámicamente, en ella se observa una matriz totalmente perlítica que difiere considerablemente de la matriz austenítica obtenida por solidificación estática (Figura 4.2a). En este caso en concreto la solidificación comienza con la nucleación de austenita proeutéctica rechazando el soluto en el frente de solidificación; sin embargo, la capa rica en soluto se elimina continuamente mediante la mezcla mecánica que permite que la austenita crezca con una menor concentración de soluto enriqueciendo el líquido restante con soluto. Este efecto aumenta la susceptibilidad de la austenita a transformarse durante el enfriamiento.



**Figura 4.32.** Microestructura del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y solidificado de forma dinámica.

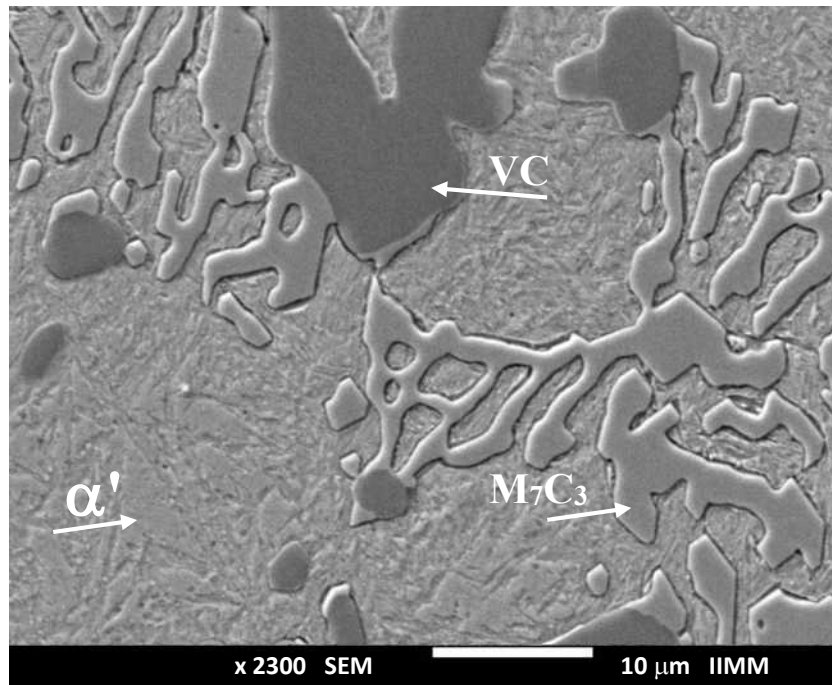
La micrografía de la Figura 4.33 pertenece a la aleación base solidificada de manera dinámica y después tratada térmicamente, en ella se observan la presencia de carburos secundarios, con la misma característica que la fundición base, pero solidificada de forma estática (Figura 4.25), los carburos secundarios muestran la tendencia de precipitar hacia el interior de la matriz.

Además, se aprecian diferencias significativas en comparación con la microestructura del hierro de la Figura 4.32. Mientras que en condición de colada la matriz era totalmente perlítica (Figura 4.32) ahora se observa una elevada transformación martensítica con la presencia de carburos secundarios (Figura 4.33). Sin embargo, este comportamiento se debe a que durante el tratamiento térmico a 900 °C se alcanza una composición de equilibrio, con un contenido de carbono mayor al disuelto en la estructura perlítica, con lo cual durante el posterior enfriamiento se da lugar a la precipitación de una pequeña cantidad de carburos secundarios y a su vez se da lugar a la transformación martensítica. Este comportamiento en hierros blancos ha sido ampliamente reportado por varios autores [31, 32, 39, 87-89, 130, 131]. Por ejemplo, Gasan y Erturk [31] reportan mayores contenidos de martensita en un hierro 18 % Cr-2.6 % C tratado a 900 °C que cuando se trata a 1000 y 1100 °C por un periodo de 2 horas. Atribuyen esto a que, a bajas temperaturas la disolución de carbono en austenita es menor, precipita más carburo secundario y la austenita transforma en mayor contenido a martensita.



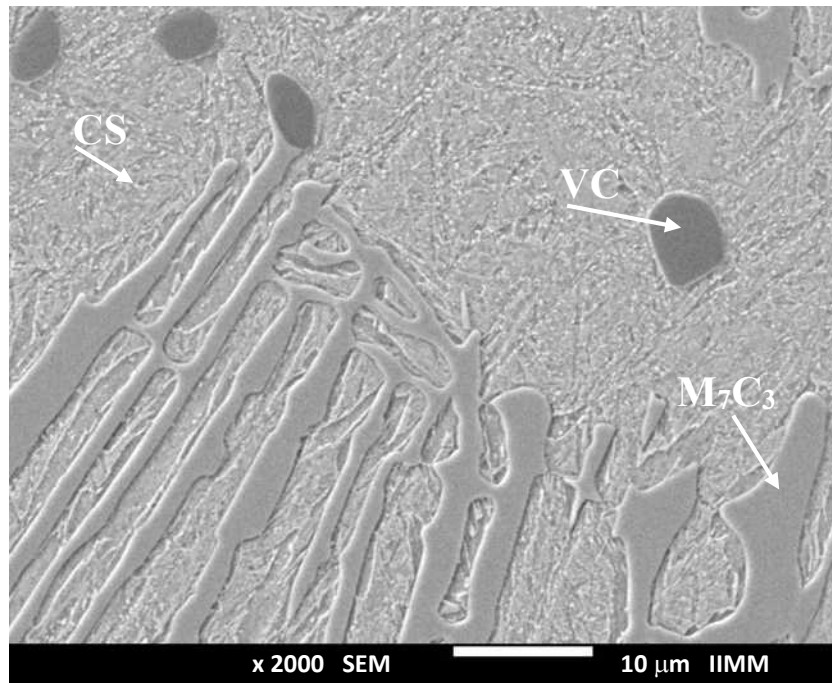
**Figura 4.33.** Microestructura del hierro base, espesor de 37 mm, solidificado de forma dinámica en condiciones de tratamiento térmico.

Las Figuras 4.34 y 4.35 muestran a manera comparativa las estructuras del hierro con 6.41 % V solidificadas de forma dinámica en condiciones de colada y en condiciones de tratamiento térmico respectivamente para el espesor de 37 mm.



**Figura 4.34.** Microestructura del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y solidificado de forma dinámica.

En este caso, las microestructuras constan de las mismas fases que el material solidificado estáticamente, con las diferencias descritas anteriormente. Al igual que el material solidificado estáticamente, la estructura en condiciones de colada muestra una matriz visiblemente de austenita/martensita (Figura 4.34) mientras que después del tratamiento térmico, se logra observar la precipitación de carburos secundarios como pequeños puntos en la matriz (Figura 4.35).



**Figura 4.35.** Microestructura del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y solidificado de forma dinámica.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Lothongkum y colaboradores [130], quienes experimentaron con una aleación de 38.8 % de níquel y 26.6 % de cromo, observan que la precipitación de carburos secundarios comienza cerca de la interface matriz/carburo por microsegregación de cromo y carbono en la periferia de las dendritas, además reportan que en el interior de la matriz también se presentan precipitados, pero en menor grado. Adicionalmente, Lothongkum y colaboradores [88] coinciden con Efremenko y colaboradores [89] en que los carburos de menor tamaño se encuentran más próximos a la interface, aumentando de tamaño conforme precipitan hacia el interior de las dendritas. La razón de dichas observaciones puede ser, como se mencionó anteriormente, el mayor contenido de carbono hacia el interior de las dendritas en hierros sin altos contenidos de elementos aleantes, principalmente formadores de carburos. Por otra parte, se ha reportado por Bedolla y colaboradores [39] que a temperaturas de tratamiento altas, se incrementa el contenido de austenita residual con un notable decrecimiento en la dureza, para un hierro blanco con adiciones de boro tratado a temperaturas de 825, 900 y 975 °C. En este caso en particular la precipitación de carburos secundarios ocurre principalmente en el interior de las dendritas.

En este caso en particular (Figura 4.35), se aprecia el mismo efecto ferritizante que en el hierro con 6.42 % V, pero solidificado estáticamente. Las aleaciones adicionadas con 6.4 % V solidificadas estática y dinámicamente consumieron mucho carbono para formar el carburo primario VC. Cuando estos hierros fueron tratados a 900 °C durante 45 min la matriz se empobreció aún más en carbono producto a la precipitación de carburos secundarios, afectando la posterior transformación martensítica de la matriz. La cual no pudo transformar a martensita, por lo que el agotamiento de este elemento fue considerable y se dio lugar a la transformación ferrítica. Estas observaciones también fueron confirmadas por DRX donde se midió un alto contenido de volumen de la fase  $\alpha$  (ver tabla 4.2) que son consistentes con las mediciones de dureza que se mostrarán en la siguiente sección, donde se aprecia una disminución notable de la dureza en estas aleaciones, así como de su resistencia al desgaste.

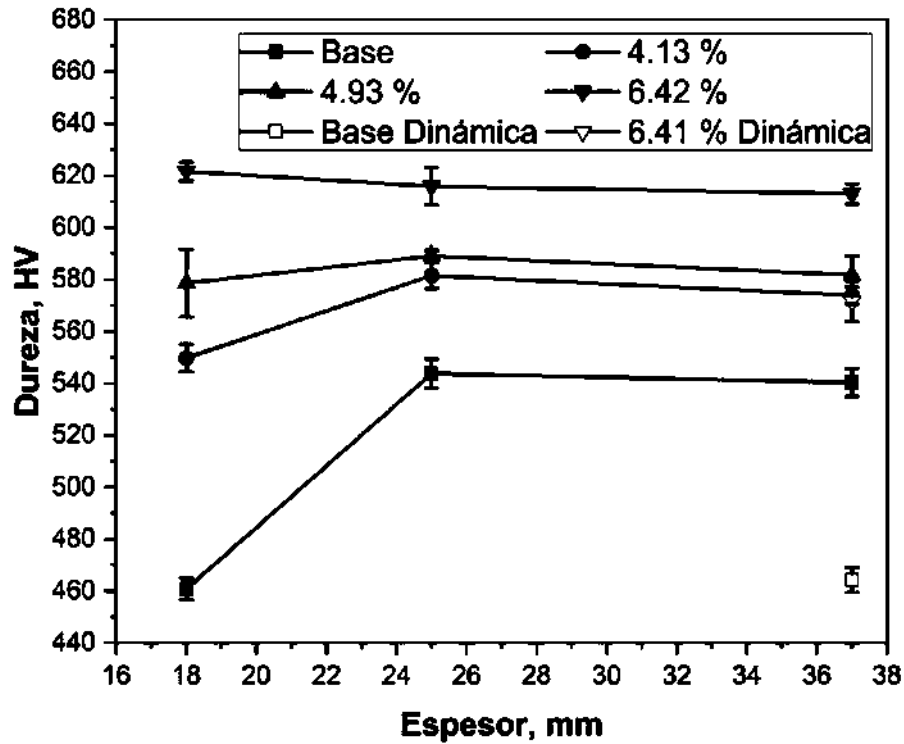
**Tabla 4.2.** Fracción de volumen de las fases, calculada a partir de un 100 % de la matriz después del tratamiento térmico de desestabilización.

Vanadio (%)	Volumen de fases (%)	
	$V_{\gamma}$	$V_{\alpha+\alpha'}$
Base	10.61	89.39
4.13	6.76	93.24
4.93	5.11	94.89
6.42	4.76	95.24
Base Dinámica	8.76	91.24
6.41 Dinámica	2.70	97.30

### 4.3. Dureza.

Los resultados del ensayo de dureza en función del espesor y del porcentaje de vanadio que corresponde a condiciones de colada se aprecian en la Figura 4.36. En general, los valores muestran que la dureza aumenta con el contenido de vanadio, este incremento de la dureza se atribuye a un refinamiento en la microestructura, así como a un mayor grado de transformación a martensita y a una considerable cantidad de carburos VC de elevada dureza presentes en el material. Diferentes fuentes han evidenciado que el aumento de la fracción volumétrica de estos carburos por la adición de vanadio contribuye a mejorar la dureza [34, 59, 115, 132]. De acuerdo con los autores [1, 12, 13], el carburo de vanadio alcanza valores de

dureza que pueden superar los 3000 HV, una dureza muy superior a la del carburo del tipo  $M_7C_3$  (1600 HV). Este efecto de endurecimiento por adiciones de vanadio ha sido previamente reportado en diferentes estudios por diversos autores [34, 59, 115, 122, 132].



**Figura 4.36.** Dureza en condiciones de colada de los hierros experimentales en función del espesor y del contenido de vanadio.

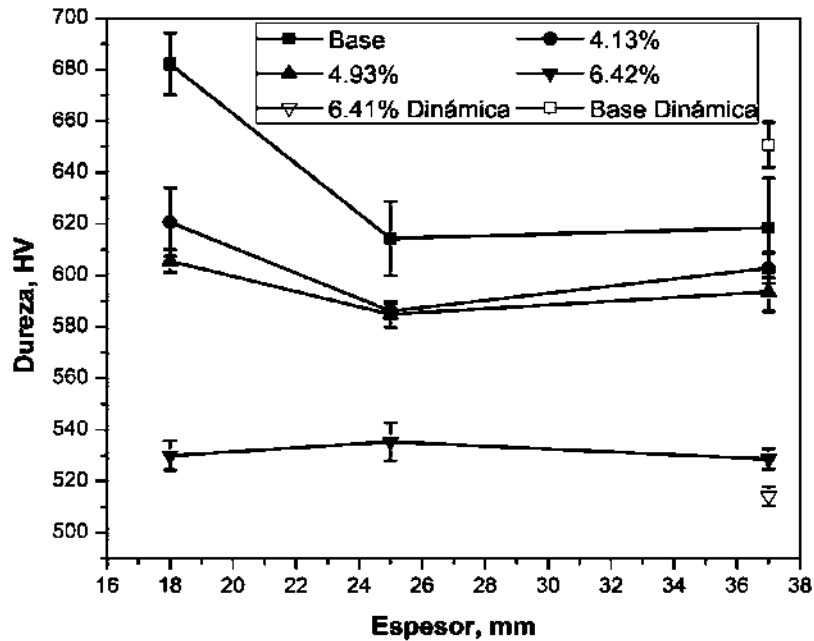
Para los hierros experimentales del presente estudio, los valores máximos de dureza son alcanzados por la aleación con 6.42 % en peso de vanadio, que mostró el máximo contenido de volumen de martensita y fracción de volumen de carburo VC. También se puede observar que los valores de dureza de las aleaciones con el máximo contenido de vanadio disminuyen con el aumento del espesor. Como ya se ha mencionado, estas aleaciones mostraron una matriz predominantemente martensítica, y cabe señalar que el contenido de martensita no depende del espesor de estos hierros, por lo tanto, la disminución de los valores de dureza sólo se atribuye a una microestructura más gruesa producida por la disminución de la velocidad de enfriamiento.

Por otro lado, se observa un comportamiento diferente en la dureza en función del espesor de la aleación base y del hierro con contenido de vanadio de 4.13 % en comparación con las otras dos aleaciones. En el caso de los hierros de bajo contenido en vanadio, se observó una matriz predominantemente austenítica para el espesor de 18 mm. Para el caso de 25 mm de espesor, lo que significa una menor velocidad de enfriamiento, se produjo una transformación martensítica debido a un agotamiento de carbono en la proximidad del carburo eutéctico durante el enfriamiento; esto a su vez aumenta el valor de dureza. Se observó el mismo comportamiento para la aleación de 37 mm de espesor, pero en este caso se apreció una ligera disminución de la dureza en comparación con la de 25 mm de espesor que se atribuyó a un engrosamiento microestructural.

En el caso de los hierros solidificados dinámicamente, se apreció una disminución de la dureza en comparación con los solidificados estáticamente en condición de colada. En el caso de la aleación de 6.41 % en peso de vanadio, el valor de dureza disminuyó de 613 a 572 HV. Incluso cuando aumenta el volumen de carburos por medio de la solidificación dinámica, la matriz de hierro que representa alrededor del 70 % en volumen de la aleación tiene una influencia considerable en la dureza global. Por lo tanto, para este caso particular la disminución del contenido de carbono de la matriz producida por el aumento del volumen de carburos promovió una reducción de la templeabilidad dando lugar a la formación de martensita de menor contenido de carbono.

De manera similar, la dureza de la aleación base solidificada dinámicamente se reduce a 464 HV en comparación con los 540 HV medidos en condiciones estáticas; esto podría parecer contradictorio considerando que se obtuvo una fracción de volumen de carburo más alta en condiciones dinámicas. Sin embargo, en este caso, la reducción de la dureza resulta de la transformación de la matriz a una microestructura totalmente perlítica en lugar de una mezcla de austenita con pequeñas cantidades de martensita obtenida en condiciones estáticas.

La Figura 4.37 muestra los valores de dureza de las aleaciones desestabilizadas en función del espesor y del contenido de vanadio.



**Figura 4.37.** Dureza en condiciones de tratamiento térmico de los hierros experimentales en función del espesor y del contenido de vanadio.

En base a experimentos anteriores y de acuerdo con la literatura [2, 31], los carburos eutécticos no se ven afectados a la temperatura de desestabilización empleada en esta investigación y el contenido de volumen de los carburos precipitados está en el rango del 3-5 %. Por lo tanto, la transformación de la matriz es la principal responsable de los valores de dureza. Como se ha mencionado anteriormente, durante la desestabilización la precipitación de carburos secundarios reduce el contenido de carbono disuelto en la matriz, y luego esta fase previamente empobrecida da lugar a valores de dureza más bajos después del tratamiento térmico que determina el comportamiento anterior.

Los valores de dureza de los hierros desestabilizados (Figura 4.37) muestran un comportamiento opuesto en comparación con los valores obtenidos en condiciones de colada. Como puede verse, los valores de dureza de los hierros desestabilizados disminuyeron con el aumento de la adición de vanadio.

En el caso de la aleación base, se alcanza un valor máximo de dureza de 682 HV en la muestra de 18 mm de espesor que es el resultado de una alta cantidad de carburos precipitados incrustados en una matriz altamente martensítica. Por otra parte, la dureza del hierro con 6.42 % V disminuye a 529 HV, lo que se atribuye a la transformación de una matriz martensítica a

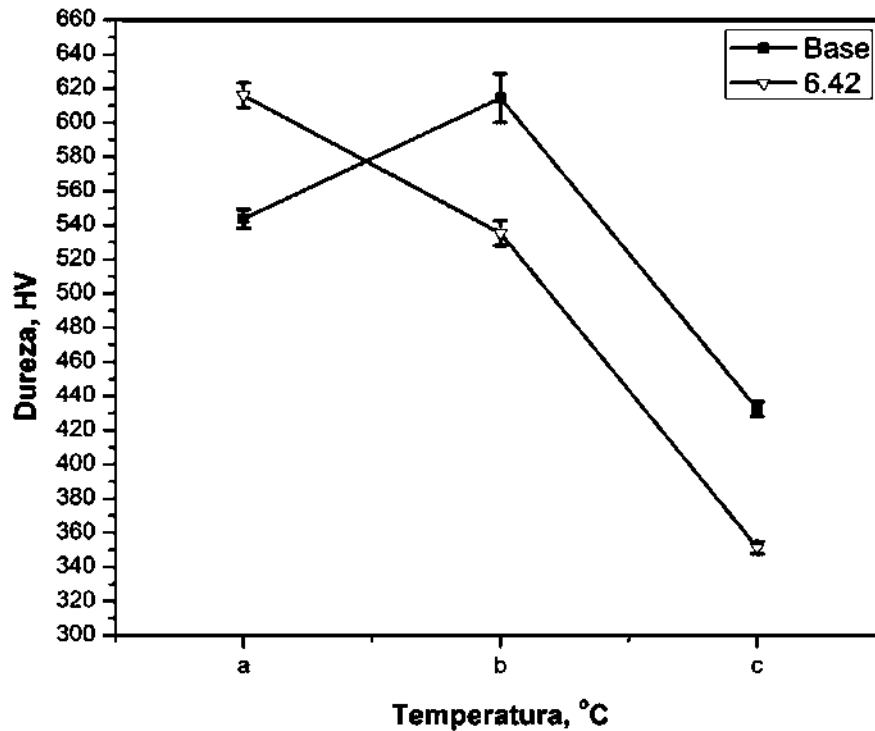
otra predominantemente más blanda después de la desestabilización como es la ferrítica. Esto se debe a la presencia del carburo de vanadio primario VC, el cual consume una gran cantidad de carbono debido a su estequiometría, lo cual reduce el contenido de carbono disuelto en la matriz y se suma al empobrecimiento producido por la precipitación de carburos secundarios, por lo que durante el posterior enfriamiento a temperatura ambiente la matriz del hierro transforma a una estructura ferrítica y/o martensítica de bajo contenido de carbono.

En la Figura 4.37 también se puede observar que la dureza de los hierros desestabilizados y solidificados dinámicamente muestran un comportamiento similar en el que se alcanza un valor máximo de dureza de 651 HV para la aleación base. Este aumento considerable de la dureza concuerda con el incremento de la fracción de volumen de carburo y el contenido de martensita. En condiciones de colada, la aleación base solidificada estáticamente mostró una matriz predominantemente austenítica estabilizada con un alto contenido de carbono, pero en el caso de los hierros solidificados dinámicamente, se produce una reducción del carbono en el contenido de la matriz de hierro aumentando la fracción de volumen de carburo y reduciendo la estabilidad de la austenita. Sin embargo, en el caso de la aleación base se obtuvieron bajos valores de dureza en condiciones de colada, debido a la formación de una matriz totalmente perlítica. Por el contrario, una mayor velocidad de enfriamiento después de la desestabilización permitió experimentar una transformación martensítica de la matriz, lo que dio lugar a altos valores de dureza.

