



**UNIVERSIDAD MICHOACANA
DE SAN NICOLAS DE HIDALGO**



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA Y MATERIALES

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

**“ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL Y RESISTENCIA AL
DESGASTE DE UN HIERRO BLANCO ALTO CROMO ALEADO
CON TITANIO SOLIDIFICADO EN DIFERENTES ESPESORES”**

Tesis que para obtener el grado de:

Doctor en Ciencias en Metalurgia y Ciencias de los Materiales

Presenta:

M.C. JESÚS SANTIAGO REYNA MONTOYA

Director de tesis:

DR. ARNOLDO BEDOLLA JACUINDE

MORELIA MICHOACÁN, AGOSTO 2021

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	xi
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES	xii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvii
1. CAPÍTULO I.....	1
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación.....	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.2 Objetivos específicos.....	5
1.4 Hipótesis.....	6
2. CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Hierros fundidos.....	7
2.2 Clasificación de los hierros fundidos	7
2.2.1 Hierros fundidos blancos.....	8
2.2.2 Hierros fundidos maleables	8
2.2.3 Hierros fundidos grises.....	9
2.2.4 Hierros fundidos nodulares	10
2.2.5 Hierros fundidos aleados	10
2.3 Hierros fundidos blancos.....	10
2.4 Clasificación de los hierros fundidos blancos resistentes a la abrasión	11
2.4.1 Hierros blancos perlíticos (FeC).....	11
2.4.2 Hierros blancos aleados al níquel-cromo (M_3C)	12
2.4.3 Hierros blancos aleados al níquel-cromo 4 o Ni—Hard 7 (M_7C_3)	13
2.4.4 Hierros blancos alto cromo (M_7C_3)	14
2.4.5 Hierros blancos especiales (M_xC)	15
2.5 Hierros blancos alto cromo	16
2.5.1 Solidificación de hierros blancos alto cromo	16
2.5.2 Efecto de los elementos de aleación.....	19
2.5.3 Elementos de aleación formadores de carburos	22
2.5.4 Carburos eutécticos	27

2.6 Transformaciones en estado sólido	29
2.6.1 Desestabilización de la fase austenita	29
2.6.2 Precipitación de carburos secundarios	31
2.7 Propiedades mecánicas de los hierros blancos alto cromo	34
2.7.1 Dureza	34
2.7.3 Resistencia al desgaste	35
2.7.3.1 Desgaste abrasivo	36
2.7.3.2 Desgaste oxidativo	39
3. CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	42
3.1 Fabricación del material	43
3.2 Seccionamiento de lingotes	45
3.3 Simulación del proceso de colada y curvas de enfriamiento	45
3.4 Tratamiento térmico	46
3.5 Caracterización microestructural en condición de colada y después del tratamiento térmico	47
3.5.1 Preparación metalográfica de las muestras	47
3.5.2 Microestructura e identificación de fases presentes en las aleaciones	48
3.5.3 Cuantificación de fases	49
3.6 Ensayos de dureza general en condición de colada y después del tratamiento térmico	50
3.7 Ensayos de desgaste en condición de colada y después del tratamiento térmico	50
3.7.1 Ensayo de desgaste por deslizamiento en seco	50
3.7.1.1 Coeficiente de fricción	51
3.7.1.2 Determinación de la tasa de desgaste	52
3.7.2 Ensayo de desgaste de una sola rayadura	52
3.7.2.1 Coeficiente de fricción durante ensayo de una sola rayadura	53
3.8 Caracterización después de los ensayos de desgaste	53
3.8.1 Caracterización de las muestras ensayadas en condición de deslizamiento en seco	54
3.8.1.1 Análisis de la huella de desgaste	54
3.8.1.2 Análisis de los residuos de desgaste (debris)	56
3.8.2 Caracterización de las muestras ensayadas en condición de una sola rayadura	56
3.8.2.1 Análisis del mecanismo de desgaste	56
3.8.2.2 Análisis del material removido	56
4. CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 Composición química del hierro blanco alto cromo experimental	58
4.2 Velocidad de solidificación del hierro fabricado	58
4.3 Efecto del titanio en la estructura del hierro en condición de colada	60

4.3.1 Refinamiento de la microestructura.	69
4.3.2 Fracción de volumen de carburo eutéctico y carburo de titanio.....	72
4.4 Caracterización de las aleaciones tratadas térmicamente.	75
4.4.1 Estructura del hierro después del tratamiento térmico.	75
4.4.2 Fracción de volumen de martensita y austenita retenida.....	83
4.5 Dureza del hierro experimental en condición de colada y después del tratamiento térmico.....	85
4.6 Resistencia al desgaste del hierro experimental en condición de colada y después del tratamiento térmico.....	90
4.6.1 Desgaste por deslizamiento en seco.	90
4.6.1.1 Coeficiente de fricción.	90
4.6.1.2 Mecanismo de desgaste.....	93
4.6.1.2 Tasa de desgaste.	104
4.6.2 Desgaste de una sola rayadura.....	117
4.6.2.1 Mecanismo de desgaste.	117
4.6.2.2 Material removido.	122
CAPÍTULO V CONCLUSIONES	131
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	134
ANEXOS	143
Anexo A	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Microestructura de un hierro blanco 15.92%Cr-2.4%C en condición de colada [3]. ... 1

Figura 2.1 Diagrama Fe-Fe₃C, división entre aceros y hierros [32]...... 7

Figura 2.2 Microestructura típica de un hierro fundido blanco [33]...... 8

Figura 2.3 Microestructura de un hierro fundido maleable [34]. 9

Figura 2.4 Microestructura de un hierro perlítico gris atacado con picral al 4 % [36]. 9

Figura 2.5 Microestructura de un hierro nodular [37]. 10

Figura 2.6 Estructura de un hierro blanco perlítico [43]. 12

Figura 2.7 Estructura de un hierro blanco Ni-Hard 2 [44]. 13

Figura 2.8 Estructura de un hierro Ni-Hard 4 (9.2%Cr-6.15%Ni) [45]. 14

Figura 2.9 Sección metalográfica de un hierro blanco alto cromo en condición de colada [47]. 15

Figura 2.10 Aplicación de aleaciones de hierro blanco alto cromo. a) molinos de cemento (industria cementera), b) pulverizadora de carbón (industria de la minería) y c) segmentos de placas refinadoras (industria del papel) [7]. 16

Figura 2.11 Estructura típica de un hierro blanco alto cromo [8]. 17

Figura 2.12 Corte del diagrama ternario metaestable Fe-Cr-C [46]...... 18

Figura 2.13 Microestructura de en un hierro blanco 16%Cr-3%Mo [56]. 20

Figura 2.14 Micrografías ópticas que muestran el refinamiento de la estructura según el contenido de silicio incrementa [58]. 20

Figura 2.15 Refinamiento de la estructura del hierro blanco alto cromo con adición de boro [60]. 21

Figura 2.16 Cambio estructural de un hierro blanco alto cromo respecto al contenido de cerio presente [61]. 22

Figura 2.17 Microestructura de un hierro blanco alto cromo aleado con vanadio [64]. 23

Figura 2.18 Adición de niobio en un hierro blanco alto cromo [17]. 24

Figura 2.19 Microestructura de un hierro blanco 24%Cr-3%C aleado con diferente contenido de tungsteno [67]. 25

Figura 2.20 Aumento de carburos TiC en la matriz de un hierro blanco 16%Cr a medida que incrementa el contenido de titanio en la aleación [3]. 26

Figura 2.21 Morfología de carburos que se forman en los hierros blancos, a) carburo M_3C [42], b) carburo M_7C_3 [6] y c) carburo $M_{23}C_6$ [76].	28
Figura 2.22 Micrografía de MEB mostrando la microestructura tridimensional de carburos eutécticos M_7C_3 [6].	29
Figura 2.23 Micrografías de MEB mostrando la morfología de los carburos secundarios, a) forma granular y de aguja [86] y b) barras [81].	31
Figura 2.24 Diagramas TTT de aleaciones Fe-14Cr-3C aleado con Mn, desarrollados por Efremenko y colaboradores [86].	32
Figura 2.25 Dureza de un hierro blanco tratado térmicamente a diferente tiempo [93].	35
Figura 2.26 Aspecto de la superficie desgastada en función de la matriz de la aleación [29].	37
Figura 2.27 Representación esquemática del ensayo de una sola rayadura, F_N es la carga normal aplicada, V_R la velocidad de rayado y w la anchura del rayado [101].	38
Figura 2.28 Capa de óxido presente en la superficie desgastada de un hierro blanco 16.8%Cr-2.58%C-1%Si [58].	40
Figura 3.1 Etapas experimentales del proyecto de investigación doctoral.	42
Figura 3.2 Materia prima empleada para la fabricación de los hierros blancos experimentales. a) aleación sorel, b) ferro-titanio, c) ferro-molibdeno, d) silicio, e) níquel y f) cromo.	44
Figura 3.3 Colada de aleaciones experimentales. a) Horno de inducción al vacío VIF-CONSARC, b) molde tipo cuña utilizado.	44
Figura 3.4 Espesores del lingote en los que se realizaron diferentes análisis.	45
Figura 3.5 Simulación del proceso de solidificación, a) discretización del molde y b) posición de los nodos para determinar la velocidad de solidificación según los espesores mostrados en la Figura 3.4.	46
Figura 3.6 Ciclo de tratamiento térmico de las aleaciones experimentales.	47
Figura 3.7 Contraste aplicado para el análisis de imágenes mediante SigmaScanPro®, a) cálculo de la FVCE y b) cálculo de la FVTiC.	49
Figura 3.8 Máquina de desgaste por deslizamiento con geometría block-on-ring.	51
Figura 3.9 Equipo utilizado para ensayos de desgaste abrasivo de una sola rayadura.	53
Figura 3.10 Baño niquelado químico realizado a las aleaciones experimentales.	55
Figura 3.11 Sección transversal de la huella de desgaste.	55

Figura 3.12 Bosquejo mostrando el perfil de la sección transversal de la rayadura de desgaste, ancho (w), profundidad (h), área del surco (A_2) y áreas del material desplazado (A_1 y A_3) [123].	57
Figura 4.1 Curvas de enfriamiento en diferentes espesores de lingote del hierro experimental, obtenida por simulación.	59
Figura 4.2 Velocidad de solidificación en función del espesor del lingote. Línea de tendencia potencial con valor $R^2=0.9965$	60
Figura 4.3 Diagrama de fases del hierro experimental en función del contenido de titanio.	61
Figura 4.4 Microestructura del hierro experimental en condición de colada, mostrando austenita proeutéctica (γ), carburo TiC, carburo M_7C_3 y martensita (α'). Micrografía de MEB.	61
Figura 4.5 Micrografía a alta magnificación y espectro de EDS de la fase carburo TiC.	62
Figura 4.6 Identificación de fases del hierro experimental mediante DRX.	63
Figura 4.7 Mapeo de composición química en la aleación 1Ti.	64
Figura 4.8 Diagrama de equilibrio del hierro experimental 3Ti.	65
Figura 4.9 Efecto del titanio en la microestructura de las aleaciones experimentales, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.	66
Figura 4.10 Estructura de la aleación 1Ti en diferentes velocidades de solidificación. Micrografías de MO reveladas con el reactivo Villela (Tabla 3.2).	68
Figura 4.11 Microestructura de aleaciones experimentales a tres diferentes velocidades de solidificación, a-c) aleación 1Ti, d-f) aleación 3Ti y g-i) aleación 5Ti. La velocidad de solidificación se especifica dentro de las micrografías.	69
Figura 4.12 Refinamiento microestructural de las aleaciones experimentales en términos de espaciamiento de brazos dendríticos secundarios.	71
Figura 4.13 Fracción de volumen de carburos primarios TiC y eutécticos M_7C_3 en función de la velocidad de solidificación/espesor y contenido de titanio.	73
Figura 4.14 Tamaño de carburo TiC en función de la velocidad de solidificación/espesor y contenido de titanio.	74
Figura 4.15 Porcentaje en peso de elementos de aleación en la austenita, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti. Cálculos obtenidos mediante JMatPro®.	76
Figura 4.16 Diagramas TTT de las aleaciones experimentales por JMatPro®, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.	77

Figura 4.17 Estructura del hierro experimental después del tratamiento térmico, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.	78
Figura 4.18 Micrografías de la aleación 1Ti tratada térmicamente. a) espesor 8 mm y b) espesor 75 mm.	79
Figura 4.19 Aleación 3Ti tratada térmicamente, a) espesor 8 mm y b) espesor 75 mm.	80
Figura 4.20 Micrografía en el espesor de 8 mm (a) y de 75 mm (b) de la aleación 5Ti después del tratamiento térmico.	80
Figura 4.21 Precipitación secundaria después del tratamiento térmico a 900 °C de las aleaciones experimentales a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.	81
Figura 4.22 Detalle de los carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico de desestabilización en los hierros experimentales.	82
Figura 4.23 Patrones de difracción de rayos-X de la aleación 3Ti para la sección de 8 mm de espesor (velocidad de solidificación de 3.81 °C/s) en condición de colada y tratada térmicamente.	83
Figura 4.24 Fracción de volumen de martensita después del tratamiento térmico de desestabilización.	84
Figura 4.25 Fracción de volumen de austenita retenida en función del contenido de titanio y espesor de la aleación.	85
Figura 4.26 Dureza de las aleaciones experimentales en condición de colada en función de la velocidad de solidificación/espesor.	87
Figura 4.27 Dureza de las aleaciones experimentales tratadas térmicamente en función del espesor/velocidad de solidificación y contenido de titanio.	88
Figura 4.28 Comparación de valores de dureza de las aleaciones experimentales en espesores delgado y grueso tanto en condición de colada como tratadas térmicamente.	89
Figura 4.29 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de las aleaciones experimentales en diferente espesor en condición de colada, a) 8 mm, b) 38 mm y c) 75 mm. ...	91
Figura 4.30 Coeficiente de fricción de las aleaciones tratadas térmicamente, a) 8 mm, b) 38 mm y c) 75 mm.	92
Figura 4.31 Valores de coeficiente de fricción en función del espesor de las aleaciones experimentales en condición de colada y tratadas térmicamente.	93

Figura 4.32 Interfase de la superficie desgastada y no desgastada de muestras ensayadas bajo condiciones de deslizamiento en seco. La flecha indica la dirección de deslizamiento.....	93
Figura 4.33 Superficie desgastada, a) micrografía por MEB de la aleación 1Ti en condición de colada y b) EDS de la superficie de óxido para mostrar los elementos presentes en el óxido.	95
Figura 4.34 Apariencia de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente 1Ti (a), 3Ti (b) y 5Ti (c). La flecha indica la dirección de deslizamiento.	96
Figura 4.35 Micrografías de los residuos de desgaste obtenidos después del ensayo de desgaste por deslizamiento en seco de la aleación 1Ti.	97
Figura 4.36 Producto del ensayo de desgaste bajo deslizamiento en seco en una muestra en condición de colada de la aleación 3Ti, a) micrografía de los residuos; partículas finas (1) y hojuelas (2), b) análisis EDS realizado en las partículas finas y c) análisis EDS realizado en la hojuela.	98
Figura 4.37 Residuos de desgaste en una muestra tratada térmicamente de la aleación 3Ti, a) micrografía de los residuos y b) análisis EDS.	98
Figura 4.38 Patrones de difracción de rayos-X de los residuos de desgaste de la aleación 3Ti demostrando que están compuestos principalmente por Fe_2O_3	99
Figura 4.39 Micrografías de MEB de los residuos de desgaste donde muestran el espesor de la capa de óxido observada para las aleaciones experimentales, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti.	101
Figura 4.40 Micrografías que muestran el espacio ocupado por la capa de óxido superficial y el recubrimiento de Ni.	102
Figura 4.41 Huellas de desgaste obtenidas por perfilometría óptica para las aleaciones en condición de colada en el espesor de 75 mm, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti.	104
Figura 4.42 Tasa de desgaste en función del espesor/velocidad de solidificación de las aleaciones experimentales en condición de colada.	105
Figura 4.43 Tasa de desgaste de las aleaciones tratadas térmicamente.	106
Figura 4.44 Imágenes digitales por perfilometría que permiten observar la profundidad de la huella de desgaste de la aleación 3Ti en el espesor de 44 mm, a) condición de colada y b) tratamiento térmico.	107
Figura 4.45 Micrografías de la sección transversal de las aleaciones experimentales en condición de colada en espesores delgado y grueso, a)1Ti-25 mm, b)1Ti-75 mm, c)3Ti-25 mm, d)3Ti-75	

mm, e)5Ti-25mm y f)5Ti-75 mm. Mostrando agrietamiento de carburo (ζ) por debajo de la superficie desgastada.	109
Figura 4.46 Daño microestructural por debajo de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente en espesor delgado y grueso, a)1Ti-25 mm, b)1Ti-75 mm, c)3Ti-25 mm, d)3Ti-75 mm, e)5Ti-25mm y f)5Ti-75 mm. ζ denota agrietamiento de carburo.....	112
Figura 4.47 Sección transversal de la aleación 1Ti de 25 mm de espesor en condición de colada (a) y de tratamiento térmico (b). La flecha superior indica la dirección de deslizamiento y ζ señala el agrietamiento de carburo.	113
Figura 4.48 Tasa de desgaste en función de la profundidad de agrietamiento de carburo por debajo de la zona desgastada.	116
Figura 4.49 Relación de la dureza de las aleaciones con la tasa de desgaste.	117
Figura 4.50 Coeficiente de fricción de los ensayos de una sola rayadura de las aleaciones experimentales en condición de colada, a) espesor de 25 mm y b) espesor de 75 mm.....	118
Figura 4.51 Coeficiente de fricción de las aleaciones tratadas térmicamente, a) espesor de 25 mm y b) espesor de 75 mm.....	118
Figura 4.52 Fotografías de las rayaduras en las aleaciones en condición de colada y tratadas térmicamente en el espesor de 33 mm, a) 1Ti-CC, b) 3Ti-CC, c) 5Ti-CC, d) 1Ti-TT, e) 3Ti-TT y f) 5Ti-TT.....	119
Figura 4.53 Daño microestructural causado por el ensayo de rayadura en la aleación 1Ti, a) colada y b) tratada térmicamente. La línea punteada indica la periferia del surco.....	120
Figura 4.54 Micrografías de la aleación 3Ti (a) condición de colada y (b) tratada térmicamente, después de los ensayos de desgaste de una sola rayadura. La línea punteada indica la periferia del surco.	121
Figura 4.55 Micrografías después de los ensayos de desgaste de una sola rayadura de la aleación 5Ti, a) colada y b) tratada térmicamente mostrando agrietamiento de carburo y deformación plástica.	121
Figura 4.56 Perfiles de las rayaduras de las aleaciones en condición de colada en el espesor de 75 mm, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti, obtenidas mediante perfilometría.	123
Figura 4.57 Volumen de material removido en función del espesor y contenido de titanio para los hierros en condiciones de colada.	124

Figura 4.58 Micrograffias dentro del surco generado por el ensayo de desgaste mostrando agrietamiento de carburo TiC, a) aleación 3Ti y b) aleación 5Ti..... 125

Figura 4.59 Volumen de material removido en función del espesor/velocidad de solidificación y contenido de titanio de las aleaciones tratadas térmicamente, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti. 126

Figura 4.60 Profundidad de penetración del indentador durante el ensayo de rayadura en el espesor de 65 mm, a) aleaciones en condición de colada y b) aleaciones tratadas térmicamente. 127

Figura 4.61 Volumen de material removido en función del grado de penetración del indentador en las aleaciones experimentales. 127

Figura 4.62 Relación de la dureza general de las aleaciones con el grado de penetración del indentador. 128

Figura 4.63 Material removido en función de la dureza de las aleaciones..... 129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 Balance de carga para la fabricación de los hierros experimentales.	43
Tabla 3.2 Formulación de los reactivos químicos utilizados.....	48
Tabla 3.3 Composición química del acero endurecido M2, % en peso.....	51
Tabla 3.4 Formulación del baño de niquelado químico.	54
Tabla 4.1 Composición química de las aleaciones experimentales (% en peso).....	58
Tabla 4.2 Velocidades de solidificación del hierro experimental.....	59
Tabla 4.3 Espesor promedio de la capa de óxido de las aleaciones experimentales en condición de colada y tratadas térmicamente.....	103
Tabla 4.4 Profundidad de agrietamiento de carburo por debajo de la superficie desgastada para los diferentes espesores en las aleaciones experimentales.	115

LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIACIONES

Al	Aluminio
Aw	Cantidad de desgaste (Volumen de rayadura)
C	Carbono
C ₃ H ₆ O ₂	Ácido propiónico
C ₃ H ₆ O ₃	Ácido láctico
CC	Condición de colada
Ce	Cerio
Ce ₂ O ₂ S	Oxisulfuro de cerio
CH ₃ COONa	Acetato de sodio
Cr	Cromo
DRX	Difracción de rayos-X
EBDS	Espaciamiento de brazos dendríticos secundarios
EDS	Espectroscopía de dispersión de electrones
Fe	Hierro
FeCl ₃	Cloruro férrico
FN	Fuerza normal
FR	Fuerza de fricción
FVCE	Fracción de volumen de carburo eutéctico
FVTiC	Fracción de volumen de carburo de titanio
g	Gramos
gf	Gramos-fuerza
<i>H</i>	Dureza
h	Profundidad
H ₂ O	Agua
HB	Dureza Brinell
HCl	Ácido clorhídrico
HRC	Dureza Rockwell C
HV	Dureza Vickers
<i>k</i>	Tasa de desgaste

kg	Kilogramo
kgf	Kilogramo-fuerza
kV	Kilo Volt
L	Líquido
LD	Líneas de deslizamiento
m	Metro
M ₇ C ₃	Carburo eutéctico
MC	Carburo primario
MEB	Microscopia electrónica de barrido
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetro
mm ³	Milímetro cubico
MMC	Compuestos de matriz metálica
Mn	Manganeso
MO	Microscopia óptica
Mo	Molibdeno
Ms	Temperatura de inicio de transformación martensítica
N	Nitrógeno
N	Newton
NaH ₂ PO ₂	Hipofosfito de sodio
Nb	Niobio
NbC	Carburo de niobio
NiSO ₄	Sulfato de níquel
P	Fosforo
Pb	Plomo
pH	Potencial de hidrogeno
ppm	Partes por millón
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
s	Segundo

Si	Silicio
Ti	Titanio
TiC	Carburo de titanio
TT	Tratada térmicamente
TTT	Transformación-Tiempo-Temperatura
V	Volumen perdido
V	Vanadio
VCE	Volumen de carburo eutéctico
VR	Velocidad de rayado
W	Carga
W	Tungsteno
w	Ancho
x	Distancia recorrida
°	Grados
°C	Grados Celsius
μ	Coefficiente de fricción
μm	Micrómetro
α'	Martensita
γ	Austenita
γ^*	Austenita de bajo contenido de carbono
θ	Ángulo theta
λ	Longitud de onda
ζ	Agrietamiento

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analiza el efecto del contenido de titanio como elemento aleante y la influencia que tiene la velocidad de solidificación sobre las propiedades del hierro blanco alto cromo; específicamente se estudia la dureza general, la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco y desgaste abrasivo mediante ensayo de una sola rayadura. La composición química nominal de las aleaciones experimentales es: 12%Cr, 3%C, 1.5%Mo, 1.5%Ni, 0.5%Si y adiciones de 1, 3 y 5% en peso de titanio, respectivamente. Las aleaciones se fabricaron en un horno de inducción al vacío, utilizando un molde metálico con geometría tipo cuña, se obtuvieron diez secciones de cada lingote en diferente espesor, con el objetivo de analizar el efecto de la velocidad de solidificación. Las aleaciones fabricadas fueron sometidas a un tratamiento térmico de desestabilización de la matriz austenítica, a una temperatura de 900 °C con un tiempo de permanencia de 30 minutos, y posteriormente fueron enfriadas al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Las aleaciones experimentales tanto en condición de colada como tratadas térmicamente fueron caracterizadas mediante ensayos de desgaste por deslizamiento en seco con una carga de 52.6 *N* y una distancia de deslizamiento de 1500 metros, la velocidad de deslizamiento utilizada fue de 0.3 m/s. También, se realizaron ensayos de desgaste de una sola rayadura con una velocidad de 4 mm/s, la carga utilizada fue de 46.9 *N* y la longitud del rayado fue de 10 mm. La caracterización se llevó a cabo por medio de Microscopía Óptica (MO), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Difracción de rayos-X (DRX), perfilometría óptica y ensayos de dureza de escala Rockwell C.

En términos generales, los resultados muestran que cuando el contenido de titanio es mayor en la aleación, se produce un mayor volumen de carburos TiC; los cuales se encuentran principalmente distribuidos en la matriz. Sin embargo, se observó que cuando el contenido de titanio es de 5% la aglomeración de carburos TiC es más evidente con una distribución menos uniforme. La dureza general de las aleaciones experimentales incrementó aproximadamente 30% después del tratamiento térmico, atribuido a la precipitación secundaria y a la transformación parcial de la matriz de austenita a martensita. También, los resultados muestran que el comportamiento al desgaste depende del sistema tribológico más que las propiedades de la aleación, dado que, para el desgaste por deslizamiento en seco, el mecanismo de desgaste mostrado fue oxidación, generando una capa de óxido sobre la superficie que actúa como lubricante natural disminuyendo el contacto metal-

metal. Para este caso, el grado de refuerzo que tiene la matriz juega un papel importante ya que produce un mayor soporte para los carburos eutécticos, disminuyendo el grado de agrietamiento y por lo tanto, disminuye el desprendimiento de la capa de óxido que a su vez, produce una menor pérdida de volumen. Por otro lado, en los ensayos de desgaste de una sola rayadura, el mecanismo de desgaste encontrado fue deformación plástica y agrietamiento, en este tipo de desgaste, el volumen de carburo M_7C_3 , refinamiento microestructural, distribución de carburos TiC y tipo de matriz son factores que determinan el comportamiento al desgaste de las aleaciones experimentales. Tanto en el desgaste oxidativo como en el abrasivo, las aleaciones tratadas térmicamente mostraron mejor resistencia al desgaste que las aleaciones en condición de colada.

Palabras clave: Hierro blanco alto cromo, carburos TiC, desestabilización, desgaste oxidativo, capa de óxido, desgaste abrasivo.

ABSTRACT

In this research work, the effect of titanium content and the influence of the solidification rate on the properties of high chromium white iron; particularly hardness and wear resistance under dry sliding and single scratch conditions. The nominal chemical composition of the experimental alloys is: 12%Cr, 3%C, 1.5%Mo, 1.5%Ni, 0.5%Si and additions of 1, 3 and 5 wt.% of titanium were undertaken. The experimental alloys were melted in a vacuum induction furnace and cast into wedge metallic molds, ten sections of each ingot were obtained at different thicknesses, with the objective of analyzing the effect of the solidification rate. The experimental alloys were subjected to an austenitic matrix destabilization heat treatment at 900 °C for 30 minutes holding time, and then air cooled to room temperature.

The as-cast and heat-treated experimental alloys were characterized by dry sliding wear test under a load of 52.6 *N* and a sliding distance of 0.3 m/s. Also, single scratch wear test was performed with a speed of 4 mm/s, the load used was 46.9 *N* and the scratch length was 10 mm. Characterization was carried out by Optical Microscopy (OM), Electronic Scanning Microscopy (SEM), X-Ray Diffraction (XRD), optical profilometry and Rockwell C hardness test.

In general, the results show a greater volume of TiC carbides when the titanium content is higher in the alloy. These carbides are mainly distributed within the matrix. However, an agglomeration and less uniform distribution of TiC carbides is more evident when the titanium content is 5%. The bulk hardness of experimental alloys increased approximately 30% after the heat treatment; which is attributed to the secondary precipitation and the partial transformation from austenite to martensite. The wear behavior depends on the tribological system rather than the properties of alloys, since the oxidation wear mechanism was shown to occur during dry sliding wear. An oxide layer on the surface is generated and acts as a natural lubricant decreasing the metal-to-metal contact; in this case, the reinforcement of the matrix plays an important role since it provides greater support to the eutectic carbides, decreasing the grade of cracking and therefore, decreasing the detachment of the oxide layer, which in turn, produces a lower lost volume. On the other hand, micro-cracking and plastic deformation were found in the single scratch wear test. The wear behavior of the experimental alloys was determined by the M_7C_3 carbide fraction, the microstructural refinement, the distribution of TiC carbides and type of matrix in this type of wear.

As expected, in both oxidative and abrasive wear, the heat-treated alloys showed better wear resistance than the alloys in the cast condition.

Keywords: High chromium white irons, TiC carbides, destabilization, oxidative wear, oxide layer, abrasive wear.

CAPÍTULO I.

1.1 Introducción

Los hierros blancos alto cromo son aleaciones que contienen del 11 al 30 % en peso de cromo y entre 1.8 y 3.6 % en peso de carbono, presentan una microestructura de carburos eutécticos y una matriz principalmente de austenita [1-3] (ver Figura 1.1). Este tipo de aleaciones son muy utilizados en aplicaciones donde se requiere de una estabilidad en un ambiente agresivo, como en la industria de la minería, la industria del cemento y la industria de fabricación de papel, es por ello que su buena resistencia al desgaste lo hace muy atractivo para su aplicación en estas industrias [4]. Esta buena resistencia la debe a los carburos duros que se forman durante el proceso de solidificación [5].

La solidificación de los hierros blancos alto cromo comienza con la formación de dendritas de austenita, y conforme la temperatura disminuye el líquido restante se enriquece de carbono, una vez que se alcanza la temperatura eutéctica tiene lugar la reacción eutéctica ($L \rightarrow \gamma + M_7C_3$) la cual es una mezcla de austenita y carburos eutécticos del tipo M_7C_3 [6, 7].

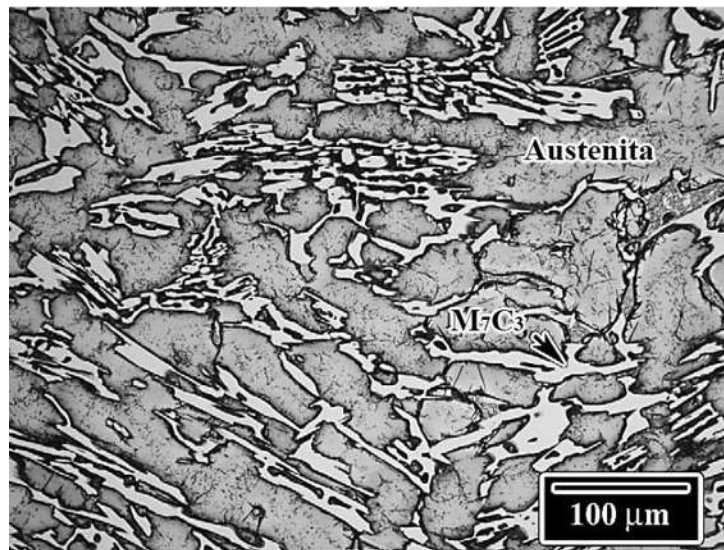


Figura 1.1 Microestructura de un hierro blanco 15.92%Cr-2.4%C en condición de colada [3].

Elementos como vanadio, niobio, tungsteno y titanio se han utilizado como elementos de aleación para mejorar la resistencia del hierro gracias a la formación de carburos, la estructura de los hierros con adición de estos elementos muestra una precipitación de carburos, los cuales le otorgan un incremento en la dureza [8-14]. Se han hecho grandes esfuerzos para mejorar las propiedades de

los hierros blancos alto cromo, la mayoría de estos estudios intentan refinar los carburos mediante la velocidad de nucleación para obtener carburos más finos, esto se ha intentado con la adición de pequeñas cantidades de elementos como vanadio, niobio y titanio [3, 9, 15-19]. La estructura inicial de los hierros blancos alto cromo se puede transformar a través del tratamiento térmico de desestabilización de austenita [20, 21] para formar una mezcla de martensita y austenita retenida con pequeñas partículas de precipitados secundarios, los cuales refuerzan la matriz disminuyendo la pérdida de material por desgaste [22-26].

El uso de titanio como elemento de aleación ha sido muy limitado debido a las dificultades para la fabricación de la aleación, sin embargo, las investigaciones previas que se han realizado con titanio como elemento aleante en su mayoría han sido hasta contenidos de 2 %, logrando incrementar la dureza del hierro blanco alto cromo debido a los carburos de titanio (TiC) que se forman durante el proceso de solidificación [3, 8], y aunado a esto incrementa su resistencia al desgaste [12, 27].

La resistencia al desgaste de estas aleaciones depende en parte de la microestructura formada, ya que, con una mayor dureza, fracción de volumen de carburos y cantidad de carburos secundarios mayor se obtiene una mayor resistencia al desgaste [28], por otro lado, los mecanismos de desgaste juegan un papel importante, ya que de estos depende la cantidad de material perdido en la superficie desgastada [1, 29]. La velocidad de solidificación también tiene un gran efecto en la resistencia al desgaste, ya que con una solidificación más rápida se obtiene una microestructura más fina y pequeñas transformaciones de martensita, aumentando así su dureza [30]. En este sentido, Luan y colaboradores [31] sugirieron el uso de moldes permanentes para refinar la microestructura ya que se logra un enfriamiento más rápido incrementando la velocidad de solidificación, su investigación fue realizada para la fabricación de acero de alta velocidad. Por otro lado, Bedolla-Jacuinde [8] utilizó un molde permanente de cobre tipo cuña para analizar la velocidad de solidificación de hierros blancos alto cromo aleados con titanio, vanadio y niobio.

Este estudio se basa en la adición de diferente contenido de titanio para evaluar el efecto que este elemento produce en la microestructura del hierro blanco alto cromo, cabe resaltar que existe poca evidencia de la adición de titanio por encima del 2 % en peso en la aleación, es por ello que en el presente trabajo se añade titanio por encima del 3 % en peso en una aleación de hierro blanco alto

cromo hipoeutéctico; para tal efecto, las coladas involucradas en esta investigación se realizaron en un horno de inducción al vacío. El objetivo del presente trabajo de investigación es realizar un análisis comparativo en la microestructura del material con los diferentes contenidos de titanio añadidos y las diferentes velocidades de solidificación obtenidas por el tipo de molde utilizado, y a su vez determinar el efecto que tiene este contenido de titanio con la resistencia al desgaste. Se sabe que la aplicación de tratamiento térmico conlleva un cambio microestructural en el hierro, el cual puede mejorar las propiedades del mismo, por lo tanto, es aplicado un tratamiento térmico de desestabilización de austenita para evaluar el efecto del cambio microestructural en términos de dureza y resistencia al desgaste y así realizar un análisis comparativo entre las propiedades obtenidas en el hierro en condición de colada con el hierro tratado térmicamente en función de los contenidos de titanio.

1.2 Justificación

Los hierros blancos alto cromo son considerados materiales que presentan muy buena resistencia al desgaste y que pueden ser empleados en entornos donde se requiere una estabilidad en un ambiente agresivo, es por eso que este tipo de hierros es ampliamente utilizado en la industria de la minería y procesamiento de minerales, la industria de producción de cemento y la industria del papel, por lo que es importante la búsqueda constante de alternativas para mejorar la resistencia al desgaste de estas aleaciones.

Como parte de estas alternativas para mejorar la resistencia al desgaste de los hierros blancos, está la adición de elementos formadores de carburo como niobio, vanadio y tungsteno, lo cual ha sido estudiado logrando obtener resultados favorables, pero con limitado éxito. El titanio también ha sido utilizado como elemento aleante, sin embargo, su uso ha sido muy limitado debido a las dificultades para la fabricación del hierro de manera convencional. El titanio es muy oxidable y es muy difícil incorporar al fundido cantidades arriba del 2% en hornos abiertos. Otra de las alternativas para mejorar la resistencia al desgaste es obtener un refinamiento de la microestructura lo que se ha logrado generando altas velocidades de solidificación. De modo que el estudio de la combinación de la adición de contenido de titanio por encima del 2% en peso y diferente velocidad de solidificación, es pertinente para determinar el efecto que tienen estos factores en cuanto a la resistencia al desgaste del material. Como la dureza es una propiedad importante en este tipo de hierros, la estructura de colada, mayormente austenítica, es comúnmente sometida a tratamiento térmico de descomposición para obtener una mezcla de martensita y austenita como matriz con una cantidad de partículas de carburos secundarios, los cuales refuerzan la matriz incrementando la dureza del hierro.

Por lo tanto, en el presente trabajo de investigación se estudia el efecto del contenido de titanio presente en el hierro, así como la velocidad de solidificación en la microestructura de la aleación y su resistencia al desgaste en condición de colada y después del tratamiento térmico de desestabilización de austenita.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Estudiar el efecto del contenido de titanio y velocidad de solidificación en un hierro blanco alto cromo sobre la microestructura y resistencia al desgaste, así como su efecto cuando el material es sometido a tratamiento térmico de desestabilización de austenita.