Por el contrario, en la aleación solidificada de forma dinámica y desestabilizada de 6.41 % V, se observa el mismo fenómeno que en la aleación con 6.42 % V solidificada de forma estática, donde se produce un considerable empobrecimiento de carbono en la matriz, debido a la formación del carburo de vanadio VC, al elevado volumen de carburos  $M_7C_3$  así como la precipitación de carburos secundarios, todos estos factores dieron lugar a una reducción excesiva de la templabilidad de la matriz, inhibiendo la transformación martensítica que se ve reflejado en un valor de dureza de 514 HV relativamente bajo en comparación con el obtenido en las aleaciones con menor contenido de vanadio.

En la Figura 4.38 se observa una comparación de los valores de dureza en función de la temperatura para dos tratamientos térmicos de desestabilización que se aplicaron a las aleaciones base y con 6.42 % V para un espesor de 25 mm a las temperaturas de

desestabilización de 800 y 900 °C, además de los valores de dureza en condiciones de colada como referencia.



**Figura 4.38.** Dureza de las aleaciones base y aleada con 6.42 % de vanadio para el espesor de 25 mm: a) condiciones de colada, b y c desestabilizadas a 900 y 800 °C respectivamente.

Como se puede observar (Figura 4.38) la dureza de la aleación base incrementa posterior al tratamiento de desestabilización a una temperatura de 900 °C, debido a su mayor contenido de martensita y a la presencia de carburos secundarios. Sin embargo, cuando es tratada a 800 °C la dureza disminuye considerablemente, lo cual es un indicativo de que el porcentaje de carbono en la austenita a esta temperatura es muy bajo, como se mostró en la Figura 4.23 con un valor de 0.48 % en peso. Por lo tanto, el bajo contenido de carbono disuelto en la austenita disminuye su capacidad de endurecimiento y de acuerdo con los resultados discutidos anteriormente la matriz transforma a ferrita durante el enfriamiento, ya que el carbono excedente tiene el tiempo suficiente para difundir hacia la fase carburo.

Por otra parte, la aleación con 6.42 % de vanadio presenta su valor máximo de dureza en condiciones de colada, donde se observó metalográficamente altos contenidos de martensita. Posterior al tratamiento térmico, esta aleación sufre una disminución de su dureza, lo cual es

producto del empobrecimiento en carbono de la matriz y reduce su capacidad de endurecimiento.

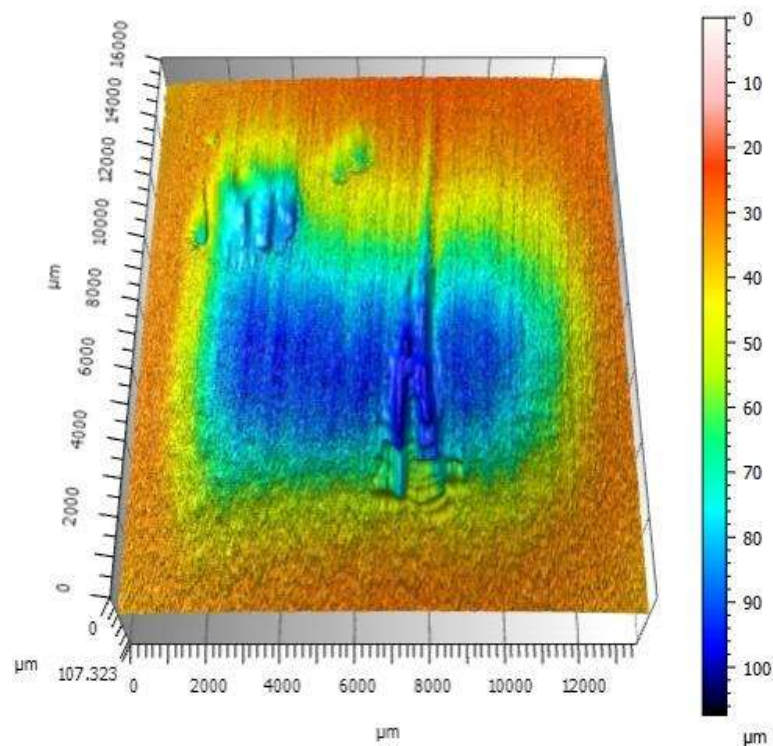
Los valores de dureza de la aleación con mayor contenido de vanadio se ven considerablemente afectados para la temperatura de desestabilización de 800 °C, lo cual se debe a que el tratamiento térmico se realizó en un rango intercrítico, o sea, entre las temperaturas críticas de transformación y donde están presente tanto la fase austenita como la ferrita. Esto promueve la formación de altos contenidos de ferrita como se muestra en la Figura 4.19, ya que la adición de 6.42 % de vanadio incrementa la temperatura de inicio de la transformación eutectoide de 790 a 829 °C [70]. De acuerdo con las predicciones termodinámicas que se muestran en la Figura 4.19, en condiciones de equilibrio se puede obtener alrededor de un 60 % de ferrita a 800 °C, así mismo, en la Figura 4.23 se observa que el contenido de carbono en la austenita disminuya hasta un 0.16 % en peso a la temperatura de 800 °C, lo que da lugar a que se reduzca su capacidad de endurecimiento y concuerda totalmente con los resultados de dureza de la Figura 4.38, donde esta aleación muestra el valor de dureza de 350 HV el cual corresponde al valor más bajo observado para las distintas aleaciones y para cualquier condición de procesamiento.

#### **4.4. Comportamiento al desgaste abrasivo.**

En las Figuras 3.17 y 3.18 se observa el equipamiento utilizado para estudiar el comportamiento de los hierros sometidos a desgaste abrasivo. Bajo esas condiciones de experimentación el principal mecanismo de desgaste por abrasión fue el de tres cuerpos, el cual se produce cuando entre la superficie de la probeta y la rueda de caucho que está en movimiento fluye libremente la arena sílice como elemento abrasivo [13]. En la literatura se ha reportado la importancia que tienen la fase matriz y carburo en la resistencia al desgaste, de esta última su morfología tiene una influencia más que importante [8, 30]. Se sabe que, en materiales con matriz de baja dureza reforzada con carburos de gran tamaño, existe una tendencia de la matriz a desprenderse bajo condiciones de desgaste, lo que provoca que los carburos queden desprotegidos y sean propensos a agrietarse tanto en la superficie como por debajo de ella. Esto provoca un incremento en las pérdidas por desgaste, principalmente por el desprendimiento de los carburos, este comportamiento fue observado en las aleaciones con

tamaños de carburo mayores en la presente investigación y representa un factor importante que repercute notablemente en el desempeño al desgaste de las aleaciones como se detalla a profundidad más adelante.

La Figura 4.39 muestra una imagen con fines ilustrativos de la superficie desgastada obtenida mediante perfilometría óptica, la cual corresponde a la aleación base. Estas imágenes digitalizadas fueron utilizadas para medir el volumen perdido mediante software. Este procedimiento se realizó a todas las aleaciones y espesores en cada uno de los ensayos realizados.



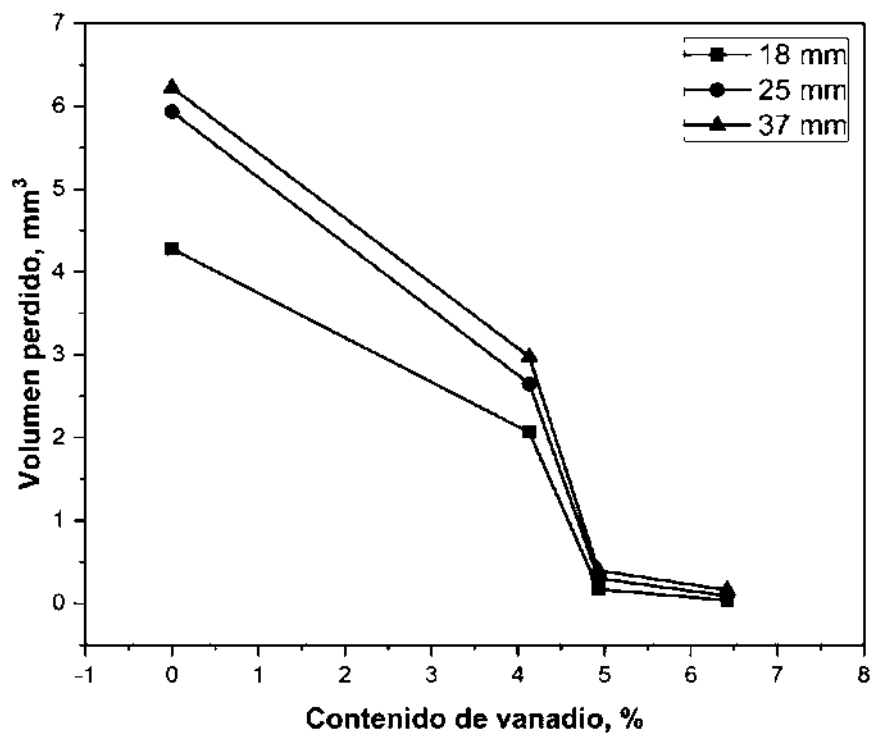
**Figura 4.39.** Superficie desgastada obtenida por medio de perfilometría óptica del hierro base y 18 mm de espesor en condiciones de colada.

#### 4.4.1. Desgaste abrasivo en condición de colada.

##### 4.4.1.1. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma estática.

Es ampliamente conocido que, la adición de elementos formadores de carburos favorece el incremento de la dureza y a su vez el aumento de la resistencia al desgaste [70, 133, 134], por lo tanto, es de esperarse que la adición de vanadio contribuya a la mejora de esta propiedad.

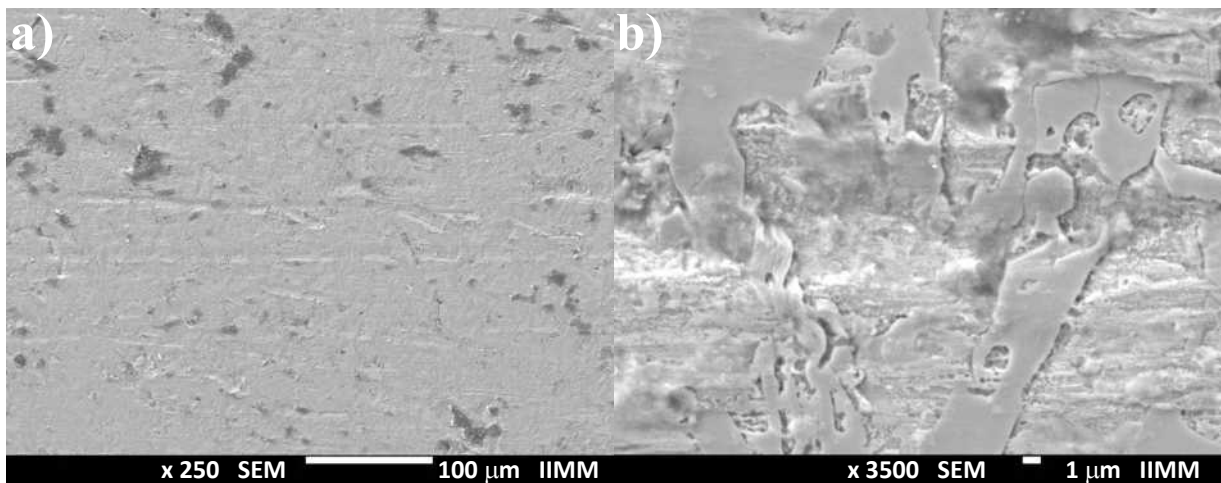
Por otra parte, Stachowiak y colaboradores [101] plantean que la resistencia al desgaste de las fundiciones blancas con alto contenido de cromo aumenta con la dureza del material y disminuye con el tamaño de los carburos distribuidos a través de la matriz metálica, lo cual pareciera contradictorio ya que como se mencionó anteriormente, los carburos de gran tamaño tienden a fracturarse con mayor facilidad. Los resultados obtenidos en esta investigación muestran que la adición de vanadio produce un refinamiento de la fase carburo, por lo que este comportamiento juega un papel importante. La Figura 4.40 muestra las pérdidas en peso en función del contenido de vanadio para los diferentes espesores en condiciones de colada. Como se puede observar, las pérdidas en peso disminuyen con la reducción del espesor para todas las aleaciones, lo cual está relacionado con el grado de refinamiento de la microestructura observado en la caracterización microestructural. Estos resultados concuerdan con los reportados por Coronado y Sinatora [135], donde se experimentó en un hierro blanco con velocidades de solidificación distintas (1.5 y 15 °C/s). Estos investigadores observaron un aumento en la dureza para la aleación solidificada a 15 °C/s, el cual se le atribuye al refinamiento microestructural y al incremento de la fase martensita.



**Figura 4.40.** Volumen perdido en función del contenido de vanadio, para los espesores de 18, 25 y 37 mm.

Otro resultado importante observado en la Figura 4.40 es la notable disminución del volumen perdido con el incremento en contenido de vanadio. Este comportamiento es atribuido al incremento en la dureza y al refinamiento observado con el incremento en las adiciones de este elemento.

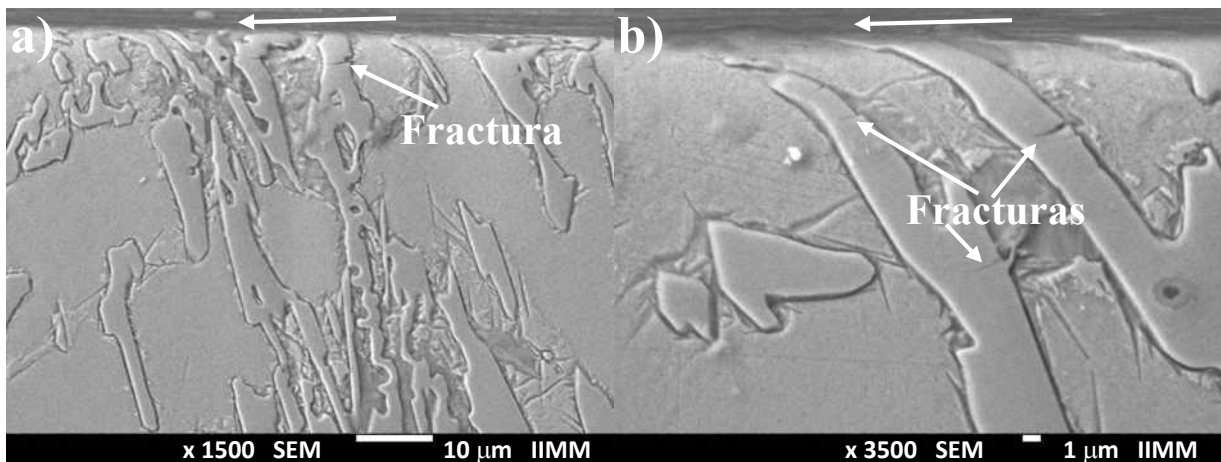
La Figura 4.41 muestra la superficie de la huella desgastada que corresponde a la aleación base, espesor 18 mm y a diferentes magnificaciones, en ella se observan surcos como resultado de las partículas abrasivas.



**Figura 4.41.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de colada observada a: a) 250x y b) 3500x.

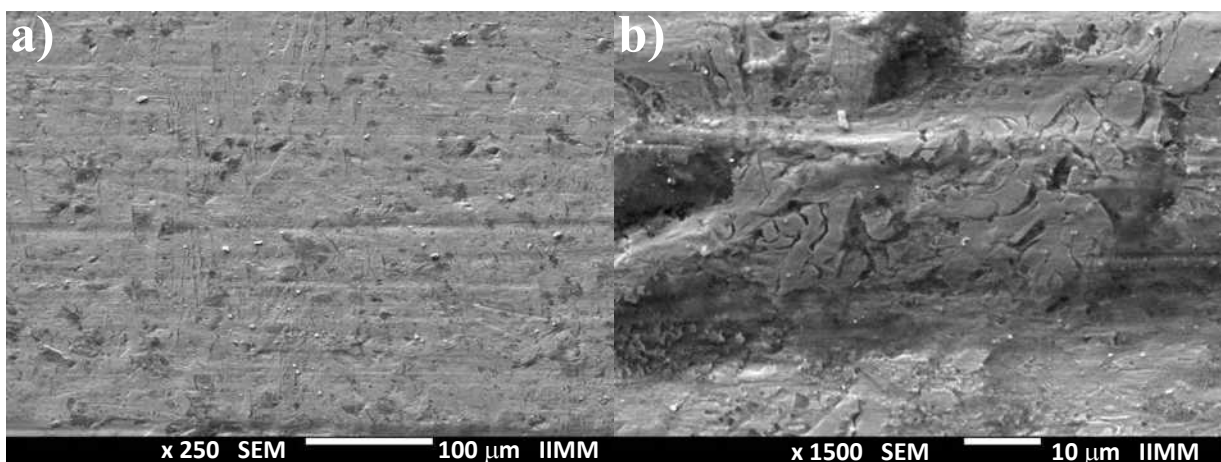
En la Figura 4.41 (b), se puede observar la presencia de carburos fracturados y una matriz notablemente más dañada. Esta pérdida de matriz deja desprotegido a los carburos, lo que conlleva a un desprendimiento más acelerado y un incremento en el desgaste. Resultados similares obtuvieron Cortés y colaboradores [133], estos autores experimentaron con adiciones de tungsteno que van desde 0 hasta 10.3 %, tanto en condiciones de colada como de tratamiento térmico, con la intención de mejorar la resistencia al desgaste. Estos investigadores [133] argumentan que, la desestabilización de la superficie puede aumentarse si se da lugar a la fractura de carburos por debajo de la superficie desgastada, comportamiento también observado en la presente investigación. La Figura 4.42 muestra la sección transversal a la superficie desgastada de la aleación base para el espesor de 18 mm a diferentes magnificaciones, donde las flechas indican la dirección de deslizamiento de la rueda de caucho. En ambas microestructuras se aprecian carburos por debajo de la superficie que están

ligeramente fracturados, en este caso se observa una matriz austenítica con pequeñas cantidades de martensita en la interface matriz/carburo.



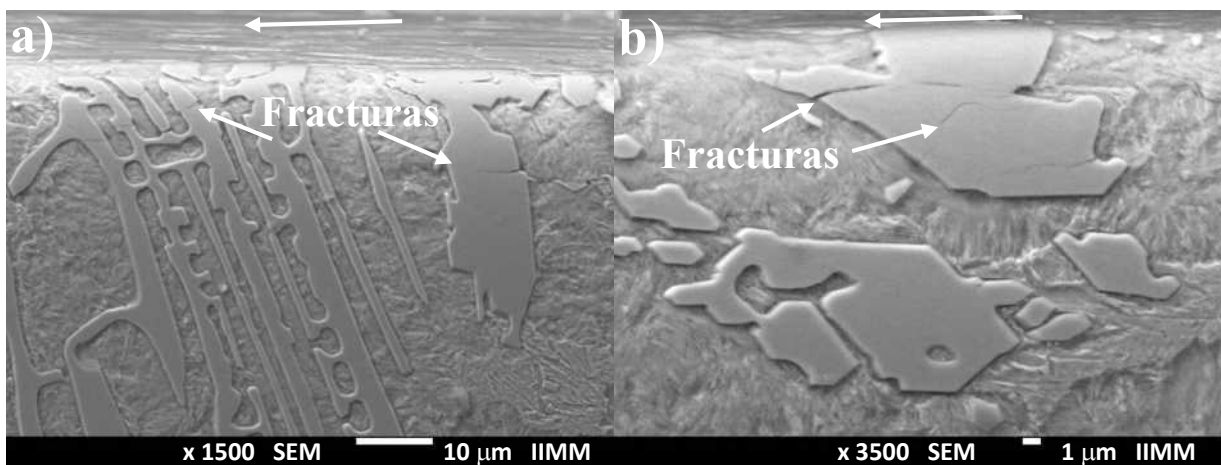
**Figura 4.42.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

La Figura 4.43 muestra la superficie desgastada correspondiente a la aleación base con un espesor de 25 mm, la superficie de la huella desgastada visualmente indica que existe un mayor desgaste en comparación con las aleaciones de igual composición y 18 mm de espesor ya que de forma visual se observa que los surcos son más profundos ya que hubo mayor desprendimiento de material. Estas observaciones concuerdan con los resultados mostrados en la Figura 4.40, en la medida que se incrementa el espesor, menor es la resistencia al desgaste.



**Figura 4.43.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

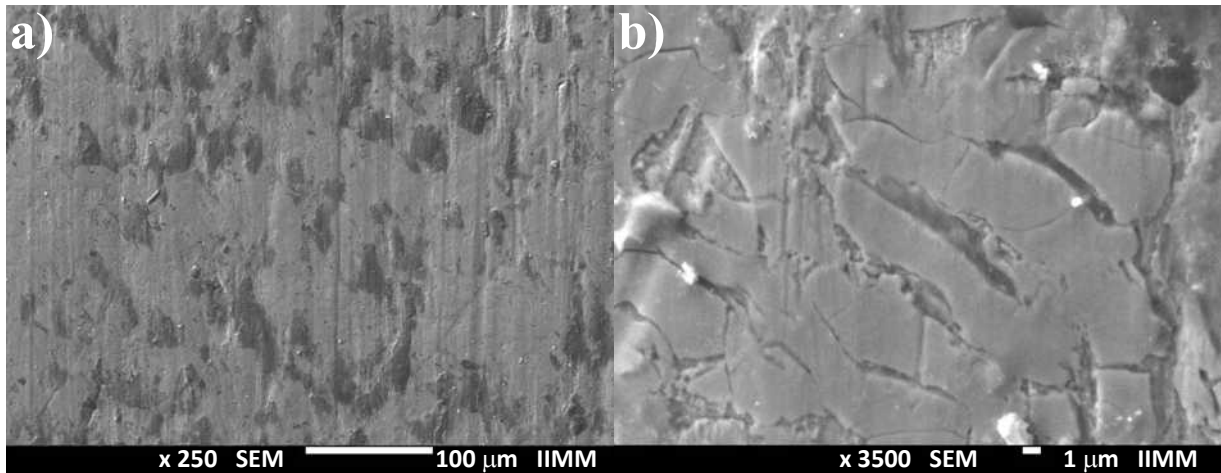
Sin embargo, además del grado de refinamiento, la disminución de la velocidad de enfriamiento promueve un mayor grado de transformación martensítica de la matriz por difusión de carbono como se discutió anteriormente, lo cual también se observa en la Figura 4.44, y contribuye a que aumente la dureza. Sin embargo, esta contribución al incremento en la dureza no es suficiente para compensar totalmente la mayor pérdida por desgaste. Lo anterior indica que la dureza de la aleación no es la única variable a tener en cuenta para predecir el comportamiento que pueda tener una aleación determinada. En este caso en específico se le atribuye la disminución de la resistencia al desgaste al menor volumen de carburos en comparación con el espesor más delgado, así como a su mayor tamaño.



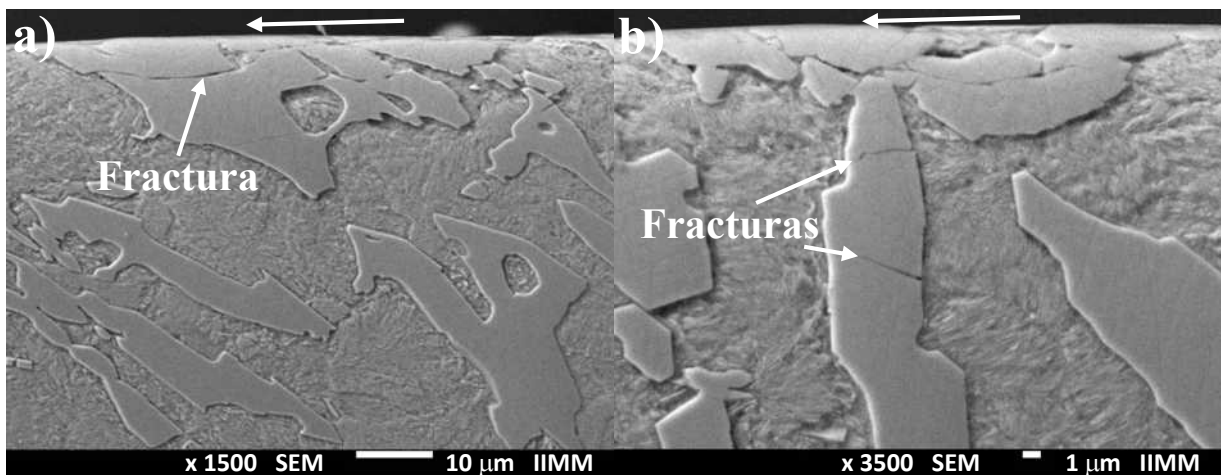
**Figura 4.44.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

Se conoce que uno de los principales objetivos de la matriz es proporcionar soporte mecánico a los carburos, para reducir su tendencia al agrietamiento durante el desgaste. Sin embargo, se ha reportado en la literatura [136] que la matriz juega un papel aún más importante. Que existe una interrelación entre los carburos eutécticos y la matriz, en la medida que los carburos protejan a la matriz de las partículas abrasivas así será el comportamiento de esta en condiciones de desgaste, por lo que una mejor distribución de la fase carburo puede representar una diferencia importante. Por lo tanto, para el espesor de 25 mm, el menor volumen de carburos, reduce la capacidad de protección de la matriz aun cuando se observan mayores volúmenes de martensita, trayendo consigo que la matriz sea removida con mayor facilidad y los carburos sean más susceptibles a agrietarse.

Por otra parte, la Figura 4.45 muestra la superficie desgastada para el espesor de 37 mm de la aleación base. Se aprecia de forma clara que los surcos producto a las condiciones de desgaste a que fue sometido este hierro son mucho más profundas, de igual manera el grado de agrietamiento de los carburos es aún más evidente, como también se observa en la Figura 4.46.



**Figura 4.45.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 3500x.



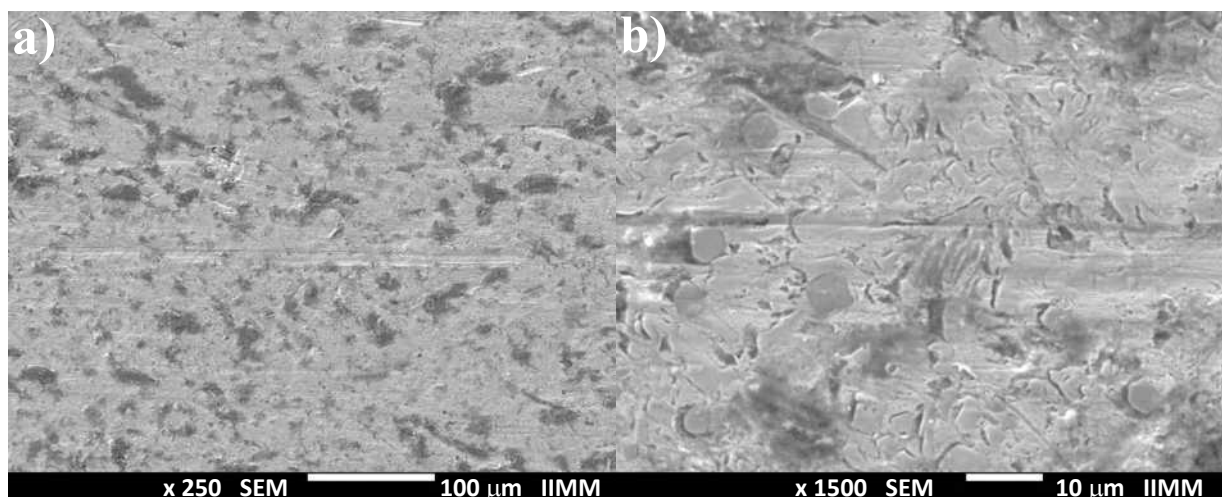
**Figura 4.46.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

Como se observa en la Figura 4.46, la matriz de esta aleación está formada por una mezcla de austenita retenida y martensita, sin embargo, debido a la disminución del contenido en volumen de la fase carburo que produce una menor dureza, así como el considerable

engrosamiento de la microestructura, esta aleación presenta mayores pérdidas por desgaste en comparación con los espesores de 18 y 25 mm.

Como se discutió anteriormente en la parte de caracterización microestructural, la adición de vanadio en contenidos mayores al 4.13 % dio lugar a la formación de mayores volúmenes de carburo VC, además de formarse como carburos primarios, lo que produce un empobrecimiento de carbono en la matriz promoviendo la transformación martensítica como se observó anteriormente. La matriz de la aleación con contenido de 6.42 % V es predominantemente martensítica, y en comparación con la aleación base, el aumento de la resistencia al desgaste es evidente para cada uno de los espesores estudiados. Albertin y Sinatora [108] reportaron que los carburos pueden ser deformados plásticamente cerca de la superficie, por lo que la presencia de una matriz martensítica ayuda a que los carburos soporten las cargas impuestas cuando están bajo condiciones de desgaste. Por lo tanto, un mayor volumen de carburos asociado a una matriz martensítica de elevada dureza, brinda un mayor soporte a los carburos, reduciendo las pérdidas por desgaste en las aleaciones con mayor contenido de vanadio.

Estos resultados concuerdan con las imágenes que se muestran en la Figura 4.47 para la aleación con 6.42 % V y un espesor 18 mm, donde se observa una superficie más lisa donde el ancho de los surcos disminuye notablemente en comparación con las aleaciones anteriores.

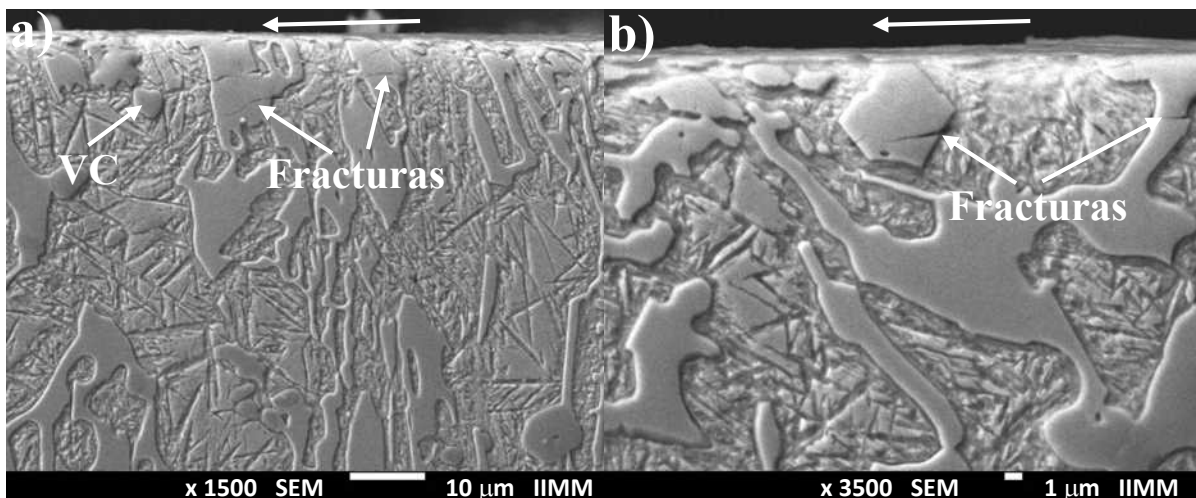


**Figura 4.47.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

Estas observaciones coinciden con las pérdidas en volumen mostradas en la Figura 4.40 y las observaciones realizadas por Filipovic y col. [34] donde un incremento en el volumen de carburos eutécticos producto a la adición de vanadio y la formación de carburos de vanadio reduce las pérdidas por desgaste.

En este trabajo de investigación se ha señalado que la adición de vanadio contribuye con el aumento de la dureza por la formación del carburo VC y por su presencia tanto en la matriz como en la mezcla eutéctica donde también se observa un mayor volumen de carburos, además de producir un notable refinamiento microestructural, lo cual se ve reflejado en la disminución de las pérdidas por desgaste.

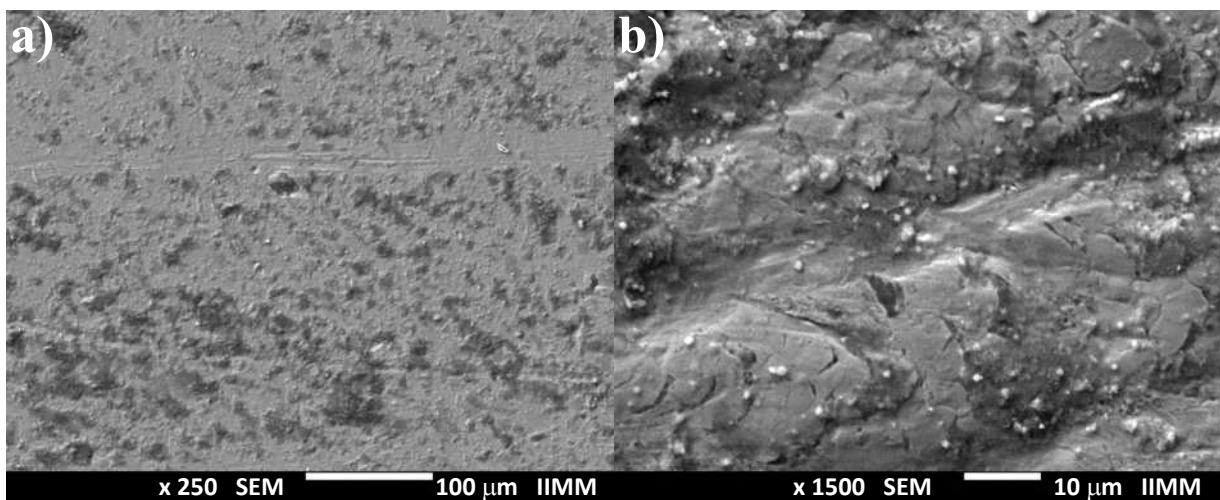
Otra diferencia importante puede ser observada en la Figura 4.48 (a) donde se muestra como los carburos  $M_7C_3$  se fracturan con mayor facilidad que el carburo de vanadio VC, lo cual se atribuye principalmente a su morfología. Filipovic y colaboradores [34] consideran que el comportamiento de la resistencia al desgaste se ve afectada por el volumen de carburos y el tamaño de las fases. Ellos plantean que con las adiciones de vanadio se refina la microestructura y contribuye a una mayor protección de la superficie en contacto.



**Figura 4.48.** Micrográficas de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

La Figura 4.49 muestra la superficie desgastada de la aleación con 6.42 % V y un espesor de 25 mm. Como se ha mencionado con anterioridad y se mostró en la Figura 4.40, el aumento

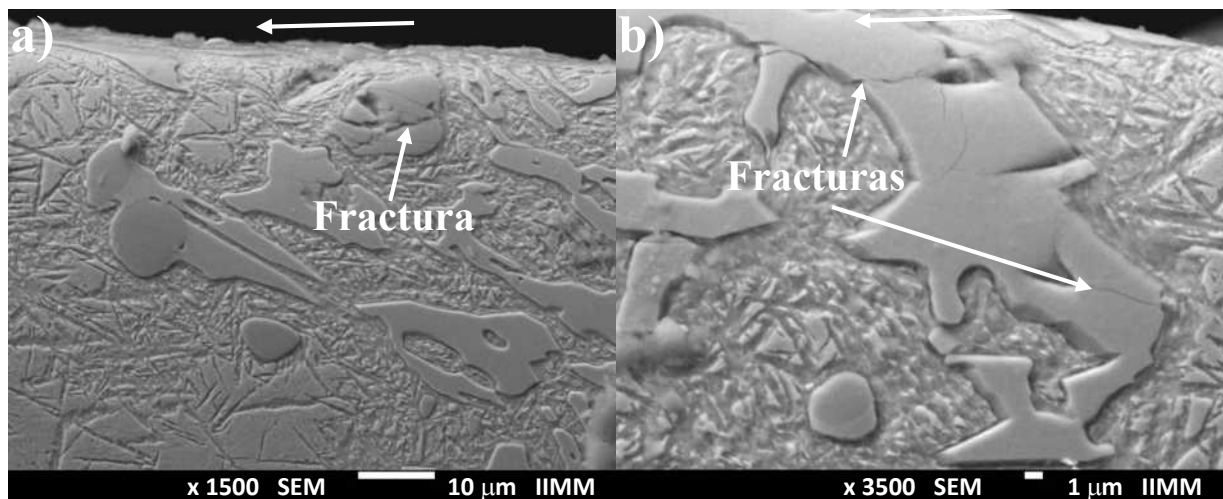
del espesor produce un incremento en las pérdidas por desgaste, pero este comportamiento es independiente de la adición de vanadio y como se puede observar en la Figura 4.49, existe un aumento evidente en la profundidad de los surcos con respecto al espesor de 18 mm para esta misma aleación. Otra característica que distingue a este espesor es que existe una mayor remoción de material de la matriz en comparación con el espesor de 18 mm (Figura 4.47b), y se observa que la fase carburo ha quedado más expuesta y por consiguiente fracturada. Esto ocurre por varios factores, como son; una menor dureza, un menor volumen de carburos y un engrosamiento de la fase carburos producto a una menor velocidad de enfriamiento.



**Figura 4.49.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

En la Figura 4.50, la cual corresponde a la aleación con 6.42 % de vanadio y 25 mm de espesor seccionada en dirección transversal a la superficie desgastada, se aprecia que tanto los carburos  $M_7C_3$  como los VC se fracturan producto a las condiciones de desgaste abrasivo, sin embargo, los carburos de vanadio reflejan un buen comportamiento en condiciones de desgaste con un menor grado de fragilidad. Este carburo está menos interconectado lo que favorece que no se propaguen grietas, al tener tamaños menores que los eutécticos también se provee de una mayor protección a la matriz. De acuerdo con De Mello y colaboradores [98] los carburos de vanadio por su dureza contribuyen con una mayor resistencia al desgaste, además de que sus observaciones revelaron que no se agrietaban ni fracturaban con tanta

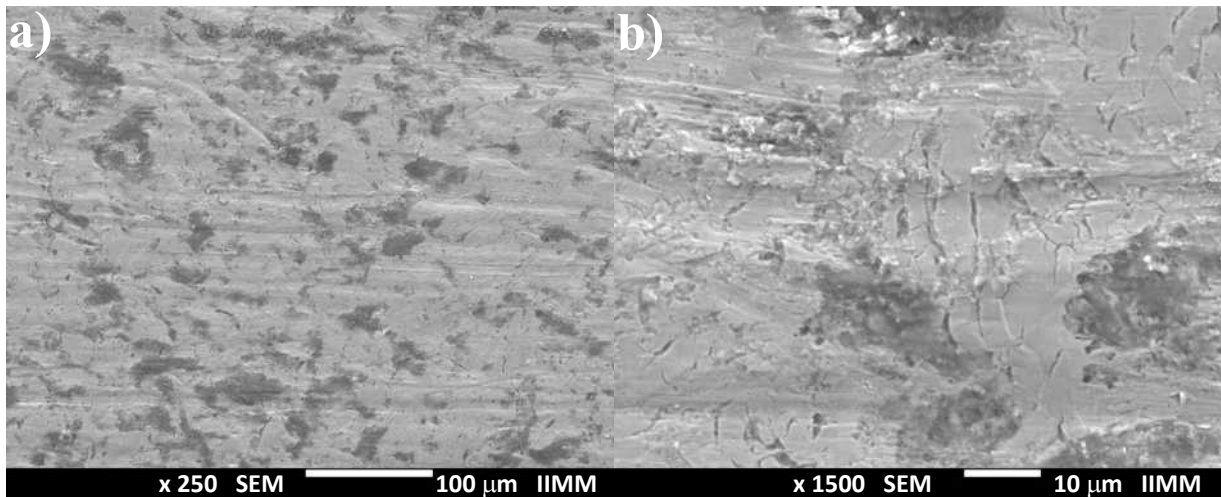
facilidad. Además, evidenciaron que el vanadio disminuye el rango de solidificación lo que ocasiona que se incremente la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$ . Por su parte Mohammadnezhad y colaboradores [43] plantean que la adición de vanadio refina la fase carburo y reduce el volumen de carburo de la aleación. Así mismo incrementa la dureza y la resistencia a la abrasión. Resultados semejantes fueron reportados por Kang y colaboradores [117], ellos muestran una mejora en la resistencia al desgaste con la adición de vanadio debido a la formación de carburos eutécticos y proeutécticos.



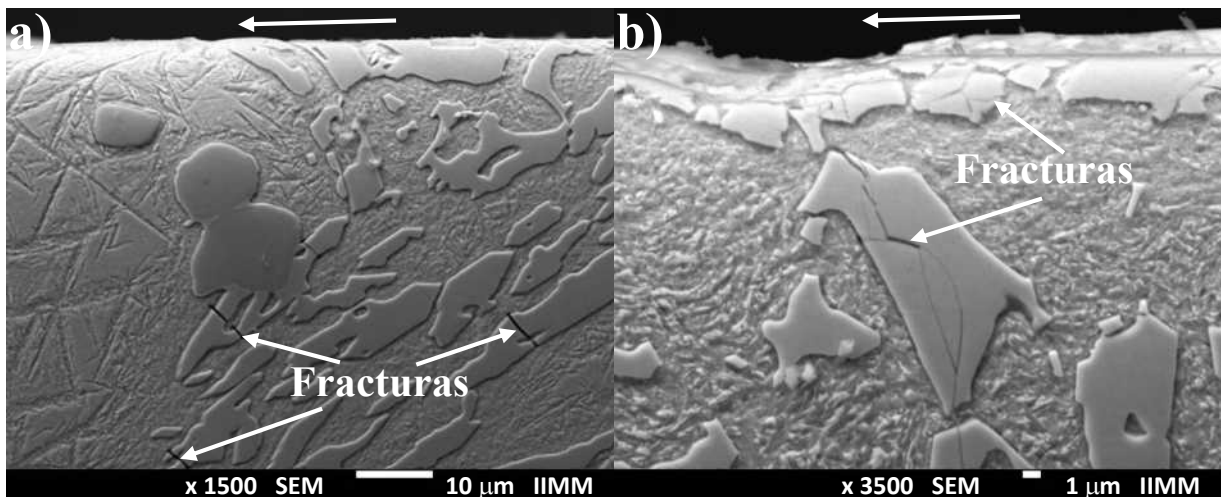
**Figura 4.50.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

La Figura 4.51 muestra la superficie desgastada de 37 mm de espesor para la aleación con 6.42 % V, se observa que los surcos provocados por el flujo de partículas abrasivas son aún más profundos que los apreciados para los espesores de 18 y 25 mm. Se removió parte de la matriz dejando a los carburos desprotegidos y al perderse el apoyo mecánico de los carburos, los índices de desgaste aumentaron considerablemente debido a las características microestructurales mencionadas con anterioridad. Por otra parte, en la Figura 4.52 se aprecia la sección transversal a la superficie desgastada de la muestra de 37 mm de espesor, en ella se observa que el desgaste es mucho más severo. Aunque no fue de interés en esta investigación analizar la profundidad de fractura de los carburos, si llama la atención que en este espesor en concreto los carburos  $M_7C_3$  que se encuentran por debajo de los VC se fracturaron mientras

que los de vanadio quedaron intactos. Lo que corrobora que son de una naturaleza menos frágil, los cuales son de menor tamaño, además de que debido a su morfología, se encuentran menos interconectados, mientras que los carburos  $M_7C_3$  se distinguen por ser alargados y más conectados.