1.3.2 Objetivos específicos

- Fabricar tres aleaciones de hierro blanco alto cromo con diferentes contenidos de titanio y diferentes velocidades de solidificación en un horno de inducción al vacío.
- Analizar el efecto microestructural de tres contenidos de titanio (1, 3 y 5 %) en el hierro blanco con 12%Cr.
- Determinar el efecto de la velocidad de solidificación en la microestructura y segregación de carburos de titanio mediante el uso de molde tipo cuña.
- Realizar el tratamiento de desestabilización de austenita a las aleaciones experimentales.
- Evaluar el efecto del contenido de titanio y velocidad de solidificación sobre la precipitación secundaria.
- Examinar el efecto del contenido de titanio sobre la resistencia al desgaste por deslizamiento en seco (Geometría pin-on-ring) y de una sola rayadura (single scratch).
- Analizar la superficie desgastada y la microestructura por debajo de ella, así como los fragmentos de desgaste generados durante el ensayo de desgaste por deslizamiento.
- Evaluar el grado de deformación y daño microestructural después de los ensayos de desgaste.
- Analizar el comportamiento en desgaste en los hierros blancos sometidos a ensayos de penetración de una sola rayadura.

1.4 Hipótesis

Argumentos:

La adición de titanio en cualquier aleación hierro-carbono produce la formación de carburos de titanio que se forman a temperaturas muy altas, por lo tanto, se producirá la formación de carburos de titanio primarios en la aleación.

La dureza de los carburos de titanio (2100 HV) es mucho mayor que la dureza de los carburos eutécticos M_7C_3 (1350 HV) que se forman de manera común en estas aleaciones, por lo que los carburos de titanio contribuirán a un incremento en la dureza de la aleación en función de su contenido.

La solidificación rápida produce estructuras refinadas comparada con la solidificación normal en arena, por lo que se esperan estructuras mucho más refinadas de la aleación solidificada en espesores pequeños (menos de 10 mm) comparada con la solidificación en espesores relativamente gruesos (cerca de 80 mm).

Proposiciones

Se espera que, por ser los primeros en solidificar, los carburos de titanio se presenten distribuidos en la matriz de austenita pro-eutéctica generando así una estructura de austenita altamente reforzada con carburos primarios (TiC) incrementando la dureza y resistencia al desgaste de los hierros. Entre mayor sea el contenido de titanio, mayor será el volumen de carburos TiC formados y mayor la dureza y la resistencia al desgaste. Se espera que los carburos de titanio sirvan como centro de nucleación de la fase austenita y generen un refinamiento microestructural. Se espera que el refinamiento microestructural generado por una solidificación rápida y por la precipitación de carburos primarios de titanio, aunado al refuerzo de los propios carburos de titanio, incrementen la resistencia al desgaste de los hierros blancos al menos bajo condiciones de deslizamiento. El tratamiento térmico de desestabilización además contribuirá a incrementar la dureza y la resistencia al desgaste de las aleaciones en comparación con el material en condiciones de colada. Esto debido a la parcial transformación de la matriz austenítica a martensita y la precipitación de carburos secundarios del tipo M_7C_3 al interior de la matriz.

CAPÍTULO II. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Hierros fundidos

Los hierros fundidos son aleaciones ferrosas con contenidos de carbono entre 2 y 6.67 % de acuerdo con el diagrama hierro-carbono, se les conoce como hierros fundidos o hierros colados debido a que su principal aplicación es la fabricación de piezas directamente de solidificación. En términos comerciales, estas aleaciones presentan contenido de carbono entre 2.5 y 4 % [32].

El diagrama hierro-carburo de hierro que se muestra en la Figura 2.1 muestra las divisiones de las aleaciones Fe-C de acuerdo con el contenido de carbono y los nombres comunes de las estructuras, así como la división entre hipoeutéctico e hipereutéctico de acuerdo al porcentaje de carbono presente en la aleación.

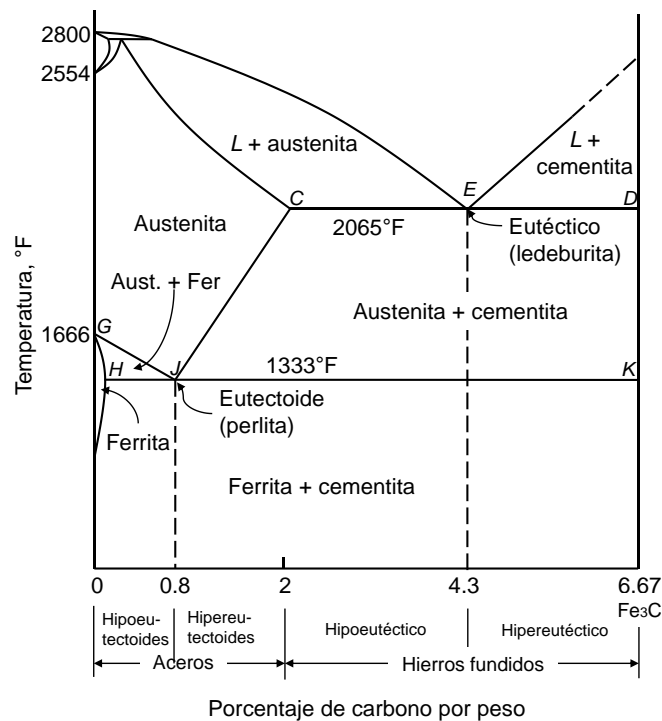


Figura 2.1 Diagrama Fe-Fe₃C, división entre aceros y hierros [32].

2.2 Clasificación de los hierros fundidos

Los hierros fundidos pueden presentar diferencias notables entre sí, estas diferencias son en términos de microestructura y propiedades. Las propiedades de los hierros están influenciadas en gran medida por la forma y tamaño de las partículas ricas en carbono, estas partículas pueden ser

de carburos de hierro o grafito (carbono libre, sin combinar), es por esto que existen diferentes tipos de hierros fundidos, estos se clasifican de la siguiente forma:

2.2.1 Hierros fundidos blancos

En este tipo de hierros todo el carbono está en la forma combinada como cementita formando una red interdendrítica [32, 33]. En la Figura 2.2 se ilustra la microestructura típica de un hierro fundido blanco, la cual consiste de dendritas de austenita trasformada (perlita) envueltas por una red de cementita [33].

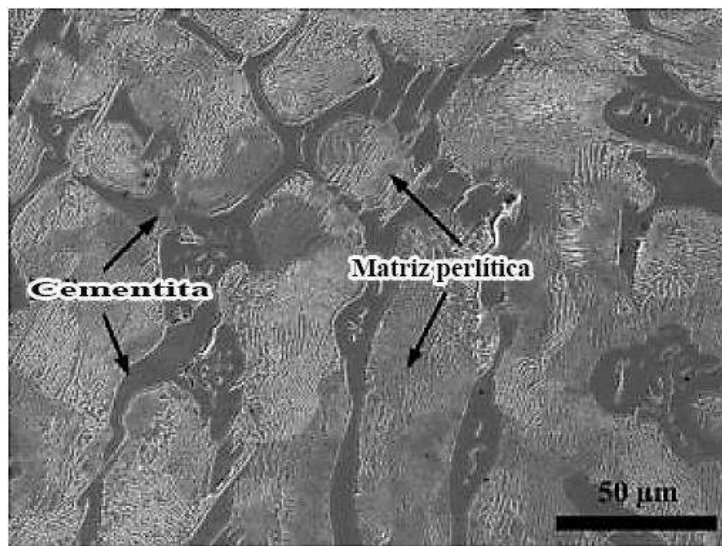


Figura 2.2 Microestructura típica de un hierro fundido blanco [33].

2.2.2 Hierros fundidos maleables

En este tipo de hierro fundido la mayoría o todo el carbono está sin combinar en forma de partículas redondas irregulares [32]. Este tipo de hierro es producido inicialmente como hierro blanco, después es tratado térmicamente para convertir la fase contenida de carbono del carburo de hierro a grafito de forma nodular usualmente llamado carbono templado [34, 35]. La Figura 2.3 muestra la microestructura de un hierro fundido maleable.

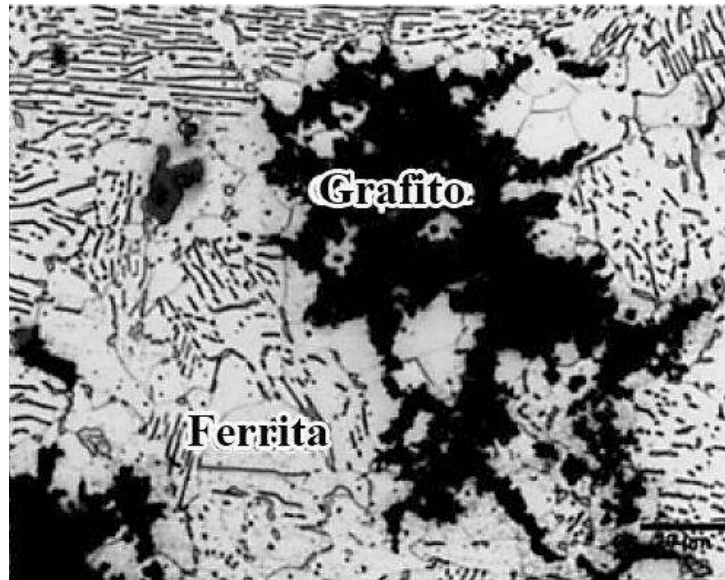


Figura 2.3 Microestructura de un hierro fundido maleable [34].

2.2.3 Hierros fundidos grises

En estos hierros el carbono en su mayoría o todo está sin combinar en la forma de escamas de grafito [32, 35], estos hierros son compuestos de matriz metálica (MMC), generalmente una matriz altamente perlítica siendo los más comúnmente usados gracias al buen balance entre bajo costo y propiedades, los cuales son llamados hierros fundidos estructurales [34]. En la Figura 2.4 se puede observar la microestructura de un hierro fundido perlítico gris.



Figura 2.4 Microestructura de un hierro perlítico gris atacado con picral al 4 % [36].

2.2.4 Hierros fundidos nodulares

En estos hierros el carbono está mayormente sin combinar en la forma de esferoides compactas, mediante adiciones especiales (magnesio o cerio), su composición química es muy similar a la del hierro gris, pero en el hierro nodular el carbono está en forma de partículas esferoidales de grafito [32]. Este hierro también es conocido como hierro dúctil o hierro fundido de grafito esferoidal [34, 35]. La matriz puede ser ferrítica, perlítica o normalmente una mezcla de ferrita y perlita [37]. La Figura 2.5 muestra la microestructura de un hierro fundido nodular.

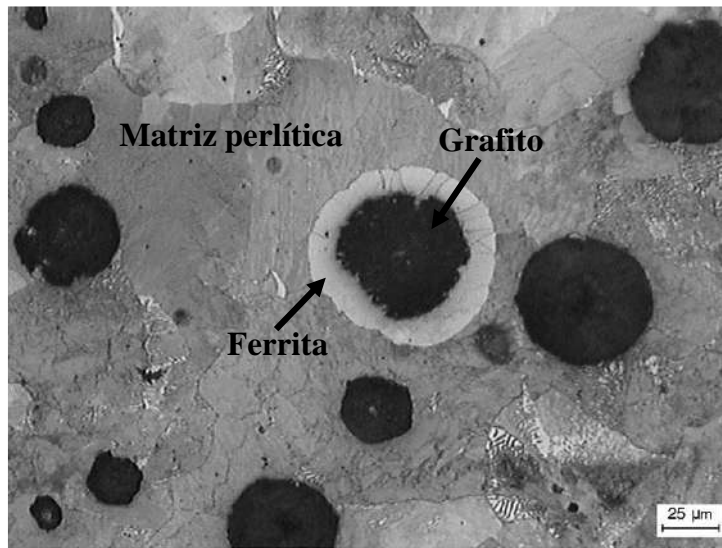


Figura 2.5 Microestructura de un hierro nodular [37].

La diferencia entre el hierro nodular y el maleable es que la estructura del hierro fundido nodular generalmente se obtiene como resultado de la solidificación y no requiere tratamiento térmico [32].

2.2.5 Hierros fundidos aleados

En este tipo de hierros las propiedades o la estructura de cualquiera de los tipos anteriormente mencionados se modifican mediante la adición de elementos de aleación [32].

2.3 Hierros fundidos blancos

Los hierros fundidos blancos también conocidos como hierros fundidos resistentes a la abrasión son una clase de material base hierro que contiene carburos duros, resistentes al desgaste y que son fabricados a través de las rutas típicas de fundición [7].

Son llamado así debido a sus características superficiales de fractura, ya que no tienen grafito en su microestructura. En estas aleaciones el carbono está presente en forma de carburos, principalmente del tipo Fe_3C y Fe_7C_3 , si la aleación contiene otros elementos formadores de carburos es común que se encuentren carburos complejos como $(\text{Fe,Cr})_3\text{C}$ y $(\text{Fe,Cr})_7\text{C}_3$ [38-40].

La alta dureza que presentan comúnmente estos hierros, es la principal causa que provee la excelente resistencia al desgaste abrasivo de los mismos [41, 42], estos hierros se describen más ampliamente en la siguiente sección.

2.4 Clasificación de los hierros fundidos blancos resistentes a la abrasión

Los hierros blancos resistentes a la abrasión se clasifican en cinco grupos principales basados en su microestructura:

2.4.1 Hierros blancos perlíticos (FeC)

Los hierros blancos perlíticos son el tipo de hierro más antiguo, la reacción metaestable del sistema Fe-C ocurre debido al enfriamiento rápido y normalmente requiere que el hierro líquido solidifique contra una superficie fría. La formación de carburos es debido a la naturaleza ambivalente del sistema Fe-C, donde el carbono puede precipitar como grafito (estable o fase de equilibrio) o en carburo de hierro (metaestable o fase fuera de equilibrio), estas fases solidifican en este tipo de hierros en forma de transición microestructural, ya que al presentar una velocidad de solidificación rápida se obtiene la formación de una fase de alto contenido de carburo, a medida que el frente de solidificación se aleja de la superficie de enfriamiento la velocidad de solidificación disminuye y el hierro tiende a solidificar por la vía de equilibrio más estable permitiendo la formación de algo de grafito, por lo tanto es posible obtener hierros blancos perlíticos con carburos de hierro y grafito [7, 43], en la Figura 2.6 se ilustra la microestructura de un hierro blanco perlítico.

El enfriamiento rápido da lugar a una reacción metaestable en el sistema Fe-C, a medida que el hierro se enfría rápidamente, se somete a una solidificación de reacción eutéctica, formando austenita y carburo de hierro. Este carburo es comúnmente conocido como cementita (Fe_3C) y es formado por tres átomos de hierro y un átomo de carbono. Otro nombre para esta mezcla eutéctica de austenita y cementita es ledeburita. La dureza del hierro blanco perlítico esta usualmente entre 350 y 500 Brinell (HB) [7].

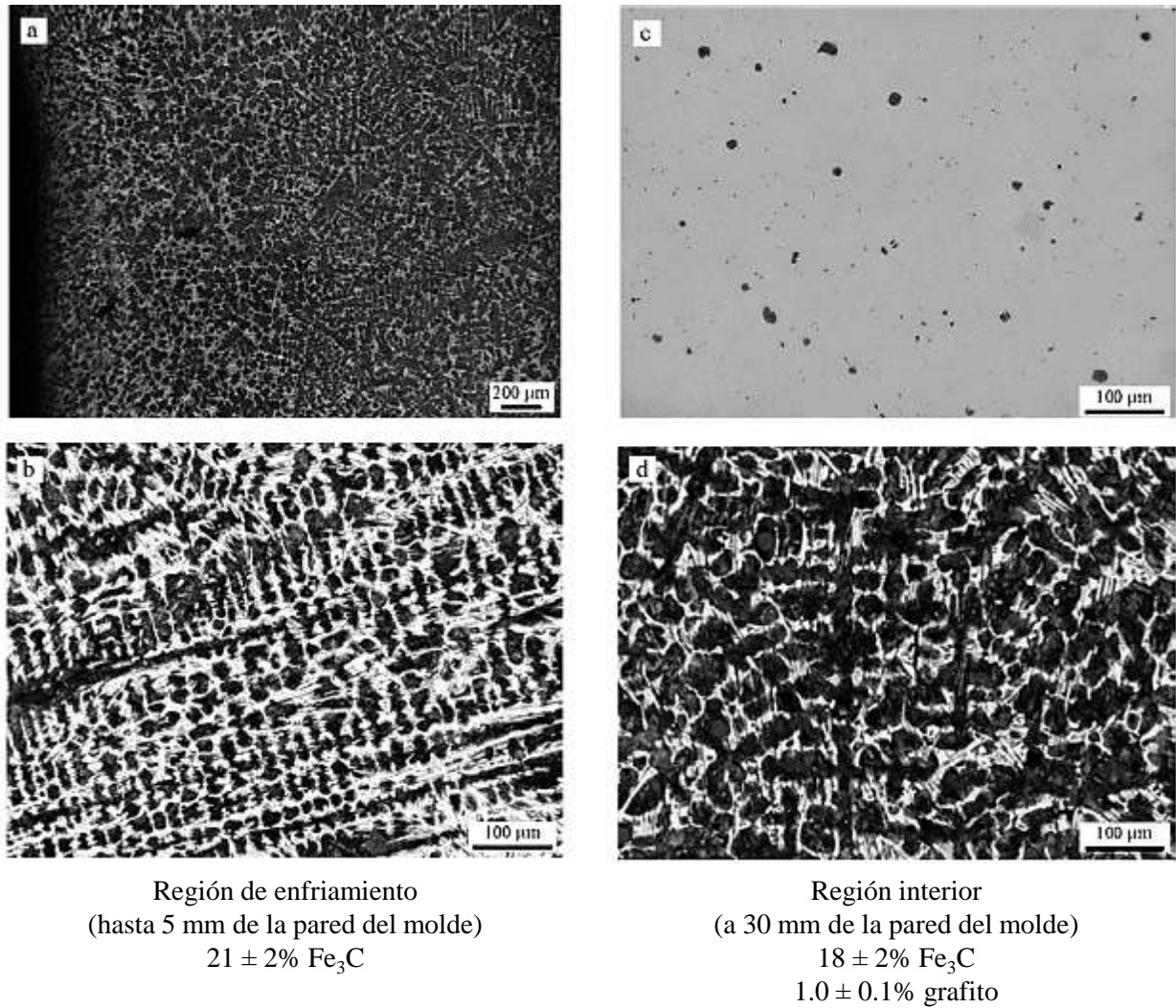


Figura 2.6 Estructura de un hierro blanco perlítico [43].

2.4.2 Hierros blancos aleados al níquel-cromo (M_3C)

Industrialmente este tipo de hierros son mejor conocido como Ni-Hard, y se refiere a un grupo de cuatro composiciones de hierro (Ni-Hards 1, 2, 3 y 4) que usan el níquel como el principal elemento de aleación para su endurecimiento. Otra importante distinción de estos hierros es el uso de Cr para dar lugar a la formación de carburos metálicos en lugar de grafito, la presencia de Cr estabiliza la reacción eutéctica y favorece la formación de carburos independientemente de la velocidad de enfriamiento. Cuando se usa el cromo, manganeso o molibdeno para estabilizar la fase carburo, el carburo es conocido como M_3C , este es visiblemente indistinguible del carburo Fe_3C , que se forma en los hierros blancos perlíticos [7]. En la Figura 2.7 se puede observar la estructura de un hierro blanco aleado al cromo-níquel.

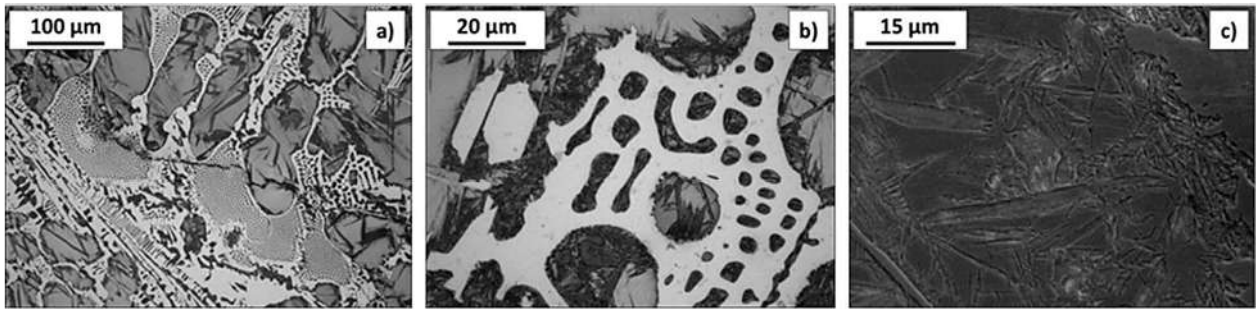


Figura 2.7 Estructura de un hierro blanco Ni-Hard 2 [44].

El bajo costo de las aleaciones Ni-Hard es debido al bajo contenido de elementos de aleación y a su gran habilidad de ser colados en una amplia variedad de formas, además de que tienen una alta dureza en condiciones de colada [44]. La dureza de estos hierros es resultado de la formación de martensita en lugar de perlita en condición de colada, lo cual, se debe a la presencia de 3-5 % de níquel que permite que la austenita alcance la temperatura de inicio de transformación martensítica, evitando la formación de perlita [7].

2.4.3 Hierros blancos aleados al níquel-cromo 4 o Ni—Hard 7 (M_7C_3)

Este hierro es una mejora del hierro Ni-Hard, lo cual se da con el incremento del contenido de Cr en la aleación a un mínimo de 7 % y el contenido de Si alrededor de 1.8 %, lo que forma un carburo mejorado (M_7C_3), este carburo es significativamente más duro que el M_3C , la estructura de un hierro blanco Ni-Hard 4 se muestra en la Figura 2.8.

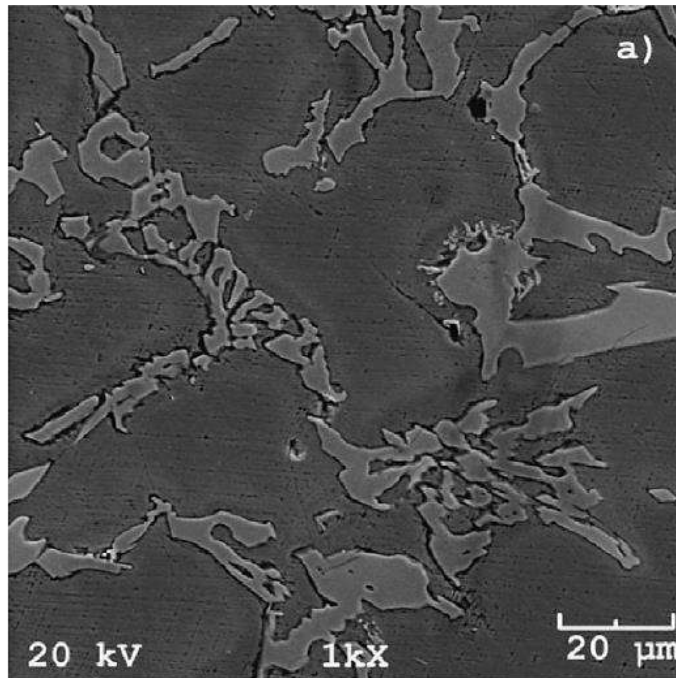


Figura 2.8 Estructura de un hierro Ni-Hard 4 (9.2%Cr-6.15%Ni) [45].

La presencia del carburo M_7C_3 mejora la tenacidad y la resistencia a la abrasión que el Ni-Hard original. Con un cuidadoso control de la aleación es posible obtener una dureza que exceda 600 HB (633 HV) en condición de colada y mediante el uso de varios tratamientos térmicos, la dureza puede estar por encima de los 700 HB [7].

2.4.4 Hierros blancos alto cromo (M_7C_3)

Estas aleaciones presentan una muy buena resistencia al desgaste y en algunos casos a la corrosión. Sus propiedades mecánicas y de desgaste son derivadas de una matriz microestructural bien controlada y su fina distribución de carburos M_7C_3 . Con una adecuada aleación, estos hierros pueden ser fabricados con una dureza bastante uniforme desde la superficie hasta el centro, normalmente, esta alta dureza surge de la combinación de elementos de aleación como Cr, Mo, Ni y Cu [7].

Estos hierros son aleaciones hipoeutécticas [32] ya que su contenido de carbono oscila entre 2 y 4 %. Su estructura típica de colada consiste en un matriz dendrítica de austenita rodeada por carburos eutécticos del tipo M_7C_3 [46, 47]. La Figura 2.9 muestra un corte plano pulido de una sección de un hierro blanco alto cromo en condición de colada.

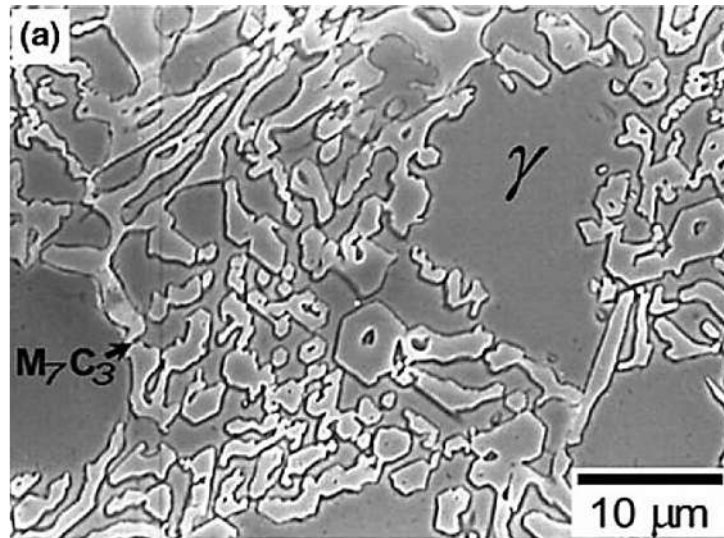


Figura 2.9 Sección metalográfica de un hierro blanco alto cromo en condición de colada [47].

Debido a su importancia en este trabajo, los hierros blancos alto cromo se detallan independientemente más adelante.

2.4.5 Hierros blancos especiales (M_xC)

Este grupo de hierros está formado por hierros ferríticos alto cromo, hierros aleados con vanadio y hierros aleados con niobio. Los hierros ferríticos alto cromo con alrededor de 2 % de carbono y 30 % de cromo; son utilizados en aplicaciones donde se requiere una alta resistencia a la corrosión y buena resistencia a la abrasión. Su microestructura consiste de una matriz similar a la de un acero inoxidable rodeada de carburos M_7C_3 [7].

Los hierros aleados con vanadio presentan carburos de la forma M_xC , este tipo de carburos le otorgan una alta resistencia a la abrasión. Estos hierros forman parte de un subconjunto de aceros para herramientas, pero por contener más del 2 % de carbono estos son considerados como hierros y no aceros, además que presentan una reacción eutéctica durante la solidificación

Los hierros aleados con niobio presentan carburos de niobio (NbC), estos hierros pueden ser extremadamente resistentes a la abrasión, pero presentan problemas para su fabricación. Por ejemplo, la adición de Nb cambia la fluidez del hierro, ya que los NbC se forman casi instantáneamente en la fundición, lo cual limita el flujo del metal en el molde [7].

2.5 Hierros blancos alto cromo

Los hierros blancos alto cromo son aleaciones con contenidos de cromo entre 11 y 30 % y entre 1.8 y 3.6 % de carbono, los cuales producen una microestructura típica de carburos eutécticos y/o primarios en una matriz de austenita. Estas aleaciones pueden contener elementos de aleación como molibdeno, manganeso, cobre y níquel [1, 19]. Sus propiedades mecánicas y resistencia a la abrasión son producto de la microestructura de solidificación [5, 48], la cual presenta una distribución de carburos duros del tipo M_7C_3 [4].

Estas aleaciones son ampliamente utilizadas donde se requiere una estabilidad en un ambiente agresivo, incluyendo la industria de la minería y procesamiento de minerales, la producción de cemento e industrias manufactureras de papel [4, 19, 49]. En la Figura 2.10 se muestran ejemplos del uso de estas aleaciones en las industrias antes mencionadas.



Figura 2.10 Aplicación de aleaciones de hierro blanco alto cromo. a) molinos de cemento (industria cementera), b) pulverizadora de carbón (industria de la minería) y c) segmentos de placas refinadoras (industria del papel) [7].

2.5.1 Solidificación de hierros blancos alto cromo

Los hierros blancos se distinguen por la presencia de carburos eutécticos duros del tipo M_7C_3 (donde M incluye Fe, Cr y otros elementos formadores de carburos), el contenido alto de cromo en estas aleaciones produce una estructura con alto volumen de carburos eutécticos (VCE) M_7C_3 en una matriz principalmente de austenita y pequeñas cantidades de transformación como martensita [8, 50], lo cual puede observarse en la Figura 2.11.

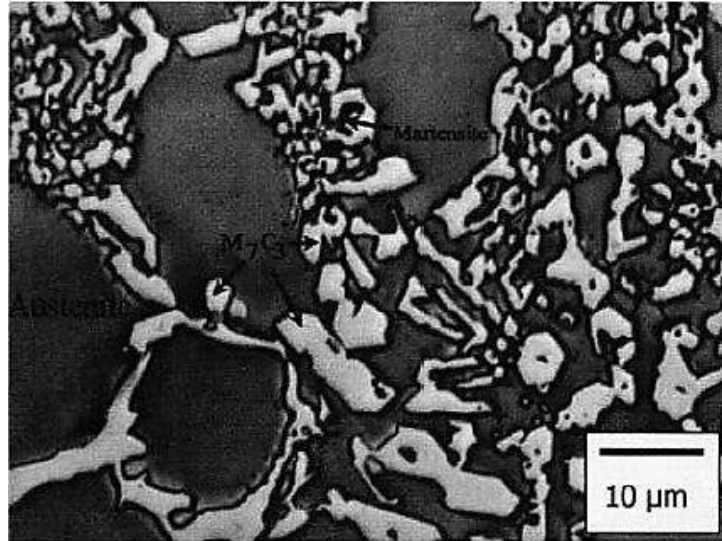


Figura 2.11 Estructura típica de un hierro blanco alto cromo [8].

La mayoría de las aleaciones comerciales de este tipo solidifican en la región hipoeutéctica, donde la primera fase a solidificar es la austenita, y luego cuando la temperatura desciende por debajo de los 1300° C, tiene lugar una reacción eutéctica [6]. Con el incremento del contenido de Cr en la aleación, la temperatura de reacción eutéctica incrementa, en los hierros blancos alto cromo esta temperatura es alrededor de 1234 °C [48]. Para entender la forma en que solidifican estas aleaciones es necesario recurrir al corte del diagrama ternario Fe-Cr-C obtenido por Chicco y Thorpe [46] que se muestra en la Figura 2.12. Este diagrama representa la esquina rica de hierro de la superficie líquida del diagrama metaestable Fe-Cr-C; las líneas que cruzan la superficie indican isoterma de temperatura.

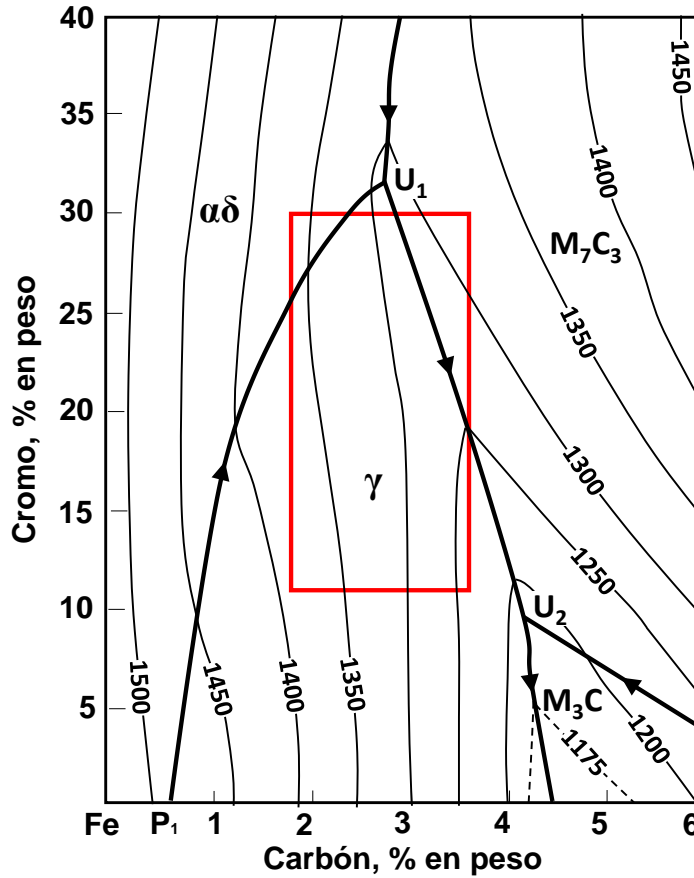
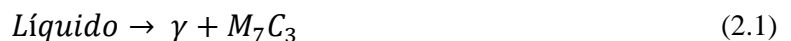


Figura 2.12 Corte del diagrama ternario metaestable Fe-Cr-C [46].

En la Figura 2.12 se pueden observar cuatro áreas de liquidus que corresponden a las fases que se forman al solidificar: γ (austenita), α, δ (ferrita), M_3C y M_7C_3 . Debido a la composición del hierro blanco alto cromo, estos caen en la línea de liquidus de austenita; el rectángulo sobrepuesto en la Figura 2.12 indica el área de composición química de las aleaciones comerciales de hierro blanco alto cromo.

En las aleaciones comerciales de hierro blanco alto cromo la solidificación comienza con la formación de dendritas de austenita primaria. A medida que la temperatura disminuye y continua la solidificación, el líquido restante se enriquece en soluto hasta alcanzar la composición eutéctica indicada por las líneas U_1 y U_2 en el diagrama de la Figura 2.12. Una vez que alcanza la composición eutéctica, el líquido remanente solidifica como una mezcla eutéctica de austenita y carburo M_7C_3 [7, 46] de acuerdo a la ecuación 2.1:



Después de esto la aleación ha terminado de solidificar por completo y está formada por una red de carburos M_7C_3 en una matriz de austenita [46].

2.5.2 Efecto de los elementos de aleación

Como ya se mencionó, los hierros blancos alto cromo presentan otros elementos de aleación, los cuales favorecen las propiedades de estos. Aunque el contenido de cromo es alto en estos hierros, la mayoría está combinado con el carbono, a medida que se incrementa la cantidad de carbono se consume más cromo para la formación de carburos, por lo tanto, se requieren mayores adiciones de elementos de aleación, estos elementos por lo general son molibdeno, manganeso, níquel y cobre [7].

El níquel, cobre y manganeso son comúnmente adicionados en contenidos de hasta 2 % [51] para impedir la formación de perlita. El níquel y el cobre se disuelven exclusivamente en la matriz [52], mientras que el manganeso puede parcialmente segregarse a los carburos eutécticos reduciendo su efectividad.

Molibdeno

El molibdeno es adicionado en cantidades entre 0.5 y 3.5 %, con el objetivo de aumentar la templabilidad [53], impidiendo así la transformación de austenita en perlita. Mientras que la adición de más de 3 % de molibdeno en la aleación mejora la resistencia al desgaste a alta temperatura debido a la formación de carburos del tipo M_2C [54] y M_6C [5]. Parte del molibdeno adicionado forma el carburo M_2C al final de la etapa de solidificación [54-56]. En la Figura 2.13 se muestra el cambio microestructural causado por la adición del 3% de molibdeno en un hierro blanco alto cromo.

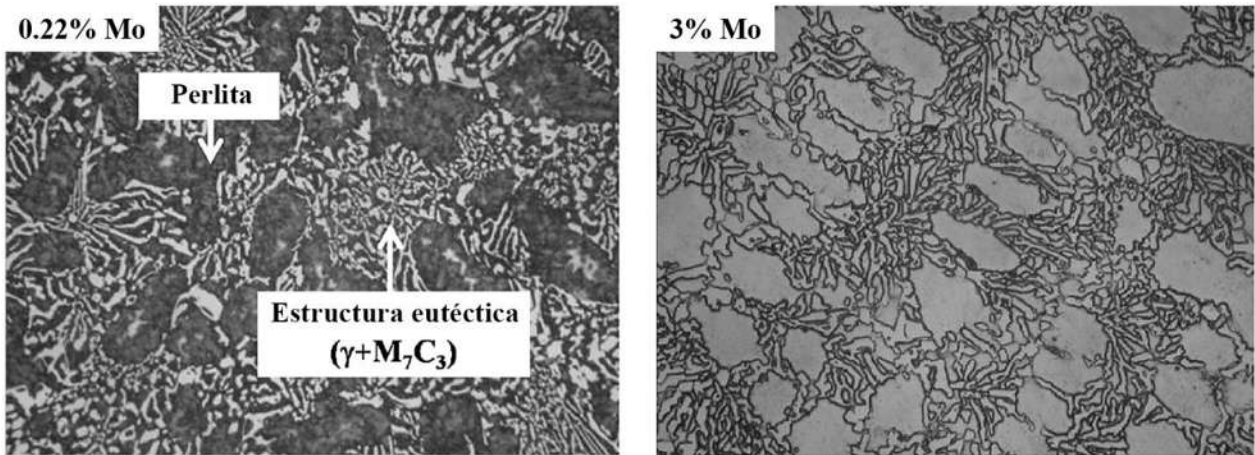


Figura 2.13 Microestructura de un hierro blanco 16%Cr-3%Mo [56].