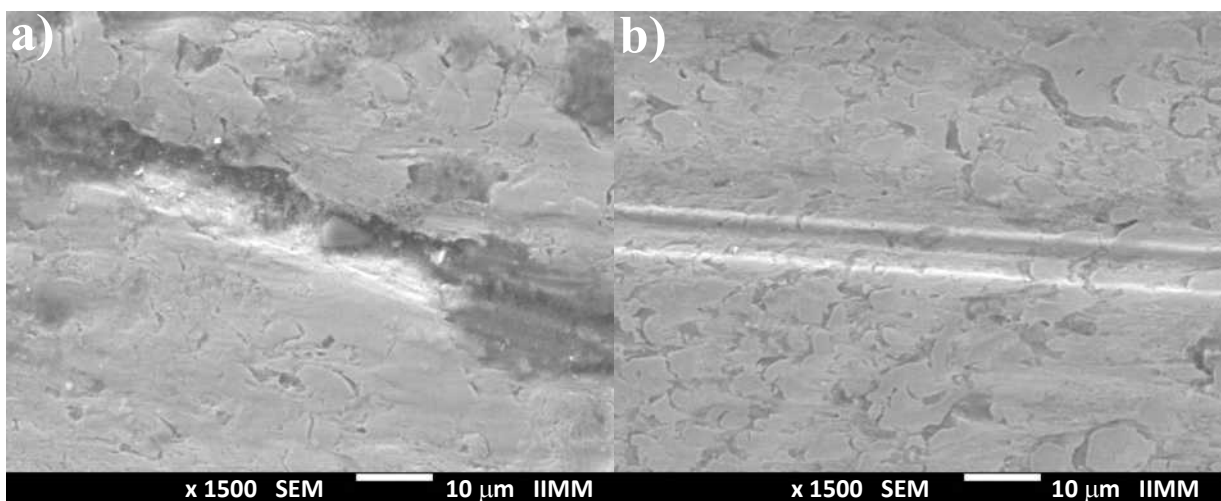
**Figura 4.51.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.



**Figura 4.52.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

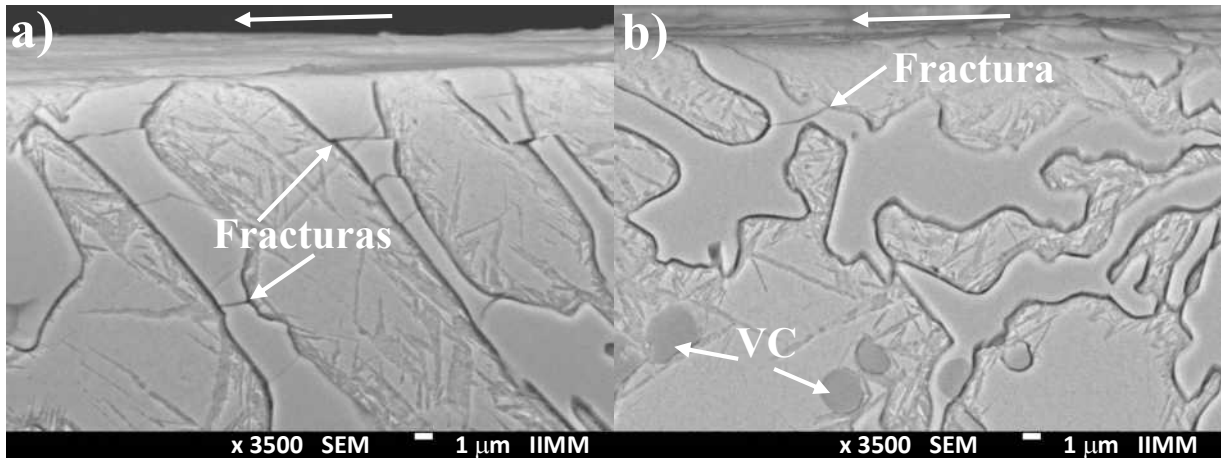
De acuerdo con Kim [5] los hierros blancos con una microestructura refinada tienen mejor comportamiento bajo condiciones de desgaste en comparación con aleaciones que contienen carburos de tamaño mayor, lo que los hace quebradizos. Estas apreciaciones se han podido observar tanto en la aleación base como la adicionada con 6.42 % V, y para cada uno de los espesores estudiados. Otra característica que distingue a este espesor es el menor volumen de carburos, en comparación con los espesores de 18 y 25 mm.

La Figura 4.53 corresponde a los hierros con contenidos de 4.13 y 4.93 % de vanadio, en estas imágenes resaltan las diferencias en cuanto a daño microestructural inducido. Como se puede observar, los surcos producto al desgaste son más profundos en la aleación con 4.13 % V, se observa como se ha desprendido parte de la matriz llevándose consigo cierta cantidad de carburos. Ambas aleaciones tienen una matriz formada por martensita y austenita retenida, aunque hay que resaltar que la aleación con 4.93 % V presenta un mayor contenido de martensita. Esta diferencia hace que posea una mayor dureza, otra característica que diferencia a un hierro del otro es que en la aleación con 4.13 % V los pocos carburos VC que se logran identificar se forman como eutécticos, mientras que en la otra aleación es la primera fase en solidificar a partir del líquido, quedando embebidos en la matriz y provocando un mayor empobrecimiento en carbono, contribuyendo al incremento de la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$  (Figura 4.54). Todos estos elementos favorecen que exista una mayor pérdida de material en la aleación con menor contenido de vanadio.



**Figura 4.53.** Micrográficas de MEB de la superficie desgastada de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de colada.

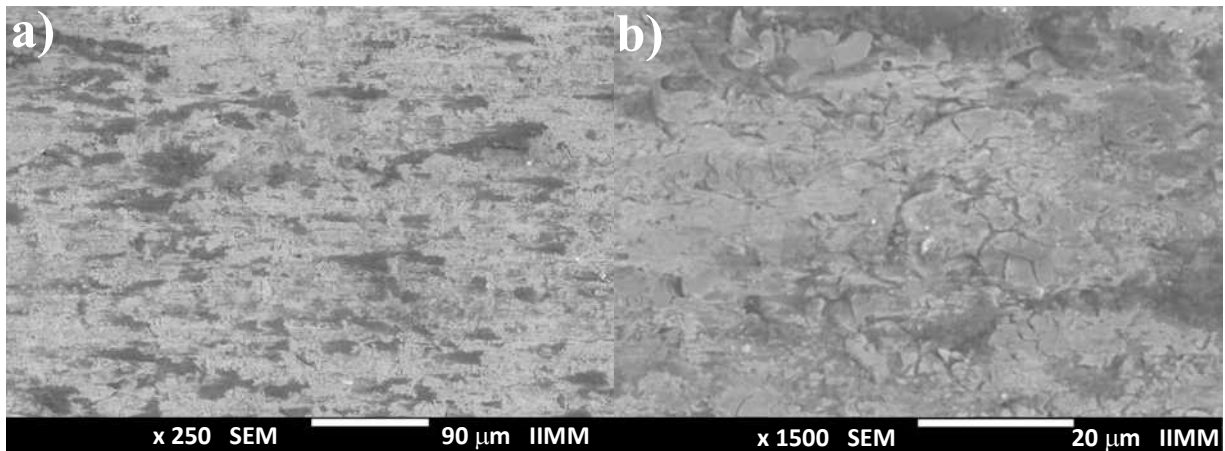
La Figura 4.54 muestra los cortes transversales para las mismas muestras, donde, claramente se aprecia como existe un mayor daño microestructural para la aleación con 4.13 % de vanadio. Todas las aleaciones muestran el mismo comportamiento observado anteriormente, donde a medida que aumenta el espesor mayor es la pérdida de material (Figura 4.40).



**Figura 4.54.** Micrográficas de MEB de la sección transversal de la huella de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de colada.

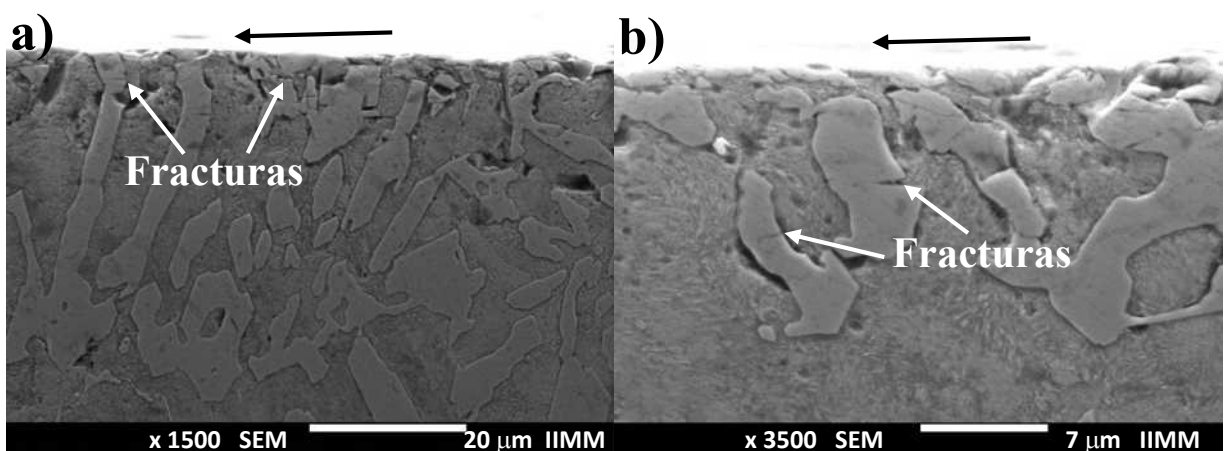
#### 4.4.1.2. Comportamiento del desgaste abrasivo en los hierros solidificados dinámicamente.

La Figura 4.55 muestra la superficie desgastada de la aleación sin vanadio solidificada bajo condiciones dinámicas. Se observa una gran cantidad de carburos fracturados en el área desgastada (Figura 4.55b), sin embargo, los surcos no son tan evidentes como en la aleación base estática. Como se mencionó anteriormente la matriz de este hierro es completamente perlítica y como se sabe la perlita es una fase que ofrece un pobre desempeño al desgaste, razón por la cual en este tipo de aleaciones siempre se trata de evitar la formación de una matriz perlítica si se requiere una buena resistencia a la abrasión, en los análisis de dureza de este trabajo quedó evidenciado las diferencias entre estos dos hierros. Por otra parte, esta misma aleación, pero solidificada de manera estática dio como resultado una matriz austenítica con cierta cantidad de martensita y con una mayor dureza. No obstante, la aleación solidificada de forma dinámica mostró mejores resultados bajo condiciones de desgaste, quedando evidenciado que la dureza es muy importante pero que la microestructura juega un papel predominante en este tipo de aleación.



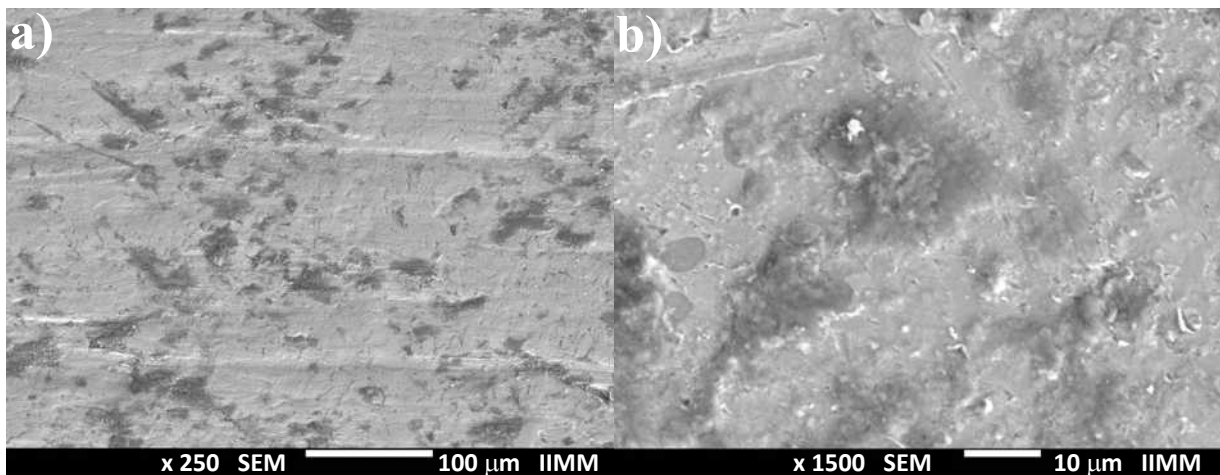
**Figura 4.55.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

Como se mencionó anteriormente, el hierro base solidificado de forma dinámica se caracteriza por presentar una matriz perlítica (Figura 4.56b), su formación provoca que disminuya el soporte de la matriz a los carburos contra la abrasión. Esto hace que los carburos se desprendan y se fracturen más fácilmente durante el desgaste. Sin embargo, este hierro posee una morfología distinta a la aleación base solidificada de manera estática. Posee una red de carburos eutécticos menos interconectados y más refinados, así como un volumen de carburos considerablemente mayor. Por lo tanto, la matriz aunque más suave, es protegida por una red de carburos capaces de resistir la influencia de las partículas abrasivas.



**Figura 4.56.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

Por otra parte, la Figura 4.57 muestra la aleación con contenido de 6.41 % V solidificada dinámicamente. Este hierro se caracterizó por presentar un volumen de carburos ligeramente mayor en comparación con la aleación solidificada estáticamente, sin embargo, las composiciones de sus matrices son diferentes. Como se observó anteriormente, en la aleación con 6.42 % V solidificada de forma estática predomina la martensita, en el caso de la aleación solidificada dinámicamente, la matriz presentó una ligera disminución de la dureza debido a la menor cantidad de carbono disuelto debido al incremento en la fracción de volumen de carburos observada, pero esta disminución en la cantidad de carbono en la matriz disminuye su capacidad de endurecimiento y su resistencia al desgaste. En la literatura se ha reportado que la adición en hierros blancos de elementos formadores de carburos mejora las propiedades mecánicas de estas aleaciones, entre otras cosas por el aumento de la fase carburo [104] ya que influye en la dureza y su comportamiento en condiciones de desgaste. Además, diferentes autores [105-109] consideran que en la resistencia al desgaste el tipo de matriz es muy importante, debido a que de ellas depende el soporte mecánico que sean capaz de darle a los carburos ya que la matriz representa alrededor de un 70 % en volumen de la aleación.

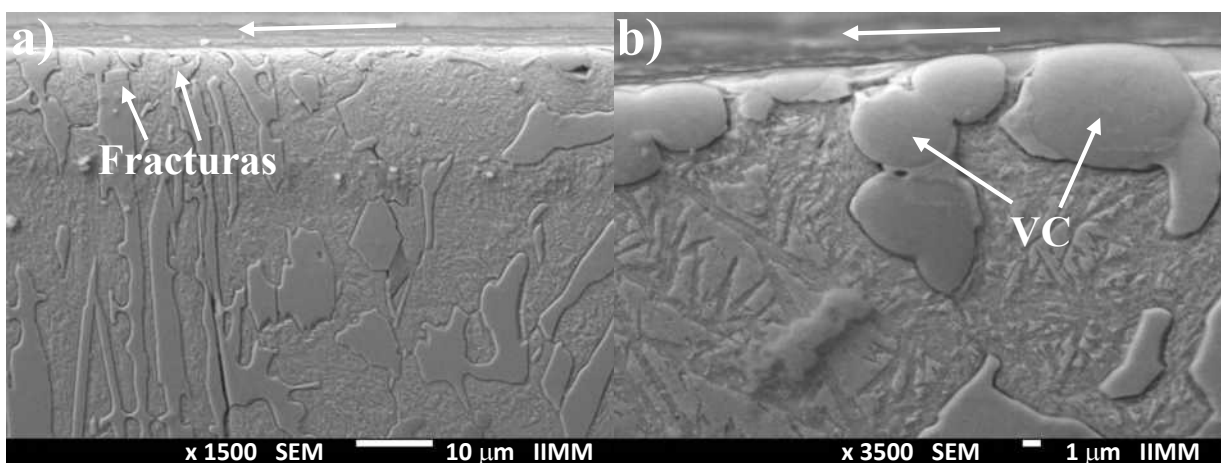


**Figura 4.57.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.41% V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

La Figura 4.58 (b) demuestra que la matriz predominantemente martensítica les da mayor soporte a los carburos, además de evidenciar que los carburos  $M_7C_3$  (Figura 4.58a) son más propensos a fracturarse a pesar del buen comportamiento que pueda tener la matriz. Esta

aleación mostró mejor resistencia al desgaste que la base solidificada bajo las mismas condiciones, la diferencia como se ha explicado está en su matriz, la cual se distingue por su elevada dureza, además de la presencia de carburos de vanadio que son más duros que el eutéctico y un incremento en el refinamiento de la microestructura. Sin embargo, comparando las aleaciones con 6.42 y 6.41 % de vanadio solidificadas de forma estática y dinámica, respectivamente en condiciones de colada, la aleación solidificada dinámicamente presenta un volumen perdido de  $0.44 \text{ mm}^3$ , lo cual es considerablemente mayor, comparado con la aleación solidificada estáticamente la cual mostró un volumen de  $0.16 \text{ mm}^3$ . Esto es un claro indicativo de que la dureza de la matriz juega un papel importante en el desempeño al desgaste de este tipo de aleaciones, ya que la aleación solidificada dinámicamente, presenta un ligero incremento en el volumen de carburos, pero a su vez disminuye la cantidad de carbono disuelto en la matriz disminuyendo su capacidad de endurecimiento. Sin embargo, ambos valores son relativamente bajos en comparación con lo observado en las otras aleaciones con el mismo espesor, en las cuales se alcanzan volúmenes perdidos de hasta  $6.3 \text{ mm}^3$  como es el caso de la aleación base solidificada estáticamente.

Por lo tanto, la aleación con 6.41 % de vanadio solidificada dinámicamente puede ser de gran utilidad para aplicaciones donde se requiera de una elevada resistencia al desgaste, así como una aceptable tenacidad de fractura, debido a que muestra una microestructura muy fina con carburos mejor distribuidos y menos interconectados.



**Figura 4.58.** Micrográficas de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de colada, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

#### **4.4.2. Desgaste abrasivo en condición de tratamiento térmico.**

##### **4.4.2.1. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma estática.**

Como se ha mencionado anteriormente, la fase carburo es comúnmente considerada como la principal responsable de la resistencia al desgaste en este tipo de hierros; sin embargo, la matriz también juega un papel importante. Durante el tratamiento térmico de desestabilización la matriz austenítica se transformó en una mezcla de martensita y austenita retenida reforzada con carburos secundarios en la mayoría de las aleaciones, aunque es importante señalar que en algunas aleaciones donde el empobrecimiento en carbono de la matriz fue considerable se dio lugar a la transformación ferrítica como se señaló anteriormente, trayendo consigo una disminución de la dureza. En la literatura se ha reportado que los carburos secundarios bajo condiciones de desgaste abrasivo refuerzan la matriz y a su vez se incrementa el soporte mecánico de la fase carburo [2, 8, 59, 71, 136].

De acuerdo con Bedolla y colaboradores [30], la deformación y agrietamiento de la fase carburo desestabiliza la matriz contribuyendo a un mayor desgaste. Estos investigadores además plantean que con la adición de elementos formadores de carburo más duros que el eutéctico y con el tratamiento térmico de desestabilización se logran mejores resultados bajo condiciones de desgaste, ya que se producen menores grados de deformación de la matriz y agrietamiento de los carburos, por lo que se produce un menor daño microestructural por debajo de la superficie desgastada.