Una ventaja más de la adición de molibdeno es el poco efecto que tiene sobre la temperatura de inicio de transformación martensítica (M_s) [57], mientras que la mayoría de los elementos tiende a bajarla dando lugar a una estabilización de austenita.

Silicio

Con la adición de silicio se puede modificar la estructura, Bedolla-Jacuinde y Rainforth [58] encontraron que la adición de hasta 2 % de silicio refina la estructura dendrítica e incrementa la fracción de volumen de carburo eutéctico, esto se muestra en la Figura 2.14.

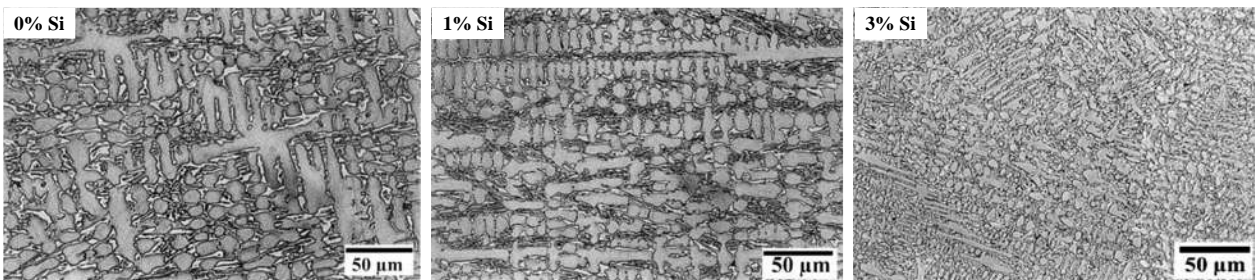


Figura 2.14 Micrografías ópticas que muestran el refinamiento de la estructura según el contenido de silicio incrementa [58].

Mientras que con contenidos de 3 y 5 % de silicio en el hierro ocurre la transformación de la matriz austenítica en perlita, lo cual deteriora las propiedades de resistencia al desgaste. La adición en gran cantidad de silicio inhibe la nucleación de la fase carburo M_7C_3 , pero no afecta su posterior crecimiento. En consecuencia, durante la solidificación eutéctica se forman menos carburos eutécticos, pero ligeramente más grandes [59].

Por otro lado, las adiciones de silicio disminuyen la solubilidad de carbono en la matriz dando lugar a un aumento de la temperatura M_s , lo que puede ser aprovechado para conseguir una matriz martensítica en condiciones de colada de acuerdo a Laird y Powell [59].

Boro

La adición de boro puede lograr un cambio en la microestructura de la aleación de hierro blanco alto cromo; generando un refinamiento del carburo eutéctico obteniendo una reducción de 7 a 4 micras, un aumento de la fracción del volumen de estos carburos de 0.24 a 0.29 y una disminución en el espaciamiento de brazo dendrítico secundario de 25 a 12 micras, según lo reporta Correa y colaboradores [60] en su investigación realizada en una aleación de hierro blanco con 16 % en peso de cromo y una adición de boro de 195 ppm, en la Figura 2.15 se observa el cambio estructural que se obtuvo con la adición de boro.

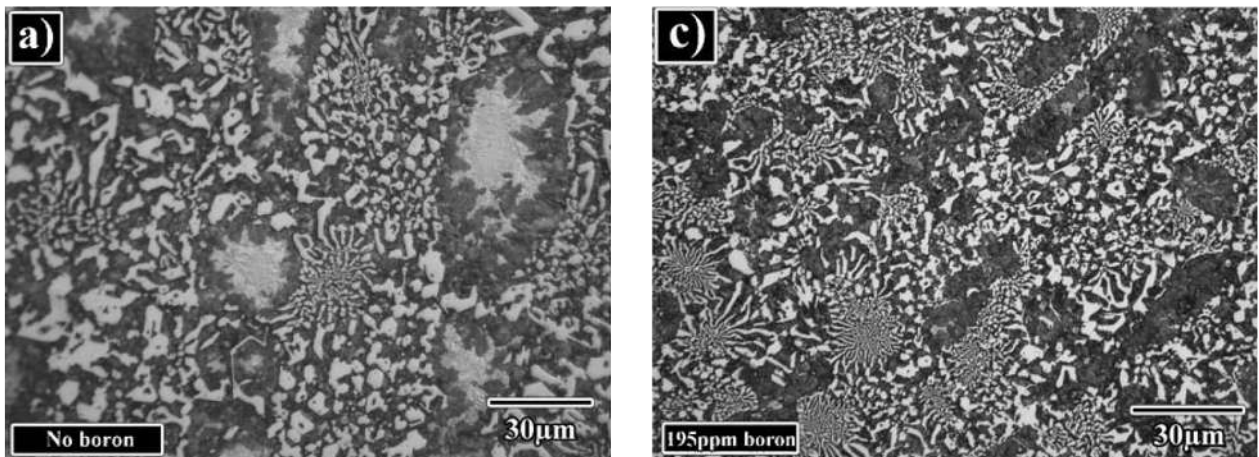


Figura 2.15 Refinamiento de la estructura del hierro blanco alto cromo con adición de boro [60].

Cerio

El cerio como elemento aleante al igual que el boro puede refinar el carburo M_7C_3 , además se ha demostrado que la dureza del hierro incrementa ligeramente con la adición de cerio, Zhi y colaboradores [61] encontraron que con la adición del 0.5 % en peso de cerio en un hierro blanco con contenidos de 4 % de carbono y 20 % de cromo se logra un aumento del 50% de la tenacidad al impacto en comparación con el hierro libre de cerio, en la Figura 2.16 se presenta el refinamiento estructural obtenido por la adición del 0.5% de cerio.

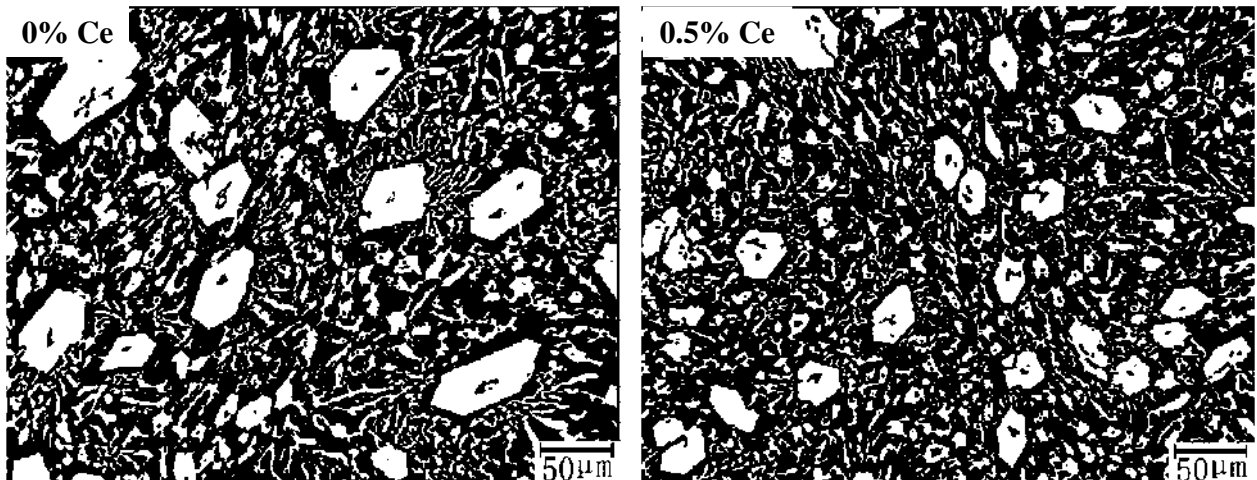


Figura 2.16 Cambio estructural de un hierro blanco alto cromo respecto al contenido de cerio presente [61].

Por otro lado, Qu y col. [62] encontraron que el refinamiento de los carburos eutécticos en hierros con adición de cerio es debido a la formación de Ce_2O_2S dentro de los carburos M_7C_3 , estas inclusiones actúan como núcleos heterogéneos de los carburos eutécticos mejorando la nucleación y refinamiento de los mismos.

2.5.3 Elementos de aleación formadores de carburos

La adición de elementos formadores de carburos tales como vanadio, niobio, tungsteno y titanio en hierros blancos alto cromo se ha estudiado con el fin de evaluar su efecto en la microestructura del hierro, la modificación de la composición estequiométrica de los carburos y así obtener carburos más duros y mejorar la resistencia al desgaste.

Vanadio

El vanadio refuerza la matriz y los carburos eutécticos; también forma carburos primarios. Con una ligera adición de vanadio se logra incrementar la dureza y resistencia al desgaste del hierro, sin embargo, con un mayor contenido de vanadio la dureza incrementa, pero no existe mucha diferencia en la resistencia al desgaste [15]. Otro efecto que tiene la adición de vanadio en un hierro blanco alto cromo es favorecer la transformación martensítica debido a la precipitación de carburos secundarios del tipo $M_{23}C_6$ dentro de la matriz de austenita principalmente cuando el contenido de vanadio está por encima del 2 %, estos carburos minimizan el contenido de carbono y cromo en la matriz, incrementando la temperatura M_s [63].

Con la adición de vanadio, la microestructura se refina y la dimensión del carburo eutéctico se reduce gradualmente, sin embargo, se aumenta la cantidad de carburo eutéctico, esto se puede observar en la Figura 2.17. Además, conforme incrementa el contenido de vanadio en la aleación, la pérdida de peso del hierro después de ensayos de desgaste se reduce, lo que indica que la resistencia al desgaste incrementa [16, 64].

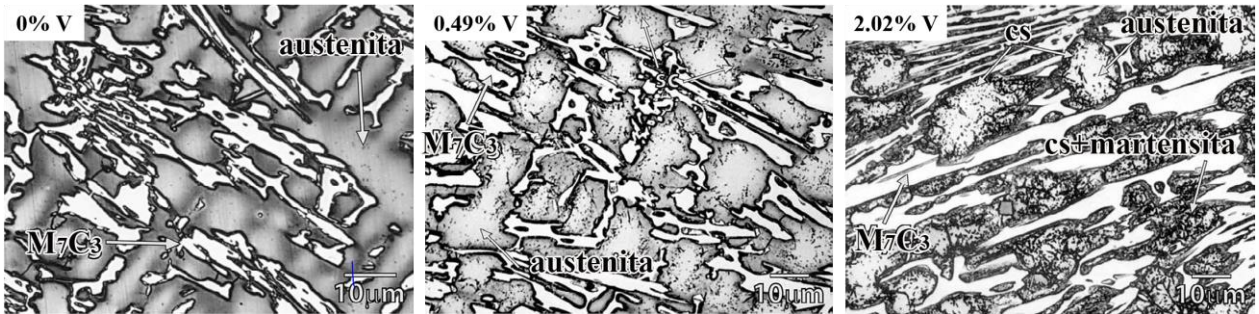


Figura 2.17 Microestructura de un hierro blanco alto cromo aleado con vanadio [64].

Niobio

Este elemento microaleante como ya se mencionó es formador de carburo, entonces, conforme incrementa el contenido de niobio en el hierro también aumentan los carburos de niobio (NbC), mientras que la cantidad y tamaño de carburo M_7C_3 disminuye, debido a que la formación de carburo NbC reduce el contenido de carbono presente en el líquido para la posterior formación eutéctica [17, 64], esto se muestra en la Figura 2.18.

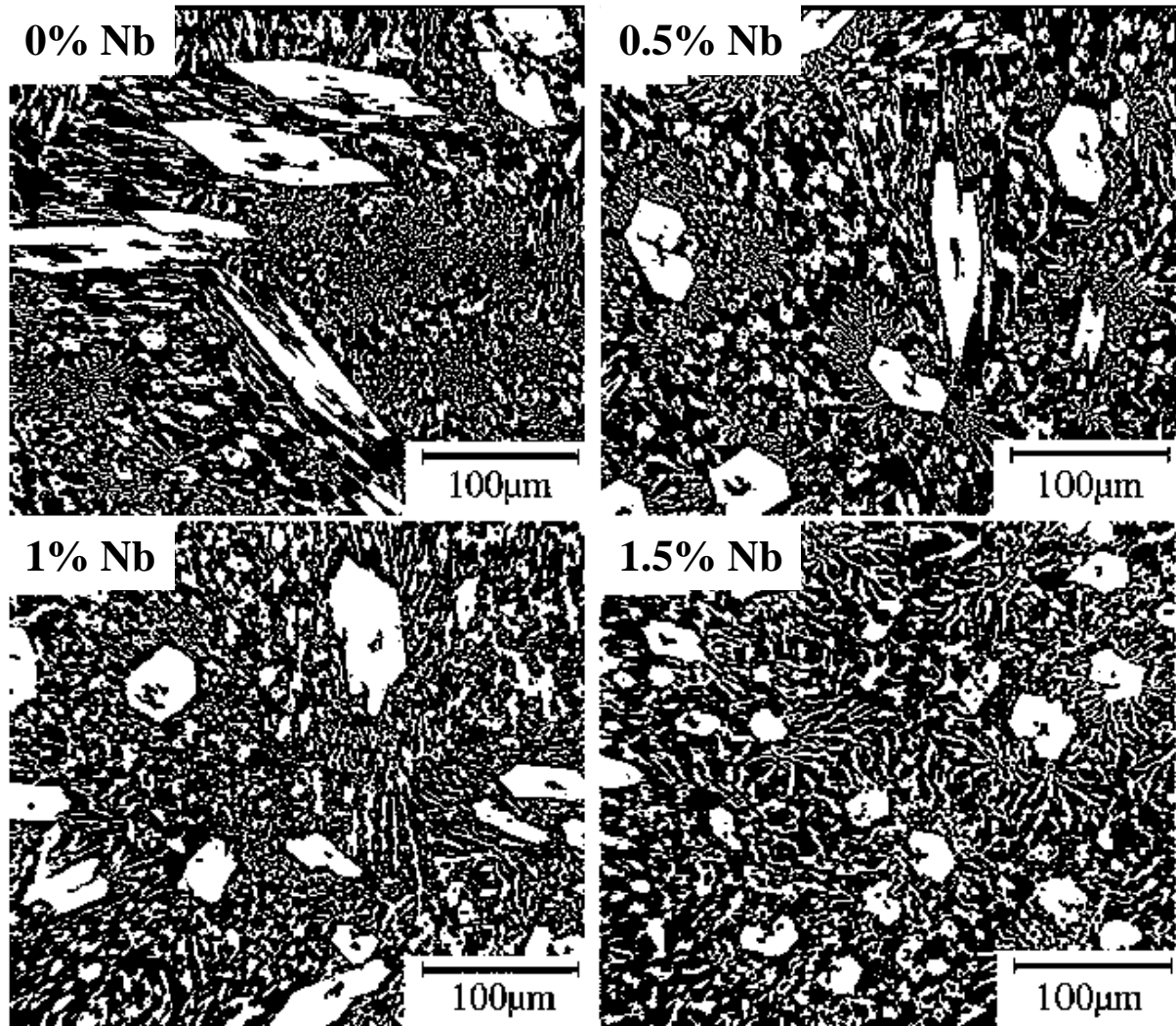


Figura 2.18 Adición de niobio en un hierro blanco alto cromo [17].

La adición de niobio en hierros blancos alto cromo logra un incremento en la dureza y resistencia al desgaste [15, 64]. Fiset y col.[18] han encontrado que la adición del 2 % en peso de niobio es la que mejores resultados ofrece en cuanto al comportamiento al desgaste y dureza en un hierro con 17 % de cromo, esto debido principalmente a la formación de carburo NbC en forma nodular y los cambios morfológicos de los carburos M_7C_3 .

Tungsteno

El tungsteno como elemento aleante causa la formación de carburos de tungsteno y facilita la formación de martensita, incrementa la dureza de la aleación y por ende la resistencia al desgaste es mayor [65]. Cuando este elemento está presente en mayor cantidad en la aleación, presenta un

notable incremento de la cantidad y tamaño así como una distribución más irregular de los carburos [66, 67], lo cual se puede observar en la Figura 2.19. La adición de este elemento mejora el desempeño de la aleación en la resistencia al desgaste [65], Lv y colaboradores [67] demostraron que después de un tratamiento térmico la aleación Fe-24%Cr-3%C-1%W incrementó su resistencia al desgaste un 205 % respecto a la aleación libre de tungsteno.

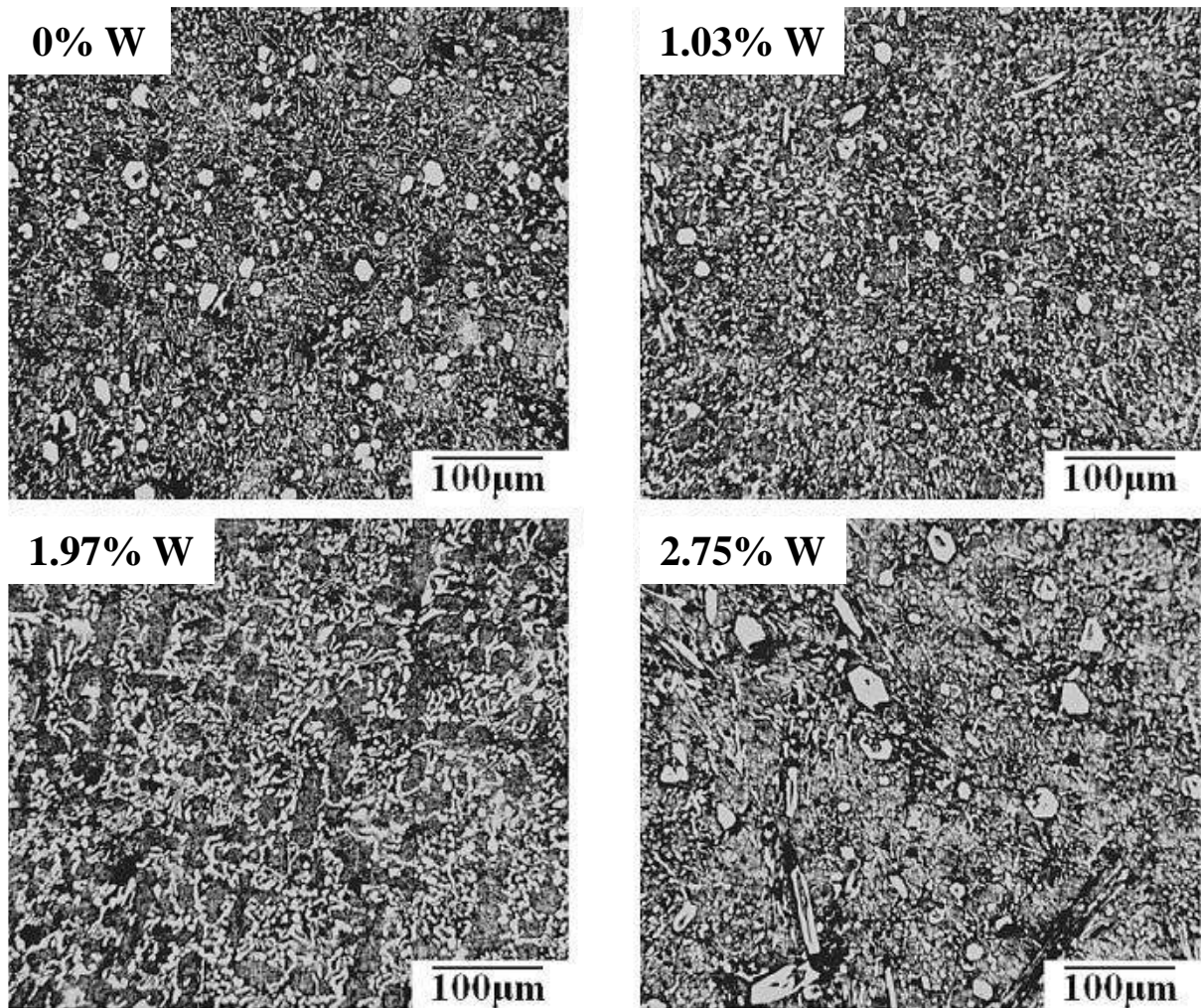


Figura 2.19 Microestructura de un hierro blanco 24%Cr-3%C aleado con diferente contenido de tungsteno [67].

Titanio

La presencia de titanio en un hierro blanco alto cromo resulta en la formación de carburos TiC dentro de la matriz de austenita, los cuales mejoran la dureza del hierro. Se ha observado que, al incrementar el titanio en la aleación, la precipitación de TiC causa una disminución en el volumen

de carburo eutéctico [3]. En la Figura 2.20 se muestra el aumento de los carburos TiC conforme incrementa el contenido de titanio en un hierro blanco alto cromo.

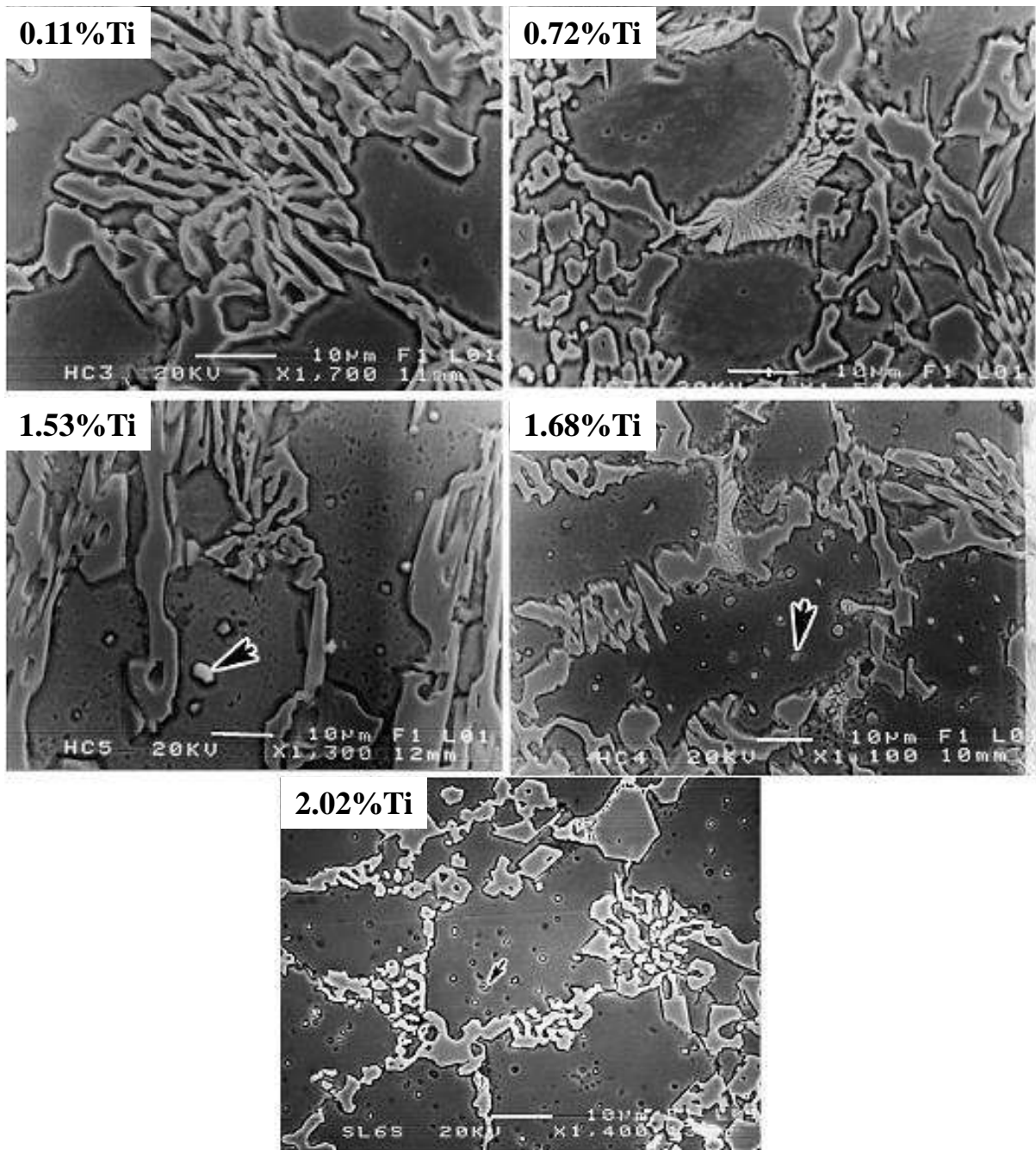


Figura 2.20 Aumento de carburos TiC en la matriz de un hierro blanco 16%Cr a medida que incrementa el contenido de titanio en la aleación [3].

La presencia de estas partículas de carburo TiC favorecen a la aleación en la resistencia al desgaste, Bedolla-Jacuinde y colaboradores [27] demostraron en una aleación 16%Cr con contenido de

titanio hasta de 2% que la presencia del titanio en forma de carburo refuerza la matriz disminuyendo la tasa de desgaste y al mismo tiempo otorgando mayor soporte para los carburos eutécticos contra el agrietamiento.

Por otro lado, Chung y colaboradores [10] encontraron que la adición del 2% de titanio en una aleación Fe-25%Cr-4%C se logra una mejor microestructura que corresponde a la estructura eutéctica con carburos de cromo y titanio, esta microestructura mostró la mejor resistencia al desgaste y dureza debido a la microestructura refinada.

2.5.4 Carburos eutécticos

Los carburos eutécticos tienen una estructura cristalina hexagonal y solidifican en forma de colonias de barras o placas o modo celular con una punta alargada (granos eutécticos) [59, 68]. Las barras o placas crecen con el eje más largo paralelo a la dirección de flujo de calor en el molde [4].

La estructura de los carburos eutécticos en los hierros blancos alto cromo está altamente influenciada por el cromo, ya que este es un elemento fuertemente formador de carburos. Con contenido de hasta 12 % de cromo el tipo de carburo que se forma es M_3C , mientras que arriba del 12 % de contenido de cromo el tipo de carburo estable es el M_7C_3 [69]. La estructura cristalina de los carburos es diferente, los carburos M_7C_3 presentan una estructura hexagonal, mientras que la estructura de los carburos M_3C es ortorrómbica, en parte debido a esta diferencia en la estructura cristalina, los carburos M_7C_3 son más duros que los M_3C [7]. Además, Powell y Laird [70] demostraron que con el incremento del contenido de cromo en la aleación aumenta la proporción de cromo a hierro en el carburo y así mismo la dureza de este. Maratay [71] ha sugerido una fórmula empírica para cuantificar el VCE, basada en los contenidos de cromo y carbono.

$$\% VCE = 12.33(\%C) + 0.55(\%Cr) - 15.2 \quad (2.2)$$

Algunos investigadores [70] sugieren que la predicción del volumen de carburo eutéctico basado en la composición química puede no ser muy apropiada ya que la velocidad de enfriamiento puede influenciar esta variable.

En este material pueden formarse tres tipos de carburos Fe-Cr dependiendo del contenido de cromo que pueden abreviarse de la siguiente manera: $(Fe, Cr)_{23}C_6$ como $M_{23}C_6$, $(Fe, Cr)_7C_3$ como carburo

M_7C_3 y $(Fe, Cr)_3C$ como M_3C [72], a continuación se describen los tres carburos que se pueden formar en los hierros blancos alto cromo, en la Figura 2.21 estos pueden observar estos carburos.

M_3C . La dureza de este tipo de carburo oscila entre 1060 y 1280 HV, estos carburos se encuentran en forma de red en una matriz austenítica o martensítica [42]. El carburo eutéctico M_3C se ilustra en la Figura 2.21a. La morfología de este carburo se describe a menudo como una estructura delgada en forma de placa. Estas placas pueden parecer bastante solidas o estar plegadas de agujeros, en todos los casos las redes de estos carburos son continuas [7].

M_7C_3 . La morfología de los carburos M_7C_3 puede variar dependiendo del tipo de aleación que sea (hipo o hipereutéctica), puede ser una morfología continua o varillas finas unidas [68, 73]; se puede observar en la Figura 2.21b. La dureza de estos carburos se encuentra entre 1050 y 1500 HV [74] y tienen una forma hexagonal por lo que proporcionan al material una excelente resistencia al desgaste [9, 75]; pueden presentar dos estructuras: barras que crecen a partir de una partícula aislada o placas grandes a partir del ensamblaje de varios núcleos [6].

$M_{23}C_6$. La dureza de estos carburos es menor que la del carburo M_7C_3 , pero ligeramente mayor que la de los carburos M_3C [7], estos carburos se forman cuando el contenido de cromo en la aleación es mayor a 25 % [66].

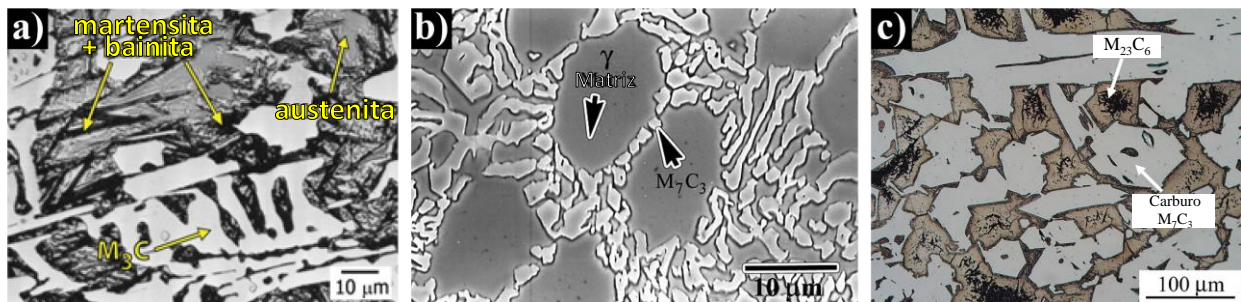


Figura 2.21 Morfología de carburos que se forman en los hierros blancos, a) carburo M_3C [42], b) carburo M_7C_3 [6] y c) carburo $M_{23}C_6$ [76].

Los carburos M_7C_3 son los carburos que se encuentran en los hierros blancos alto cromo con mayor frecuencia, este carburo muestra una apariencia de discontinuidad cuando es observado en una superficie pulida y atacada, sin embargo, se ha demostrado que la estructura tridimensional del carburo presenta cierta continuidad formando una especie de red o esqueleto a través de la matriz de austenita [6], la Figura 2.22 presenta la estructura tridimensional de este carburo.

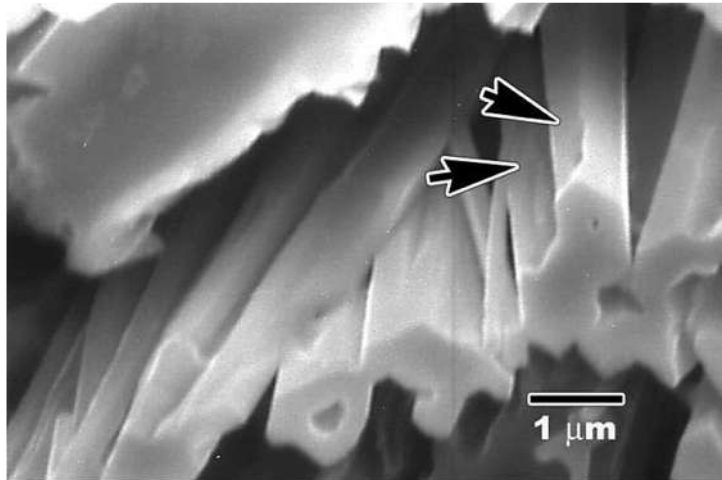


Figura 2.22 Micrografía de MEB mostrando la microestructura tridimensional de carburos eutécticos M_7C_3 [6].

2.6 Transformaciones en estado sólido

Durante la fabricación y procesamiento de hierros blancos alto-cromo toman lugar varias transformaciones en el estado sólido, estas pueden ser explotadas mediante tratamiento térmico. El principal objetivo del tratamiento térmico más comúnmente aplicado es desestabilizar el alto contenido de aleantes en la fase austenita, así que durante el enfriamiento esta se transforma a martensita [77]. Otro tipo de tratamientos han sido aplicado [78, 79] a este tipo de hierros, tales como subcríticos o criogénicos; el objetivo de los cuales es reducir la austenita residual en la matriz.

2.6.1 Desestabilización de la fase austenita

El principal objetivo del tratamiento térmico de desestabilización de la austenita es reducir el contenido de carbono y cromo mediante la precipitación de carburos secundarios. El tratamiento más común involucra temperaturas entre 900 y 1060 °C con un tiempo de permanencia entre 1 y 6 horas [7, 80, 81], a esta temperatura ocurre la precipitación de carburos secundarios agotando el exceso de carbono en la matriz austenítica, reduciendo así el contenido de aleantes en la matriz que aumenta la temperatura M_s , por lo que el margen de transformación a martensita durante el enfriamiento temperatura ambiente es mayor [7, 82].

Powel y Lair [59] han descrito la reacción que ocurre durante la desestabilización como:



donde γ^* es austenita de más bajo contenido de carbono que la matriz de austenita original γ . El tipo de carburos secundarios que se precipitan depende del contenido de cromo y de la composición de la aleación, pueden ser: M_3C , M_7C_3 y $M_{23}C_6$ [20, 74].

El incremento de la temperatura del tratamiento térmico permite una mayor presencia de carburos M_7C_3 y austenita retenida; sin embargo, con una temperatura de 1050 °C la cantidad de carburos disminuye y en su lugar la austenita es la que se encuentra en mayor cantidad. Esto puede ser debido a que con el incremento de la temperatura y a un mayor tiempo de exposición la cantidad de carburos secundarios disminuye, y por lo tanto, resulta en un menor nivel de transformación de austenita a martensita [2, 83].

Durante el tratamiento de desestabilización de la fase austenita tiene lugar una transformación de la matriz, pasando de austenita a martensita, esto es debido al incremento de la temperatura M_s que a su vez se da por el consumo de carbono que está presente en la austenita eutéctica y que por la precipitación de los carburos secundarios este se agota. Gassan y Ertuk [22] mencionan que cuando el tratamiento se realiza a bajas temperaturas la precipitación de carburos secundarios conduce a una disminución de carbono y elementos de aleación contenidos en la matriz, por lo que disminuye el contenido de austenita; sin embargo, a altas temperaturas los carburos secundarios que precipitaron a bajas temperaturas se redisuelven. Así el contenido de carbono y elementos de aleación en la austenita incrementan, la temperatura M_s disminuye y el contenido de austenita residual incrementa.

Wang y colaboradores [80] investigaron un hierro fundido 16Cr-1Mo-1Cu, al cual le realizaron tratamiento térmico de desestabilización de austenita a 1000 °C durante 30 minutos y enfriado al aire, encontrando que la concentración de martensita incrementa considerablemente mientras que la austenita retenida disminuye; la concentración de austenita retenida se redujo de 77 % a 18.99 % respecto al hierro en condición de colada.

La desestabilización de la fase austenita de un hierro blanco alto cromo que tiene lugar durante el tratamiento térmico promueve la transformación de la matriz de austenita a martensita; este cambio se acompaña de precipitación de carburos secundarios por lo que a continuación se describe este fenómeno.

2.6.2 Precipitación de carburos secundarios

La precipitación de carburos secundarios reduce el contenido de aleantes en la matriz y desestabiliza la austenita, por lo que con un posterior enfriamiento esta se transforma en martensita [22, 84]. El tipo de carburos que se pueden formar en estos hierros depende del contenido de cromo y de la composición de la aleación, así como de la temperatura de desestabilización. Este fenómeno de precipitación de carburos es un mecanismo de refuerzo, por lo que se le conoce como endurecimiento secundario [85].

Durante el tratamiento térmico de desestabilización de austenita, los elementos de aleación contenidos en esta fase se disuelven y por el efecto del calentamiento da lugar a la difusión de estos elementos, provocando la precipitación de carburos secundarios, la cual tiene lugar por fenómenos de nucleación y crecimiento [81]. La morfología de los carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico de desestabilización en hierros blancos alto cromo puede ser de forma granular, forma de aguja [86] o barras conectadas [81] dentro de la matriz del hierro, en la Figura 2.23 se observan micrografía de MEB que muestran la morfología de los carburos secundarios.