Por su parte Zum y colaboradores [111] han destacado que la aplicación de tratamientos térmicos para obtener una matriz martensítica, aumenta la resistencia al desgaste bajo abrasión y en condiciones de deslizamiento. En la presente investigación, posterior al tratamiento térmico de desestabilización se observó el agrietamiento de los carburos en el área desgastada, el nivel de deformación estuvo relacionado al empobrecimiento en carbono que sufrió la matriz durante el tratamiento térmico y tomando en consideración la presencia de carburos primarios VC además del engrosamiento microestructural. Bajo las condiciones utilizadas en esta investigación se esperaba un aumento de la resistencia al desgaste producto a la adición de vanadio, sin embargo, aún cuando de manera general se observa este comportamiento, se demostró que el comportamiento bajo las condiciones abrasivas utilizadas dependió de

muchos factores (volumen de carburos, dureza de la matriz, tamaño de las fases, morfología, etc.). Por lo que, en condiciones de tratamiento térmico, como se mostrará a detalle, estos factores presentan cambios significativos que modifican notablemente el comportamiento al desgaste de las aleaciones.

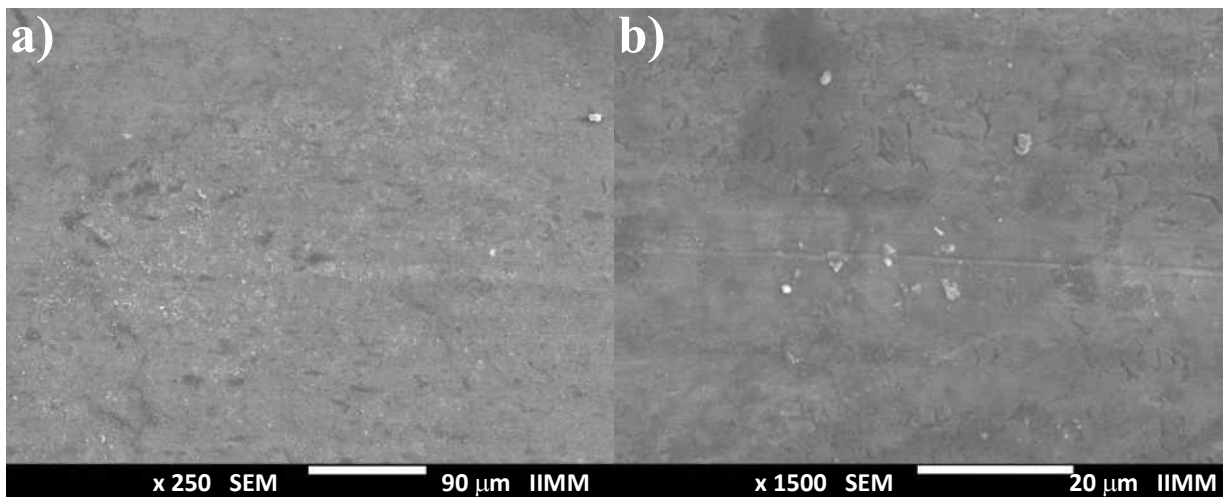
La Tabla 4.3 muestra los resultados obtenidos en el estudio de perfilometría, el comportamiento observado del espesor posterior al tratamiento térmico es diferente a lo ocurrido en condiciones de colada (Figura 4.40). Únicamente en el caso de las aleaciones con adiciones de 4.93 y 6.42 % V se cumple que en la medida que aumenta el espesor se incrementa el desgaste para los diferentes espesores. En cambio, para las aleaciones base y con 4.13 % V las pérdidas en peso inicialmente incrementan con el espesor y disminuyen posteriormente, mostrando un máximo volumen perdido para el espesor de 25 mm. Este comportamiento es atribuido a la sensibilidad que presentan este tipo de hierros durante el enfriamiento ya que en estas muestras se observó el mayor grado de agrietamiento posterior al enfriamiento a temperatura ambiente. Esta sensibilidad puede estar relacionada con el elevado contenido de carbono disuelto en la matriz de estas aleaciones y la presencia de carburos más interconectados con grosores intermedios.

**Tabla 4.3.** Volumen de material perdido en función del contenido de vanadio después del tratamiento térmico en los ensayos de desgaste abrasivo (mm<sup>3</sup>).

Espesor, mm	% de Vanadio					
	Base	4.13	4.93	6.42	Base Dinámica	6.41 Dinámica
18	0.118	0.293	0.445	0.196	-	-
25	1.919	1.892	0.989	1.092	-	-
37	1.311	1.446	1.147	1.223	1.368	1.162

La Figura 4.59 corresponde a la aleación base con un espesor de 18 mm después de la desestabilización, el comportamiento de la dureza en condiciones de colada y de tratamiento térmico son opuestos, mientras que en colada la adición de vanadio provocaba un incremento en la dureza cuando se desarrollaba la desestabilización un aumento de este elemento ocasiona la disminución de la dureza, e inclusive la obtención de estructuras ferríticas debido al elevado empobrecimiento en carbono de la matriz. Este espesor en particular fue el que mostró la mayor resistencia al desgaste en condiciones de tratamiento térmico, lo cual es atribuido al

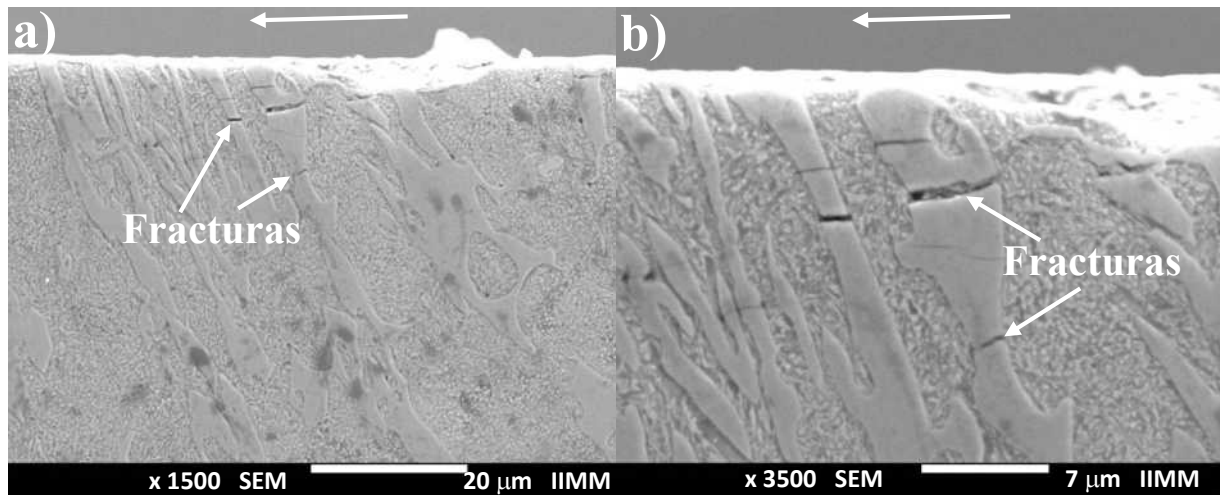
menor grado de fragilización de la microestructura, ya que debemos resaltar que para este tipo de aleaciones, las cuales alcanzan volúmenes de alrededor de un 30 % de carburos que son considerados una fase cerámica, el enfriamiento al aire posterior a la desestabilización es suficiente para producir el agrietamiento de la microestructura debido a las diferencias en coeficiente de expansión térmica entre las diferentes fases, lo que se ve más acentuado cuando se tienen carburos de gran tamaño. La Figura 4.59 muestra evidencia de que los surcos son de tamaño y profundidad menor a los observados para la misma aleación, pero en condición de colada (Figura 4.41). De acuerdo con Stachowiak y colaboradores [101] la disminución del tamaño de los carburos de una microestructura implica que se incremente la resistencia al desgaste y sea más complejo para el abrasivo penetrar al material.



**Figura 4.59.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

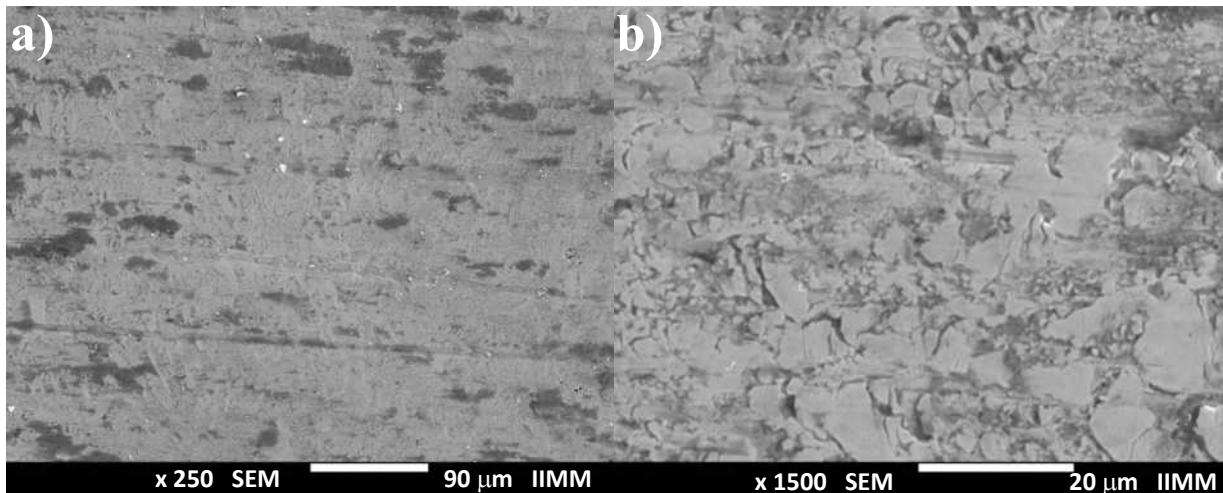
La Figura 4.60 muestra el hierro base y espesor de 18 mm, en ella se aprecian carburos  $M_7C_3$  fracturados debido a las condiciones de desgaste a que fue sometida la probeta. Como se observa, la matriz es una mezcla de martensita, austenita retenida y carburos secundarios que precipitaron como consecuencia de la desestabilización. La mejora en la resistencia al desgaste se le atribuye a una mayor transformación martensítica y al soporte que les brinda la matriz a los carburos eutécticos, debido a la presencia de carburos secundarios precipitados, los cuales refuerzan la matriz contra las partículas abrasivas. Estos resultados concuerdan con los

reportados por Ataiwi y Yousif [103], ellos plantean que el incremento de la dureza influye en una mayor resistencia al desgaste producto a cambios microestructurales de la matriz. De igual manera, Filipovic [115] reporta que los carburos secundarios que precipitan en las regiones de la matriz influyen en el comportamiento de la abrasión. Al aumentar la resistencia de la matriz mediante un efecto de endurecimiento por precipitación, los finos carburos secundarios aumentan el soporte mecánico de los carburos eutécticos.

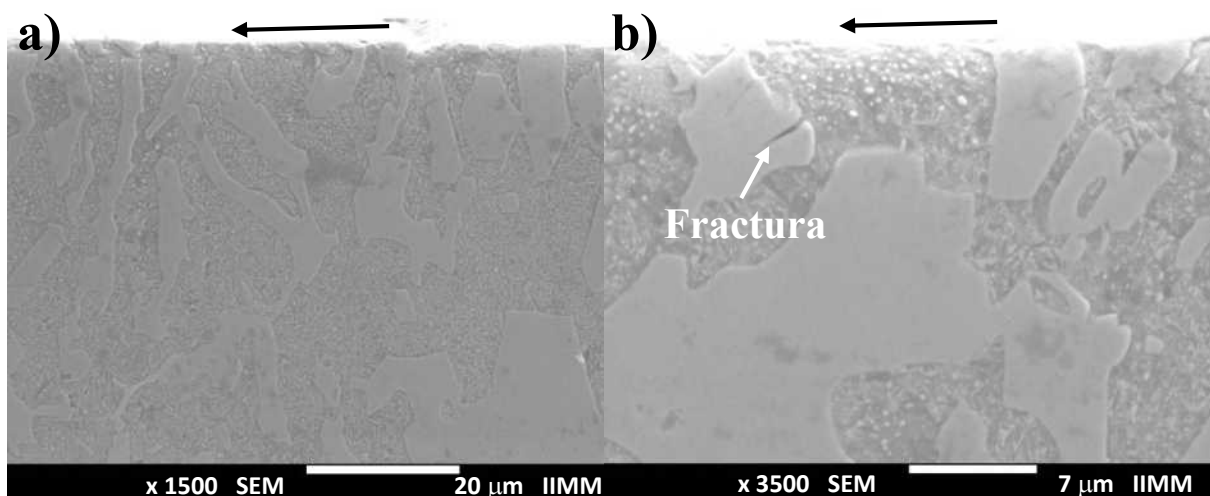


**Figura 4.60.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

La Figura 4.61 muestra la superficie de la aleación base de 25 mm de espesor bajo condiciones de desgaste abrasivo. Las microestructuras revelan un incremento en la densidad, anchura y longitud de los surcos conforme aumenta el espesor. Este efecto se le atribuye a un engrosamiento de la microestructura y a una matriz que incrementa el volumen de martensita con respecto al espesor de 18 mm, sin embargo, esta fase posee menor contenido de carbono producto de la reducción de la velocidad de solidificación y de la precipitación de carburos secundarios (Figura 4.62), lo que con lleva a una disminución de la resistencia a la abrasión de la matriz.



**Figura 4.61.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

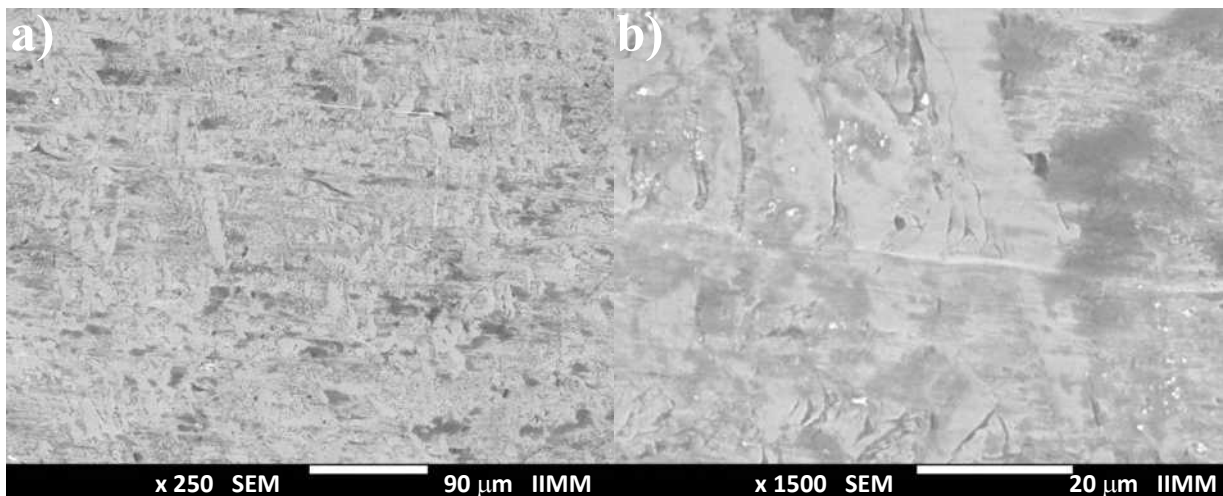


**Figura 4.62.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 25 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

Como ha sido mencionado anteriormente, un engrosamiento de la microestructura produce una disminución de la resistencia al desgaste, ya que se facilita la remoción de una mayor cantidad de material bajo condiciones de abrasión. De acuerdo con Albertin y Sinatora [108] la presencia de carburos gruesos, facilita el inicio del mecanismo de microfisuración, lo que conlleva altos índices de desgaste. Este comportamiento coincide totalmente con los resultados

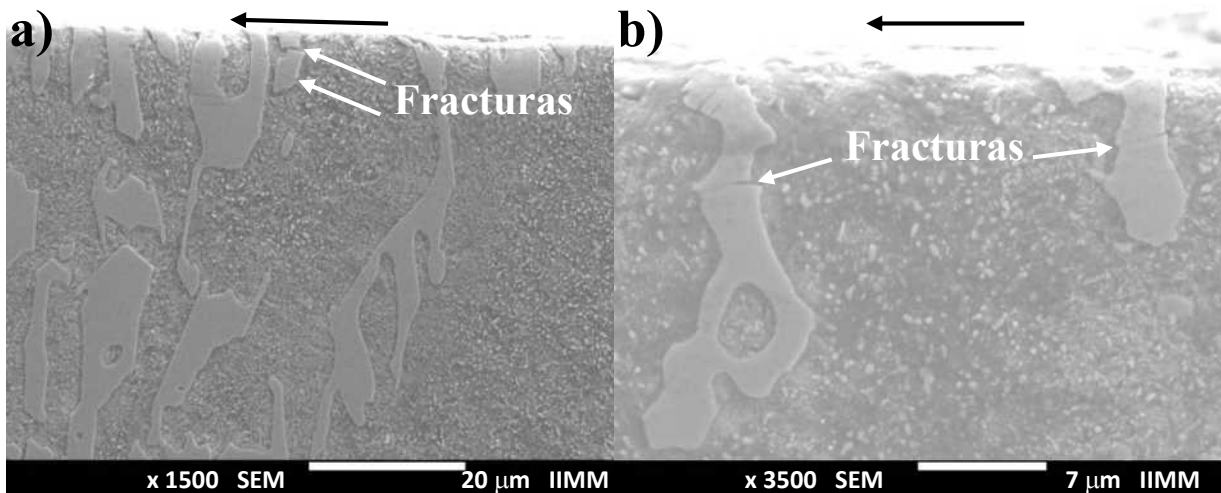
observados en la presente investigación, donde el engrosamiento de la microestructura permite que las partículas abrasivas que fluyen por la superficie de las probetas penetren en mayor medida al material provocando que los carburos sean removidos con mayor facilidad y se desprenden dejando desprotegida a la matriz, ocasionando que aumente las pérdidas por desgaste.

Las micrografías de la Figura 4.63 correspondientes al hierro base de espesor 37 mm, muestran los surcos ocasionados por el desgaste abrasivo, sin embargo, los resultados evidencian que este espesor es más resistente al desgaste que el del 25 mm, esto podría parecer contradictorio, porque se sabe que conforme aumenta el espesor menor es la resistencia al desgaste producto al crecimiento excesivo de la microestructura.



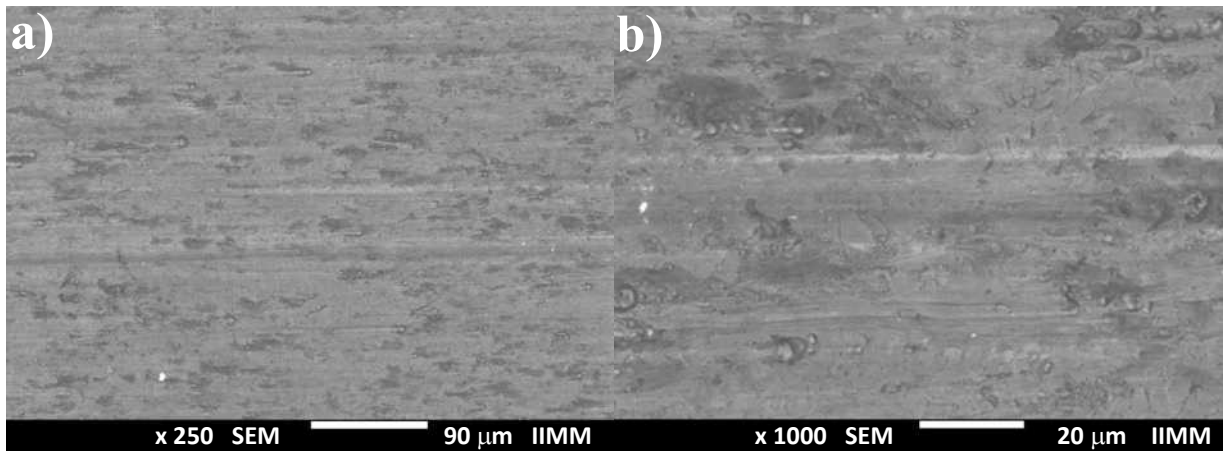
**Figura 4.63.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

Sin embargo, se debe tener en cuenta que, a mayor espesor se reduce la velocidad de enfriamiento y lo cual es favorecedor de la transformación martensítica debido al empobrecimiento en carbono que sufre la matriz. Esta martensita que se forma es de menor dureza, pero se compensa con un mayor volumen, lo que trae consigo que aumente la resistencia al desgaste en comparación con el espesor de 25 mm.



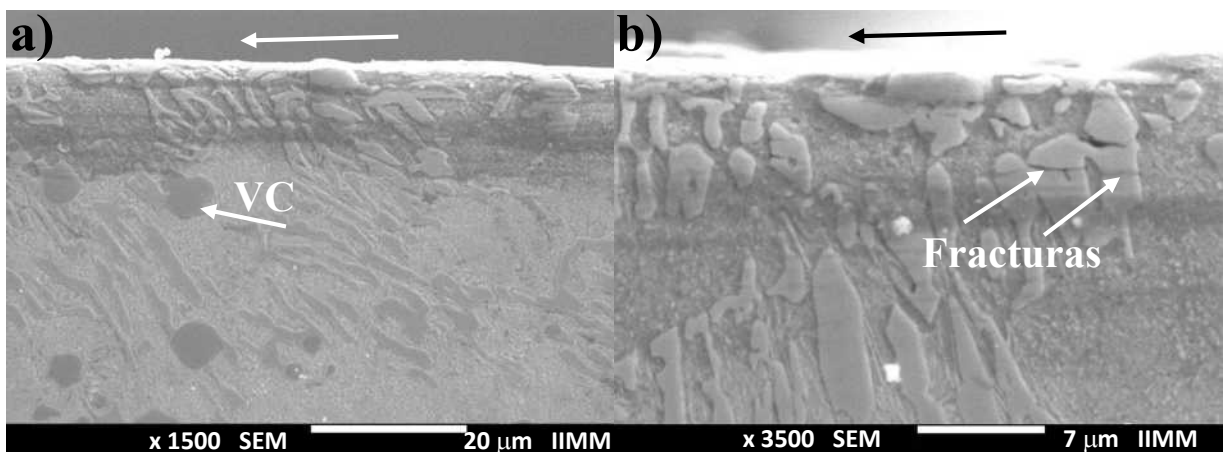
**Figura 4.64.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

En la Figura 4.65 se muestra la superficie desgastada de la aleación con adición de 6.42 % V y espesor 18 mm, se pueden apreciar que los surcos producidos por el deslizamiento de las partículas abrasivas son de mayor grosor. El incremento del contenido de vanadio en el hierro provocó la disminución de la resistencia al desgaste, esto se atribuye a menores valores de dureza luego del tratamiento térmico de desestabilización. La Figura 4.66, muestra evidencia de que los carburos de vanadio resisten en mayor medida la deformación de la matriz, mientras que los eutécticos se fracturan y se desprenden del material. Sin embargo, el menor grado de endurecimiento alcanzado en la matriz de los hierros con alto contenido de vanadio ocasionado por el empobrecimiento excesivo de carbono después de la desestabilización, condujo a que las pérdidas en peso incrementaran para estas aleaciones, además de que un volumen excesivo de carburos en la aleación puede llegar a disminuir su tenacidad, lo cual disminuye su resistencia al desgaste bajo condiciones de desgaste severo. Filipovic y colaboradores [34] han reportaron resultados similares, donde plantean que adiciones superiores a 4.7 % V trae consigo que el volumen de carburos esté por encima de 35 %, lo que incrementa la fragilidad de la aleación y hace que se reduzca la resistencia al desgaste.



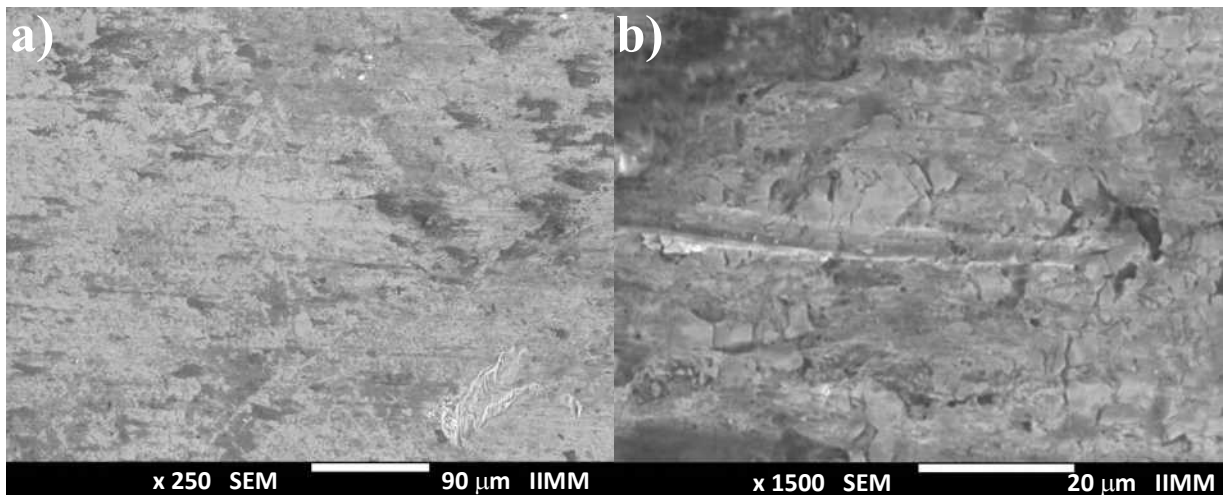
**Figura 4.65.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, después del tratamiento térmico a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1000x.

Como se mencionó antes, la matriz de esta aleación en condiciones de colada era altamente martensítica mientras que posterior a la desestabilización, debido a la reducción del contenido de carbono disuelto en la matriz, producto a la formación de los carburos de vanadio los cuales requieren de una gran cantidad de carbono, sumado a la precipitación de carburos secundarios provocaron un alto grado de empobrecimiento en carbono de la matriz ocasionando que durante el posterior enfriamiento la pequeña cantidad de carbono excedente difundiera a la fase carburo dando lugar a una transformación a ferrita, disminuyendo notablemente la dureza y afectando considerablemente la resistencia a la abrasión.



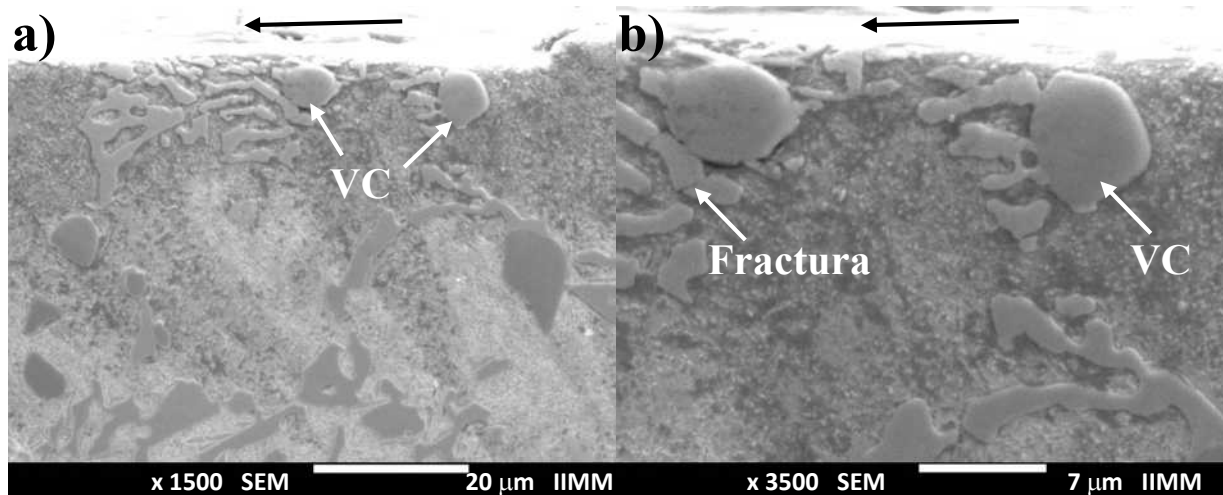
**Figura 4.66.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 18 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

La Figura 4.67 muestra la superficie desgastada de la aleación con 6.42 % V y 25 mm de espesor donde se revela el daño que sufrió este hierro bajo condiciones abrasivas. Se observa (Figura 4.67b) que los surcos son más profundos que los del espesor 18 mm, para este espesor en concreto. Como se mencionó anteriormente, este hierro presentó una menor velocidad de enfriamiento los que produjo el engrosamiento de la microestructura y un mayor empobrecimiento en carbono, lo que en conjunto dio lugar al incremento en pérdidas por desgaste.



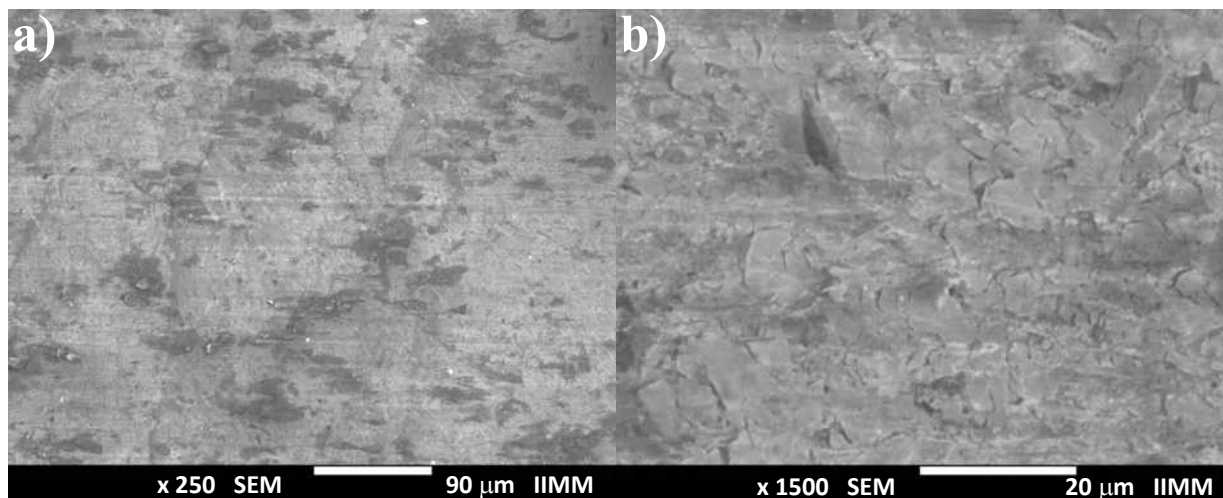
**Figura 4.67.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 25 mm, tratado térmicamente y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

Como se mencionó anteriormente, para este espesor y contenido de vanadio se observó una menor precipitación de carburos secundarios en comparación con el espesor más delgado, lo cual es debido a que durante la solidificación los carburos de vanadio consumen una mayor cantidad de carbono para formarse limitando la cantidad de carbono disponible en el posteriormente endurecimiento mediante tratamiento térmico. Por lo tanto, el menor grado de endurecimiento de la matriz, reduce el soporte mecánico a los carburos y como se observa en la Figura 4.68 (b), los carburos eutécticos que se encuentran por debajo de los carburos de vanadio se fracturan incrementando el desgaste.



**Figura 4.68.** Micrografías de MEB de la sección transversal a la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V y 25 mm de espesor, tratado térmicamente: a) 1500x y b) 3500x.

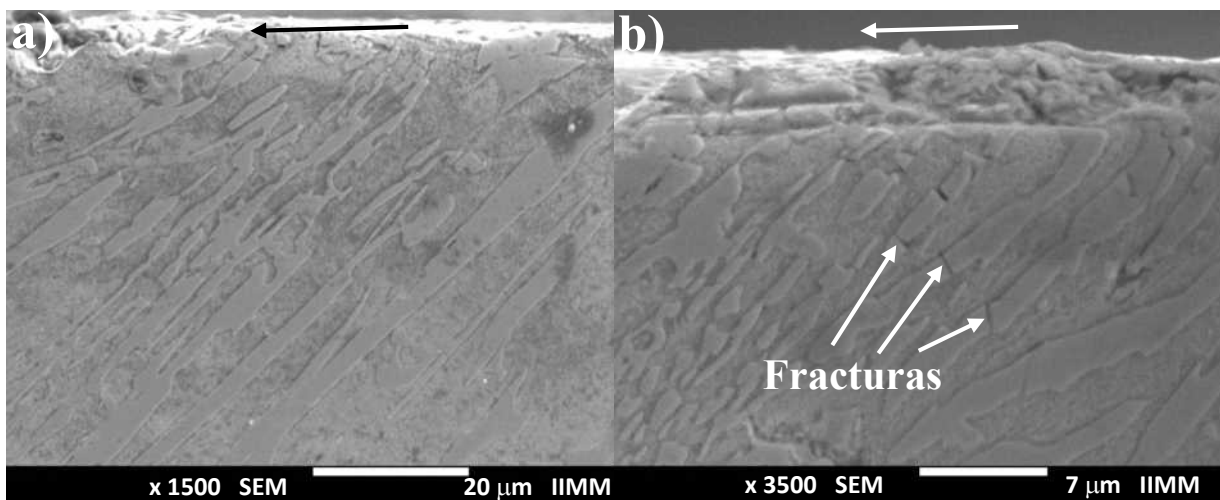
La Figura 4.69 muestra la superficie desgastada correspondiente al espesor de 37 mm, en ella se alcanza a observar evidencia del desprendimiento de parte de la matriz y carburos fracturados.



**Figura 4.69.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, tratada térmicamente y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

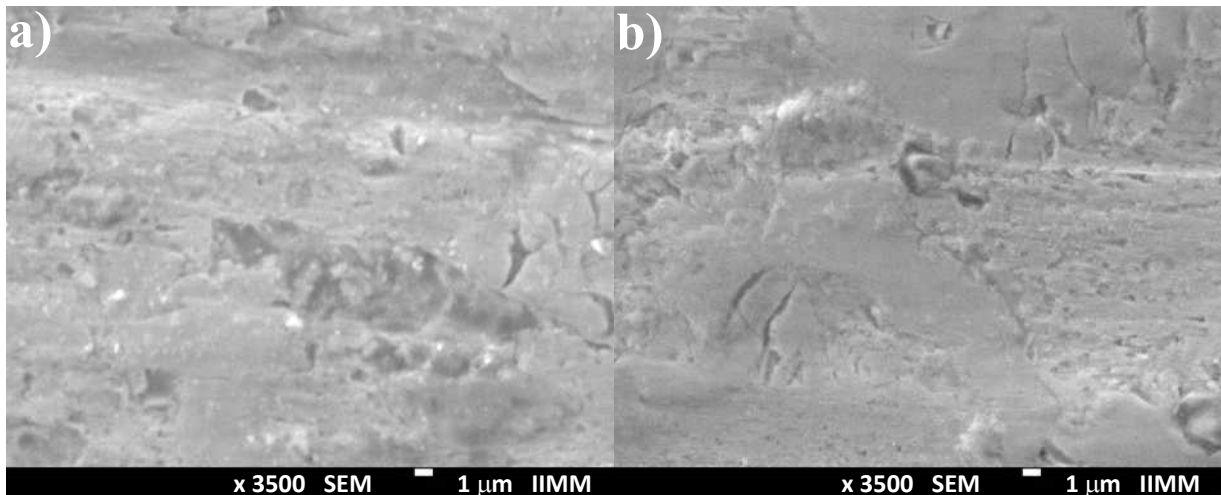
La presencia de carburos fracturados también puede ser observada en la micrografía de la Figura 4.70, donde se visualiza una estructura altamente ferrítica, con cierta cantidad de carburos secundarios precipitados, carburos eutécticos y carburos de vanadio. Cabe resaltar

que aún cuando la dureza de este espesor y la correspondiente a la muestra de 18 mm es prácticamente la misma, existe una diferencia considerable en cuanto a la resistencia al desgaste, lo que comprueba que el grado de refinamiento de la microestructura juega un papel importante en el comportamiento al desgaste de la aleación. Resultados similares han sido reportados por Liqun y colaboradores [137] por lo que estos investigadores plantean que el comportamiento bajo condiciones de desgaste de los hierros blancos están fuertemente influenciados por el tipo de matriz, así como el tamaño y distribución de las diferentes especies de carburos presentes.



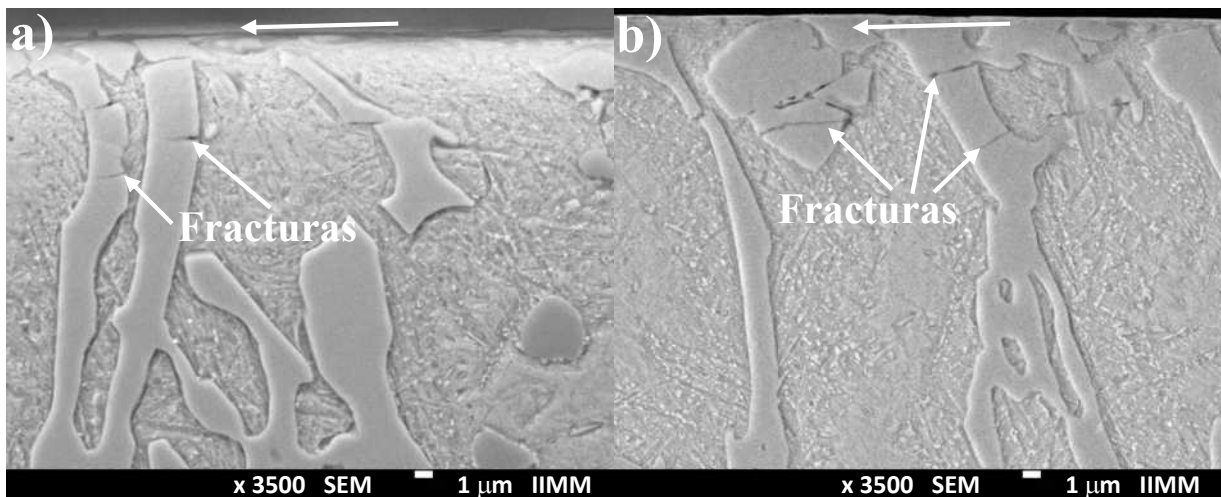
**Figura 4.70.** Micrográficas de MEB de la sección transversal de la huella del hierro con 6.42 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

En la Figura 4.71 se muestran las aleaciones con 4.13 y 4.93 % V, en ambas micrográficas se observa la presencia de carburos de vanadio. Sin embargo, la aleación con mayor contenido de vanadio mostró mayor pérdida de material, lo cual es atribuido al menor grado de endurecimiento de la matriz ocasionado por el empobrecimiento en carbono, lo que también se vio reflejado en un menor volumen de carburos secundarios precipitados. En cambio, en la aleación con 4.13 % V se observó una matriz predominantemente martensítica y un mayor volumen de precipitados, reflejándose así en mayores valores dureza y menores pérdidas por desgaste.



**Figura 4.71.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de tratamiento térmico.

En la Figura 4.72 se aprecian las microestructuras correspondientes a las aleaciones con 4.13 y 4.93 % V, en ambas estructuras se alcanzan a identificar carburos secundarios precipitados. La matriz de la aleación con 4.13 % V está formada por martensita y austenita retenida, estas fases protegieron mejor a los carburos presentes en la aleación.



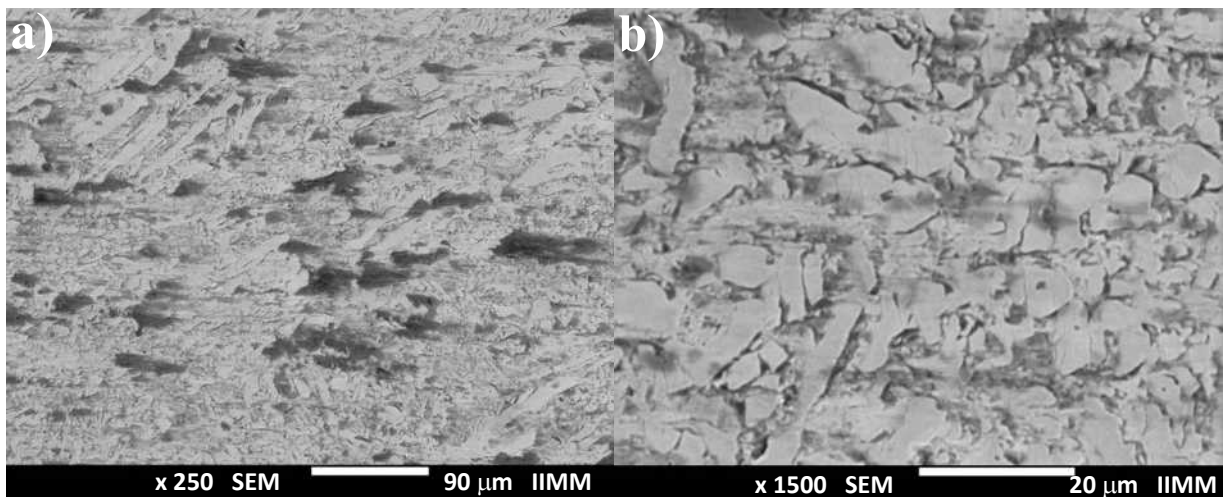
**Figura 4.72.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella de los hierros: a) 4.13 % V y b) 4.93 % V, espesor de 18 mm y en condiciones de tratamiento térmico.

Sinatora y colaboradores [138] plantean que si un hierro blanco presenta elevados contenidos de austenita metaestable en la superficie, se puede dar lugar a la transformación martensítica

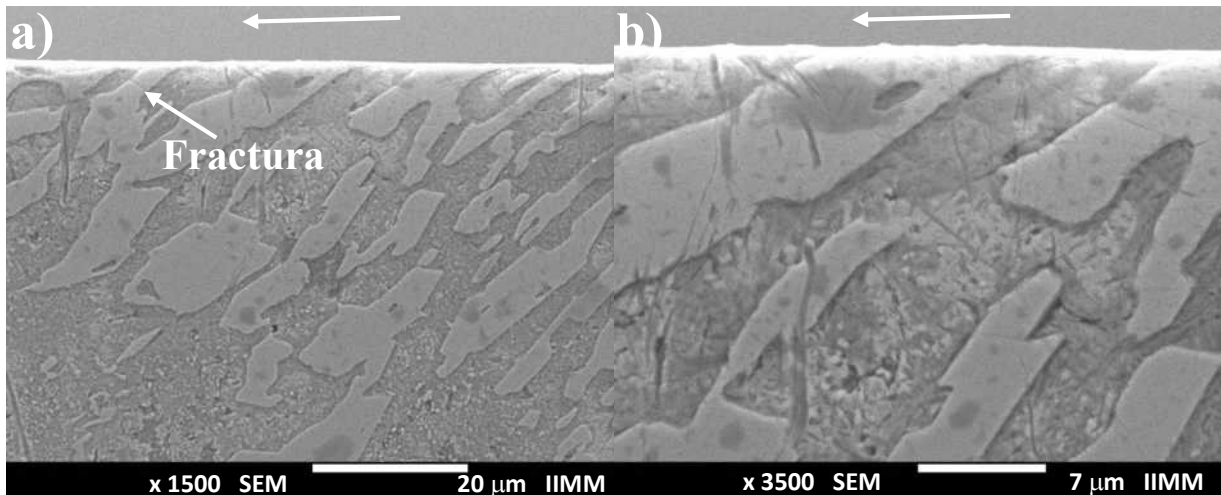
durante la deformación plástica (martensita inducida por deformación) ocasionando un incremento de la dureza de la superficie y contribuir a un mejor comportamiento al desgaste de las aleaciones tratadas térmicamente. Estos resultados podrían coincidir con el comportamiento que se ha observado en las aleaciones con matrices que contienen volúmenes de austenita retenida, las cuales corresponden a las aleaciones con menor contenido de vanadio después de tratamiento térmico.