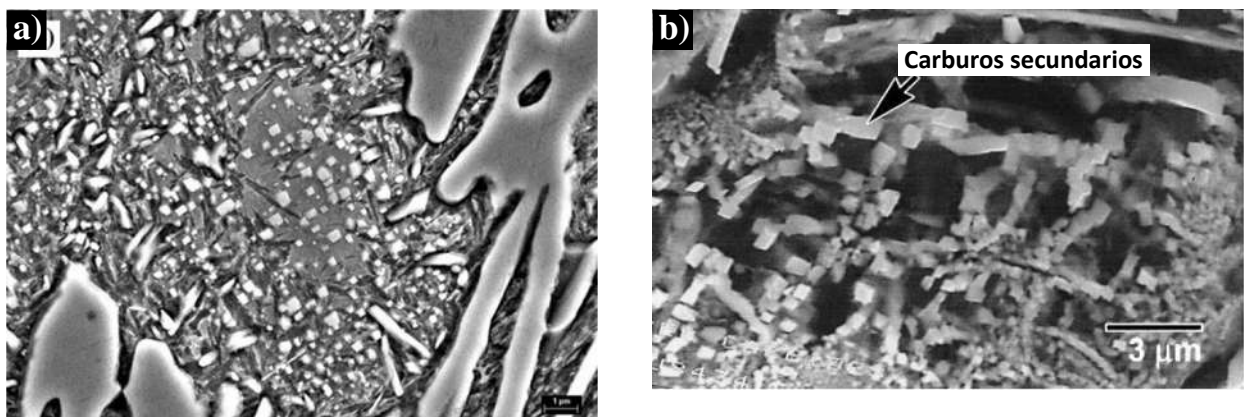


Figura 2.23 Micrografías de MEB mostrando la morfología de los carburos secundarios, a) forma granular y de aguja [86] y b) barras [81].

Efremenko y colaboradores [86] determinaron mediante diagramas isotérmicos TTT que la tasa máxima de precipitación de carburos secundarios en hierros blancos alto cromo aleados con manganeso se obtiene a 950 °C, los diagramas TTT desarrollados por estos autores se muestran en la Figura 2.24.

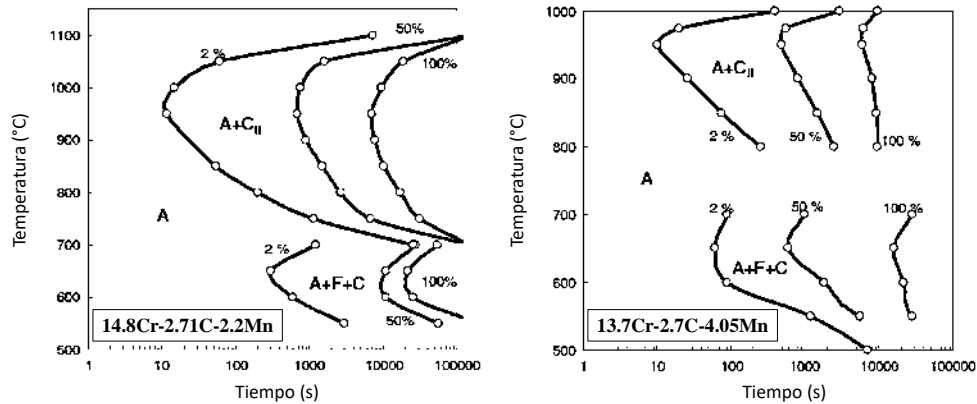


Figura 2.24 Diagramas TTT de aleaciones Fe-14Cr-3C aleado con Mn, desarrollados por Efremenko y colaboradores [86].

Estos autores sugieren que la tasa máxima de precipitación a 950 °C se debe a la mayor difusión de elementos formadores de carburo (Cr, Mn, Mo) y que la solubilidad del carbono en la austenita es menor que cuando la temperatura desestabilizadora aumenta. De igual forma, Bedolla-Jacuinde y colaboradores [81] plantearon que cuando la desestabilización se realiza a temperaturas altas la precipitación secundaria se ve mermada debido a que la matriz de austenita se estabiliza, producto de una alta solubilidad de los elementos cromo y carbono, mientras que a temperaturas más bajas la austenita tiene menor capacidad para disolver el carbono, por lo tanto hay más cantidad de carbono que precipita, lo cual resulta en una mayor fracción de volumen de carburo secundario. En su investigación de una aleación de hierro blanco alto cromo comercial (17Cr-2.5C) adicionada con vanadio, tratada térmicamente a 900, 1000 y 1150 °C con tiempos de permanencia entre 5 minutos y 8 horas, encontraron que el proceso de precipitación se produjo durante los primeros 90 minutos; en las siguientes 3 horas solo se observó el engrosamiento de partículas ya existentes, mientras que en las últimas 4 horas se produjo la disolución de algunos carburos que contribuyeron al engrosamiento de otros termodinámicamente más estables.

Wang y colaboradores [80] en su estudio de una aleación 16Cr-1Mo-1Cu encontraron que después del tratamiento térmico a 1000 °C durante 0.5 horas los carburos secundarios consistían de carburos

M_7C_3 y $M_{23}C_6$, estos carburos secundarios finos son generalmente de un tamaño uniforme y una distribución homogénea y localizados en los granos de austenita, esta precipitación desestabiliza la austenita resultando en el incremento de la temperatura M_s , por lo tanto durante el subsecuente enfriamiento a temperatura ambiente la austenita desestabilizada trasforma a martensita.

Efremenko y colaboradores [87] investigaron la cinética de precipitación de carburos secundarios en una aleación de hierro blanco 14.55%Cr-Mn-Ni-Mo-V durante el tratamiento térmico de desestabilización. El estudio de la cinética de precipitación se realizó según la ecuación de Johnson-Mehl-Avrami (ecuación 2.4), donde f es el grado de finalización del proceso para el tiempo τ .

$$f = 1 - \exp(-k\tau^n) \quad (2.4)$$

Estos autores encontraron que el proceso de la precipitación secundaria se divide en dos pasos; al primer paso lo identifican como la nucleación de los carburos, lo cual es controlado por el mecanismo de difusión de los átomos de Cr, el segundo paso es el crecimiento de partículas, el cual es controlado por el mecanismo de difusión de límite de grano. Estos autores también encontraron que la temperatura de 950 °C es la temperatura a la que existe máxima precipitación, dado que esta comienza después de 10 minutos de permanencia y se completa a los 160 minutos, si el tiempo de permanencia continua, los carburos secundarios se engrosan y disminuye el número de partículas. Además, determinaron que cuando el tratamiento térmico se realiza a temperaturas más altas la precipitación disminuye porque la solubilidad del carbono en la austenita es mayor.

El grado de precipitación secundaria depende de dos factores; de la composición de la aleación y de la temperatura de desestabilización, esto de acuerdo a lo descrito por Kootsookos y Gates [88] en su investigación de un hierro blanco alto cromo con 18.15 % en peso de Cr, en la cual determinaron que el grado de precipitación secundaria depende de la solubilidad del cromo y elementos de aleación en la fase primaria. Determinaron que cuando la temperatura de desestabilización incrementa los límites de solubilidad de Cr y C incrementan, por lo tanto, cuando la temperatura de desestabilización es alta, la cantidad de precipitación de carburos secundarios disminuye.

Wiengmoon y colaboradores [89] encontraron en su investigación de un hierro blanco 30%Cr-2.3%C que temperaturas altas del tratamiento térmico de desestabilización reducen el número por

área de carburo secundario, lo cual se atribuye al efecto termodinámico de la mejora de la tasa de nucleación a temperaturas de desestabilización bajas. También observaron que los carburos secundarios son más gruesos y se presentan aglomeraciones cuando la temperatura de desestabilización es más alta. Además, determinaron que la dureza general del hierro incrementa considerablemente.

Como ya se mencionó anteriormente la nucleación es uno de los fenómenos que tiene lugar durante la precipitación secundaria, Guitar y colaboradores [90] encontraron que los carburos secundarios nuclean de forma aleatoria en un hierro alto cromo (16 %Cr) y la morfología que muestran los mismos es redondeada. A su vez, determinaron que los carburos secundarios son necesarios para aumentar la resistencia al desgaste.

2.7 Propiedades mecánicas de los hierros blancos alto cromo

Las propiedades mecánicas de los hierros blancos como dureza, tenacidad a la fractura y resistencia al desgaste se determinan por los aleantes y cantidad de estos que contenga, ya que se sabe que dependiendo de la cantidad de cromo en la aleación es el tipo de carburo eutéctico que se forma durante la solidificación, además, ciertos elementos aleantes forman carburos más duros mejorando las propiedades mecánicas del material [10, 11, 15, 72, 91], aunado a esto, están los tratamientos térmicos que logran transformar la microestructura de la aleación mejorando estas propiedades [20, 24, 78, 79, 81, 82].

2.7.1 Dureza

Los hierros blancos alto cromo deben su dureza a la formación de carburos eutécticos durante el proceso de solidificación, el rango de dureza que presentan los hierros blancos alto cromo es entre 470 y 860 HV, Lee y colaboradores [92] obtuvieron en dos diferentes aleaciones (matriz austenítica y perlítica) que la dureza de los carburos M_7C_3 formados fue alrededor de 1250 y 1300 HV, mientras que la de la matriz fue entre 570 y 720 HV, respectivamente. En una aleación con 16 % de cromo y con la adición de 9 % de molibdeno puede incrementar la dureza de la matriz a 700 HV [5], una microestructura refinada logra incrementar la dureza de la aleación [10], generalmente, cantidades mayores de carburo conducen a un aumento de la dureza, pero una mayor cantidad de austenita retenida la cual depende del tipo y cantidad de elemento de aleación añadido produce una disminución de la dureza [23].

Los tratamientos térmicos son comúnmente utilizados para incrementar la dureza del material, esto se puede observar en la Figura 2.25. Como ya se mencionó, la combinación de martensita formada, la estequiometría y la morfología de los carburos secundarios presentes (principalmente M_7C_3) como objeto del tratamiento térmico de desestabilización contribuyen al incremento de la dureza del hierro blanco [93].

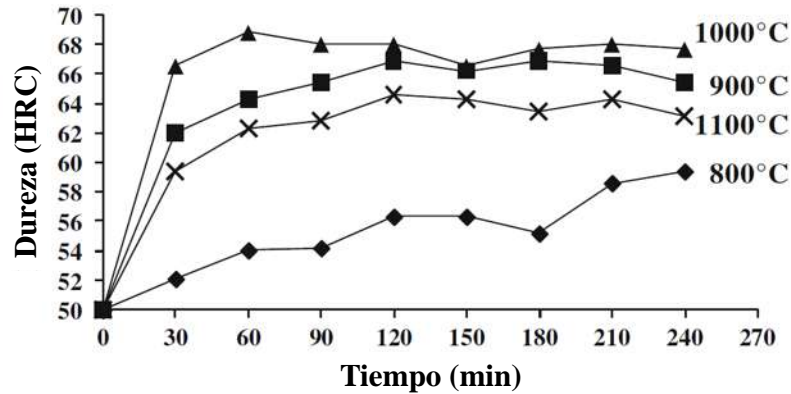


Figura 2.25 Dureza de un hierro blanco tratado térmicamente a diferente tiempo [93].

La velocidad de solidificación también tiene efecto en la dureza, se logra una mayor dureza con una solidificación más rápida debido al refinamiento de la microestructura y al aumento de trazas de martensita como lo demuestran Coronado y Sinatora [30] en su investigación con dos velocidades de solidificación (1.5 y 15 °C/s), donde se obtuvo que la dureza del hierro con la matriz de austenita solidificado a 1.5 °C/s fue de 508.5 ± 10.1 HV 50gf y el hierro con velocidad de solidificación de 15 °C/s obtuvo una dureza de 591.6 ± 11.2 HV 50gf.

2.7.3 Resistencia al desgaste

La formación de carburos eutécticos mejora la resistencia al desgaste de hierros blancos alto cromo ya que estos carburos M_7C_3 son más capaces de resistir el desgaste abrasivo que la matriz [94]; por lo que se espera que al incrementar el volumen de carburos duros en la aleación esta mejore su resistencia al desgaste. Sin embargo, el comportamiento real es muy dependiente del sistema de desgaste y se relaciona con los mecanismos de desgaste que se producen [1, 95]. La tasa de desgaste para una aleación con matriz austenítica depende de la dureza de la superficie desgastada y no de la dureza del material sin deformar [96]. Debido al endurecimiento durante la prueba de desgaste,

la matriz austenítica muestra una mejor resistencia que la matriz martensítica a pesar de que la dureza inicial de la matriz de austenita es menor que la dureza de la matriz martensítica [97].

Existen diferentes tipos de desgaste, sin embargo, el desgaste abrasivo y oxidativo producido por contacto deslizando son los más comunes en este tipo de hierros, ya que una de las principales aplicaciones de estos hierros es para uso en ambientes abrasivos, por lo tanto, se describen esos dos tipos de desgaste.

2.7.3.1 Desgaste abrasivo

En el desgaste abrasivo como su nombre lo indica, se utilizan partículas abrasivas para determinar el daño que sufre el hierro; los mecanismos de desgaste que pueden presentarse son: microcorte, microfatiga, microagrietamiento y microsurcamiento [30, 97], La contribución de mecanismos como microcorte o microsurcamiento en la pérdida del material, depende de las características del hierro, el mecanismo de microcorte es predominante para muestras más duras, mientras que el microsurcamiento es más común en hierros más blandos [29]. Como se puede observar en la Figura 2.26 el mecanismo de microcorte está presente en la superficie desgastada de las muestras con matriz martensítica y el microsurcamiento en las muestras con matriz de austenita, martensita revenida (una muestra martensítica tratada térmicamente a 400 °C durante 3 h) y ferrita. Por otro lado, Alamdari y colaboradores [98] determinaron que la matriz austenítica blanda y dúctil se elimina fácilmente mediante mecanismos de microcorte y microsurcado durante el proceso de desgaste.

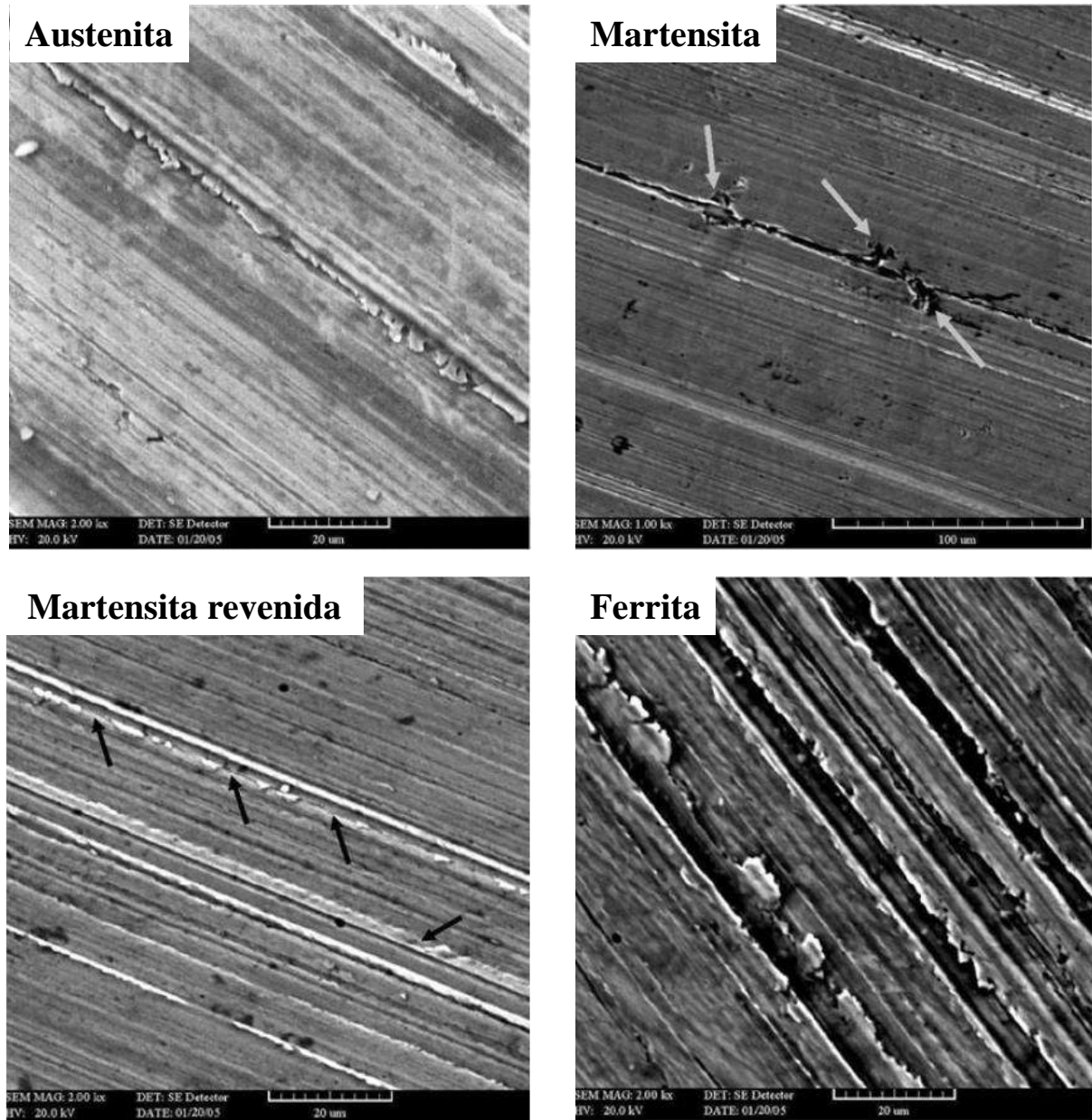


Figura 2.26 Aspecto de la superficie desgastada en función de la matriz de la aleación [29].

La adición de titanio en aleaciones de hierro blanco alto cromo mejor la resistencia al desgaste abrasivo; Arikan y colaboradores [12] encontraron que el titanio mejora la resistencia al desgaste abrasivo del hierro blanco alto cromo debido a que incrementa la dureza de la aleación por la presencia de carburos de titanio, además Ibrahim y Nofal [99] determinaron que la mayor cantidad de carburos TiC bien distribuidos en la matriz blanda de austenita la protegen de las partículas abrasivas logrando una menor tasa de desgaste que la aleación sin titanio.

El desgaste por surcamiento o indentación es un tipo de desgaste abrasivo ya que se utiliza una partícula dura para la penetración sobre la superficie de un cuerpo sólido más suave en contacto por deslizamiento. El ensayo de desgaste de una sola rayadura es un ensayo tribológico de desgaste abrasivo, este consiste en un indentador que soporta una carga normal y asume un movimiento de traslación para los ensayos de desgaste por indentación [100], en la Figura 2.27 se muestra el esquema del ensayo de rayado. En este tipo de ensayos, la tasa de desgaste se mide por el tamaño de la rayadura [100].

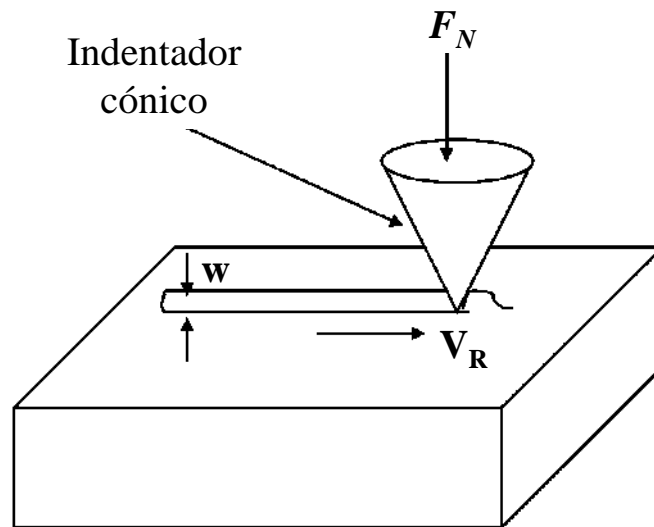


Figura 2.27 Representación esquemática del ensayo de una sola rayadura, F_N es la carga normal aplicada, V_R la velocidad de rayado y w la anchura del rayado [101].

El mecanismo de desgaste que se presenta en este tipo de ensayos de desgaste abrasivo en hierros blancos alto cromo es deformación plástica y microagrietamiento, Doğan y Hawk [102] encontraron que los carburos dentro de la rayadura presentan agrietamiento mientras que la matriz presenta pocas grietas pero está se deforma plásticamente por efecto del rayado. En la literatura [4] se encontró que el grado de deformación plástica presentado en hierros blancos alto cromo depende de la matriz, ya que cuando la matriz es austenítica, los planos de deslizamiento en la matriz se extienden fuera de la rayadura, por otro lado, cuando la matriz es bainítica/perlítica, la deformación plástica alrededor de la rayadura es limitada, pero en su lugar se produce una fractura extensa en la matriz como resultado del ensayo de desgaste de una sola rayadura.

Se ha encontrado que los carburos eutécticos M_7C_3 juegan un papel importante durante la resistencia al desgaste abrasivo de hierros blancos alto cromo cuando son analizados mediante

ensayos de una sola rayadura; Dutra y colaboradores [103] concluyeron que el mayor contenido de carburo M_7C_3 en un hierro blanco 27%Cr-1.8%C produce mayor resistencia al desgaste abrasivo, mientras que Pintaude y colaboradores [104] observaron que la ranura causada por el ensayo de desgaste se ve interrumpida cuando esta tiene contacto con el carburo M_7C_3 en una aleación de hierro blanco alto cromo con matriz perlítica. Por otro lado, la deformación plástica también es un fenómeno que está presente en este tipo de ensayos, autores como Sinatora y colaboradores [105] encontraron la aparición de líneas de deslizamiento resultantes del desplazamiento de material hacia los lados del surco, este mismo fenómeno ha sido expuesto por Guo y colaboradores [106] pero realizado en una aleación de acero avanzado con alta dureza.

Venci y colaboradores [107] determinaron que el ensayo de rayadura es relativamente fácil y rápido de realizar y que proporciona pruebas fundamentales para el fenómeno de desgaste abrasivo, por su parte Doğan y Hawk [102] sugirieron que el ensayo de una sola rayadura puede ser un buen indicador de los mecanismos que se producen en un ensayo de desgaste abrasivo más agresivo, ya que, encontraron que los daños causados (grietas) también son comunes en la superficie de desgaste de las muestras ensayadas en un equipo pin-on-drum.

2.7.3.2 Desgaste oxidativo

Este tipo de desgaste se genera cuando las pruebas se llevan a cabo en un ambiente en aire y bajo condiciones de contacto deslizante, y el mecanismo de desgaste es por oxidación, es decir el oxígeno durante el ensayo de desgaste por efecto del aumento de la temperatura causada por el rozamiento genera una reacción química con la superficie del hierro dando lugar a la formación de una capa de óxido [108]. Esta capa de óxido puede crecer a diferentes espesores y depende de las condiciones de cada ensayo, cuando la capa de óxido que se forma presenta mayor espesor reduce el contacto directo metal-metal, lo que se traduce en un menor coeficiente de fricción [109-111], un ejemplo de esta capa de óxido se muestra en la Figura 2.28, donde se puede observar claramente la presencia de la capa de óxido en la superficie del hierro blanco alto cromo aleado con silicio que fue desgastada.

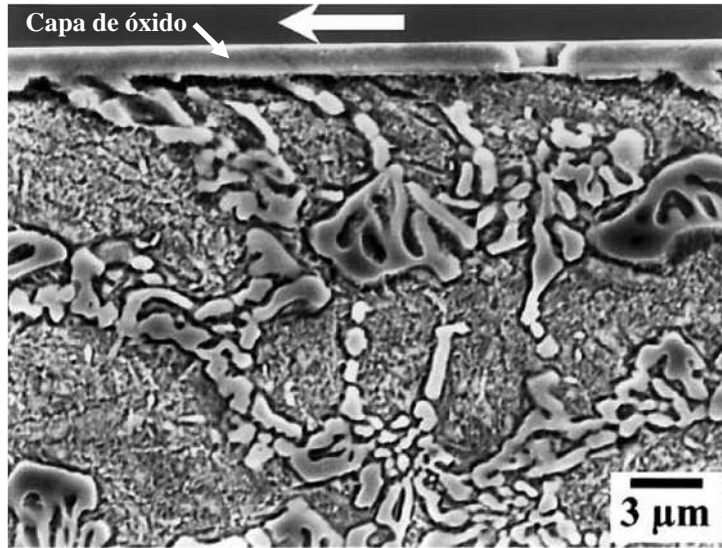


Figura 2.28 Capa de óxido presente en la superficie desgastada de un hierro blanco 16.8%Cr-2.58%C-1%Si [58].

La presencia de la capa de óxido produce un efecto de lubricante natural, sin embargo esta capa puede desprenderse de la superficie debido a la deformación por debajo de la superficie y al consecuente agrietamiento de carburos, lo que desestabiliza la superficie dando lugar al desprendimiento de la capa [58].

La fracción de volumen de carburo [112], tamaño de carburo [113, 114] y espaciamiento entre carburos [113], son factores que se han manipulado con el fin de mejorar la resistencia al desgaste en condiciones de deslizamiento en seco. Hanlon y colaboradores [115] han demostrado que cuando los carburos son más pequeños y están menos interconectados mejoran la resistencia al desgaste en deslizamiento.

Algunos investigadores [58, 113, 115] han determinado que con un refinamiento del carburo eutéctico se mejora la resistencia al desgaste, lo cual se logra con un enfriamiento rápido aumentando la nucleación y dificultando el crecimiento del carburo.

El efecto de la adición de titanio en hierros blancos alto cromo bajo ensayos de desgaste por deslizamiento en seco [27] ha mostrado que con el incremento del contenido de titanio se logra la disminución de la tasa de desgaste debido a que con el aumento del contenido de titanio se observó un mayor grosor en la capa de óxido. Esto debido a que se redujo el desprendimiento de este óxido lo cual es atribuido a la baja deformación de la matriz austenítica reforzada con carburos TiC y

esto conduce a una adhesión superior de esta capa en la superficie. Por otro lado, Chung y colaboradores [10] encontraron que con la adición de titanio hasta de 2% se obtiene una microestructura eutéctica fina con carburo TiC disperso en la matriz, lo cual incrementa la dureza y disminuye la pérdida de desgaste, esto en una aleación hipereutéctica 25%Cr-4%C.

A diferencia del desgaste abrasivo, donde el carburo eutéctico M_7C_3 juega un papel importante en la resistencia al desgaste de este tipo de aleaciones [4, 103, 116, 117], en el desgaste oxidativo la resistencia al desgaste no está fuertemente correlacionada con la fracción de volumen de carburo M_7C_3 , sino que la capa de óxido que se forma en la superficie de desgaste y su espesor tienen una alta influencia en la resistencia al desgaste [27, 58, 118].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente trabajo doctoral, el desarrollo experimental se dividió en diferentes etapas, las cuales se presentan en el diagrama de flujo de la Figura 3.1.

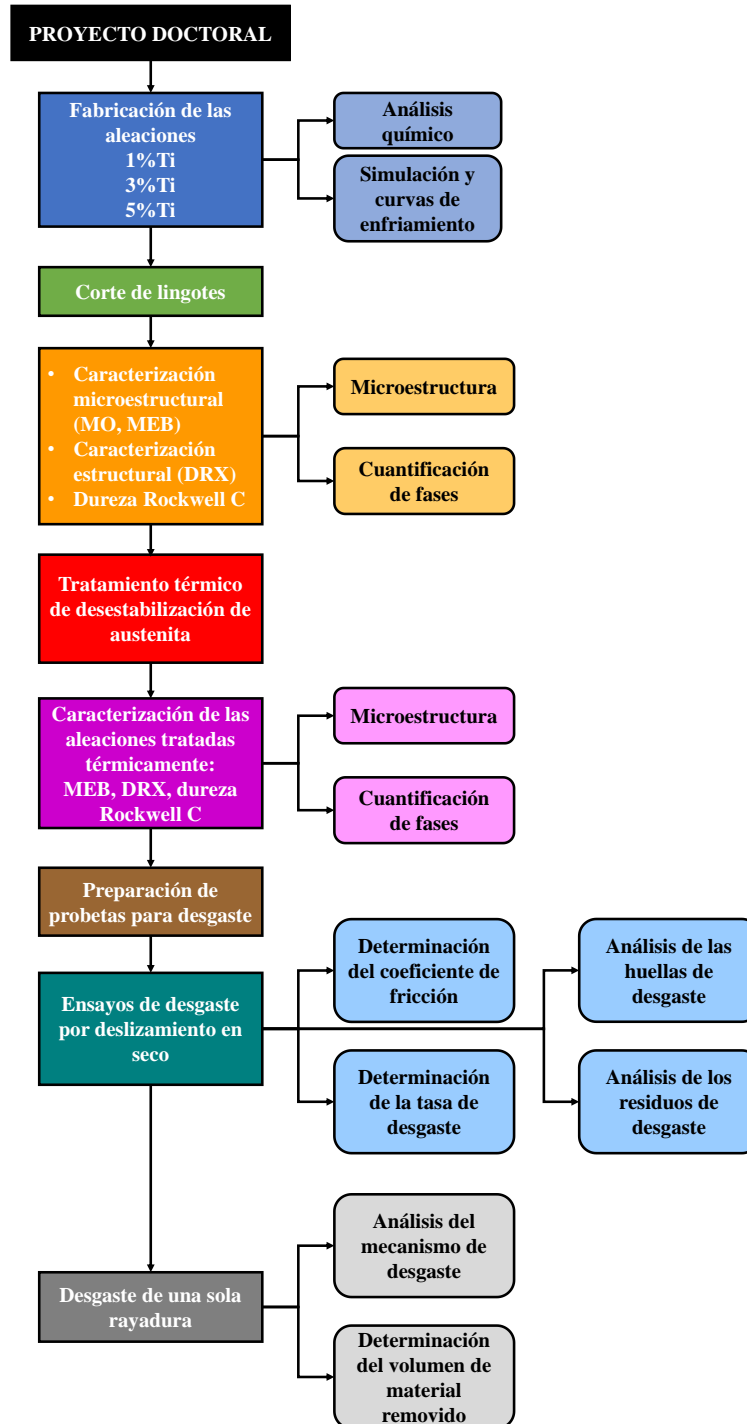


Figura 3.1 Etapas experimentales del proyecto de investigación doctoral.

3.1 Fabricación del material.

La fabricación del material se llevó a cabo en el laboratorio de fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) de la universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH). Se fabricaron tres aleaciones de hierro blanco alto cromo con diferente contenido de titanio, utilizando un horno de inducción al vacío marca VIF-CONSARC® con capacidad para 10 kg (Figura 3.3a).

La aleación base que se tomó como materia prima fue hierro con elevado contenido de carbono conocida como Sorel, constituida por 3.99% C, 0.005% S, 0.007% P, 0.168% Si, 0.008% Mn y 95.82% Fe, para ajustar los valores de composición química se realizó un balance de carga, el cual se presenta en la Tabla 3.1 y se utilizó materia prima de alta pureza y ferroaleaciones, se consideró que el ferro-molibdeno tiene un contenido de 61 % de Mo y el ferro-titanio un 70.4 % de Ti. El titanio fue añadido en tres diferentes contenidos 1, 3 y 5 % en peso. El total de cada una de las cargas fue de 5 Kg. La Figura 3.2 muestra la materia prima utilizada para la fabricación de las aleaciones experimentales.

Tabla 3.1 Balance de carga para la fabricación de los hierros experimentales.

Hierro	Materia prima (g)						Acero (99 % Fe)
	Sorel	Cr	Si	Ni	Fe-Mo	Fe-Ti	
I (1 %Ti)	3750	600	25	75	122.95	71.02	356.03
II (3 %Ti)	3750	600	25	75	122.95	213.07	213.98
III (5 %Ti)	3750	600	25	75	122.95	355.11	71.94

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

Se cargó el crisol de zirconia con la materia prima utilizada, ya que es un horno al vacío, variando la potencia del horno y dando tiempo suficiente para la disolución de cada uno de los materiales, la temperatura de vaciado fue de aproximadamente 1450 °C.

El material fue colado en molde de acero (bajo carbono) tipo cuña, la Figura 3.3b muestra la geometría y configuración del molde utilizado, las coladas se dejaron enfriar a temperatura ambiente en la cámara del horno en condiciones de vacío.

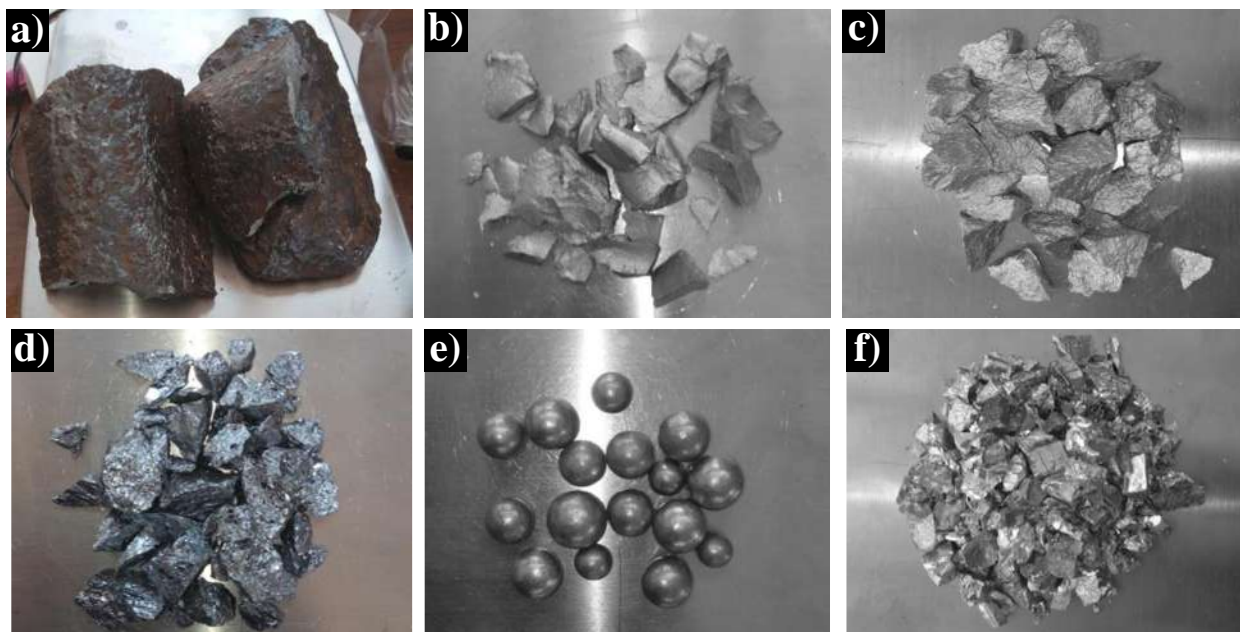


Figura 3.2 Materia prima empleada para la fabricación de los hierros blancos experimentales. a) aleación sorel, b) ferro-titanio, c) ferro-molibdeno, d) silicio, e) níquel y f) cromo.

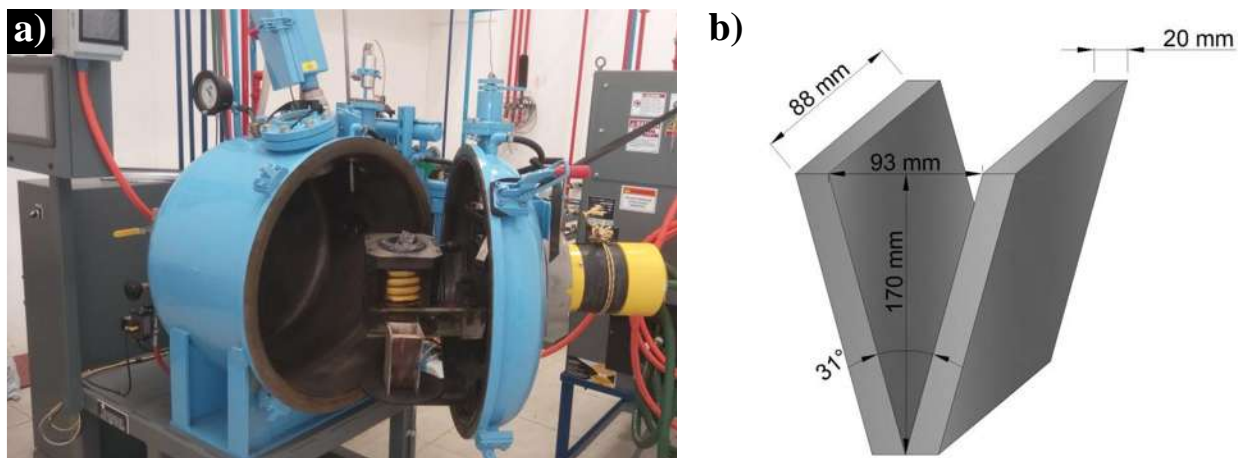


Figura 3.3 Colada de aleaciones experimentales. a) Horno de inducción al vacío VIF-CONSARC, b) molde tipo cuña utilizado.