#### 4.4.2.2. Comportamiento del desgaste abrasivo en las aleaciones solidificadas de forma dinámica.

La sección desgastada de la aleación base solidificada dinámicamente se observa en la Figura 4.73, es evidente que este hierro tuvo mejor comportamiento al desgaste si lo comparamos con la misma aleación en condiciones de colada (Figura 4.55). El flujo de partículas por la superficie de este hierro provocó fracturas y grietas, pero en menor medida. Los surcos que se llegan a observar en la Figura 4.73 (b) son visualmente menos anchos y poco profundos que los observados en condición de colada.



**Figura 4.73.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.

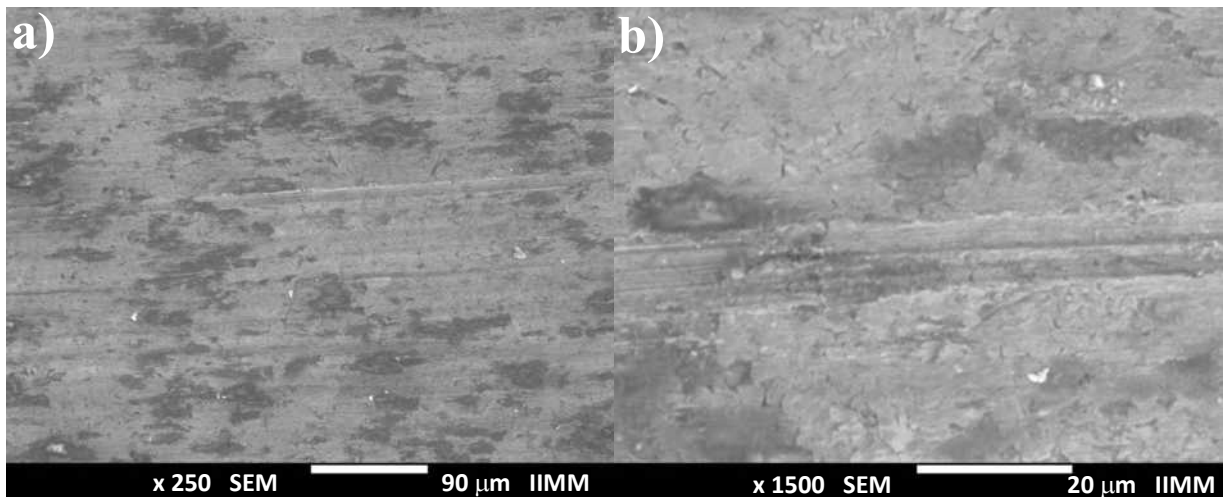


**Figura 4.74.** Micrografías de MEB de la sección transversal de la huella del hierro base, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

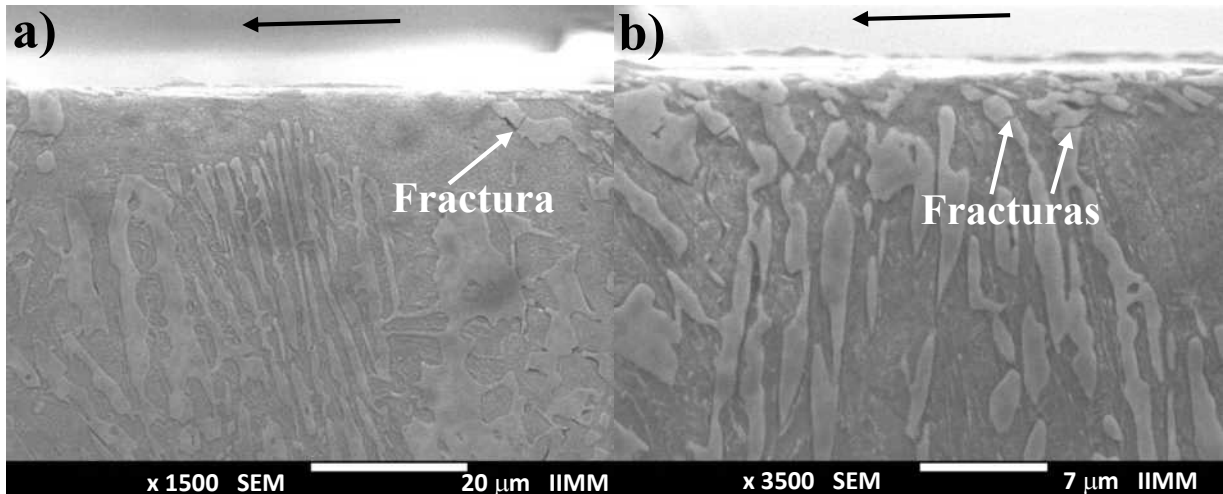
Este comportamiento se sustenta en la microestructura, en condiciones de colada la matriz del hierro base solidificado de manera dinámica era completamente perlítica (Figura 4.32) mientras que posterior a la desestabilización la matriz es una mezcla de martensita y austenita retenida, por lo que se alcanzan valores mucho más altos de dureza después del tratamiento térmico. Aún cuando se llegan a observar algunas grietas y fracturas, estas se presentan en menor medida en comparación con la aleación en condiciones de colada.

La aleación con adición de 6.41 % V (Figura 4.75) revela un comportamiento distinto a la misma aleación en condiciones de colada. Después de la desestabilización se observa que las partículas abrasivas penetraron el material con mayor profundidad, los surcos son más pronunciados y de mayor tamaño (anchos y largos). La causa de este comportamiento se le atribuye a la matriz, mientras que en condición de colada estaba formada por una mezcla de martensita y austenita retenida en este caso es altamente ferrítica. Al ser más blanda la matriz cuando el hierro es sometido a condiciones de desgaste la matriz fue removida con mayor facilidad y los carburos quedaron expuestos, dando lugar a mayores tasas de desgaste como se observa en la Figura 4.76, donde se aprecia la fractura de los carburos  $M_7C_3$ . Estos resultados concuerdan totalmente con las observaciones realizadas por Sare y Arnold [139] donde señalan que la deformación de los carburos dependía de la cantidad de deformación de la

matriz y encontraron que en situaciones en las que se observaba una gran deformación de la matriz, los carburos se agrietaban bajo la superficie.



**Figura 4.75.** Micrografías de MEB de la superficie desgastada del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 250x y b) 1500x.



**Figura 4.76.** Micrografías de MEB de la sección transversal a la superficie desgastada del hierro con 6.41 % V, espesor de 37 mm, en condiciones de tratamiento térmico, solidificada de forma dinámica y a diferentes magnificaciones: a) 1500x y b) 3500x.

En esta aleación, también se observó una disminución en el volumen de carburos secundarios precipitados en comparación con la aleación base solidificada bajo las mismas condiciones.

Este comportamiento se le atribuye a la matriz, ya que está mucho más empobrecida en carbono producto a la formación del carburo VC, el cual requiere de mayor cantidad carbono debido a su estequiometría, afectando el endurecimiento del hierro ya que hay menos carbono disponible para que precipiten carburos secundarios. Por lo tanto, en el caso de las aleaciones con adición de vanadio los efectos del tratamiento térmico de desestabilización no resultan favorecedores ya que los mayores valores de dureza y menores pérdidas en volumen se obtienen en condiciones de colada. Además, la adición de elevados contenidos de vanadio suprime la necesidad de un tratamiento térmico, ya que mostraron mayores valores de dureza y menores valores de volumen perdido, en condiciones de colada en comparación con la aleación base y 4.13 % V, tanto en condiciones de colada como después del tratamiento térmico de desestabilización.

---

## CONCLUSIONES

1. La adición de vanadio en el rango de 4.13 a 6.42 % dio lugar a la formación del carburo VC, que se formó como carburo eutéctico para 4.13 % y como primario para contenidos mayores de 4.93 %. Al mismo tiempo, las adiciones de vanadio dieron lugar al refinamiento del carburo  $M_7C_3$  y de la matriz de austenita, debido a la disminución del rango de solidificación de la austenita.
2. El aumento de la adición de vanadio incrementó el contenido de martensita en condiciones de colada debido al empobrecimiento en carbono, causado por la formación de carburo VC, que provocó el incremento de la temperatura de inicio de transformación martensítica  $M_s$ .
3. El incremento en contenido de vanadio se vio reflejado en un mayor volumen de carburos en las aleaciones y a su vez se modificó el contenido de carbono disuelto en la austenita, lo cual tiene un fuerte efecto sobre su capacidad de endurecimiento y su transformación durante la solidificación.
4. La solidificación dinámica produjo una disminución considerable del tamaño de las partículas de carburo y aumentó su fracción de volumen. Esta técnica también promovió la transformación de la matriz de la aleación base de predominantemente austenítica con pequeñas cantidades de martensita a totalmente perlítica reduciendo los valores de dureza. En el caso del hierro aleado con vanadio se obtuvo una matriz altamente martensítica.
5. La disminución de la velocidad de enfriamiento, conforme se incrementó el espesor trajo consigo un considerable aumento del contenido en volumen de martensita. Este comportamiento es atribuido al empobrecimiento en carbono de la austenita durante enfriamientos lentos, lo cual reduce su estabilidad.
6. En los hierros con 4.93 y 6.42 % V, solidificados estáticamente, se observó la presencia de carburos VC notablemente más pequeños, globulares, menos interconectados en comparación con los carburos eutécticos, los cuales se encontraban embebidos en una matriz altamente martensítica, lo que dio lugar a los valores de dureza más elevados obtenidos en condiciones de colada.

7. La microestructura del hierro base luego del tratamiento térmico consiste en una matriz martensítica, con pequeñas cantidades de austenita retenida y carburos secundarios precipitados, los cuales se observan de manera preferencial en el interior de la matriz para el hierro sin vanadio, en cambio para las adiciones superiores a 4.13 % se apreciaron que precipitaban en la periferia de las dendritas de austenita.
8. Adiciones de vanadio por encima de 4.93 % promovieron que durante la desestabilización disminuyera el volumen de martensita y la precipitación de carburos secundarios a causa del empobrecimiento en carbono de la matriz.
9. El agotamiento excesivo de carbono en la matriz, de los hierros con 6.41 y 6.42 % V, solidificados de forma dinámica y estática respectivamente, mientras se desarrolló la desestabilización inhibió la transformación martensítica, por lo tanto, dio lugar a los valores más bajos de dureza producto a una matriz más suave.
10. La aplicación del tratamiento térmico de desestabilización a 800 °C, tanto a la aleación base como aleada con 6.42 % de vanadio mostró una marcada disminución en la dureza, esto se le atribuye al bajo porcentaje de carbono en la austenita a esta temperatura el cual disminuye de 0.48 a 0.16 %, respectivamente.
11. La resistencia al desgaste en condiciones de colada se incrementó conforme aumentó las adiciones de vanadio, siendo el hierro con 6.42 % V el que mostró los mejores resultados, en cambio posterior al tratamiento térmico de desestabilización a los más altos contenidos de vanadio le correspondieron mayores pérdidas por desgaste.
12. La adición de elevados contenidos de vanadio suprime la necesidad de un tratamiento térmico, ya que las aleaciones con mayores contenidos de vanadio mostraron un incremento en los valores de dureza y menores volúmenes perdidos en condiciones de colada en comparación con la aleación base y la aleación con 4.13 % V, lo contrario ocurre cuando son desestabilizadas.

## RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

Realizar estudio de costo-beneficio de la fabricación y empleo de aleaciones solidificadas estáticamente con adición de 6.42 % V en condiciones de colada y fundiciones sin vanadio, pero solidificadas de manera dinámica posterior al tratamiento térmico de desestabilización, con el objetivo de definir que tecnología sería la más apropiada.

---

## REFERENCIAS

1. Laird, G., R. Gundlach, and K. Rohrig, *Abrasion-resistant cast iron handbook*. 2000: American Foundry Society Schaumburg, IL.
2. Tabrett, C.P., I.R. Sare, and M.R. Ghomashchi, *Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys*. International Materials Reviews, 1996. **41**(2): p. 59-82.
3. Filipovic, M., Z. Kamberovic, M. Korac, and M. Gavrilovski, *Correlation of microstructure with the wear resistance and fracture toughness of white cast iron alloys*. Metals and Materials International, 2013. **19**(3): p. 473-481.
4. Sare, I.R., *Abrasion resistance and fracture toughness of white cast irons*. Metals Technology, 1979. **6**(1): p. 412-419.
5. Kim, C.K., S. Lee, and J.-Y. Jung, *Effects of heat treatment on wear resistance and fracture toughness of duo-cast materials composed of high-chromium white cast iron and low-chromium steel*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006. **37**(3): p. 633-643.
6. Wiengmoon, A., J.T.H. Pearce, and T. Chairuangri, *Relationship between microstructure, hardness and corrosion resistance in 20wt.%Cr, 27wt.%Cr and 36wt.%Cr high chromium cast irons*. Materials Chemistry and Physics, 2011. **125**(3): p. 739-748.
7. Doğan, Ö.N., *Columnar to equiaxed transition in high Cr white iron castings*. Scripta Materialia, 1996. **35**(2): p. 163-168.
8. Doğan, Ö.N. and J.A. Hawk, *Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron*. Wear, 1995. **189**(1): p. 136-142.
9. Coronado, J.J., *Effect of load and carbide orientation on abrasive wear resistance of white cast iron*. Wear, 2011. **270**(11): p. 823-827.
10. Sare, I.R. and B.K. Arnold, *The influence of heat treatment on the high-stress abrasion resistance and fracture toughness of alloy white cast irons*. Metallurgical and Materials Transactions A, 1995. **26**(7): p. 1785-1793.
11. Kootsookos, A. 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. **490**(1): p. 313-318.

12. Kosolapova, T.Y., *Carbides: properties, production, and applications*. 1971, New York: Plenum Press.
13. Hutchings, I. and P. Shipway, *Tribology: friction and wear of engineering materials*. 1992: Butterworth-Heinemann.
14. Abu-Dheir, N., M. Khraisheh, K. Saito, and A. Male, *Silicon morphology modification in the eutectic Al–Si alloy using mechanical mold vibration*. *Materials Science and Engineering: A*, 2005. **393**(1): p. 109-117.
15. Appendino, P., G. Crivellone, C. Mus, and S. Spriano, *Dynamic solidification of sand-cast aluminium alloys*. *Metallurgical Science and Tecnology*, 2013. **20**(1): p. 27-32.
16. Olufemi, A.F. and I.S. Ademola, *Effects of melt vibration during solidification on the mechanical property of Mg-Al-Zn alloy*. *Int. J. Metall. Eng*, 2012. **1**(3): p. 40-43.
17. Gencalp, S. and N. Saklakoglu, *Effects of low-frequency mechanical vibration and casting temperatures on microstructure of semisolid AlSi 8 Cu 3 Fe alloy*. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2012. **37**(8): p. 2255-2267.
18. Pîrvulescu, C.M. and C. Bratu, *Mechanic vibrations generation system and effect on the casting alloys solidification process*. *UPB. Sci. Bull. Ser. B*, 2010. **72**(3): p. 219-232.
19. Cardoso-Legorreta, E., A. Arenas Flores, and F.L. García, *Effect of mechanical vibration during the solidification process of an aluminium alloy A356*. *Advanced Materials Research*, 2014. **976**: p. 14-18.
20. Kumar, R., S. Ansari Md, S.S. Mishra, and A. Kumar, *Effect of mould vibration on microstructure and mechanical properties of casting during solidification*. *International Journal of Engineering Research*, 2014. **3**(4): p. 90-92.
21. Limmaneevichitr, C., S. Pongananpanya, and J. Kajornchaiyakul, *Metallurgical structure of A356 aluminum alloy solidified under mechanical vibration: An investigation of alternative semi-solid casting routes*. *Materials & Design*, 2009. **30**(9): p. 3925-3930.
22. Takagi, H., Y. Uetani, M. Dohi, T. Yamashita, K. Matsuda, and S. Ikeno, *Effects of mechanical stirring and vibration on the microstructure of hypereutectic Al-Si-Cu-Mg alloy billets*. *Materials Transactions*, 2007. **48**(5): p. 960-966.
23. Taghavi, F., H. Saghafian, and Y.H.K. Kharrazi, *Study on the ability of mechanical vibration for the production of thixotropic microstructure in A356 aluminum alloy*. *Materials & Design*, 2009. **30**(1): p. 115-121.

24. Kocatepe, K., *Effect of low frequency vibration on porosity of LM25 and LM6 alloys*. Materials & Design, 2007. **28**(6): p. 1767-1775.
25. Sare, I.R., B.K. Arnold, G.A. Dunlop, and P.G. Lloyd, *Repeated impact-abrasion testing of alloy white cast irons*. Wear, 1993. **162-164**: p. 790-801.
26. Karantzalis, A.E., A. Lekatou, and H. Mavros, *Microstructural modifications of as-cast high-chromium white iron by heat treatment*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. **18**(2): p. 174-181.
27. Karantzalis, A.E., A. Lekatou, and E. Diavati, *Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: a microscopy examination approach*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2009. **18**(8): p. 1078-1085.
28. Tabrett, C.P. and I.R. Sare, *Fracture toughness of high-chromium white irons: Influence of cast structure*. Journal of Materials Science, 2000. **35**(8): p. 2069-2077.
29. International, A.S.M. and C. Handbook, *ASM Handbook*. Vol. 4. 1991, Materials Park, OH: ASM International.
30. Bedolla-Jacuinde, A., F.V. Guerra, I. Mejía, J. Zuno-Silva, and M. Rainforth, *Abrasive wear of V-Nb-Ti alloyed high-chromium white irons*. Wear, 2015. **332-333**: p. 1006-1011.
31. Gasan, H. and F. Erturk, *Effects of a destabilization heat treatment on the microstructure and abrasive wear behavior of high-chromium white cast iron investigated using different characterization techniques*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. **44**(11): p. 4993-5005.
32. Durman, R.W., *Fractography of high chromium alloys*. Br. Foundryman, 1981. **74**(3): p. 45-55.
33. Filipovic, M., Ž. Kamberović, and M. Korac, *The effect vanadium content and heat treatment on wear resistance and fracture toughness of Fe-Cr-C-V alloy*. Metallurgical and Materials Engineering, 2014. **20**(1): p. 1-13.
34. Filipovic, M., *Iron-chromium-carbon-vanadium white cast irons: Microstructure and properties*. Hemijska Industrija, 2014. **68**(4): p. 413-427.
35. Abdel-Aziz, K., M. El-Shennawy, and A. Omar, *Microstructural characteristics and mechanical properties of heat treated high-Cr white cast iron alloys*. International Journal of Applied Engineering Research, 2017. **12**(14): p. 4675-4686.

36. Guerra, F., A. Bedolla, I. Mejía, J. Zuno-Silva, J.J. Ruiz, and J.L. Acevedo. *Precipitation of secondary carbides on high-chromium white cast irons with copper additions*. in XIX Congreso y Exposición Internacional de la Industria de la Fundición. 2014. Monterrey.
37. Bedolla-Jacuinde, A., L. Arias, and B. Hernández, *Kinetics of Secondary Carbides Precipitation in a High-Chromium White Iron*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2003. **12**(4): p. 371-382.
38. Liu, Q., H. Shibata, P. Hedström, P. Jönsson, and K. Nakajima, *Dynamic Precipitation Behavior of Secondary M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> Carbides in Ti-alloyed High Chromium Cast Iron*. ISIJ International, 2013. **53**(7): p. 1237-1244.
39. Bedolla-Jacuinde, A., F.V. Guerra, I. Mejía, J. Zuno, and C. Maldonado. *Boron effect on the precipitation of secondary carbides during destabilization of a high-chromium white iron*. in 10th International Symposium on the Science and Processing of Cast Iron. 2014. Mar de Plata, Argentina.
40. Powell, G.L.F. and G. Laird, *Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons*. Journal of Materials Science, 1992. **27**(1): p. 29-35.
41. Kuwano, M., K. Ogi, A. Sawamoto, and K. Matsuda, *Studies on precipitation process of secondary carbides in high-chromium cast iron*. Transactions of the American Foundrymen's Society., 1990. **98**: p. 725-734.
42. Powell, G.L.F. and J.V. Bee, *Secondary carbide precipitation in an 18 wt%Cr-1 wt% Mo white iron*. Journal of Materials Science, 1996. **31**(3): p. 707-711.
43. Mohammadnezhad, M., V. Javaheri, M. Shamanian, M. Naseri, and M. Bahrami, *Effects of vanadium addition on microstructure, mechanical properties and wear resistance of Ni-Hard4 white cast iron*. Materials & Design, 2013. **49**: p. 888-893.
44. Avner, S.H., J.L.E. Haen, and G.B. Mejía, *Introducción a la Metalurgia Física*. 1979: McGraw-Hill México.
45. Chicco, B. and W.R. Thorpe, *On the solidification of pure C-Cr-Fe alloys*. Cast Metals, 1992. **5**(4): p. 203-211.
46. Sawamoto, A., K. Ogi, and K. Matsuda, *Solidification structures of Fe-C-Cr-(V-Nb-W) alloys*. Transactions of the American Foundrymen's Society, 1986. **94**: p. 403-416.

47. Anijdan, S.H.M., A. Bahrami, N. Varahram, and P. Davami, *Effects of tungsten on erosion–corrosion behavior of high chromium white cast iron*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **454**: p. 623-628.
48. Baik, H. and C.R. Loper Jr, *The influence of niobium on the solidification structure of Fe-C-Cr alloys*. Transactions of the American Foundrymen's Society, 1988. **96**: p. 405-412.
49. Loper, C.R. and H.K. Baik, *Influence of molybdenum and titanium on the microstructures of Fe-C-Cr-Nb white cast irons*, in *AFS Transactions*. 1989. p. 1001-1008.
50. Fiset, M., K. Peev, and M. Radulovic, *The influence of niobium on fracture toughness and abrasion resistance in high-chromium white cast irons*. Journal of Materials Science Letters, 1993. **12**(9): p. 615-617.
51. Bedolla-Jacuinde, A., *Microstructure of vanadium, niobium and titanium alloyed high chromium white cast irons*. International Journal of Cast Metals Research, 2001. **13**(6): p. 343-361.
52. Kesri, R. and M. Durand-Charre, *Phase equilibria, solidification and solid-state transformations of white cast irons containing niobium*. Journal of Materials Science, 1987. **22**(8): p. 2959-2964.
53. Zhi, X., J. Xing, H. Fu, and B. Xiao, *Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron*. Materials Letters, 2008. **62**(6-7): p. 857-860.
54. Coelho, G.C., J.A. Golczewski, and H.F. Fischmeister, *Thermodynamic calculations for Nb-containing high-speed steels and white-cast-iron alloys*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003. **34**(9): p. 1749-1758.
55. Filipovic, M., Z. Kamberovic, M. Korac, and M. Gavrilovski, *Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons*. Materials & Design, 2013. **47**: p. 41-48.
56. Filipovic, M. and E. Romhanji, *Strain hardening of austenite in Fe–Cr–C–V alloys under repeated impact*. Wear, 2011. **270**(11-12): p. 800-805.
57. Filipovic, M., E. Romhanji, and Z. Kamberovic, *Chemical composition and morphology of M7C3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium*. ISIJ International, 2012. **52**(12): p. 2200-2204.

58. De Mello, J.D.B., M. Durand-Charre, and T. Mathia, *Abrasion mechanisms of white cast iron II: Influence of the metallurgical structure of V-Cr white cast irons*. Materials Science and Engineering, 1986. **78**(2): p. 127-134.
59. Radulovic, M., M. Fiset, K. Peev, and M. Tomovic, *The influence of vanadium on fracture toughness and abrasion resistance in high chromium white cast irons*. Journal of Materials Science, 1994. **29**(19): p. 5085-5094.
60. Wiengmoon, A., T. Chairuangri, A. Brown, R. Brydson, D.V. Edmonds, and J.T.H. Pearce, *Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.% Cr cast irons*. Acta Materialia, 2005. **53**(15): p. 4143-4154.
61. Liu, H., J. Wang, B. Shen, H. Yang, S. Gao, and S. Huang, *Influence of secondary carbide precipitation and transformation on abrasion resistance of a 3Cr15Mo1V1.5 white iron*. Journal of University of Science and Technology Beijing, Mineral, Metallurgy, Material, 2007. **14**(3): p. 231-235.
62. Filipovic, M., E. Romhanji, Z. Kamberovic, and M. Korac, *Matrix microstructure and its micro-analysis of constituent phases in as-cast Fe-Cr-C-V alloys*. Materials Transactions, 2009. **50**(10): p. 2488-2492.
63. Filipovic, M., Z. Kamberovic, and M. Korac, *Solidification of high chromium white cast iron alloyed with vanadium*. Materials Transactions, 2011. **52**(3): p. 386-390.
64. Wu, X., J. Xing, H. Fu, and X. Zhi, *Effect of titanium on the morphology of primary M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> carbides in hypereutectic high chromium white iron*. Materials Science and Engineering: A, 2007. **457**(1-2): p. 180-185.
65. Zhi, X., J. Xing, H. Fu, and Y. Gao, *Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron*. Materials Characterization, 2008. **59**(9): p. 1221-1226.
66. Bedolla-Jacuinde, A., R. Correa, I. Mejia, J.G. Quezada, and W.M. Rainforth, *The effect of titanium on the wear behaviour of a 16% Cr white cast iron under pure sliding*. Wear, 2007. **263**(1-6): p. 808-820.
67. Bedolla-Jacuinde, A., R. Correa, J.G. Quezada, and C. Maldonado, *Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16% chromium white iron*. Materials Science and Engineering: A, 2005. **398**(1-2): p. 297-308.

68. Taşgin, Y., M. Kaplan, and M. Yaz, *Investigation of effects of boron additives and heat treatment on carbides and phase transition of highly alloyed duplex cast iron*. *Materials & Design*, 2009. **30**(8): p. 3174-3179.
69. Choi, J.W. and S.K. Chang, *Effects of molybdenum and copper additions on microstructure of high chromium cast iron rolls*. *ISIJ International*, 1992. **32**(11): p. 1170-1176.
70. Scandian, C., C. Boher, J.D.B. De Mello, and F. Rezai-Aria, *Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear*. *Wear*, 2009. **267**(1-4): p. 401-408.
71. Jacuinde, A.B. and W.M. Rainforth, *The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and mischmetal content*. *Wear*, 2001. **250**(1-12): p. 449-461.
72. Peev, K., M. Radulovic, and M. Fiset, *Modification of Fe-Cr-C alloys using mischmetal*. *Journal of Materials Science Letters*, 1994. **13**(2): p. 112-114.
73. Radulovic, M., M. Fiset, and K. Peev, *Effect of rare earth elements on microstructure and properties of high chromium white iron*. *Materials Science and Technology*, 1994. **10**(12): p. 1057-1062.
74. Qu, Y., J. Xing, X. Zhi, J. Peng, and H. Fu, *Effect of cerium on the as-cast microstructure of a hypereutectic high chromium cast iron*. *Materials Letters*, 2008. **62**(17-18): p. 3024-3027.
75. Dupin, P. and J.M. Schissler, *Influence of addition of silicon, molybdenum, vanadium, and tungsten upon the structural evolution of the as-cast state of a high-chromium cast iron (20% chromium, 2. 6% carbon)*. (*Retroactive Coverage*). *Transactions of the American Foundrymen's Society*, 1984. **92**: p. 355-360.
76. Matsubara, Y., N. Sasaguri, and K. Shimizu, *Solidification and abrasion wear of white cast irons alloyed with 20% carbide forming elements*. *Wear*, 2001. **250**(1-12): p. 502-510.
77. Stefanescu, D.M. and S. Cracium, *Manganese and vanadium cast-irons with 15 percent chromium for abrasive wear resistant castings*. *Fonderie*, 1977. **32**(364): p. 51-60.
78. Bedolla-Jacuinde, A., B. Hernández, and L. Béjar-Gómez, *SEM study on the M7C3 carbide nucleation during eutectic solidification of high-chromium white irons*. *Zeitschrift für Metallkunde*, 2005. **96**(12): p. 1380-1385.
79. Kühn, G., W. Kurz, DJ Fisher, *Fundamentals of Solidification*. *Trans Tech Publications, Switzerland-Germany-UK-USA, 1986 (Erstauflage 1984), 242 Seiten, zahlreiche Abbildungen*

*und Tabellen, Sachwortindex, SFr 54.00, ISBN 0-87849-523-3.* Crystal Research and Technology, 1986. **21**(9): p. 1176-1176.

80. Asta, M., C. Beckermann, A. Karma, W. Kurz, R. Napolitano, M. Plapp, G. Purdy, M. Rappaz, and R. Trivedi, *Solidification microstructures and solid-state parallels: Recent developments, future directions.* Acta Materialia, 2009. **57**(4): p. 941-971.

81. Carpenter, S.D., D. Carpenter, and J.T.H. Pearce, *XRD and electron microscope study of an as-cast 26.6% chromium white iron microstructure.* Materials Chemistry and Physics, 2004. **85**(1): p. 32-40.

82. Doğan, Ö., J.A. Hawk, and G. Laird, *Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons.* Metallurgical and Materials Transactions A, 1997. **28**(6): p. 1315-1328.

83. Ogi, K., *Eutectic solidification of high chromium cast iron: mechanism of eutectic growth.* 1981.

84. Zhi, X., J. Xing, Y. Gao, H. Fu, J. Peng, and B. Xiao, *Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of a Ti-bearing hypereutectic high chromium white cast iron.* Materials Science and Engineering: A, 2008. **487**(1-2): p. 171-179.

85. Jackson, R.S., *Austenite liquidus surface and constitutional diagram for the iron-chromium-carbon metastable system.* J Iron Steel Inst, 1970. **208**(2): p. 163-167.

86. Lu, L., H. Soda, and A. McLean, *Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C eutectic composites.* Materials Science and Engineering: A, 2003. **347**(1-2): p. 214-222.

87. Ortega-Cubillos, P., P.A. Nannetti-Bernardini, M. Celso-Fredel, and R. Antonio Campos, *Wear resistance of high chromium white cast iron for coal grinding rolls.* Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, 2015(76): p. 134-142.

88. Lothongkum, G., N. Thaweepornkhasemsukh, and P. Wangyao, *The effect of long-term thermal exposure at elevated temperatures on microstructures and mechanical properties in centrifugally casted iron-base alloy.* Journal of Metals, Materials and Minerals, 2006. **16**(2): p. 25-31.

89. Efremenko, V.G., Y.G. Chabak, and M.N. Brykov, *Kinetic parameters of secondary carbide precipitation in high-Cr white iron alloyed by Mn-Ni-Mo-V complex.* Journal of Materials Engineering and Performance, 2013. **22**(5): p. 1378-1385.

90. Oila, A. and S.J. Bull, *Assessment of the factors influencing micropitting in rolling/sliding contacts*. Wear, 2005. **258**(10): p. 1510-1524.
91. Milan, J.C.G., M.A. Carvalho, R.R. Xavier, S.D. Franco, and J.D.B. De Mello, *Effect of temperature, normal load and pre-oxidation on the sliding wear of multi-component ferrous alloys*. Wear, 2005. **259**(1-6): p. 412-423.
92. Roubicek, V., H. Raclavska, D. Juchelkova, and P. Filip, *Wear and environmental aspects of composite materials for automotive braking industry*. Wear, 2008. **265**(1-2): p. 167-175.
93. Savaşkan, T. and Y. Alemdağ, *Effect of nickel additions on the mechanical and sliding wear properties of Al-40Zn-3Cu alloy*. Wear, 2010. **268**(3-4): p. 565-570.
94. Wang, W.J., R. Lewis, B. Yang, L.C. Guo, Q.Y. Liu, and M.H. Zhu, *Wear and damage transitions of wheel and rail materials under various contact conditions*. Wear, 2016. **362**: p. 146-152.
95. Fargas, G., J.J. Roa, and A. Mateo, *Influence of pre-existing martensite on the wear resistance of metastable austenitic stainless steels*. Wear, 2016. **364**: p. 40-47.
96. Lu, Z.-L., Y.-X. Zhou, Q.-C. Rao, and Z.-H. Jin, *An investigation of the abrasive wear behavior of ductile cast iron*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **116**(2-3): p. 176-181.
97. Bingley, M.S. and S. Schnee, *A study of the mechanisms of abrasive wear for ductile metals under wet and dry three-body conditions*. Wear, 2005. **258**(1-4): p. 50-61.
98. De Mello, J.D.B. and A.A. Polycarpou, *Abrasive wear mechanisms of multi-components ferrous alloys abraded by soft, fine abrasive particles*. Wear, 2010. **269**(11-12): p. 911-920.
99. Sun, T., R. Song, X. Wang, P. Deng, and C. Wu, *Abrasive wear behavior and mechanism of high chromium cast iron*. Journal of Iron and Steel Research International, 2015. **22**(1): p. 84-90.
100. Kusumoto, K., K. Shimizu, V.G. Efremenko, H. Hara, M. Shirai, M. Hatate, and R.H. Purba, *Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons*. Wear, 2019. **426**: p. 122-127.
101. Stachowiak, G.B., G.W. Stachowiak, and O. Celliers, *Ball-cratering abrasion tests of high-Cr white cast irons*. Tribology International, 2005. **38**(11-12): p. 1076-1087.

- 102.Yılmaz, S.O., İ.S. Dalmış, and K. Çınar, *Wear resistance of GX300CrNiMoW 12 6 1 1 high chromium white cast iron*. UCTEA Chamber of Metallurgical & Materials Engineers's Training Center, 2018. **5**(1): p. 1-4.
- 103.Ataiwi, A.H. and I.F. Yousif, *Destabilization heat treatment effect on erosive wear characteristics of high chromium white cast iron*. Kufa Journal of Engineering, 2018. **9**(2): p. 45-56.
- 104.Çöl, M., F.G. Koç, H. Öktem, and D. Kır, *The role of boron content in high alloy white cast iron (Ni-Hard 4) on microstructure, mechanical properties and wear resistance*. *Wear*, 2016. **348**: p. 158-165.
- 105.Gundlach, R.B. and J.L. Parks, *Influence of abrasive hardness on the wear resistance of high chromium irons*. *Wear*, 1978. **46**(1): p. 97-108.
- 106.Zum Gahr, K.-H. and G.T. Eldis, *Abrasive wear of white cast irons*. *Wear*, 1980. **64**(1): p. 175-194.
- 107.Franco, S.D. and A. Sinatora. *Determinação da tenacidade à fratura de carbonetos M7C3 usando o método da indentação*. in *XI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Águas de São Pedro*. 1994. Sao Paulo, Brasil.
- 108.Albertin, E. and A. Sinatora, *Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill*. *Wear*, 2001. **250**(1): p. 492-501.
- 109.Sinatora, A., P.R. Mei, and A.P. Tschiptschin, *Resistência ao desgaste de ferros fundidos brancos com 13% de cromo, temperados*. *Metalurgia-Abm*, 1991. **47**(396): p. 231-235.
- 110.Fang, L., *Abrasive wear resistance of chromium family white cast iron*. *Acta Metall Sin*, 1987. **23**(6): p. 575-580.
- 111.Zum Gahr, K.-H. and D.V. Doane, *Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons*. *Metallurgical Transactions A*, 1980. **11**(4): p. 613-620.
- 112.Liu, H., J. Wang, H. Yang, and B. Shen, *Effects of cryogenic treatment on microstructure and abrasion resistance of CrMnB high-chromium cast iron subjected to sub-critical treatment*. *Materials Science and Engineering: A*, 2008. **478**(1-2): p. 324-328.
- 113.Wang, J., J. Xiong, H. Fan, H.-S. Yang, H.-H. Liu, and B.-L. Shen, *Effects of high temperature and cryogenic treatment on the microstructure and abrasion resistance of a high chromium cast iron*. *Journal of Materials Processing Technology*, 2009. **209**(7): p. 3236-3240.

114. Silman, G.I., E.A. Pamfilov, S.S. Gryadunov, and A.I. Gruvman, *Effect of the structure of chromium-vanadium white irons on their wear resistance*. Metal Science and Heat Treatment, 2007. **49**(7-8): p. 405-408.
115. Filipovic, M., Ž. Kamberović, M. Korac, and Z. Andic, *Wear resistance and dynamic fracture toughness of hypoeutectic high-chromium white cast iron alloyed with niobium and vanadium*. Materials and Technologies, 2014. **48**: p. 343-348.
116. Maldonado-Ruiz, S.I., P. Orozco-González, V.H. Baltazar-Hernández, A. Bedolla-Jacuinde, and M.A.L. Hernández-Rodríguez, *Effect of V-Ti on the microstructure and abrasive wear behavior of 6 CrC cast steel mill balls*. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, 2014. **2**: p. 383-391.
117. Kang, M., Y. Suh, Y.-J. Oh, and Y.-K. Lee, *The effects of vanadium on the microstructure and wear resistance of centrifugally cast Ni-hard rolls*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **609**: p. 25-32.
118. Guo, Z.-h., F.-r. Xiao, S.-l. Lu, H.-y. Li, and B. Liao, *Effects of heat-treatment on the microstructure and wear resistance of a high-chromium cast iron for rolls*. Advances in Materials Science and Engineering, 2016. **2016**: p. 1-7.
119. Kim, C., *X-ray method of measuring retained austenite in heat treated white cast irons*. Journal of Heat Treating, 1979. **1**(2): p. 43-51.
120. Kawalec, M. and M. Górny, *Alloyed white cast iron with precipitates of spheroidal vanadium carbides VC*. Archives of Foundry Engineering, 2012. **12**(4): p. 95-100.
121. Chang, W., H.H. Tsun, and M. Qian, *Formation of spheroidal carbide in vanadium white cast iron by rare earth modification*. Materials Science and Technology, 1990. **6**(9): p. 905-910.
122. Efremenko, V.G., K. Shimizu, A.P. Cheiliakh, T.V. Kozarevskaya, K. Kusumoto, and K. Yamamoto, *Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons*. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 2014. **21**(11): p. 1096-1108.
123. Tabrett, C.P. and I.R. Sare, *Effect of high temperature and sub-ambient treatments on the matrix structure and abrasion resistance of a high-chromium white iron*. Scripta Materialia, 1998. **38**(12): p. 1747-1753.

124. Tabrett, C.P. and I.R. Sare, *The effect of heat treatment on the abrasion resistance of alloy white irons*. *Wear*, 1997. **203**: p. 206-219.
125. Elghazaly, W., R. Rashad, S. Elmohr, and S. Elghazaly, *Influence of vanadium and boron additions on the microstructure, fracture toughness, and abrasion resistance of martensite-carbide composite cast steel*. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2016. **2016**: p. 1-8.
126. Capdevila, C., F.G. Caballero, and C. García de Andrés, *Analysis of effect of alloying elements on martensite start temperature of steels*. *Materials Science and Technology*, 2003. **19**(5): p. 581-586.
127. Filipović, M., Ž. Kamberović, and M. Korać, *Solidification of Fe19Cr2. 9C2V alloy*. *Journal of Mining and Metallurgy B: Metallurgy*, 2014. **50**(1): p. 27-30.
128. Laird, G. and G.L.F. Powell, *Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons*. *Metallurgical Transactions A*, 1993. **24**(4): p. 981-988.
129. Laird, G.I.I. *Microstructures of nickel-hard I, nickel-hard IV and high-chromium white cast irons*. in *Ninety-Fifth Annual Meeting American Foundrymen's Society*. 1991.
130. Lothongkum, G., R. S, and P. Wangyao, *Effect of heat treatment conditions on dynamic parameters of secondary carbide precipitation in centrifugally cast iron-base superalloy*, ed. A.M. Slovaca. Vol. 11. 2005. 54-61.
131. Wiengmoon, A., T. Chairuangri, and J. Pearce, *A Microstructural Study of Destabilised 30wt%Cr2.3wt%C High Chromium Cast Iron*, ed. I. International. Vol. 44. 2004. 396-403.
132. Filipovic, M., Ž. Kamberović, M. Korac, and B. Jordović, *Effect of niobium and vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic Fe-Cr-C alloy*, ed. I. International. Vol. 53. 2013. 2160-2166.
133. Cortés-Carrillo, E., A. Bedolla-Jacuinde, I. Mejía, C.M. Zepeda, J. Zuno-Silva, and F.V. Guerra-Lopez, *Effects of tungsten on the microstructure and on the abrasive wear behavior of a high-chromium white iron*. *Wear*, 2017. **376**: p. 77-85.
134. Chung, R.J., X. Tang, D.Y. Li, B. Hinckley, and K. Dolman, *Effects of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypereutectic high chromium cast iron Fe-25wt.% Cr-4wt.% C*. *Wear*, 2009. **267**(1-4): p. 356-361.

- 
135. Coronado, J.J. and A. Sinatora, *Abrasive wear study of white cast iron with different solidification rates*. *Wear*, 2009. **267**(11): p. 2116-2121.
136. Fulcher, J.K., T.H. Kosel, and N.F. Fiore, *The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons*. *Wear*, 1983. **84**(3): p. 313-325.
137. Xu, L., C. Vose, and D. StJohn, *Abrasive wear study of selected white cast irons as liner materials for the mining industry*. *Wear*, 1993. **162-164**: p. 820-832.
138. Sinatora, A., M. Pohl, and E.U. Waldherr, *Wear induced martensite in high chromium cast iron*. *Scripta Metallurgica Materialia*, 1995. **32**(6): p. 857-861.
139. Sare, I.R. and B.K. Arnold, *Gouging abrasion of wear-resistant alloy white cast irons*. *Wear*, 1989. **131**(1): p. 15-37.