Muestras representativas de las aleaciones fabricadas fueron tomadas para realizar análisis químico por espectrometría de emisión óptica por chispa utilizando el espectrómetro Bruker® modelo Q4 Tasman, los resultados de este análisis se muestran en la sección de resultados.

3.2 Seccionamiento de lingotes.

Los lingotes fabricados fueron seccionados obteniendo probetas a diferentes espesores para el análisis de la velocidad de solidificación, de cada lingote se adquirieron las muestras necesarias para las diferentes etapas experimentales (MO, MEB, DRX, ensayos de desgaste, etc.). La Figura 3.4 muestra un esquema de las probetas obtenidas en cada una de las aleaciones experimentales.

El corte de los lingotes se llevó a cabo mediante una cortadora de metales con disco abrasivo metalográfico, utilizando un sistema de bombeo de líquido refrigerante, el uso de este líquido evita el calentamiento excesivo durante el corte que puede causar un cambio microestructural del material.

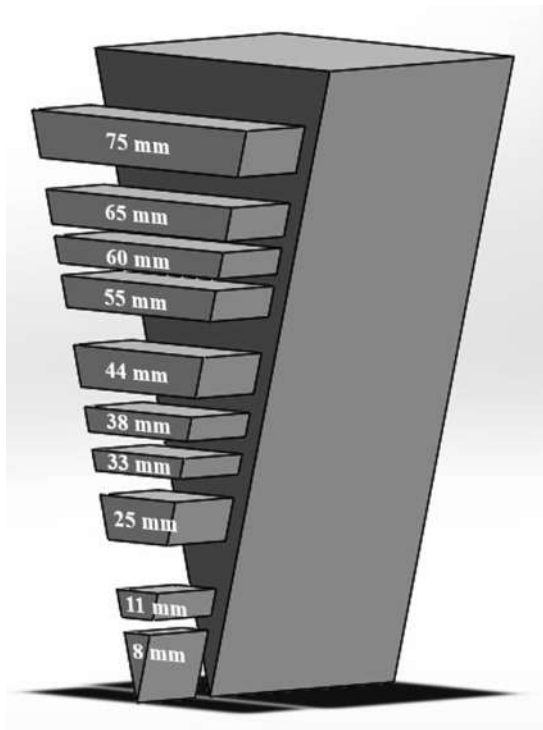


Figura 3.4 Espesores del lingote en los que se realizaron diferentes análisis.

3.3 Simulación del proceso de colada y curvas de enfriamiento.

Las velocidades de solidificación de los lingotes fabricados fueron calculadas mediante simulación del proceso de colada utilizando el software ProCAST®. Estas simulaciones se realizaron debido a la imposibilidad de introducir termopares en la cámara de vacío del horno. El proceso utilizado para la simulación y así obtener las curvas de enfriamiento se describe a continuación:

1. Se diseñó el molde y el lingote en SolidWorks 2017®, los cuales fueron exportados al ProCAST®.
2. Se realizó el mallado y elemento finito de ambos elementos molde y lingote. La discretización del molde se muestra en la Figura 3.5a.
3. Lo siguiente fue el proceso de “cast” donde se introdujeron los valores necesarios, como tipo de material, composición química real del material, temperatura inicial, propiedades térmicas: conductividad (20.77 W/mK) y densidad (7584.29 kg/m³) y parámetros de simulación.
4. Una vez colocados todos los parámetros, se prosigue por iniciar la simulación.
5. Para obtener las curvas de enfriamiento se colocaron nodos en las distancias deseadas en el centro del lingote, las cuales representan los diferentes espesores, la Figura 3.5b muestra la ubicación de los nodos y se prosiguió a graficar.
6. Una vez obtenidas las curvas de enfriamiento se calculó la velocidad de solidificación para cada uno de los espesores deseados, con la ayuda de los datos obtenidos del software.

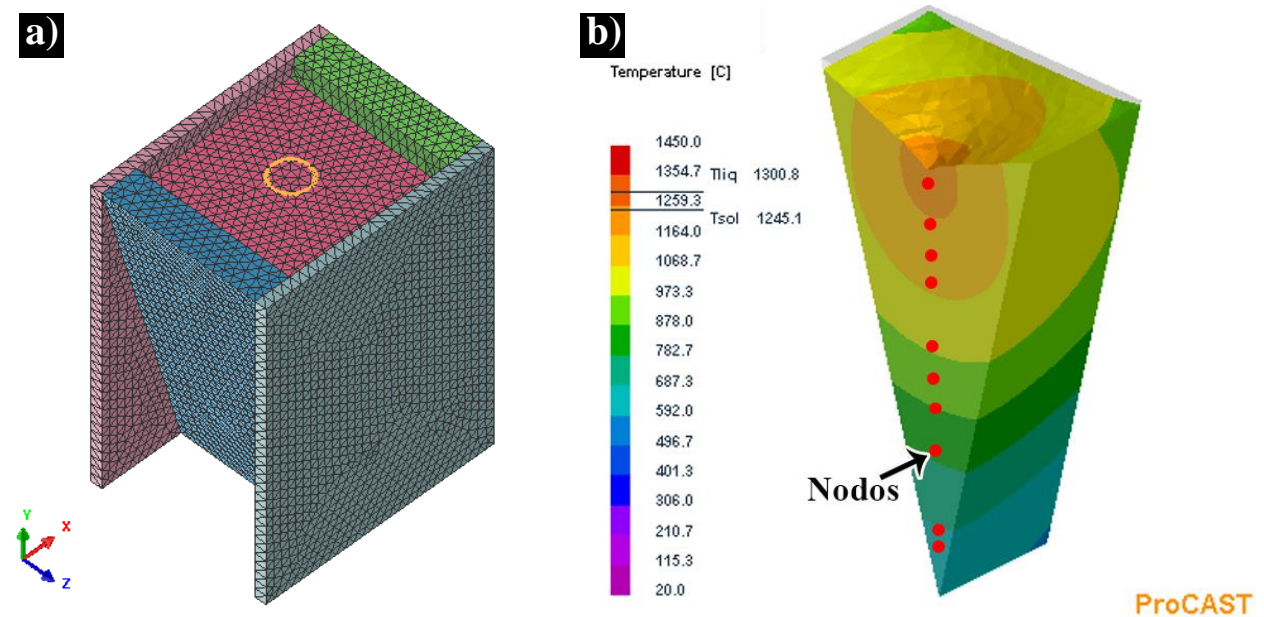


Figura 3.5 Simulación del proceso de solidificación, a) discretización del molde y b) posición de los nodos para determinar la velocidad de solidificación según los espesores mostrados en la Figura 3.4.

3.4 Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico de desestabilización de austenita se llevó a cabo en un horno de resistencia eléctrica marca Carbolite®. El objetivo de este tratamiento es desestabilizar la austenita con el

propósito de obtener precipitación secundaria y transformación de austenita a martensita. Se utilizaron probetas obtenidas de los lingotes experimentales y en diferentes espesores, o bien, diferentes velocidades de solidificación.

El ciclo térmico utilizado se puede observar en la Figura 3.6, las aleaciones se calentaron hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, para alcanzar esta temperatura se utilizó una velocidad de calentamiento de 15 °C/min, seguido de una permanencia de 30 minutos y un posterior enfriamiento al aire hasta alcanzar la temperatura ambiente.

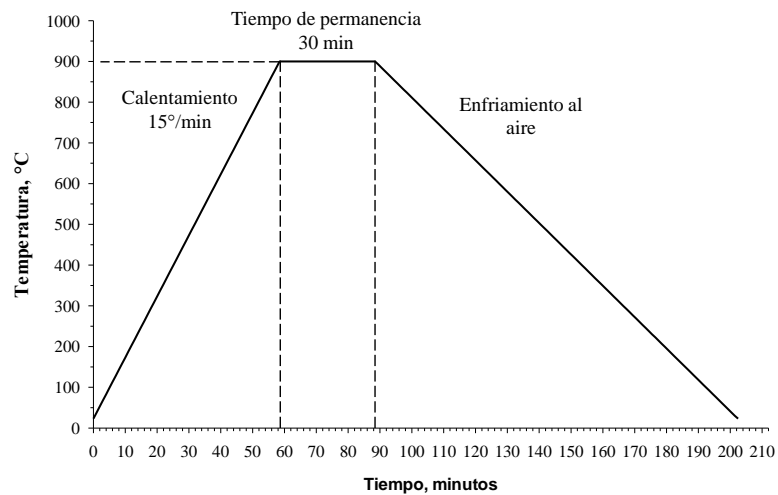


Figura 3.6 Ciclo de tratamiento térmico de las aleaciones experimentales.

3.5 Caracterización microestructural en condición de colada y después del tratamiento térmico.

La caracterización del material tanto en condición de colada, así como después del tratamiento térmico fue realizada por microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos-X (DRX) y el software SigmaScan Pro® de análisis de imágenes para cuantificación de fases.

3.5.1 Preparación metalográfica de las muestras.

Las muestras se prepararon mediante el proceso metalográfico convencional, es decir, comenzando por un desbaste manual con papel abrasivo de carburo de silicio de diferente granulometría, posteriormente fueron sometidas a un pulido utilizando paño de nylon y pasta de diamante de 6 y 1 micras como abrasivo y lubricante en una pulidora metalográfica marca Buehler®.

Finalmente, se realizó un ataque químico con reactivo de Villela a las muestras en ambas condiciones (colada y tratadas térmicamente) para revelar su microestructura, las muestras tuvieron contacto con el reactivo de Villela por 6 segundos, tiempo suficiente para revelar su microestructura, después son enjuagadas con agua y alcohol y secadas con aire caliente. La composición química del reactivo de Villela se muestra en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Formulación de los reactivos químicos utilizados.

Nombre	Composición	Objetivo
Reactivo de Villela	5 ml de ácido clorhídrico (HCl) 1 gr de ácido pícrico 100 ml de etanol	Revelar la microestructura de la aleación
Ataque profundo	8gr de cloruro férrico (FeCl ₃) 20 ml de ácido clorhídrico (HCl) 930 ml de etanol	Corroer la matriz y dejar expuestos los carburos eutécticos

3.5.2 Microestructura e identificación de fases presentes en las aleaciones.

Se utilizó un microscopio óptico marca Nikon® para obtener imágenes a diferentes magnificaciones de la microestructura de las aleaciones en condición de colada, las imágenes obtenidas se utilizaron para cuantificar el espaciamiento de brazo dendrítico secundarios y fracción de volumen de carburo eutéctico. Para ambos casos se utilizó el software SigmaScan Pro® como analizador de imágenes.

Se hizo uso de los microscopios electrónicos de barrido JEOL 6400® y JEOL 7600F® operados a 15 kV para obtener imágenes, mapeos y microanálisis puntuales por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), además, se realizaron ensayos de DRX para la identificación y cuantificación de las fases de acuerdo con los picos característicos de difracción de cada una de las fases, se utilizó un difractómetro marca Bruker D8® con radiación Cu-K α en un rango de 2θ de 30 a 100°, tanto para las aleaciones en condición de colada como después del tratamiento térmico. Cabe señalar que las fases que se buscan y que forman parte de las aleaciones de hierro blanco alto cromo se encuentran en este rango de 2θ . La indexación de los espectros obtenidos por DRX se llevó a cabo mediante el software X'pert HighScore®.

3.5.3 Cuantificación de fases.

La cuantificación de las fases en las aleaciones en condición de colada se llevó a cabo en términos de fracción de volumen de carburo eutéctico (FVCE) y fracción de volumen de carburo de titanio (FVTiC) mediante fotografías obtenidas por MO a 200 magnificaciones y MEB a 600 magnificaciones respectivamente, además de la cuantificación de austenita y martensita.

La FVCE se determinó mediante imágenes obtenidas de muestras que se les aplicó ataque profundo con el reactivo que se muestra en la Tabla 3.2, las muestras fueron sumergidas en la solución de ataque profundo durante ~24 horas, durante ese tiempo se logra corroer la matriz en gran medida dejando desnuda la fase de carburo eutéctico [3], y mediante MO se observa un elevado contraste entre los carburos y la matriz lo cual permite contabilizar con precisión el volumen de carburo eutéctico presente. Para la cuantificación de la FVTiC se utilizaron fotografías obtenidas con la técnica de electrones retrodispersados, lo cual otorga el color más oscuro a la fase carburo TiC y mediante contraste en el analizador de imágenes digitales fue posible cuantificar dicha fase. La Figura 3.7 presenta un ejemplo de las imágenes con el contraste aplicado para la medición de la FVCE y FVTiC. En el analizador de imágenes SigmaScan Pro® se cuantifica el área total de carburos (eutéctico y TiC respectivamente) y esto es dividido por el área de la micrografía para obtener la fracción de volumen de carburo.

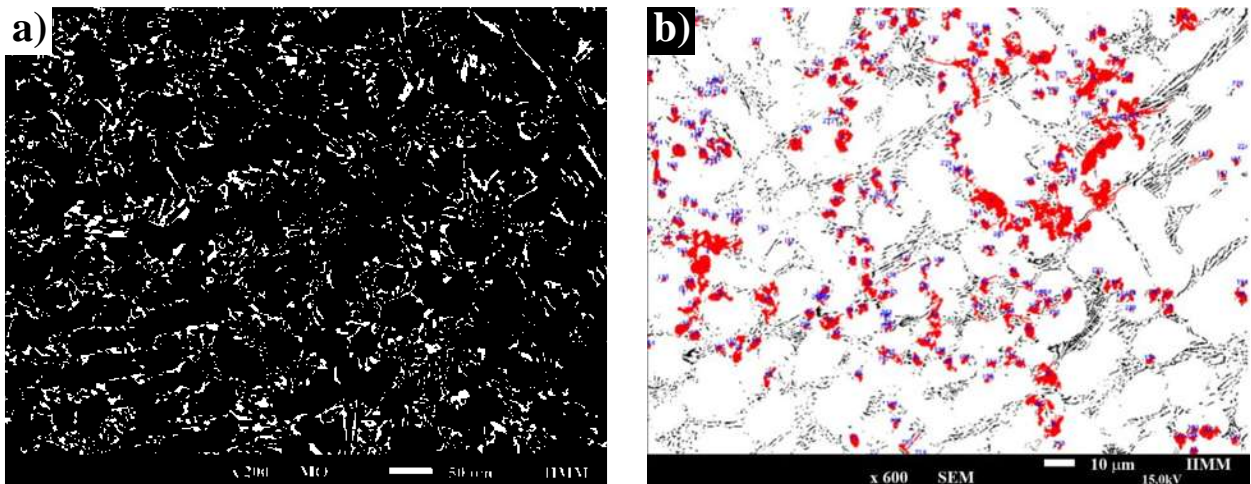


Figura 3.7 Contraste aplicado para el análisis de imágenes mediante SigmaScanPro®, a) cálculo de la FVCE y b) cálculo de la FVTiC.

Para la cuantificación de la fase austenita y martensita se utilizó la técnica descrita por la norma ASTM E975 [119], esta técnica emplea DRX y los picos de difracción utilizados para el cálculo de la austenita fueron los de los planos (111), (200) y (220) y los planos (110), (200) y (211) para la martensita. Esta técnica ha sido anteriormente adaptada y usada para hierros blancos [120], la técnica se describe en el anexo A.

Para el cálculo del volumen de las fases se consideraron los siguientes factores:

- i. Intensidad de los picos del patrón de difracción.
- ii. Angulo 2θ .
- iii. Volumen de celda unitaria.
- iv. Longitud de onda λ de la fuente de radiación.
- v. Volumen de carburos eutécticos.

3.6 Ensayos de dureza general en condición de colada y después del tratamiento térmico.

Los ensayos de dureza se realizaron empleando un durómetro Wilson® con la escala Rockwell C con una carga de 150 kgf. Los ensayos de dureza se realizaron en ambas condiciones (colada y tratada térmicamente), realizando de 4 a 6 indentaciones en cada una de las muestras analizadas para obtener un promedio final y comparar el cambio en la dureza general de las aleaciones cuando son sometidas a tratamiento térmico.

3.7 Ensayos de desgaste en condición de colada y después del tratamiento térmico.

Se realizaron ensayos de desgaste por deslizamiento en seco y de una sola rayadura para evaluar el comportamiento tribológico de las aleaciones experimentales.

3.7.1 Ensayo de desgaste por deslizamiento en seco.

Los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco se realizaron en un tribómetro con geometría block-on-ring según la norma ASTM G77 [121] bajo condiciones ambientales que se muestra en la Figura 3.8, las dimensiones de las muestras utilizadas fueron 25 x 25 x 15 mm, estas muestras se hicieron deslizar sobre un anillo de acero endurecido AISI M2 de 60 mm de diámetro con dureza de 65 HRC, su composición química se muestra en la Tabla 3.3.

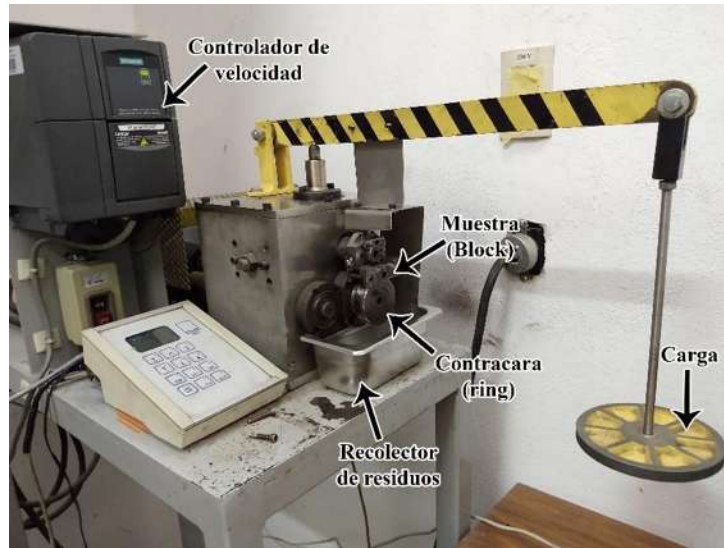


Figura 3.8 Máquina de desgaste por deslizamiento con geometría block-on-ring.

Tabla 3.3 Composición química del acero endurecido M2, % en peso.

C	Mn	P	S	Si	Cr	W	Mo	V
0.93	0.27	0.043	<0.009	0.33	4.15	6.19	4.62	1.83

Antes de realizar el desgaste de las muestras, estas fueron preparadas metalográficamente siendo desbastadas con papel abrasivo de carburo de silicio (grado 60-800), posteriormente se pulieron con paño de nylon y pasta de diamante de 6 y 1 micras. El anillo fue pulido con papel abrasivo (grado 400-600) para garantizar las mismas condiciones iniciales de las superficies. Cabe señalar que el anillo fue preparado antes de cada ensayo.

Para los ensayos de desgaste por deslizamiento en seco, el anillo se hizo girar a 95 rpm que generó una velocidad de deslizamiento de 0.3 m/s, la carga utilizada fue de 52.6 N y una distancia recorrida de 1500 metros. Los ensayos de desgaste se realizaron para las tres aleaciones experimentales, tanto en condición de colada como en las tratadas térmicamente. Cabe señalar que se realizaron 3 ensayos en cada muestra para tener en cuenta la reproducibilidad.

3.7.1.1 Coeficiente de fricción.

En cada ensayo se monitoreó la carga tangencial para determinar las variaciones de coeficiente de fricción (μ) mediante una celda instrumentada en la máquina de desgaste, se utiliza el software SIMATIC Win CC que relaciona la fuerza tangencial con la fuerza normal. En este software se

digitalizan las señales analógicas para la medición del coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento.

3.7.1.2 Determinación de la tasa de desgaste.

Después de los ensayos de desgaste se determinó el volumen perdido del material. Se utilizó un perfilómetro óptico de no contacto marca Nanovea® modelo PS50. Este equipo realiza barridos ópticos los cuales fueron realizados recolectando datos cada 10 micras en el eje X y 20 micras en el eje Y de la huella de desgaste. Se utilizó el software Professional 3D® que procesa los datos obtenidos en cada barrido, este procesamiento de datos permite observar detalle de la topografía de la superficie y con el uso de las herramientas del software es posible cuantificar de manera confiable el volumen de la huella de desgaste, o bien, el volumen perdido del material desgastado.

Para propósito de diseño y desarrollo de materiales se necesita tener un parámetro cuantitativo universal de desgaste, ya que utilizar el volumen de material perdido no es muy ilustrativo debido a las diferencias en las condiciones de prueba usadas, por lo general se utiliza el cálculo de la tasa de desgaste, a partir del modelo de Archad se obtiene la siguiente expresión matemática con la cual se calculó la tasa de desgaste:

$$k = \frac{VH}{Wx} \quad (3.1)$$

Donde, k es la tasa de desgaste, V es el volumen perdido en mm^3 , H es la dureza del material desgastado, W es la carga utilizada en N y x es la distancia recorrida en m. Sus unidades son $\text{mm}^3 N^{-1} \text{m}^{-1}$.

3.7.2 Ensayo de desgaste de una sola rayadura.

Los ensayos de desgaste de una sola rayadura se realizaron en un equipo instrumentado con una celda de carga, se utilizó como indentador una punta de diamante, el equipo utilizado se puede observar en la Figura 3.9. Antes de cada ensayo las muestras se prepararon en el laboratorio de metalografía, iniciando con un desbaste con papel abrasivo de SiC (granulometría 60-1200), finalizando con un pulido acabado espejo con paño de nylon y pasta de diamante de 6 y 1 μm . La rayadura generada por el equipo tribológico fue de 10 mm para cada ensayo, con una velocidad de 4 mm/s y una carga de 46.9 N, con ayuda de la aplicación diseñada (llamada *identador*) que

digitaliza los valores de la fuerza de fricción generada entre el indentador y la muestra, se midieron los parámetros utilizados y se obtuvieron datos para determinar el coeficiente de fricción.

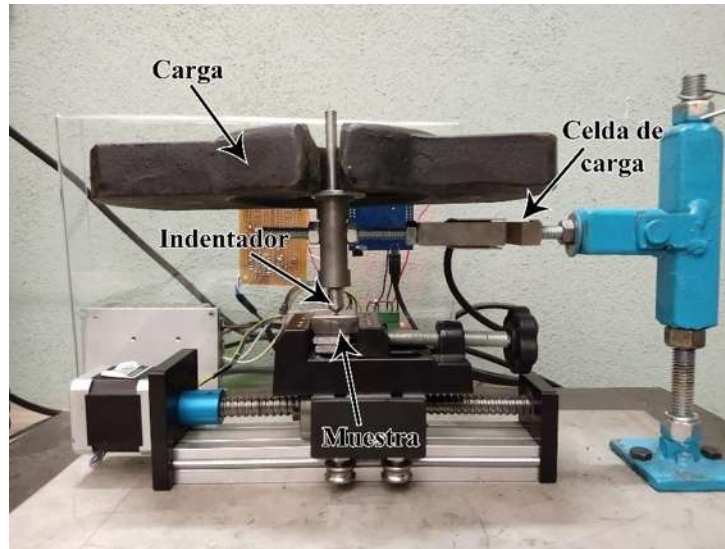


Figura 3.9 Equipo utilizado para ensayos de desgaste abrasivo de una sola rayadura.

3.7.2.1 Coeficiente de fricción durante ensayo de una sola rayadura.

Durante cada ensayo realizado y con ayuda del software “*identador*” utilizado se obtuvo la fuerza de rozamiento o fricción, para el cálculo del coeficiente de fricción para cada muestra se utilizó la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{F_R}{F_N} \quad (3.2)$$

Donde, μ es el coeficiente de fricción, F_R es la fuerza de fricción (digitalizada por la aplicación “*identador*”) y F_N es la fuerza normal (carga utilizada).

3.8 Caracterización después de los ensayos de desgaste.

Las muestras ensayadas mediante desgaste por deslizamiento en seco fueron caracterizadas mediante MEB y DRX, mientras que las ensayadas por desgaste de una sola rayadura se caracterizaron por MEB y perfilometría óptica.

3.8.1 Caracterización de las muestras ensayadas en condición de deslizamiento en seco.

Se seleccionaron muestras representativas de cada aleación, es decir, muestras con velocidad de solidificación diferente.

3.8.1.1 Análisis de la huella de desgaste.

Después de los ensayos de desgaste las muestras fueron analizadas de la huella de desgaste directamente, a estas muestras solo se les realizó limpieza sencilla con alcohol y secadas con aire para eliminar partículas desprendidas que puedan contaminar el equipo de MEB. Se utilizaron los equipos de MEB JEOL 6400® y JEOL 7600F® con la técnica de electrones secundarios para obtener micrografías de las superficies desgastadas, también se realizó análisis puntual por EDS para el análisis de la película de óxido.

Posteriormente con el objetivo de proteger la capa de óxido y la superficie deformada durante los ensayos de desgaste se tomaron muestras representativas de las aleaciones experimentales, en las cuales se realizó un recubrimiento de níquel mediante la técnica de “níquelado químico” en la superficie desgastada. Se empleó el baño niquelante y las variables operativas utilizadas por Mercado y colaboradores [122], en la Tabla 3.3 se presenta la composición química del baño niquelante utilizado. El pH del baño fue ajustado a 4.5, y la temperatura del baño fue de 85 °C, la duración de las muestras en el baño de níquelado fue de 4 horas. En la Figura 3.10 se muestra evidencia del baño níquelado químico realizado a las aleaciones experimentales.

Tabla 3.4 Formulación del baño de níquelado químico.

Nombre	Formula química	Cantidad	Función
Agua	H ₂ O	500 ml	Solvente
Sulfato de Níquel	NiSO ₄	43.81 gr	Proporciona el Ni
Hipofosfito de sodio	NaH ₂ PO ₂	22.08 gr	Agente reductor
Ácido propiónico	C ₃ H ₆ O ₂	6.206 ml	Agente controlador de pH
Ácido láctico	C ₃ H ₆ O ₃	17.665 ml	Agente acelerador
Plomo	Pb	0.003 gr	Agente estabilizador
Acetato de sodio	CH ₃ COONa	34.2 gr	Agente complejante



Figura 3.10 Baño niquelado químico realizado a las aleaciones experimentales.

Una vez niqueladas, a las muestras se les realizó un corte transversal sobre la superficie desgastada para observar el daño microestructural por debajo de la zona desgastada, en la Figura 3.11 se puede ver un esquema del corte transversal en la muestra desgastada. Seguido del corte, las muestras fueron pulidas a espejo hasta 1 micra y atacadas químicamente con el reactivo de Villela (Tabla 3.1) para exponer la microestructura. Las muestras de sección transversal se caracterizaron mediante MEB, se tomaron fotografías del daño sufrido, además con el niquelado se pudo medir el espesor de la capa de óxido.

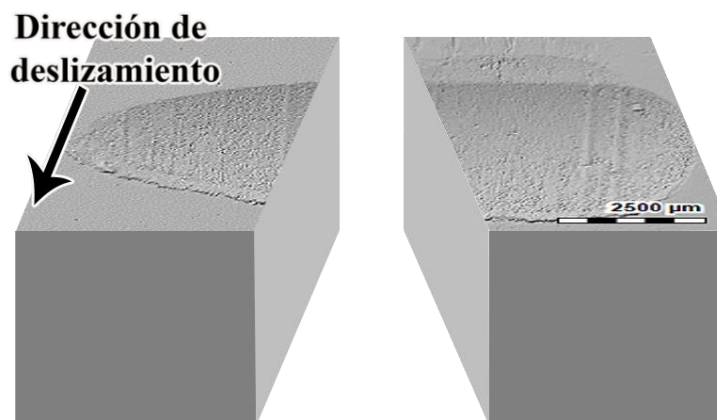


Figura 3.11 Sección transversal de la huella de desgaste.

3.8.1.2 Análisis de los residuos de desgaste (debris)

Durante el ensayo de desgaste se colectaron los residuos o debris para después ser analizados mediante MEB usando la técnica de electrones secundarios con el objetivo de asociar el tipo de mecanismo de desgaste predominante en las aleaciones experimentales, también se realizó análisis por EDS con el fin de identificar el mecanismo de desgaste por oxidación, así como el tipo de óxido que se formó durante el ensayo de desgaste. Finalmente se realizaron ensayos por DRX a los residuos de desgaste con el difractor Bruker D8 para identificar el tipo de óxido formado, las pruebas fueron realizadas con radiación Cu-K α en un rango 2θ de 30 a 120°.

3.8.2 Caracterización de las muestras ensayadas en condición de una sola rayadura.

Cada una de las muestras ensayadas fueron llevadas al perfilómetro óptico Nanovea® para su caracterización y se seleccionaron muestras de los espesores 33 y 65 mm de las aleaciones experimentales para analizar la rayadura mediante MEB.

3.8.2.1 Análisis del mecanismo de desgaste.

Las muestras seleccionadas para observarlas mediante MEB se les realizó ataque con reactivo de Villela para revelar la microestructura y poder observar de mejor manera el resultado de la rayadura. Se tomaron fotografías mediante MEB en la rayadura de desgaste con las cuales se pudo determinar el mecanismo de desgaste que se presentó, además de la diferencia en el daño sufrido si el indentador tuvo contacto con fase carburo o con matriz.

3.8.2.2 Análisis del material removido.

Para cuantificar el volumen de material removido por efecto del ensayo de desgaste de una sola rayadura, se realizó el trazo de la topografía de las rayaduras utilizando un perfilómetro óptico de no contacto Nanovea®, los barridos ópticos se llevaron a cabo cada 2 micras tanto en el eje X como en el eje Y para obtener la huella (rayadura) de desgaste. La cantidad de desgaste o volumen de la rayadura (A_w) producida por el indentador se calculó con el uso del software Professional 3D® que acompaña al perfilómetro.

Mediante el software mencionado anteriormente se pudo extraer el perfil de la sección transversal de la rayadura en distancias uniformemente espaciados a lo largo de la longitud de la rayadura en

cada una de las muestras ensayadas, con los cuales se obtuvo la profundidad promedio de la rayadura, en la Figura 3.12 se presenta un bosquejo de los perfiles extraídos. Además, se obtuvieron topografías en 3D para una mejor visualización de la rayadura.

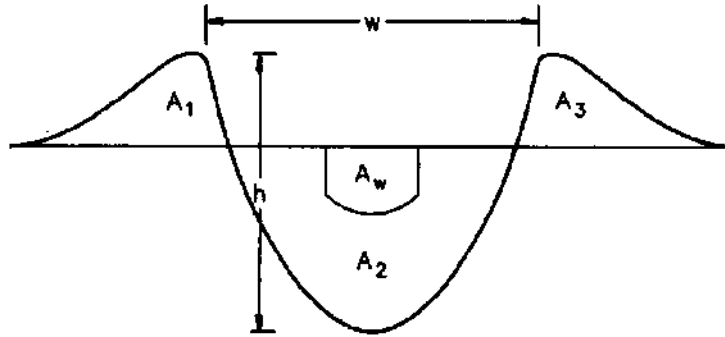


Figura 3.12 Bosquejo mostrando el perfil de la sección transversal de la rayadura de desgaste, ancho (w), profundidad (h), área del surco (A_2) y áreas del material desplazado (A_1 y A_3) [123].

CAPÍTULO IV RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Composición química del hierro blanco alto cromo experimental.

La composición química de las aleaciones experimentales se muestra en la Tabla 4.1, cómo se puede observar en la tabla los contenidos de cromo, níquel y molibdeno tienen muy poca variación, se puede observar una pequeña diferencia del 0.4 % en el contenido de carbono entre la aleación 1Ti y las otras, esta diferencia no causó un efecto determinante. La principal diferencia de las aleaciones experimentales se presenta en el contenido de titanio; el cual es de 1.034 % en la aleación 1Ti, 3.11 % en la aleación 3Ti y 5.15 % en la aleación 5Ti. Por lo tanto, se considera que las diferencias en la microestructura y propiedades se pueden atribuir al contenido de titanio en la aleación. De acuerdo a la composición química real los hierros experimentales son aleaciones hipoeutécticas.

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

Aleación	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	N	Ti	Fe
1Ti	2.958	0.668	0.10	0.19	0.015	12.30	1.425	1.565	0.05	0.12	1.034	79.56
3Ti	3.393	0.751	0.08	0.23	0.015	12.08	1.466	1.508	0.14	0.06	3.110	77.17
5Ti	3.294	0.915	0.09	0.18	0.015	12.12	1.401	1.514	0.24	0.04	5.150	74.55

4.2 Velocidad de solidificación del hierro fabricado.

La Figura 4.1 muestra las curvas de enfriamiento en diferentes espesores del lingote del hierro fabricado obtenidas por simulación, se puede inferir que los espesores más delgados presentan una velocidad de enfriamiento más rápida desde la temperatura de vaciado (1450 °C) hasta la temperatura de inicio de solidificación (1312 °C), es decir, entre más delgado es el espesor el inicio de la solidificación se alcanza en menor tiempo. De la misma forma sucede con la velocidad de solidificación, y como ya se mencionó en el capítulo anterior para el cálculo de la velocidad de solidificación se tomaron en cuenta las temperaturas de inicio y fin de la solidificación (1312 °C y 1277 °C respectivamente) marcadas en el gráfico con líneas roja y azul respectivamente.

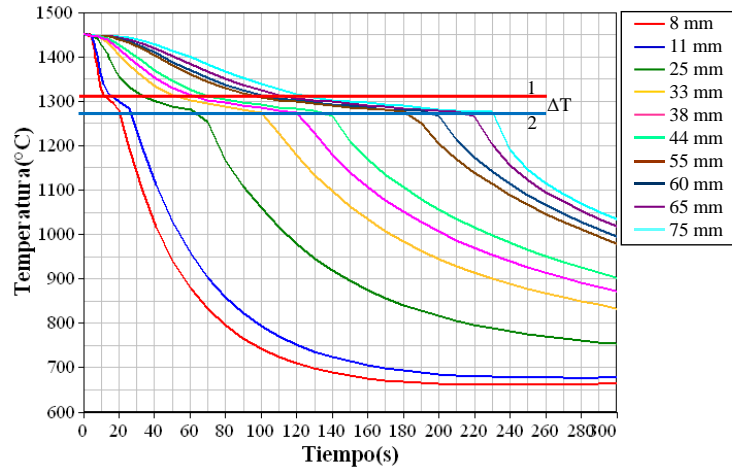


Figura 4.1 Curvas de enfriamiento en diferentes espesores de lingote del hierro experimental, obtenida por simulación.

De las curvas de enfriamiento graficadas en la Figura 4.1 se puede observar que el espesor de 75 mm tarda 230 segundos para disminuir la temperatura desde la temperatura de vaciado hasta el final de la solidificación en 1277 °C y solo 20 segundos para el espesor de 8 mm, lo cual es, 11.5 veces más lento. Los valores de velocidad de solidificación calculados se presentan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Velocidades de solidificación del hierro experimental.

Espesor del lingote	Velocidad de solidificación (°C/s)
8 mm	3.81
11 mm	2.70
25 mm	1.13
33 mm	0.78
38 mm	0.65
44 mm	0.54
55 mm	0.42
60 mm	0.40
65 mm	0.35
75 mm	0.34

En la Figura 4.2 se muestra una representación gráfica de la velocidad de solidificación en función del espesor del lingote, en la cual se puede observar que presenta un comportamiento potencial, esto es, que la velocidad de solidificación disminuye a una velocidad controlada dependiendo del espesor del lingote. La velocidad de solidificación está relacionada con la microestructura del

hierro, misma que se describe más adelante. Además, se puede decir que existe una diferencia de 3.47 °C/s entre la velocidad más lenta y la más rápida.

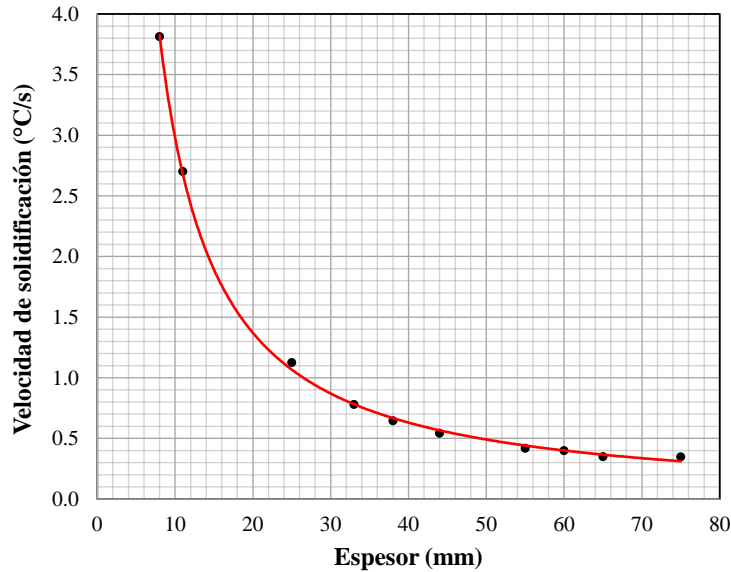


Figura 4.2 Velocidad de solidificación en función del espesor del lingote. Línea de tendencia potencial con valor $R^2=0.9965$.

4.3 Efecto del titanio en la estructura del hierro en condición de colada.

La Figura 4.3 muestra una predicción del diagrama de equilibrio (isópletas) del hierro experimental realizada mediante el software JMatPro® a partir de la composición química experimental. En el diagrama se puede observar que los carburos primarios del tipo MC se forman por encima de 1400 °C y que, sin importar el contenido de titanio, estos estarán presentes. La secuencia de solidificación de la aleación 1Ti comienza con la nucleación y crecimiento de los carburos TiC a temperaturas por encima de los 1300 °C, seguida por la formación de la austenita proeutéctica a 1280 °C. Conforme la solidificación continua, la temperatura disminuye hasta alcanzar los 1237 °C y el líquido restante alcanza la composición eutéctica y se desarrolla la mezcla austenita/carburo eutéctico, esta reacción continua hasta los 1126 °C cuando todo el líquido se ha solidificado. Estas temperaturas aumentan al incrementar el contenido de titanio.

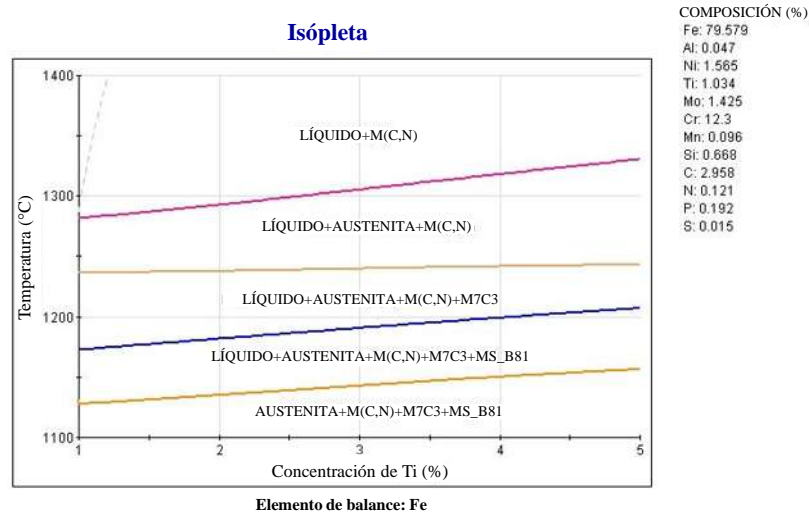


Figura 4.3 Diagrama de fases del hierro experimental en función del contenido de titanio.

La estructura del hierro en condición de colada consiste en carburos eutécticos del tipo M_7C_3 en una matriz principalmente austenítica y por la adición de titanio se tiene la presencia de carburos primarios MC o TiC, además, se observó la presencia de trazas de martensita, en la Figura 4.4 se muestran dos imágenes de electrones retrodispersados de la microestructura general de las aleaciones. En la Figura 4.4b se muestra el detalle de las fases observadas y en particular la presencia de la fase martensita (áreas blancas) alrededor de los carburos M_7C_3 , esta fase se transforma desde la austenita eutéctica durante el enfriamiento, debido a que la austenita reduce su contenido de carbono y puede transformarse en martensita [1, 8, 70].

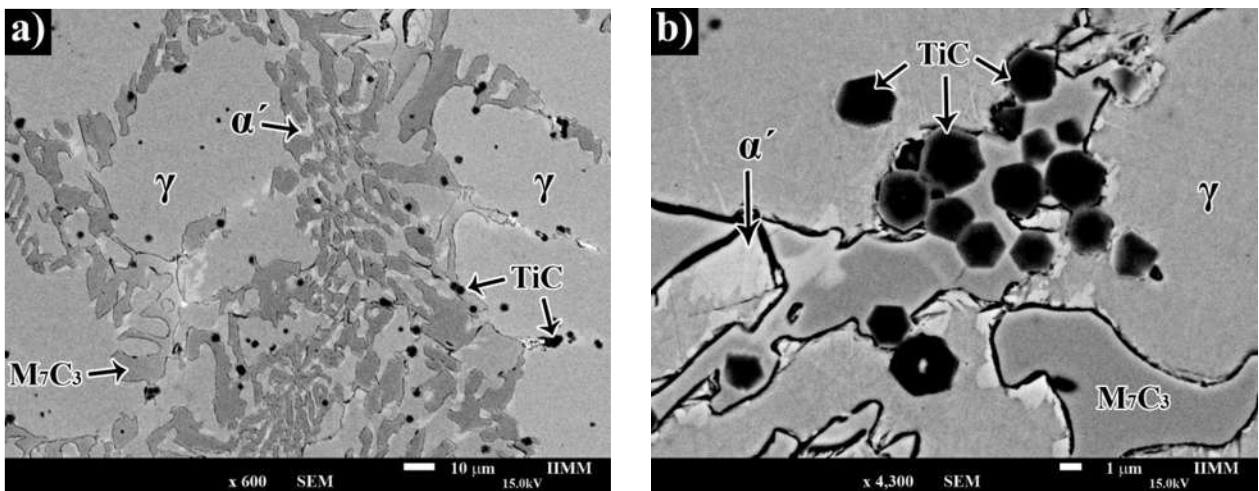


Figura 4.4 Microestructura del hierro experimental en condición de colada, mostrando austenita proeutéctica (γ), carburo TiC, carburo M_7C_3 y martensita (α'). Micrografía de MEB.

La Figura 4.5a muestra una micrografía de MEB a alta magnificación en la que se puede observar una pequeña partícula en la matriz austenítica identificada como carburo primario, el espectro tomado en esta partícula muestra la intensidad de cada uno de los elementos, en el cual sobresale el pico $K\alpha$ de titanio como se puede observar en la Figura 4.5b, esto demuestra el elevado contenido de titanio en esta fase, además el análisis puntual realizado en esta partícula señala que la relación atómica entre las fase metálicas (Ti, Cr, Fe, Mo) y el carbono es 1:1, lo que indica la formación del carburo TiC, esto también se complementa con la identificación de esta fase mediante DRX.

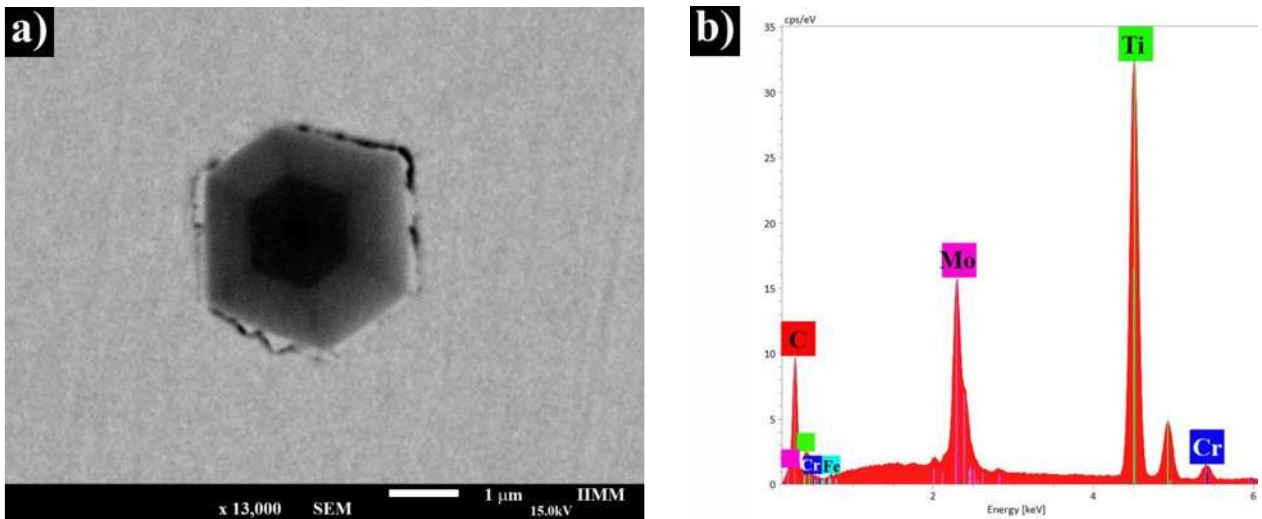


Figura 4.5 Micrografía a alta magnificación y espectro de EDS de la fase carburo TiC.

En el patrón de difracción de la Figura 4.6, que corresponde a la aleación 3Ti, se pueden identificar las fases austenita, eutéctico M_7C_3 , carburo TiC e incluso martensita. La presencia de martensita se debe al empobrecimiento de carbono en la interfase austenita/carburo, dado que durante el enfriamiento los carburos consumen carbono de sus alrededores para su engrosamiento, dicho empobrecimiento de carbono incrementa la temperatura M_s , por lo que la austenita proeutéctica en la periferia de los carburos eutécticos transforma a martensita [1, 3, 8, 63] (ver Figura 4.4b).

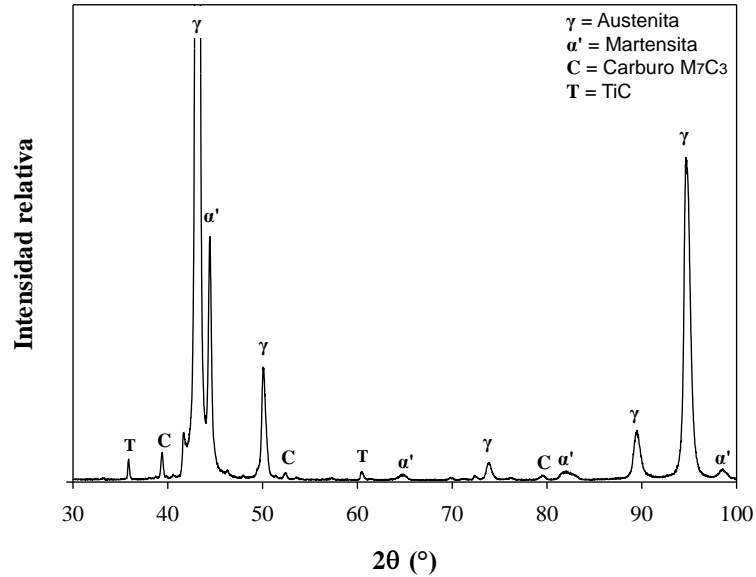


Figura 4.6 Identificación de fases del hierro experimental mediante DRX.

En la Figura 4.7 se observa un mapeo realizado en la aleación 1Ti, en la cual se identifican solo los elementos Cr y Ti en color naranja y rosa respectivamente para visualizar las fases en las que estos se encuentran contenidos. En la Figura 4.7c se ve claramente como el titanio está principalmente contenido en las partículas de carburos TiC (partículas oscuras en la Figura 4.7a), mientras que el cromo en los carburos eutécticos (Figura 4.7b), se puede ver que ambos elementos están presentes también en la matriz, pero en una proporción mucho más pequeña.

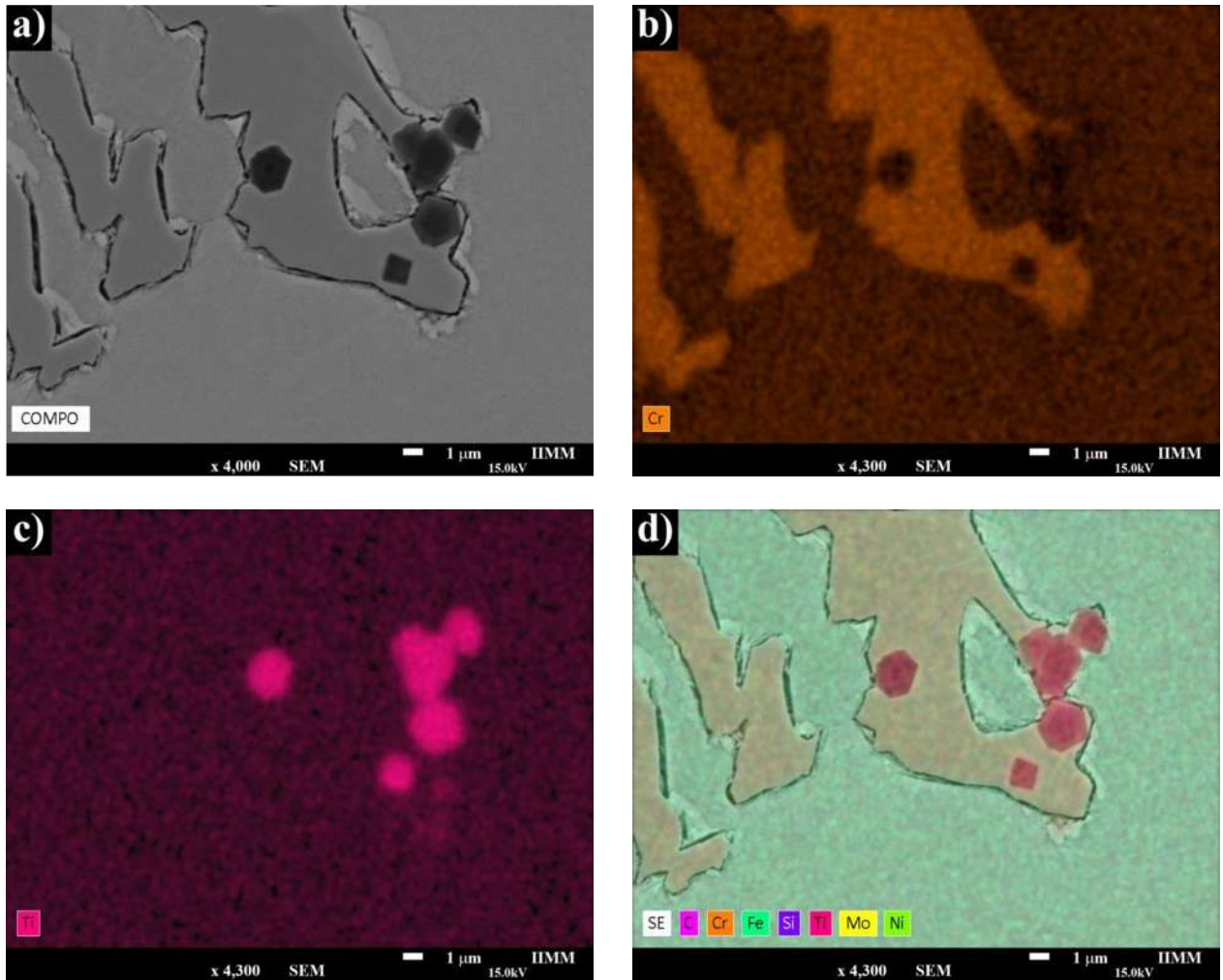


Figura 4.7 Mapeo de composición química en la aleación 1Ti.

Como se puede observar en la Figura 4.8 los carburos TiC son formados a altas temperaturas y se forman incluso antes de que las dendritas de austenita comiencen a formarse, es por ello que la distribución de estos carburos principalmente se encuentra dentro de la austenita. Sin embargo, logró observarse que mientras la cantidad de titanio presente en la aleación es mayor, los carburos TiC tienden a encontrarse adheridos a los carburos eutécticos en la interfase M_7C_3 /austenita, por efecto de segregación o empuje de estas partículas hacia el líquido por el avance del frente de solidificación; esto es posible verlo en la Figura 4.9 donde se observa que para el menor contenido de titanio, los carburos primarios se encuentran totalmente en el interior de la matriz de austenita. Para un contenido de 3%Ti, estos carburos, que se presentan en mayor cantidad, se encuentran distribuidos todavía mayormente en la matriz, pero también en la última parte en solidificar, el eutéctico. En cambio, para el mayor contenido de titanio, cuando el contenido de carburos

primarios es mucho mayor, estos carburos se presentan casi en su totalidad adheridos al eutéctico por segregación sólida en el seno del líquido. Este fenómeno ha sido explicado anteriormente por Bedolla-Jacuinde y colaboradores [3] en hierros con hasta 2%Ti y reportan también un refinamiento microestructural con las adiciones de titanio. Diversos investigadores [9, 19, 124] coinciden que estas partículas actúan como nucleantes para los carburos eutécticos y es por ello que se puede dar la unión de estos dos tipos de carburos.

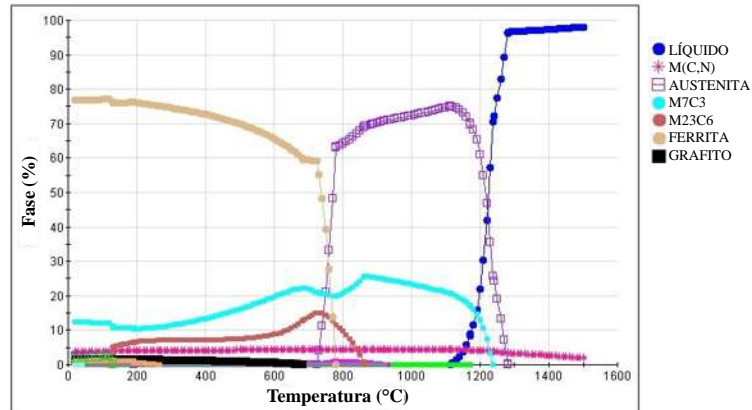


Figura 4.8 Diagrama de equilibrio del hierro experimental 3Ti.

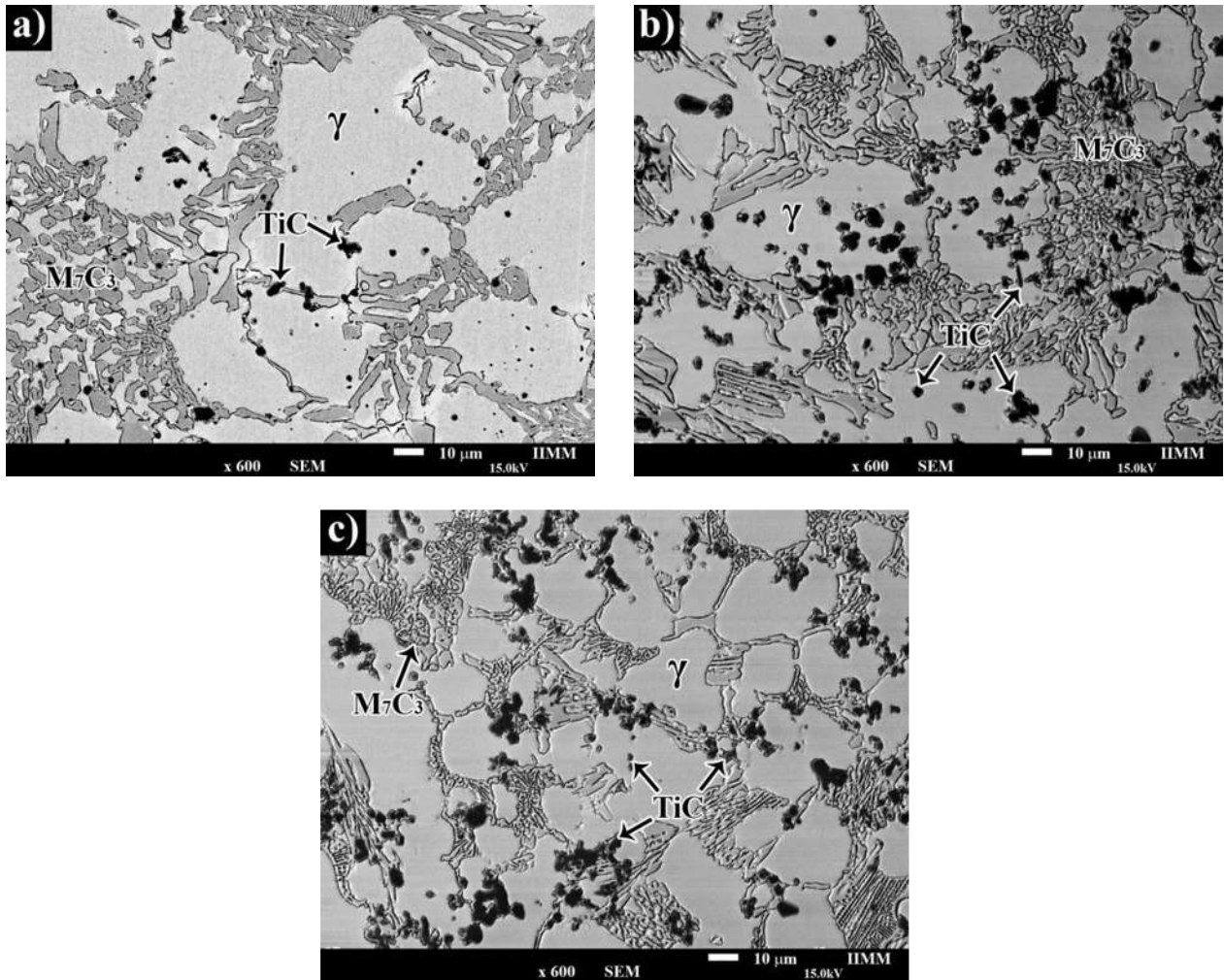


Figura 4.9 Efecto del titanio en la microestructura de las aleaciones experimentales, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.

Wu y colaboradores [9] en su investigación de un hierro blanco alto cromo hipereutético (20%Cr-4%C) con adición de titanio hasta de 1.5 % en peso, determinaron que la adición de titanio genera que los carburos TiC actúen como sustratos para la nucleación heterogénea y que es por ello que se pueden encontrar carburos TiC unidos a los carburos M_7C_3 y al mismo tiempo refinar dichos carburos. Para el caso particular de esta investigación que se utiliza adición de titanio de hasta 5 % en peso se cree que en un principio los carburos TiC favorecen la nucleación, pero también sufren un efecto de segregación hacia la última parte en solidificar, es por ello que se encontraron unidos a los carburos eutéticos; sin embargo, en cuanto al refinamiento de los mismos se considera que el mayor contenido de titanio en la aleación trae otro efecto en el hierro el cual se describe más adelante.

Otro fenómeno que se logró observar es la aglomeración de los carburos TiC cuando aumenta la cantidad de titanio en la aleación y cuando la velocidad de solidificación es más lenta (ver Figura 4.9 y 4.11), esto debido a que al presentar una velocidad de solidificación más lenta, al igual que mayor contenido de titanio en la aleación las partículas de carburo TiC tienen más tiempo para nuclear y crecer, lo que puede resultar en la unión de varias partículas formando una red de carburos TiC, esto concuerda con las investigaciones de Zhi y colaboradores [19] y Chung y colaboradores [10], donde encontraron que la presencia de titanio en una aleación de hierro blanco alto cromo hipereutéctico (20Cr-4C-1.47Ti y 25Cr-4C-6Ti respectivamente) genera el crecimiento de carburos TiC provocando la aglomeración de los mismos. Por otro lado, este fenómeno de aglomeración de carburos TiC ha sido expuesto por Ibrahim y Nofal [99], ellos determinaron que cuando se incrementa el contenido de titanio a 1.78 % en peso, comienza la aglomeración de carburos TiC en una aleación de hierro blanco alto Cr-Mo, mientras que cuando el contenido de titanio es hasta de 1.31 % las partículas TiC se encuentran distribuidas en la matriz.

La velocidad de solidificación también tiene efecto en la estructura de las aleaciones experimentales, en la Figura 4.10 se muestra la microestructura en tres diferentes espesores; delgado, medio y grueso (8, 38 y 75 mm, respectivamente) que corresponden a la aleación 1Ti.

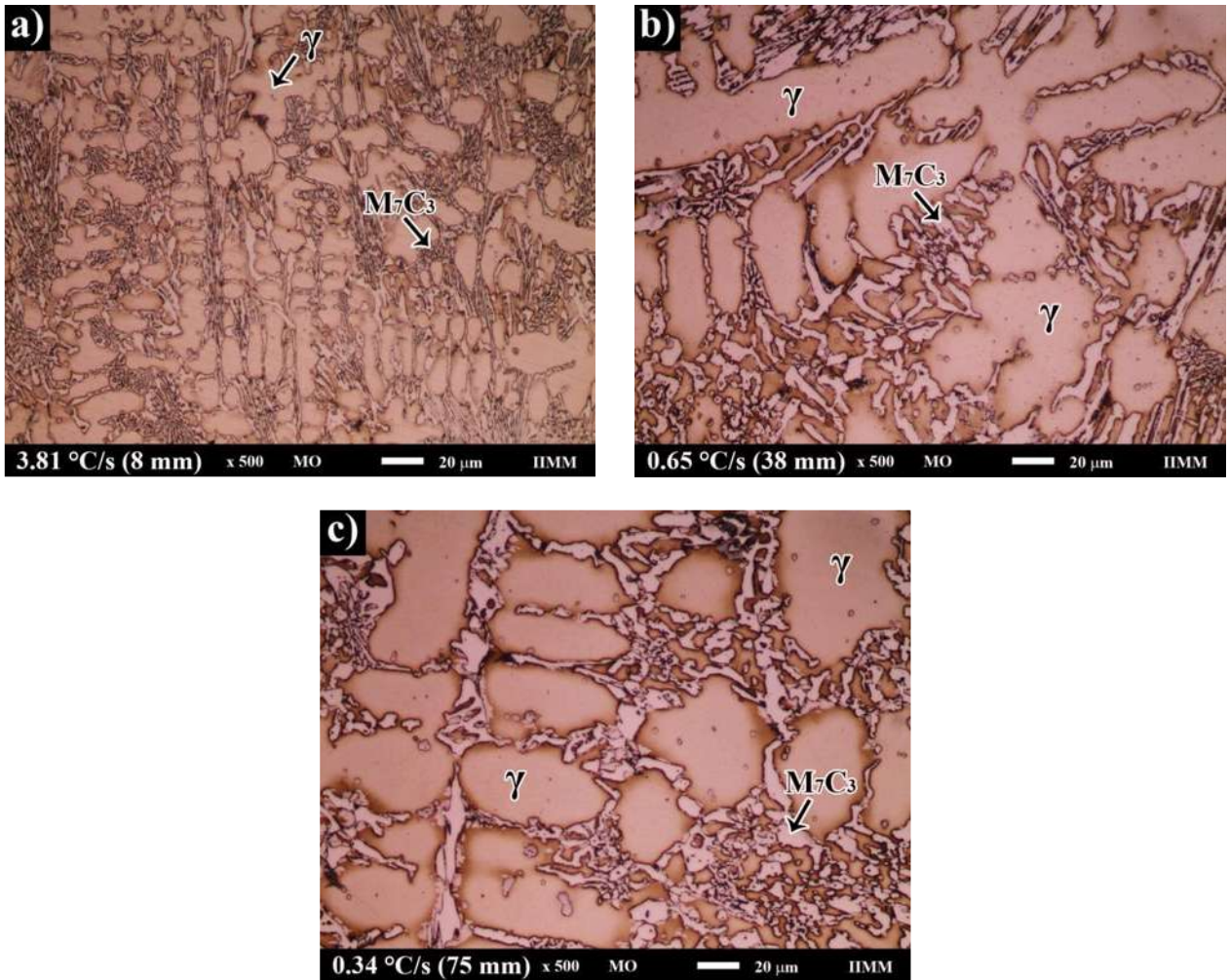


Figura 4.10 Estructura de la aleación 1Ti en diferentes velocidades de solidificación. Micrografías de MO reveladas con el reactivo Villela (Tabla 3.2).

De la secuencia de micrografías anterior, se puede observar el efecto del espesor, o bien de la velocidad de solidificación sobre la microestructura de la aleación. Se puede apreciar que cuando la velocidad de solidificación es más lenta, la microestructura de la aleación se vuelve más gruesa. Además, es posible notar la diferencia en la separación de los brazos dendríticos secundarios, conforme disminuye la velocidad de solidificación esta separación es ms grande, lo cual se debe al menor grado de enfriamiento. Este fenómeno de refinamiento microestructural no solo es causado por la velocidad de solidificación, sino que también el contenido de titanio tiene un rol importante y será descrito enseguida.

4.3.1 Refinamiento de la microestructura.

La presencia de titanio en forma de carburos TiC en las aleaciones experimentales, así como diferente velocidad de solidificación resulta en un refinamiento de la microestructura lo cual puede observarse en la Figura 4.11, donde se presentan micrografías por MEB de las aleaciones experimentales a diferentes velocidades de solidificación y en las cuales se puede observar cómo existe un refinamiento en la microestructura cuando la velocidad de solidificación es mayor, este efecto ha sido reportado anteriormente en hierros blancos alto cromo. Coronado y Sinatora [30] encontraron en su investigación que cuando la velocidad de solidificación es más rápida se logra una microestructura más refinada, además, el mayor contenido de titanio hace que la aleación presente mayor refinamiento, esto debido a que al ser más cantidad de titanio que está en la aleación se forman más carburos TiC los cuales se cree que sirven como efectivos centros de nucleación para la austenita pero también para el eutéctico durante la solidificación.

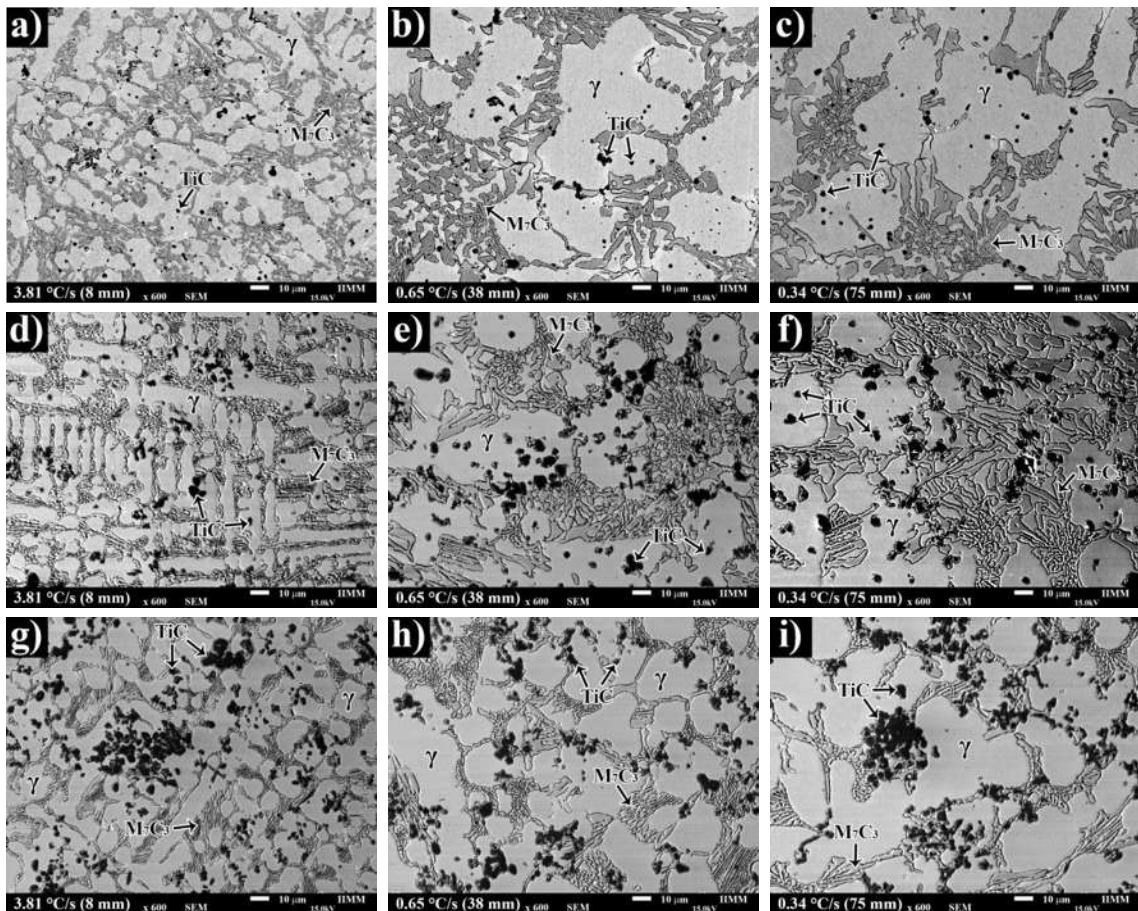


Figura 4.11 Microestructura de aleaciones experimentales a tres diferentes velocidades de solidificación, a-c) aleación 1Ti, d-f) aleación 3Ti y g-i) aleación 5Ti. La velocidad de solidificación se especifica dentro de las micrografías.

El grado de refinamiento microestructural de las aleaciones experimentales se presenta en forma del espaciamiento de brazos dendríticos secundarios (EBDS), en la Figura 4.12 se presenta el EBDS en función del espesor y contenido de titanio, en ella se puede observar que al momento en que la velocidad de solidificación disminuye y el contenido de titanio es más bajo, la separación entre los brazos dendríticos secundarios es mayor, lo que resulta en un menor grado de refinamiento. Esto está dado porque cuando la velocidad de solidificación es más lenta, los brazos secundarios de las dendritas de austenita son más gruesos y se obtienen carburos eutécticos más gruesos. Caso contrario resulta en la velocidad de solidificación rápida; en este caso aumenta la velocidad de nucleación, los brazos dendríticos son más finos y el espacio para el eutéctico es pequeño, por lo que el carburo M_7C_3 resulta en tamaños menores. En cuanto al contenido de carburos eutécticos, este se ve afectado por el consumo de carbono para la formación de carburos TiC, es decir, cuando más alto es el contenido de titanio en la aleación menos carbono queda disponible para la reacción eutéctica. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Chung y colaboradores [10] en una aleación de hierro blanco alto cromo hipereutéctica (24%Cr-4%C) con adiciones de titanio de 0 a 6 % en peso. Estos investigadores reportaron que la obtención de menos carburos M_7C_3 y más finos es debido al agotamiento del carbono por efecto de la formación de carburos TiC.

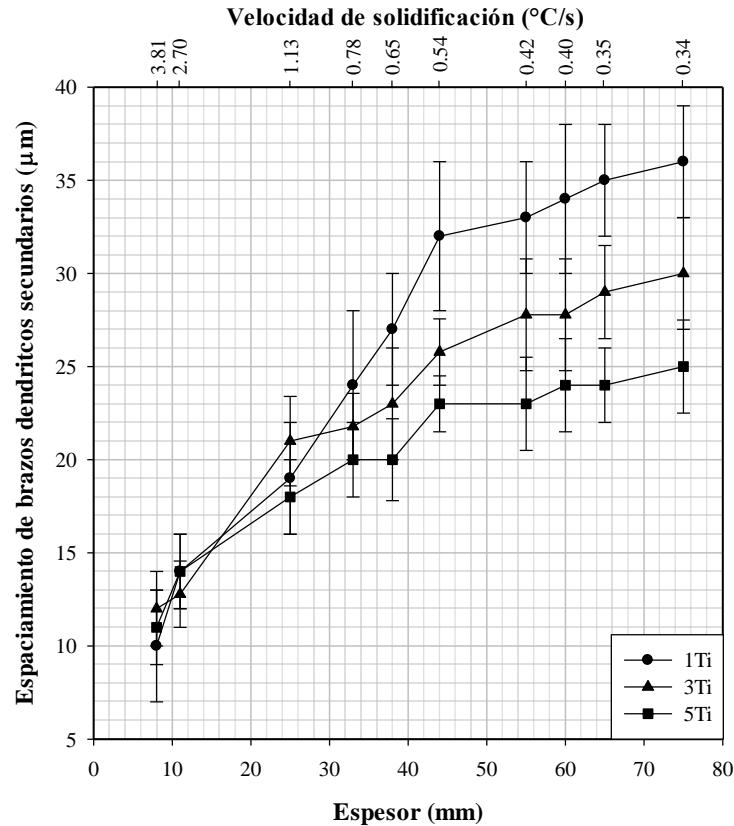


Figura 4.12 Refinamiento microestructural de las aleaciones experimentales en términos de espaciamiento de brazos dendríticos secundarios.

La velocidad de solidificación juega un papel importante en la microestructura final de este tipo de aleaciones. Como se puede observar en la Figura 4.12, el EBDS es menor para velocidades de solidificación más lentas e incrementa a medida que disminuye la velocidad. También es posible observar que para velocidades de solidificación de 3.81 a 1.13 °C/s, el EBDS pasa de 10 a 20 µm sin diferencia en cuanto al contenido de titanio en la aleación. Sin embargo, para velocidades de solidificación más lentas, la cantidad de titanio influye en los valores del EBDS. Por ejemplo, para la velocidad de solidificación de 0.34 °C/s, la aleación 1Ti muestra un EBDS de 36 µm mientras que para la aleación 5Ti el EBDS es de 25 µm. El refinamiento microestructural medido en las velocidades de solidificación más rápidas se atribuye a la velocidad de enfriamiento según Coronado y Sinatora [30]. También se ha documentado que el titanio contribuye a refinar la estructura de este tipo de hierros [3]; sin embargo, esto es cierto solo para velocidades de solidificación lentas (por debajo de 1°C/s – espesores por encima de 30 mm). Este fenómeno se ha observado previamente [8] en hierros blancos alto cromo aleados con V, Nb y Ti por separado y fundidos en lingotes en forma de cuña. Estos autores observaron que para las secciones delgadas

(velocidad de solidificación rápida) el elemento de aleación no afecta al EBDS y solo la velocidad de solidificación determina el refinamiento; pero para las secciones gruesas (velocidad de solidificación más lenta) el elemento de aleación si determina el refinamiento.

4.3.2 Fracción de volumen de carburo eutéctico y carburo de titanio.

Como se pudo observar en la Figura 4.11, cuando el contenido de titanio en el hierro es mayor los carburos TiC también tienen una mayor presencia en volumen y, por lo tanto, los carburos eutécticos son encontrados en menor proporción. Esto se debe a que la formación de carburos primarios TiC consume un alto contenido de carbono que en otras condiciones estaría disponible para formar M_7C_3 en el eutéctico que es la última fase en solidificar. De manera general, altos contenidos de titanio producen altos volúmenes de carburos primarios TiC y bajos contenidos de carburos eutécticos M_7C_3 [3]. Estos factores influyen en las propiedades finales de las aleaciones experimentales, por lo que, para una mejor percepción, la cuantificación por separado de cada uno se muestra en la Figura 4.13. De esta figura, se puede apreciar como al incrementar el contenido de titanio en el hierro la fracción de volumen de carburo eutéctico para cualquier espesor disminuye debido al mayor contenido de carburo TiC. Además, se puede inferir que la formación de carburos TiC es casi independiente de la velocidad de solidificación para cada contenido de titanio. Sin embargo, la velocidad de solidificación (espesor del lingote) influye en el volumen de carburos eutécticos, ya que para velocidades de solidificación más lentas hay un menor contenido de carburos eutécticos, velocidades de solidificación más rápidas favorecen la formación de carburos [8].

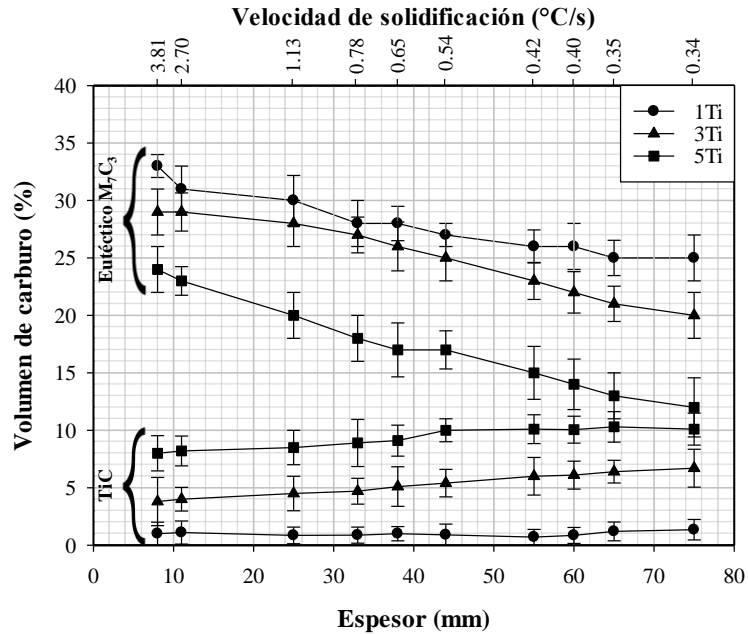


Figura 4.13 Fracción de volumen de carburos primarios TiC y eutécticos M₇C₃ en función de la velocidad de solidificación/espesor y contenido de titanio.

También en la Figura 4.13 es posible observar que para la aleación 1Ti la cantidad de carburo M₇C₃ pasa de 33 a 25 % para velocidades de 3.81 y 0.34 °C/s respectivamente, mientras que para la aleación 5Ti la cantidad de carburo M₇C₃ pasa de 24 a 12 % para las mismas velocidades de solidificación. Por otro lado, para la aleación 1Ti el volumen de carburo TiC está entre 1 y 2 % mientras que para la aleación 5Ti el volumen de carburo TiC va de 8 a 10 %, esto para todos los espesores. Del mismo modo, el tamaño del carburo TiC incrementa al disminuir la velocidad de solidificación, esto puede ser visto en el gráfico de la Figura 4.14.

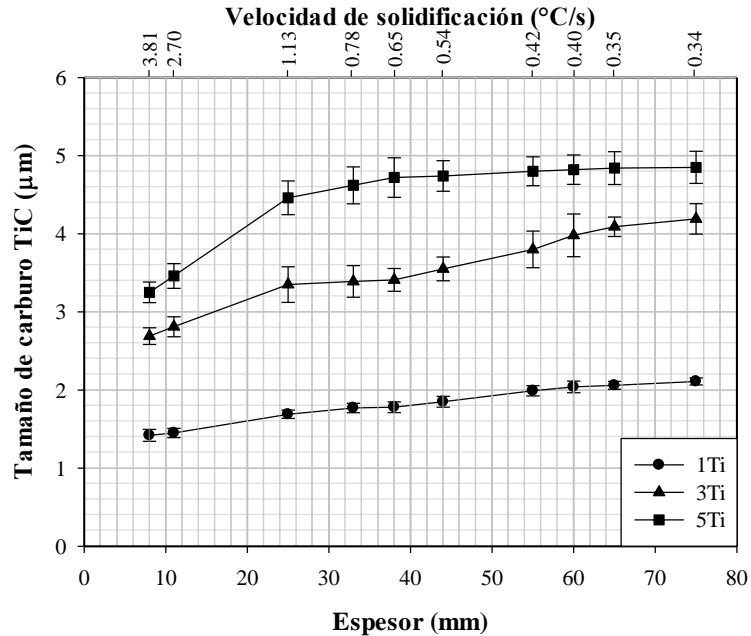


Figura 4.14 Tamaño de carburo TiC en función de la velocidad de solidificación/espesor y contenido de titanio.

De la Figura 4.14 se puede interpretar que la velocidad de solidificación está relacionada con el tamaño del carburo TiC, ya que al disminuir la velocidad de solidificación los carburos TiC presentan un mayor tamaño, esto ha sido reportado previamente por Bedolla-Jacunde y colaboradores [8]. Este aumento en el tamaño del carburo TiC por efecto de la velocidad de solidificación se atribuye a que el tiempo necesario para el crecimiento aumenta cuando el espesor del lingote es más grueso; además, al incrementar el contenido de titanio el crecimiento de las partículas TiC es evidente, por ejemplo, para la aleación 1Ti los carburos TiC presentan un tamaño entre 1.4 y 2.1 μm , la aleación 3Ti presentó tamaños de carburos TiC de 2.7 a 4.2 μm , mientras que para la aleación 5Ti el tamaño de los carburos TiC se encuentra en el rango de 3.2 a 4.8 μm .

Otra observación importante es la distribución de los carburos TiC, la cual se puede observar en las micrografías de la Figura 4.11. De aquí, se determina que la aleación 3Ti presenta mejor distribución de los carburos TiC, esto debido a que se puede observar cómo estas partículas están presentes mayormente dentro de la austenita pro-eutéctica. Por otro lado, la aleación 1Ti, por el bajo contenido de titanio presenta menor volumen de carburo TiC como se puede observar en la Figura 4.13. Como ya se mencionó anteriormente, al incrementar el contenido de titanio en la aleación los carburos TiC se encuentran en mayor proporción, pero a la vez estos tienden a

aglomerarse y por efecto de segregación se pudo observar que los carburos TiC se localizan en su mayoría en las regiones eutécticas, esto es particularmente cierto para las velocidades de solidificación más lentas, como se observa en la aleación 5Ti. Por ello se determinó que la aleación 3Ti presenta la mejor distribución de los carburos TiC, ya que están en mayor cantidad que la aleación 1Ti y que pueden encontrarse dentro de la matriz austenítica y no unidos a los carburos eutécticos como sucede con la aleación 5Ti. En términos generales, se puede decir que cuanto más alto sea el contenido de titanio en el hierro, la tendencia será la segregación y aglomeración de los carburos TiC, este fenómeno ha sido reportado y explicado previamente por Ibrahim y Nofal [99] y Bedolla-Jacuinde y colaboradores [3]. Cabe resaltar que la variación en los resultados esta soportada por la diferencia en la composición química de las aleaciones.

4.4 Caracterización de las aleaciones tratadas térmicamente.

Las fases que se encuentran en los hierros experimentales después del tratamiento térmico de desestabilización son las mismas que en condición de colada, solo que en diferente proporción. Como se mencionó anteriormente, los hierros en condición de colada presentan pequeñas trazas de martensita en la interface austenita/carburo M_7C_3 debido al empobrecimiento de carbono y cromo por la presencia de carburos TiC y el engrosamiento de los carburos eutécticos durante enfriamientos lentos. Este mismo principio (empobrecimiento de carbono y cromo) es el principal objetivo del tratamiento térmico de desestabilización de austenita para dar lugar a una transformación martensítica.

4.4.1 Estructura del hierro después del tratamiento térmico.

La aplicación de tratamiento térmico de desestabilización provoca algunos cambios en la microestructura del hierro, estos cambios afectan generalmente solo a la matriz; los carburos eutécticos y carburos TiC no suelen presentar ningún cambio [1, 125]. El cambio microestructural que se obtiene es sobre la matriz del hierro, una matriz predominantemente austenítica; debido a los contenidos disueltos de cromo y carbono, durante el tratamiento térmico precipitan carburos secundarios de tamaño nanométrico. Esta precipitación reduce el contenido de carbono y cromo en la austenita, lo que incrementa la temperatura M_s y la mayoría de la austenita se transforma a martensita durante el posterior enfriamiento hasta la temperatura ambiente [80].

En la Figura 4.15 se muestra el porcentaje de elementos contenidos en la austenita a diferentes temperaturas calculado mediante JMatPro®. Como se puede observar, el carbono disuelto en la austenita disminuye al incrementar el contenido de titanio en la aleación. La Figura 4.15a que representa a la aleación 1Ti el contenido de carbono en la austenita a 900 °C es de 0.67 %, para la aleación 3Ti (Figura 4.15b) el porcentaje de carbono en la austenita a la misma temperatura disminuye a 0.64, mientras que para la aleación 5Ti (Figura 4.15c) el carbono disminuye hasta 0.43 %. Esta reducción del porcentaje de carbono atribuida a la cantidad de titanio presente en la aleación reduce la estabilidad de la austenita, aumentando su susceptibilidad a transformarse en martensita durante el enfriamiento. Es por ello que el titanio promueve la formación de martensita desde las condiciones de colada.

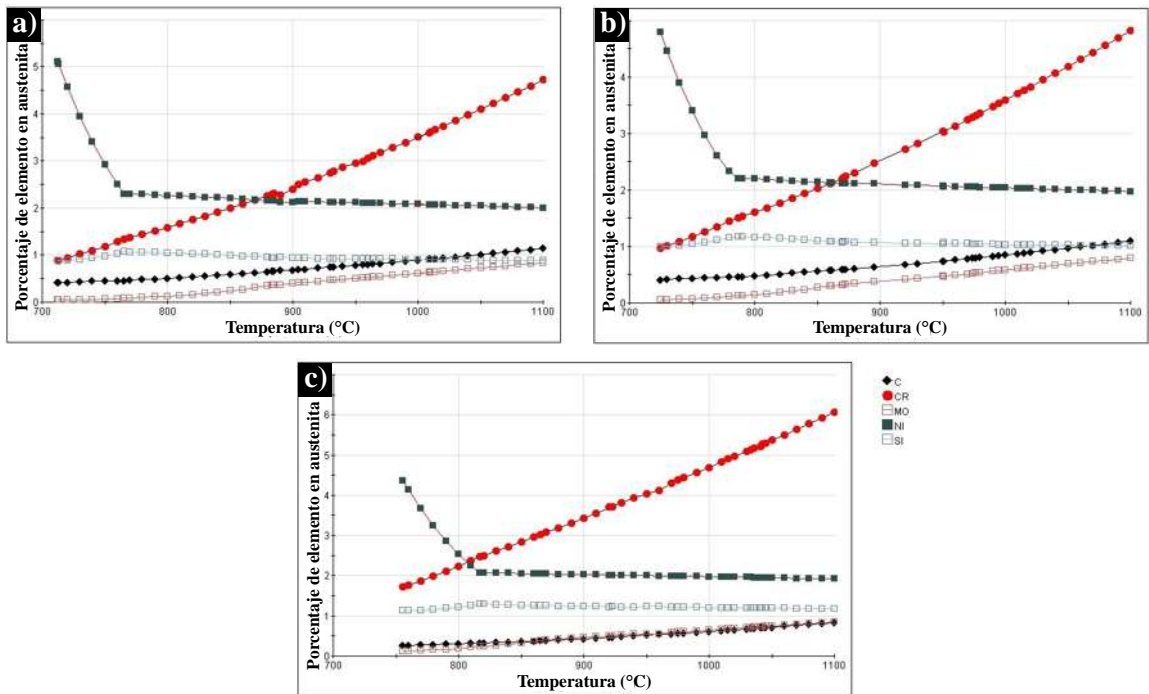


Figura 4.15 Porcentaje en peso de elementos de aleación en la austenita, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti. Cálculos obtenidos mediante JMatPro®.

La reducción del carbono en la austenita que se observa en la Figura anterior, incrementa la temperatura M_s , lo cual se puede verificar en la Figura 4.16, donde se presentan los diagramas de transformación-tiempo-temperatura (TTT) calculados con JMatPro® para las aleaciones experimentales. Estos diagramas corresponden a la temperatura de austenización de 900 °C para las tres aleaciones. Como se puede observar, la temperatura M_s incrementa al disminuir el contenido de carbono disuelto en la austenita, es decir, la aleación 5Ti que presenta según la Figura

4.15 menor carbono disuelto en la matriz por efecto de su consumo por la formación de los carburos TiC y M_7C_3 durante la solidificación, muestra una temperatura Ms de 253.3 °C mientras que para la aleación 1Ti esta temperatura es de 204.5 °C. Por lo tanto, en base a las Figuras 4.15 y 4.16, el grado de transformación martensítica de las aleaciones experimentales será mayor cuando el contenido de titanio sea más alto, lo cual será discutido más adelante.

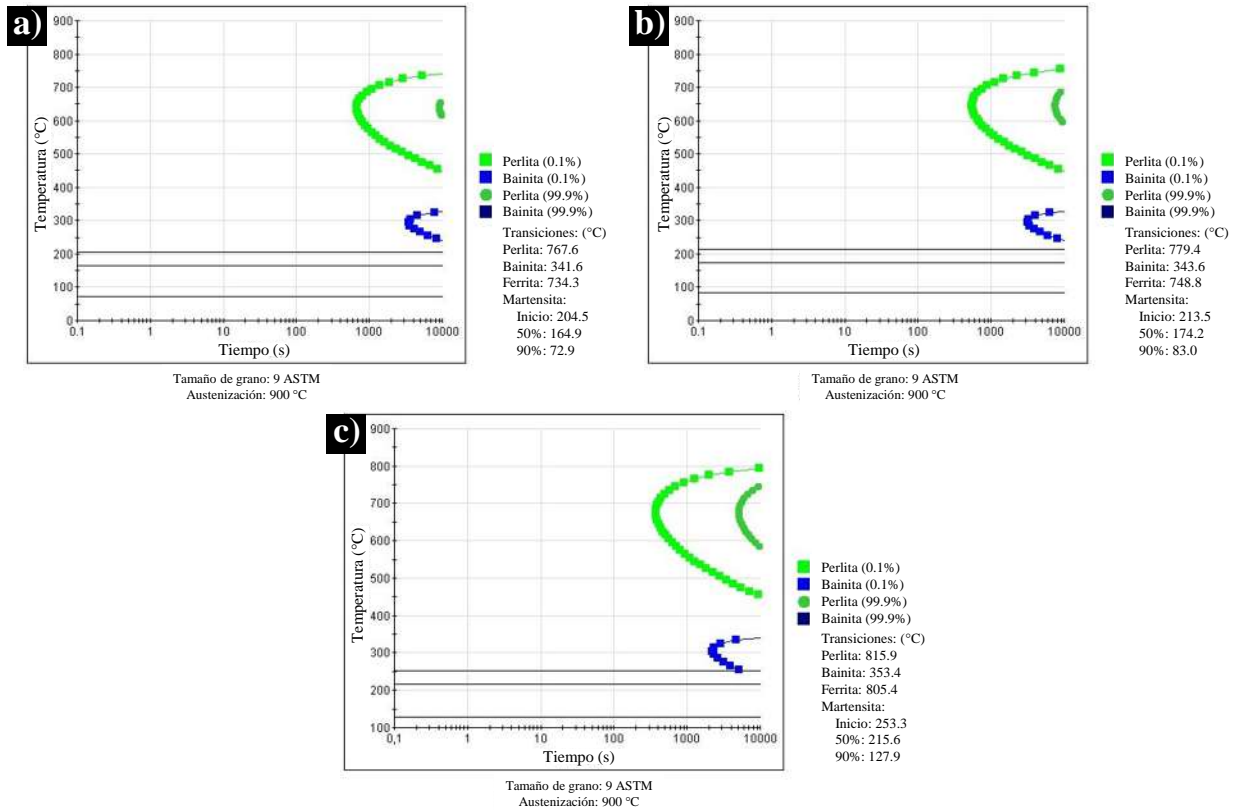


Figura 4.16 Diagramas TTT de las aleaciones experimentales por JMatPro®, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.

La transformación martensítica de la que se habla, por efecto del tratamiento térmico de desestabilización, también está influenciada por la precipitación de carburos secundarios en la matriz, ya que estos carburos secundarios precipitan durante el tiempo de permanencia del tratamiento térmico reduciendo el contenido de los elementos aleantes en la austenita, y favoreciendo la transformación a martensita. En la Figura 4.17 se puede observar el cambio microestructural que sufren los hierros experimentales después del tratamiento térmico de desestabilización. La matriz está compuesta por una mezcla de austenita retenida, martensita y reforzada por cierta cantidad de carburos secundarios ($\gamma + \alpha' + CS$), este cambio microestructural ha

sido reportado previamente y utilizado para mejorar las propiedades de los hierros blancos alto cromo [2, 22, 81, 90].

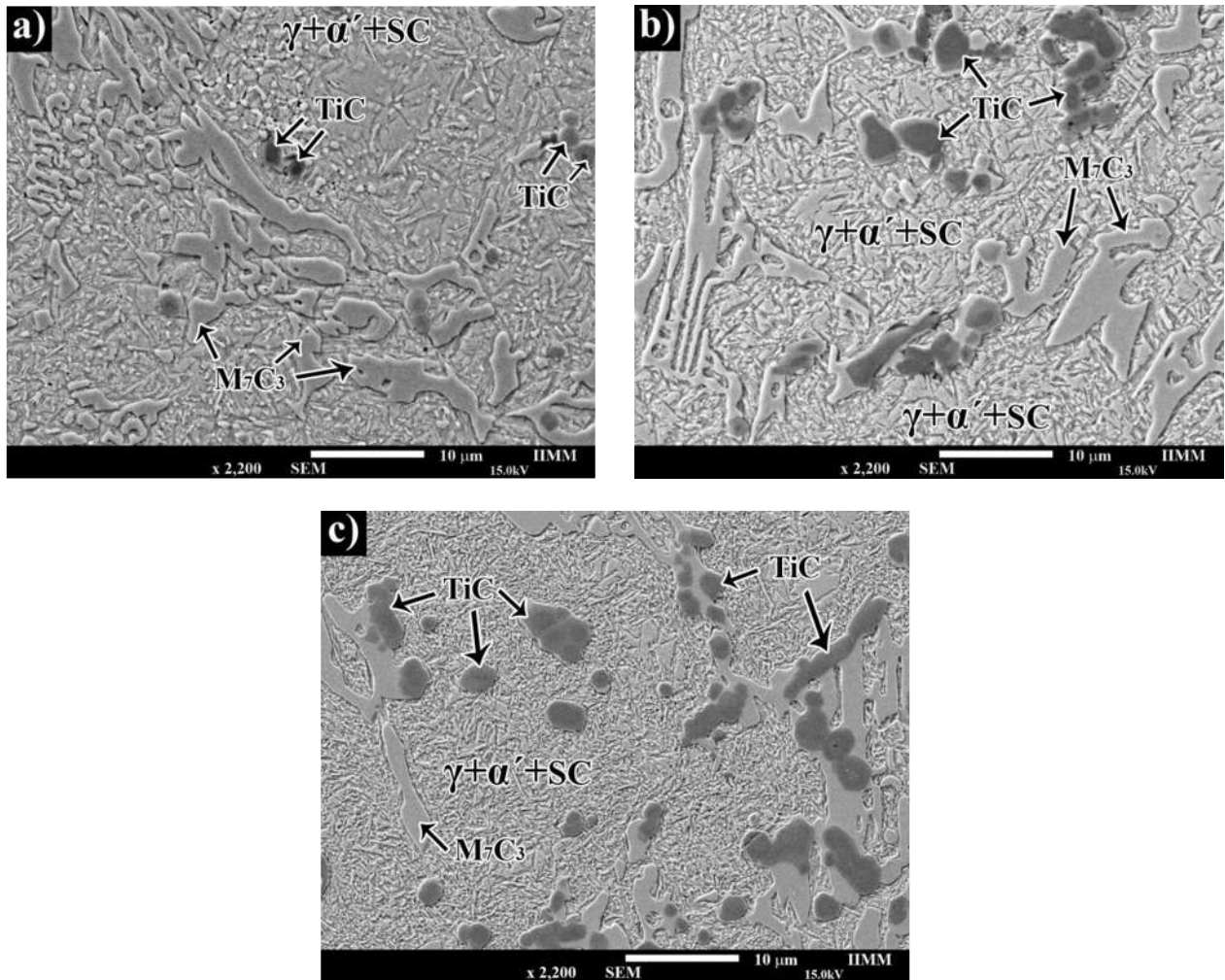


Figura 4.17 Estructura del hierro experimental después del tratamiento térmico, a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.

De las micrografías de la Figura 4.17 se logra distinguir un mayor número de carburos secundarios y de mayor tamaño cuando la aleación contiene menos titanio, o bien, el tamaño de carburos disminuye al incrementar el contenido de titanio en la aleación. Esto está dado porque para la aleación 1Ti, el contenido de carbono disponible para precipitar carburos secundarios es mayor que para la aleación 5Ti donde la mayoría del carbono ya se ha consumido para formar carburos primarios TiC, como se mencionó anteriormente (ver Figura 4.15) dejando así a la matriz más empobrecida de carbono; por lo que al momento del tratamiento térmico se traduce como una

menor capacidad para la precipitación secundaria por el menor contenido de carbono disponible disuelto en la matriz.

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 4.17 la zona central de las dendritas de austenita presenta menor precipitación de carburos secundarios, incluso se observa la presencia de austenita retenida, esto porque las zonas donde precipitan más carburos son más susceptibles a transformarse a martensita. Las zonas adyacentes a los carburos presentan mayor precipitación y de menor tamaño, debido a la microsegregación de carbono y cromo en la interfase matriz/carburo como lo describieron Lothongkum y colaboradores [126] en su investigación de una superaleación base Fe (Fe-30.8Ni-26.6Cr). Sin embargo, en el centro de la matriz también se tiene la presencia de carburos secundarios pero de mayor tamaño, es decir, cuando más cerca están los carburos secundarios de la interfase carburo/matriz tienen un tamaño más pequeño, e incrementa al alejarse de la interfase, esto concuerda con lo encontrado por Efremenko y colaboradores [87] donde atribuyen el menor tamaño cerca del carburo eutéctico a la presencia de mayor defectos de red, como dislocaciones que se mueven dejando bandas de deslizamiento, lugares donde es termodinámicamente más favorable la nucleación de carburos secundarios.

En la Figura 4.18 se muestran micrografías de la aleación 1Ti en espesores 8 y 75 mm (velocidades de solidificación 3.81 y 0.34 °C/s, respectivamente), en la cual se puede observar cómo al aumentar el espesor la microestructura resultante es diferente, esta diferencia es por el tamaño de los carburos secundarios que precipitaron, que a su vez se relaciona con el grado de transformación martensítica.

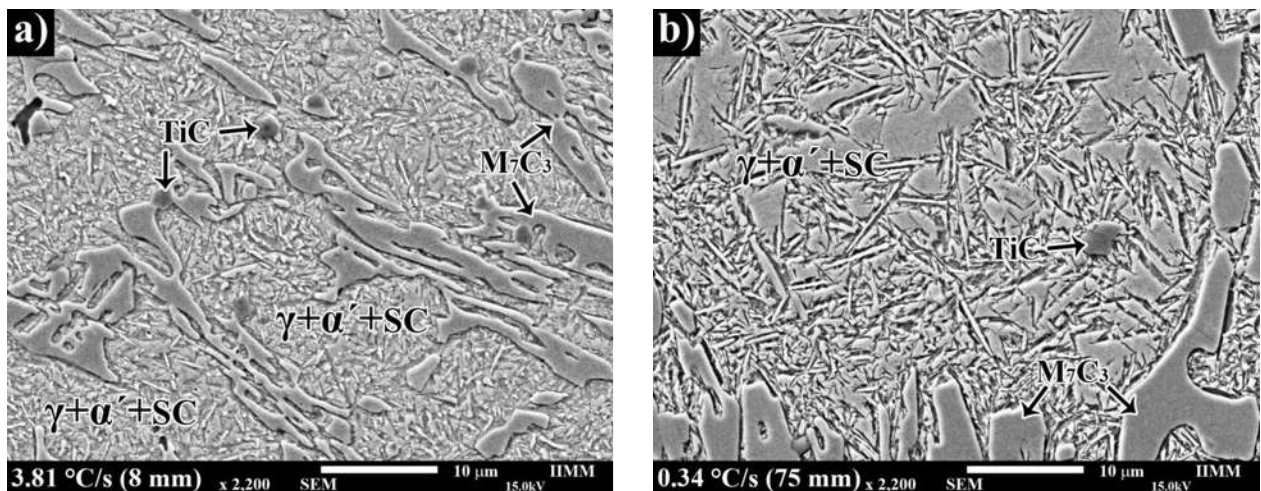


Figura 4.18 Micrografías de la aleación 1Ti tratada térmicamente. a) espesor 8 mm y b) espesor 75 mm.

Como se puede observar en las micrografías de la Figura 4.18 al aumentar el espesor del lingote, los carburos secundarios que precipitaron presentan menor tamaño y en menor cantidad, debido a que a espesores gruesos la velocidad de precipitación secundaria disminuye, dado que el cromo relentiza la difusión de los átomos de carbono [87] y por el menor volumen de carburo eutéctico este está presente en mayor cantidad.

Este mismo fenómeno se observó en las aleaciones 3Ti y 5Ti, las micrografías de estas aleaciones se pueden observar en las Figura 4.19 y 4.20, respectivamente. En cuanto a la diferencia en la microestructura por el diferente contenido de titanio en la aleación ya se explicó anteriormente.

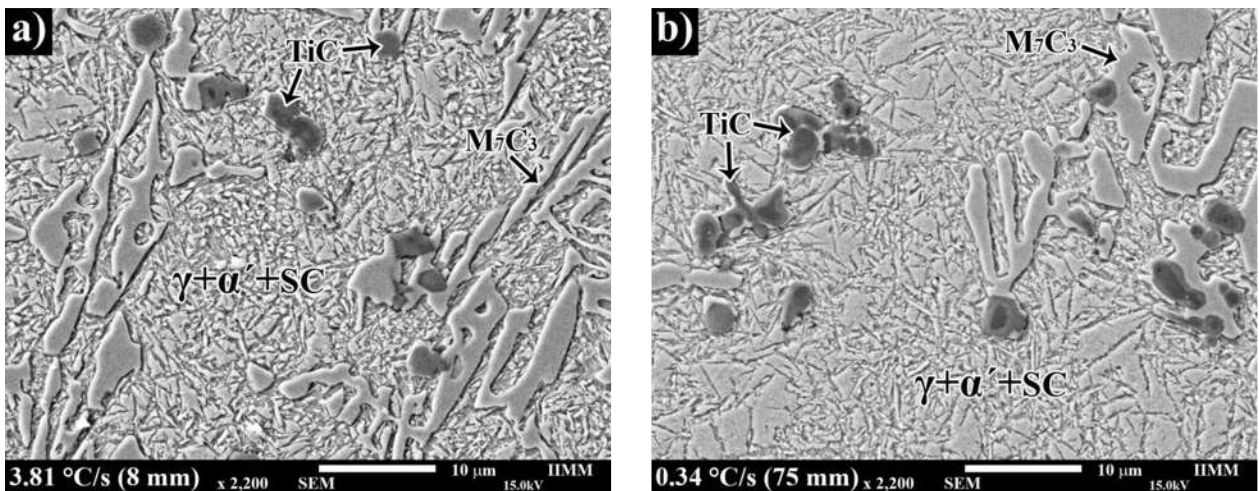


Figura 4.19 Aleación 3Ti tratada térmicamente, a) espesor 8 mm y b) espesor 75 mm.

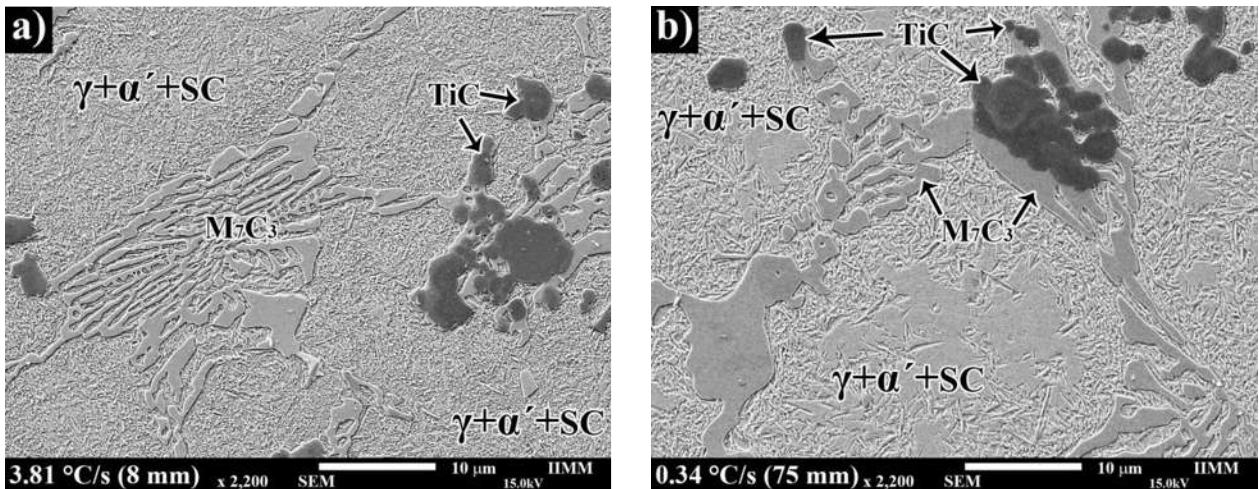


Figura 4.20 Micrografía en el espesor de 8 mm (a) y de 75 mm (b) de la aleación 5Ti después del tratamiento térmico.

En la Figura 4.21 se muestran micrografías de los hierros experimentales tratadas térmicamente a mayor magnificación para observar la precipitación secundaria, en la misma se puede apreciar de mejor manera el tamaño del carburo secundario, el cual presenta mayor tamaño para la aleación 1Ti, mientras el contenido de titanio en la aleación sea mayor, el tamaño del carburo secundario disminuye.

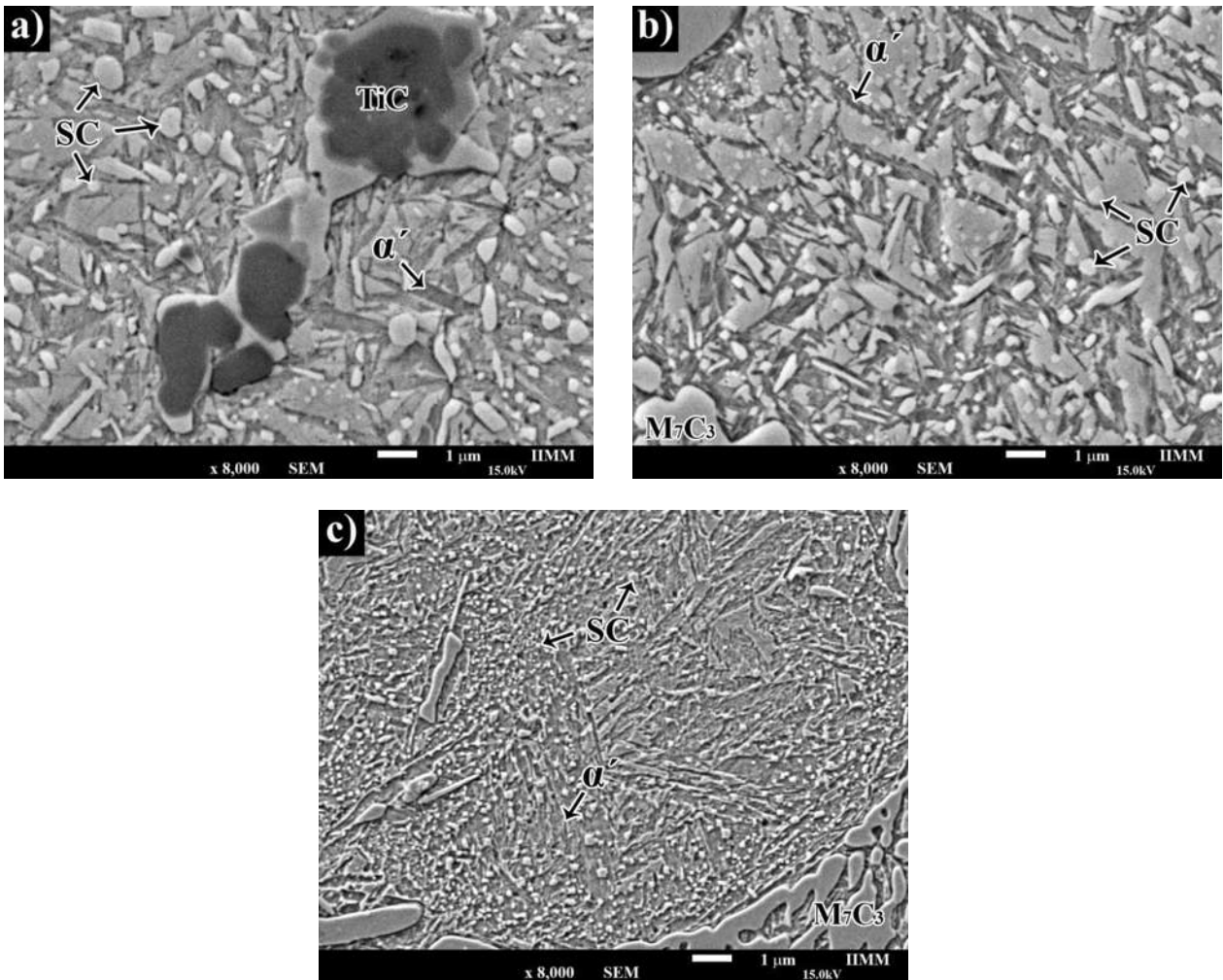


Figura 4.21 Precipitación secundaria después del tratamiento térmico a 900 °C de las aleaciones experimentales a) aleación 1Ti, b) aleación 3Ti y c) aleación 5Ti.

Mayor detalle del carburo secundario nanométrico encontrado en los hierros experimentales después del tratamiento térmico de desestabilización se muestra en la Figura 4.22, en la cual, junto con las micrografías de la Figura 4.21 se puede apreciar que los carburos secundarios precipitados tienen forma cubica y de placa alargada, esta misma morfología en los carburos secundarios ha sido encontrada por Efremenko y colaboradores [87].

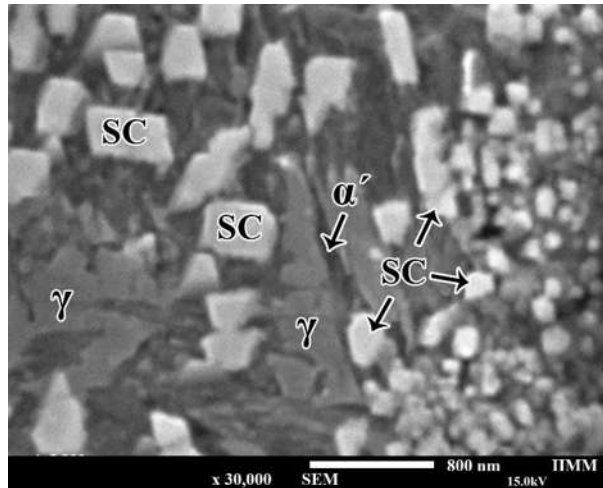


Figura 4.22 Detalle de los carburos secundarios precipitados durante el tratamiento térmico de desestabilización en los hierros experimentales.

Las aleaciones experimentales tratadas térmicamente presentan una microestructura muy similar entre sí, dado que la microestructura resulta en una matriz principalmente martensítica, con austenita retenida y carburos secundarios; esta similitud es más notoria en las aleaciones 1Ti y 3Ti, lo cual se atribuye a que la cantidad de carbono disponible para la precipitación secundaria es muy similar en estas aleaciones según la predicción por JMatPro®. Mientras que para la aleación 5Ti la precipitación es mucho menor, lo cual se ve claramente reflejado en la microestructura resultante después del tratamiento térmico, siendo esta aleación la que presenta carburos secundarios de menor tamaño.

Los carburos secundarios precipitados se identificaron como del tipo M_7C_3 gracias a los patrones de DRX mostrados en la Figura 4.23, cabe señalar que existe una buena cantidad de carburo eutéctico M_7C_3 y el análisis por DRX no es selectivo, por lo que los picos difractados de carburos M_7C_3 también involucran a los carburos eutécticos. Sin embargo, estos resultados son consistentes con los encontrados por otros autores [22, 81]. Como se puede observar en la Figura 4.23 no hay otras fases precipitadas como resultado del tratamiento térmico, sin embargo, es apreciable una diferencia considerable en la intensidad de los picos γ y α' que fueron integrados para la cuantificación de las fases lo cual se describe enseguida.

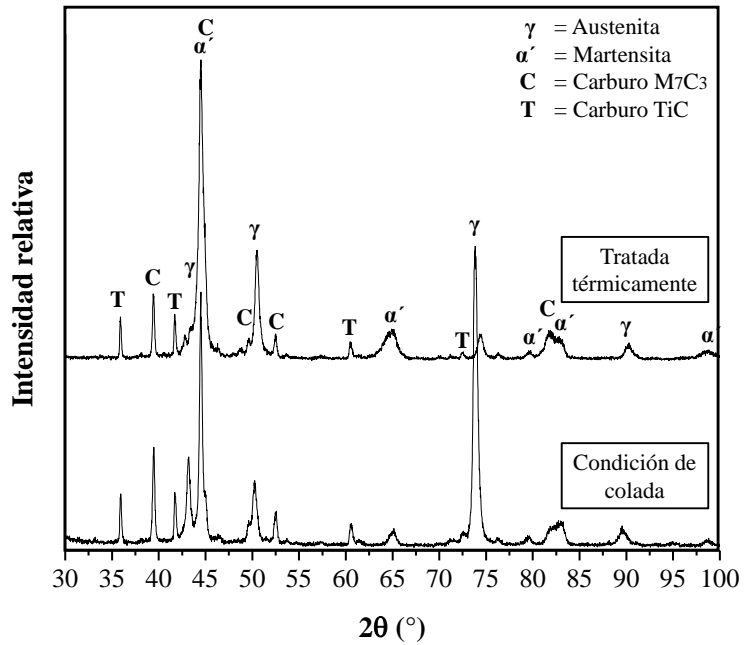


Figura 4.23 Patrones de difracción de rayos-X de la aleación 3Ti para la sección de 8 mm de espesor (velocidad de solidificación de 3.81 °C/s) en condición de colada y tratada térmicamente.

4.4.2 Fracción de volumen de martensita y austenita retenida.

Durante el tratamiento térmico la matriz de austenita se transforma a martensita, sin embargo, dicha transformación no se da al 100 %, por lo que entonces en la matriz se pudo encontrar aún la presencia de austenita la cual se le conoce como austenita retenida o austenita residual. La Figura 4.24 muestra la fracción de volumen de martensita en función del espesor y/o velocidad de solidificación y del contenido de titanio.

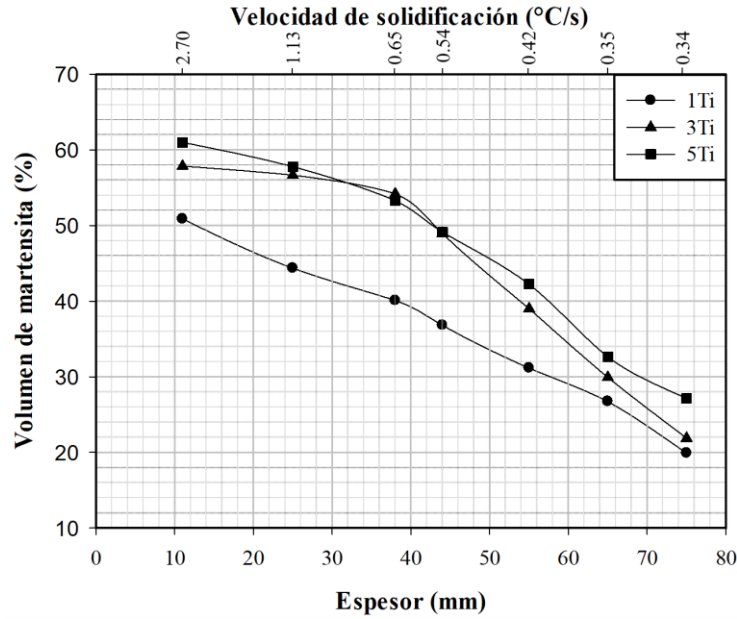


Figura 4.24 Fracción de volumen de martensita después del tratamiento térmico de desestabilización

Como se puede observar en la Figura 4.24, las velocidades de solidificación rápida presentan mayor volumen de martensita debido al incremento de la temperatura M_s , la cual está relacionada con el mayor volumen de carburo (M_7C_3 y TiC), y la mayor precipitación secundaria durante la desestabilización de la austenita, lo cual se traduce como un empobrecimiento de la fase austenita de carbono y cromo lo que aumenta la temperatura M_s [120]. Además, es posible observar como el volumen de martensita en la aleación tratada térmicamente disminuye conforme la velocidad de solidificación fue más lenta, lo cual se atribuye al menor grado de precipitación secundaria causado como ya se mencionó anteriormente por la disminución de la velocidad de precipitación. Las aleaciones tuvieron una reducción del volumen de martensita entre 56 y 62 % desde el espesor más delgado hasta el más grueso.

La diferencia del volumen de martensita en las aleaciones tratadas térmicamente está dada por el contenido de carbono disuelto en la austenita al momento de la desestabilización, el cual es menor para la aleación 5Ti, efecto de la mayor formación de carburos TiC que consumieron mayor carbono durante la solidificación. Por ejemplo, para el espesor de 11 mm el volumen de martensita en la aleación 1Ti fue de 50.9%, mientras que la aleación 3Ti presentó un volumen de 57.9%, siendo la aleación 5Ti la que mayor volumen de martensita presentó, el cual fue de 61%. Las aleaciones 3 y 5Ti presentan un volumen de martensita muy similar. En cuanto al volumen de austenita retenida, se tiene la tendencia contraria, la cual se puede observar en la Figura 4.25.

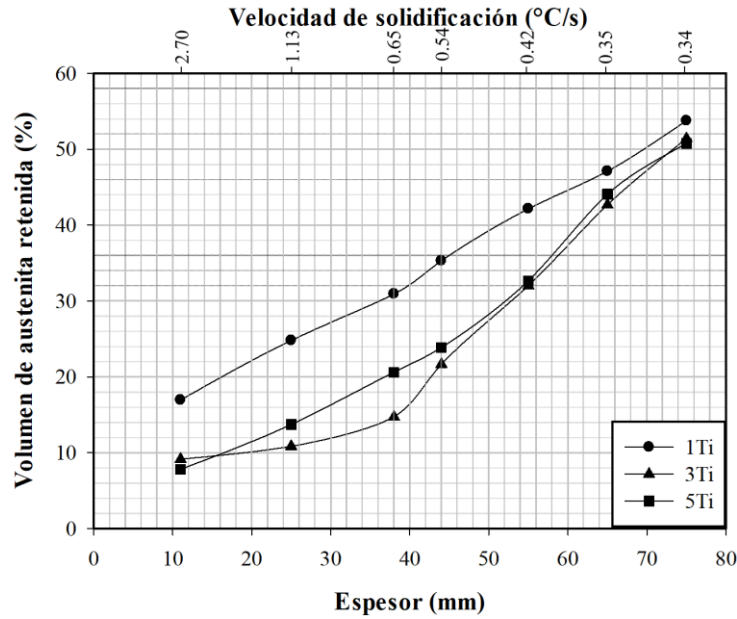


Figura 4.25 Fracción de volumen de austenita retenida en función del contenido de titanio y espesor de la aleación.

De las Figuras 4.24 y 4.25 se puede inferir que cuando el volumen de martensita es mayor, la austenita retenida será menor, como se explicó anteriormente la precipitación secundaria produce una mayor transformación martensítica, mientras que el volumen de austenita retenida es más bajo. En la Figura 4.25 se puede apreciar como la aleación 3Ti presenta ligeramente menor volumen de austenita retenida que la aleación 5Ti, aunque el volumen de la transformación martensítica para ambas aleaciones fue similar, sin embargo, para el cálculo de volumen de austenita retenida y martensita se tomó en cuenta el volumen de carburo (M_7C_3 y TiC).

El volumen de martensita y austenita retenida son factores que se relacionan con las propiedades de los hierros blancos alto cromo, dado que el tipo de matriz tiene efecto en la dureza del hierro, pero también pueden mejorar la resistencia al desgaste.

4.5 Dureza del hierro experimental en condición de colada y después del tratamiento térmico.

Las aleaciones experimentales en condición de colada presentaron valores de dureza general entre 45 y 55 HRC. La dureza de las aleaciones experimentales se debe a los carburos eutécticos M_7C_3 y primarios TiC, así como al tipo de matriz. Las aleaciones experimentales en condición de colada presentaron una pequeña cantidad de martensita que se pudo observar en la Figura 4.4, atribuida al

consumo de carbono para la formación de carburos TiC y M_7C_3 , lo cual también influye de manera positiva en la dureza de las aleaciones experimentales.

En la Figura 4.26 se presenta la dureza de las aleaciones experimentales en condición de colada. Se observa que el hierro con mayor contenido de titanio es el que presenta los valores de dureza más altos por la mayor fracción de volumen de carburos TiC. También se puede destacar que los valores de dureza disminuyen al incrementar el espesor; esta disminución de la dureza se atribuye a la microestructura más gruesa obtenida por efecto de la velocidad de solidificación [30] y al menor volumen de carburo eutéctico (ver Figura 4.13). Además, se puede observar que, para velocidades de solidificación rápidas (~ 1.9 °C/s – espesor de hasta 16 mm) los valores de dureza son similares para las tres aleaciones, esta poca variación en la dureza se debe a que el EBDS es similar entre las aleaciones experimentales en estos espesores (Figura 4.12), conforme la velocidad de solidificación es más lenta, el EBDS muestra mayor variación entre una aleación y otra, por lo que en los valores de dureza también se aprecia dicha diferencia, dado que el refinamiento microestructural afecta la dureza de la aleación.

Por otro lado, se observa que los valores de dureza para la aleación 3Ti disminuyen de 54 a 48 HRC desde el espesor de 8 mm hasta 75 mm respectivamente, la aleación 5Ti muestra valores de dureza de 55 y 52 HRC para los mismos espesores, mientras que en la aleación 1Ti se tiene una mayor diferencia ya que la dureza disminuye de 54 a 45 en los mismos espesores. Esta notable diferencia se atribuye a que los valores de dureza en las aleaciones 3Ti y 5Ti está dado por el refinamiento, pero también por la fracción de volumen de carburo TiC, que como ya se mencionó refuerza la matriz, mientras tanto, la aleación 1Ti el fenómeno principal que determina la dureza de la aleación es el refinamiento microestructural, dado que el volumen de carburo TiC en esta aleación es muy similar para todas las velocidades de solidificación (ver Figura 4.13).

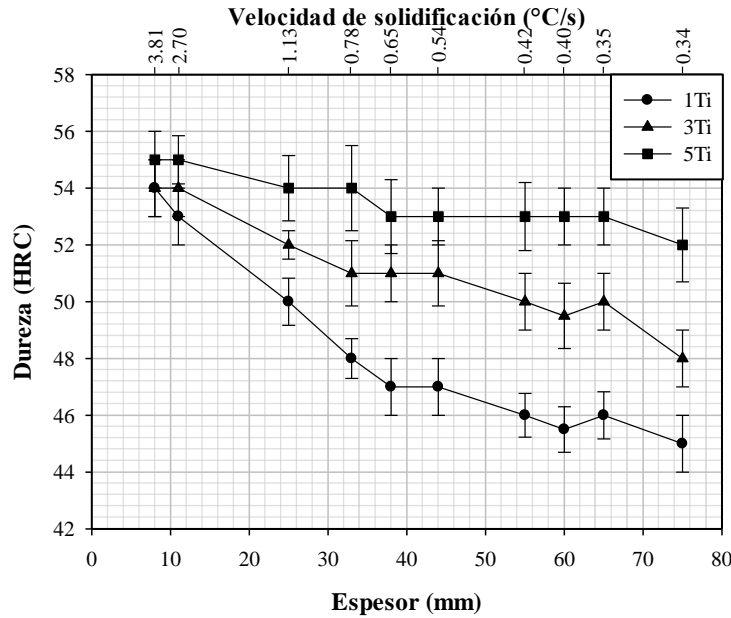


Figura 4.26 Dureza de las aleaciones experimentales en condición de colada en función de la velocidad de solidificación/espesor.

Diversos autores [3, 8, 12, 99, 127] coinciden que la adición de titanio incrementan la dureza del hierro blanco alto cromo debido a la formación de carburos TiC, tal fue el caso de las aleaciones en estudio. El uso de estos carburos duros de TiC, se ha aprovechado como método para reforzar la matriz de materiales compuestos de diversas matrices metálicas [128-130]. De acuerdo a la literatura [8, 129] los carburos TiC pueden presentar valores de dureza entre 2435 y 3800 HV, mientras que la dureza del carburo M_7C_3 oscila entre 1050 y 1600 HV [8, 74, 92, 131]; la presencia entonces de TiC, le otorga mayor dureza al hierro blanco alto cromo.

La Figura 4.27 muestra los valores de dureza Rockwell C de las aleaciones después del tratamiento de desestabilización de austenita en función del contenido de titanio y del espesor. El comportamiento en la dureza de las aleaciones tratadas térmicamente es el mismo que muestran las aleaciones en condición de colada, esto es, que a raíz que el espesor es mayor o la velocidad de solidificación fue más lenta la dureza tiende a disminuir. Este comportamiento se debe a la menor precipitación secundaria que se presenta en los espesores más gruesos, sin embargo, no es el único fenómeno que se ve involucrado en la mejora de la dureza, sino que también la transformación de austenita a martensita favorece el incremento en la dureza general de las aleaciones.

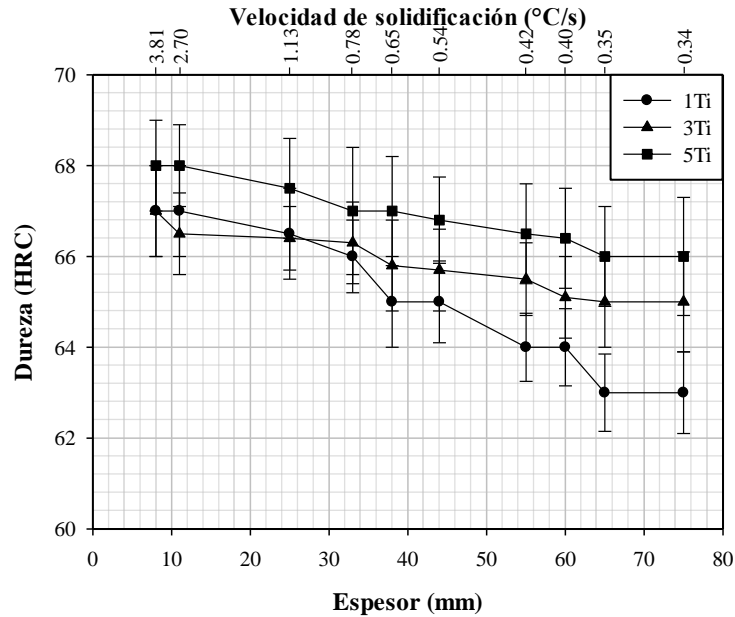


Figura 4.27 Dureza de las aleaciones experimentales tratadas térmicamente en función del espesor/velocidad de solidificación y contenido de titanio.

Tal como sucedió en las aleaciones en condición de colada, la aleación 5Ti es la que presenta mayor dureza, atribuido al mayor volumen de transformación martensítica que presenta la aleación. Entonces, los valores de dureza están directamente relacionados con la transformación parcial de la austenita a martensita en las tres aleaciones. Dicho de otra forma, a mayor volumen de martensita después de la desestabilización, mayor dureza general en la aleación; esto se ha reportado anteriormente en aleaciones de hierro blanco alto cromo [20, 86, 87, 132-134].

Para las aleaciones tratadas térmicamente la dureza oscila entre 63 y 68 HRC, en términos de la velocidad a la que solidificó el hierro no existe mucha variación en los valores de dureza. Sin embargo, el cambio significativo está dado en la comparación de la dureza de las aleaciones experimentales en condición de colada con las tratadas térmicamente (Figuras 4.26 y 4.27, respectivamente). Dado que las aleaciones en condición de colada presentan una dureza entre 45 y 55 HRC, entonces, después del tratamiento térmico las aleaciones incrementan su dureza en promedio un 30%, lo cual concuerda con lo reportado por Efremenko y colaboradores [87], quienes encontraron que la dureza aumentó de 45 a 63-64 HRC en un hierro blanco con 14.55% Cr después de ser tratado térmicamente.

De forma comparativa, en la Figura 4.28 se muestran los valores de dureza en el espesor delgado y grueso (velocidades de solidificación 3.81 y 0.34 °C/s respectivamente) de las aleaciones experimentales tanto en condición de colada (CC) como en las tratadas térmicamente (TT). Por ejemplo, se puede observar cómo las tres aleaciones aumentan su dureza al ser tratadas térmicamente en ambos espesores. Pero también es posible apreciar que cuando el contenido de titanio en la aleación es mayor, la diferencia en los valores de dureza entre el espesor delgado y grueso es menor; esto es más evidente en las aleaciones en condición de colada, lo cual, como se ha mencionado es efecto tanto del volumen de carburo TiC y del grado de refinamiento microestructural, ya que si bien, el espesor más grueso presenta una microestructura más gruesa, pero también es el espesor que mayor volumen de carburo TiC presenta, por eso la diferencia en los valores de dureza es pequeña.

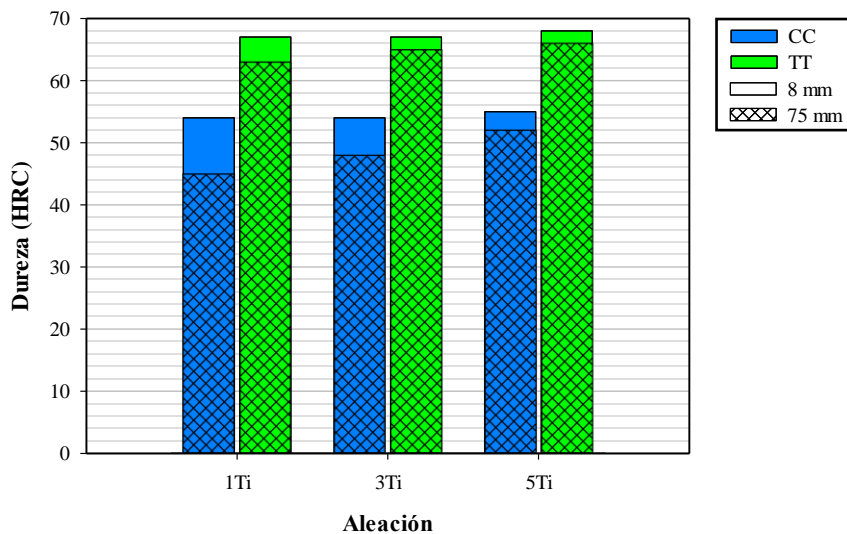


Figura 4.28 Comparación de valores de dureza de las aleaciones experimentales en espesores delgado y grueso tanto en condición de colada como tratadas térmicamente.

Otro aspecto que se puede notar en la Figura 4.28, es que, en el espesor delgado en condición de colada, la dureza de las aleaciones es muy similar entre ellas, lo cual es debido a que la dureza en estos espesores se atribuye al refinamiento microestructural y como ya se mencionó anteriormente, el EBDS en espesores delgados está dado por la velocidad de solidificación y no tanto por el contenido de titanio, por lo que las aleaciones experimentales presentan un refinamiento similar que al mismo tiempo se traduce en valores de dureza parecidos.

4.6 Resistencia al desgaste del hierro experimental en condición de colada y después del tratamiento térmico.

El comportamiento al desgaste de las aleaciones experimentales se atribuye a la microestructura de la aleación, por ejemplo la buena resistencia al desgaste abrasivo de los hierros blancos está influenciada por el volumen de carburo eutéctico, por lo que se esperaría que al incrementar el volumen de carburos duros la resistencia al desgaste sea mayor, sin embargo, el comportamiento real depende en gran medida del sistema tribológico y del mecanismo de desgaste que se presenta [1, 29].

4.6.1 Desgaste por deslizamiento en seco.

4.6.1.1 Coeficiente de fricción.

Como se mencionó en el *Capítulo III. Desarrollo experimental*, el coeficiente de fricción durante los ensayos en condición de deslizamiento en seco fue monitoreado para cada ensayo, en la Figura 4.29 se muestra el coeficiente de fricción de las aleaciones experimentales en condición de colada en tres diferentes espesores, 8 mm (a), 38 mm (b) y 75 mm (c). Los valores de coeficiente de fricción para cada ensayo se estabilizaron después de los 400 m de distancia de deslizamiento.

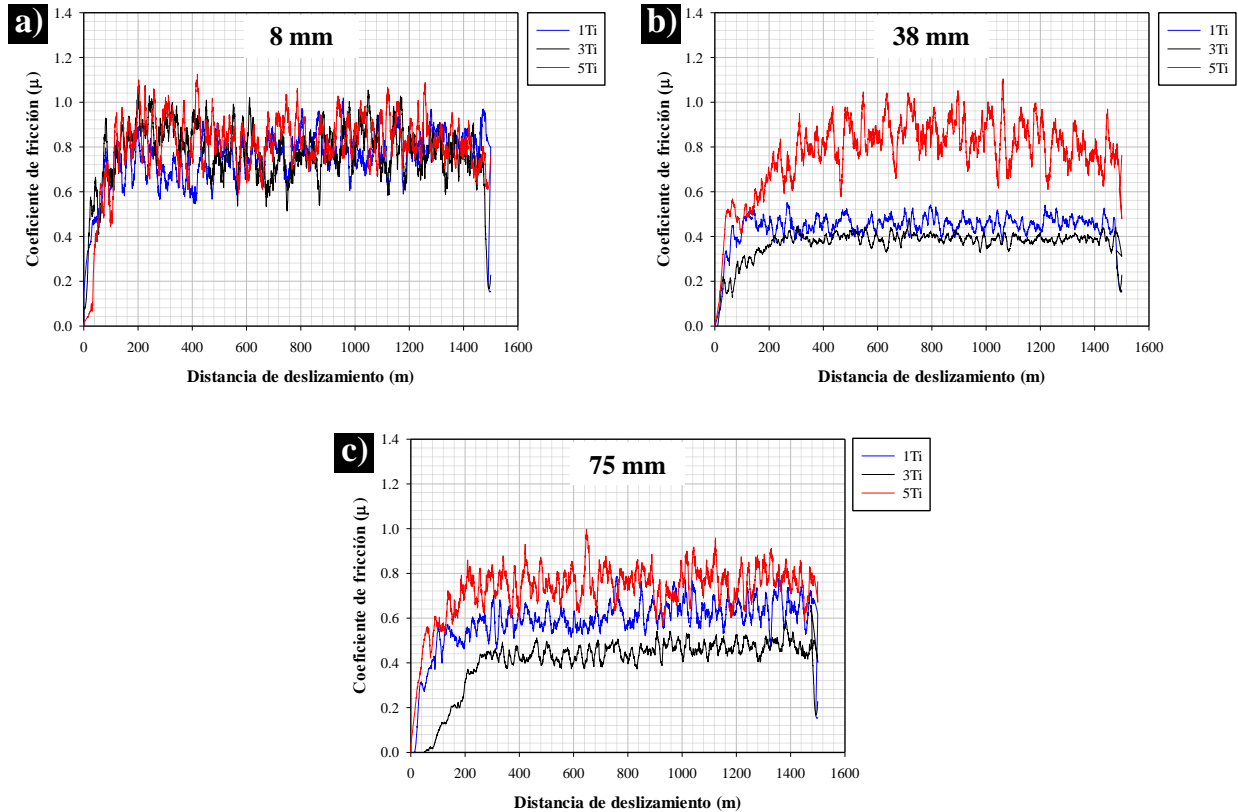


Figura 4.29 Coeficiente de fricción en función de la distancia de deslizamiento de las aleaciones experimentales en diferente espesor en condición de colada, a) 8 mm, b) 38 mm y c) 75 mm.

De la Figura 4.29a se puede observar que el coeficiente de fricción muestra valores muy similares para las tres aleaciones, sin embargo, para los otros espesores (Figura 4.29 b y c) la variación en el coeficiente de fricción es un poco más evidente. Por ejemplo, se puede apreciar como la aleación 3Ti presenta menor coeficiente de fricción que las otras dos aleaciones. Este menor valor en el coeficiente de fricción representa el comportamiento general de la aleación ante el desgaste.

Este mismo comportamiento presentan las aleaciones tratadas térmicamente, es decir, la aleación 3Ti, presenta un coeficiente de fricción menor que las otras dos aleaciones. En la Figura 4.30 se muestran los coeficientes de fricción de las aleaciones tratadas térmicamente. De esta figura se puede notar que la aleación 3Ti presenta el menor coeficiente de fricción sin importar el espesor.

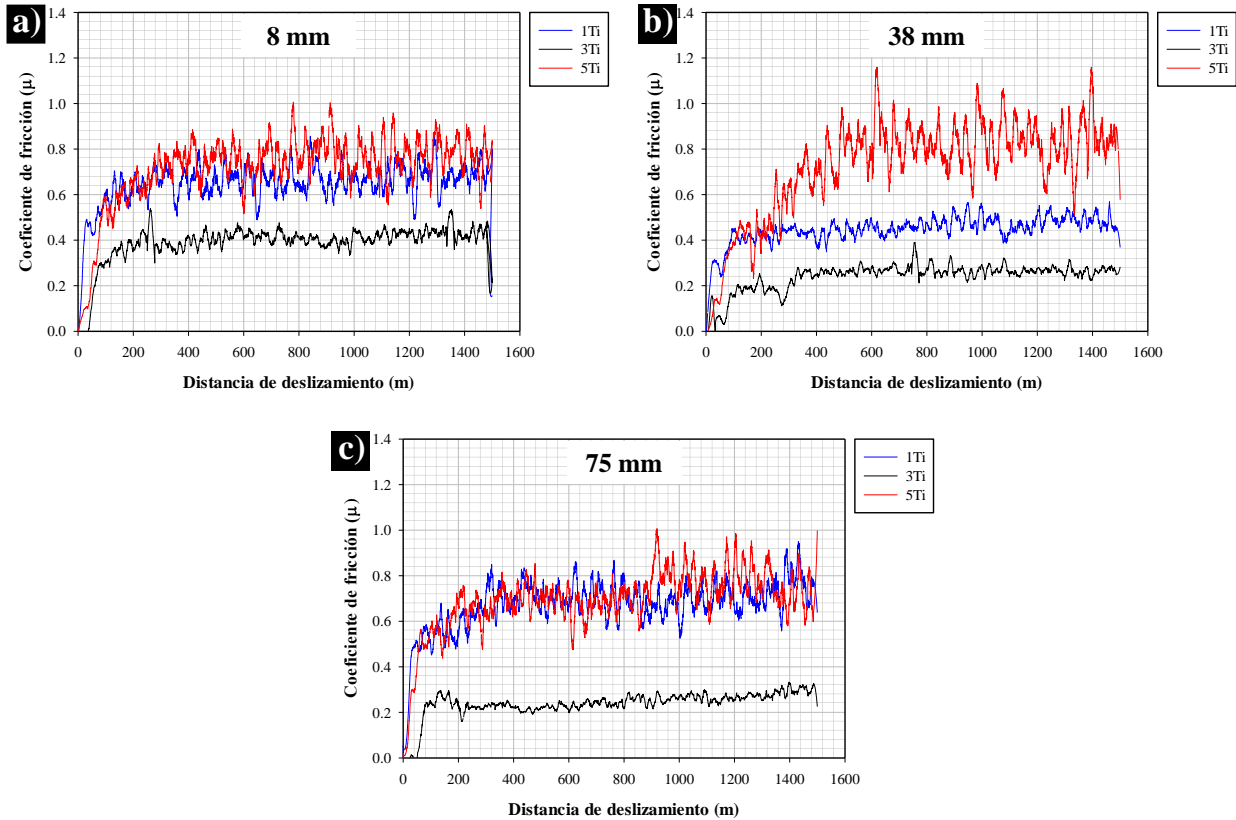


Figura 4.30 Coeficiente de fricción de las aleaciones tratadas térmicamente, a) 8 mm, b) 38 mm y c) 75 mm.

De modo comparativo la Figura 4.31 muestra los valores de coeficiente de fricción para cada aleación en cada espesor ensayado en ambas condiciones (colada y tratamiento térmico). Es interesante observar que el coeficiente de fricción es poco menor para las aleaciones tratadas térmicamente que para las aleaciones en condición de colada. Este efecto es particularmente visible en la aleación 3Ti; en el caso de las otras aleaciones, este efecto es casi imperceptible. Además, se puede observar que la aleación 3Ti tanto en condición de colada como tratada térmicamente por lo general presenta los valores de coeficiente de fricción más bajos.

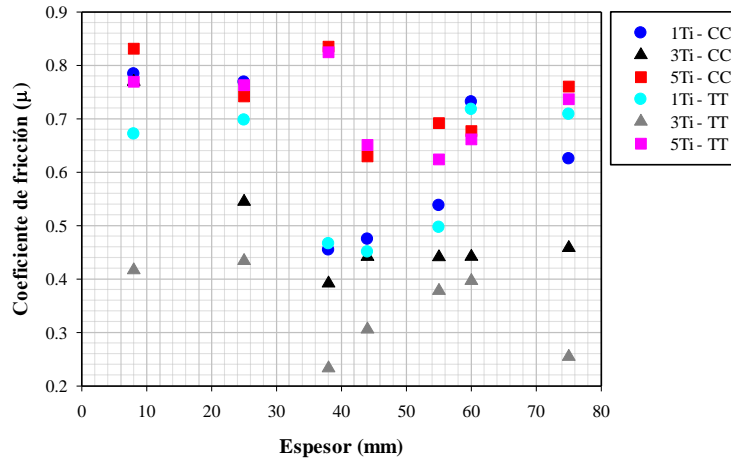


Figura 4.31 Valores de coeficiente de fricción en función del espesor de las aleaciones experimentales en condición de colada y tratadas térmicamente.

El coeficiente de fricción es un aspecto que da un panorama general del comportamiento al desgaste; específicamente en el tipo de ensayo utilizado (deslizamiento en seco), dado que, esta variable es dependiente del mecanismo de desgaste producido.

4.6.1.2 Mecanismo de desgaste.

Para el caso en particular, el mecanismo de desgaste principal que se presenta es el de oxidación por reacción triboquímica. En la Figura 4.32 se exhiben fotografías de la superficie de desgaste en condición de colada y tratada térmicamente, donde se observa la formación de una capa de óxido en la superficie desgastada.

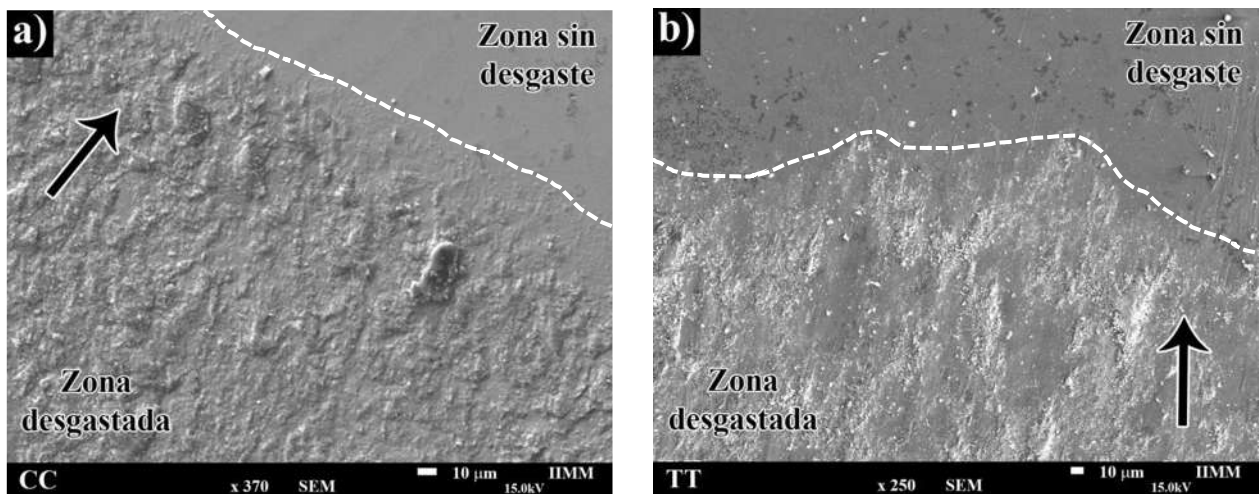


Figura 4.32 Interfase de la superficie desgastada y no desgastada de muestras ensayadas bajo condiciones de deslizamiento en seco. La flecha indica la dirección de deslizamiento.

La línea punteada en la figura anterior representa la división entre la zona desgastada y la superficie sin desgaste. Es claramente visible la diferencia entre la zona libre de desgaste y la zona desgastada, en esta última la superficie no es lisa como en la zona libre de desgaste y se observa que la zona donde hubo contacto de la muestra con la contracara está cubierta por una capa de óxido. Además, se puede apreciar que la muestra en condición de colada (Figura 4.32a) presenta una superficie desgastada más irregular que la muestra tratada térmicamente (Figura 4.32b). De acuerdo con Bedolla-Jacuinde y colaboradores [27] los óxidos que conforman la capa superficial pueden ser Fe_2O_3 y/o Fe_3O_4 dependiendo de la carga aplicada.

Bedolla-Jacuinde y Rainforth [58] reportan la presencia de óxidos Fe_2O_3 en muestras de hierro blanco alto cromo aleado con silicio caracterizadas bajo desgaste por deslizamiento en seco con cargas de 91 N. Rainforth y colaboradores [135] también reportaron la formación de una capa de óxido gruesa (10 μm) sobre la superficie desgastada de un hierro blanco alto cromo, e identificaron que los óxidos son Fe_2O_3 y Fe_3O_4 . Por su parte, So [136] indica la presencia de óxidos Fe_2O_3 cuando la temperatura de la superficie ensayada es menor a 140 °C, mientras que, si esta temperatura está entre 140 y 280 °C, el óxido encontrado en la superficie es Fe_3O_4 . Por otro lado, Wang y Yu [26] detectaron mediante análisis EDS la presencia de una capa de óxido formada en la superficie desgastada de un revestimiento duro de hierro blanco alto cromo.

Estos investigadores [27, 58, 118, 135] concuerdan que el mecanismo de desgaste principal en hierros blancos alto cromo ensayados bajo condición de deslizamiento en seco es por oxidación, además de la presencia de óxidos Fe_2O_3 en todos los casos. Tal es el caso de las aleaciones experimentales, ya que el óxido principal que se forma es el óxido de hierro, como se desprende del EDS de la Figura 4.33, que se realizó a partir de la superficie desgastada que se muestra en la misma figura. La superficie de la Figura 4.33a corresponde a la aleación 1Ti en condición de colada. El espectro del análisis por EDS muestra que los picos más altos corresponden al hierro y oxígeno, pero también están presentes pequeños picos de Cr, Mo y Ti que pertenecen también a algunos elementos presentes en las aleaciones experimentales. Por lo tanto, la capa de óxido en la superficie desgastada debe ser una compleja mezcla de óxidos, pero el predominante es el Fe_2O_3 según análisis de DRX realizado en los residuos de desgaste que se presenta más adelante.

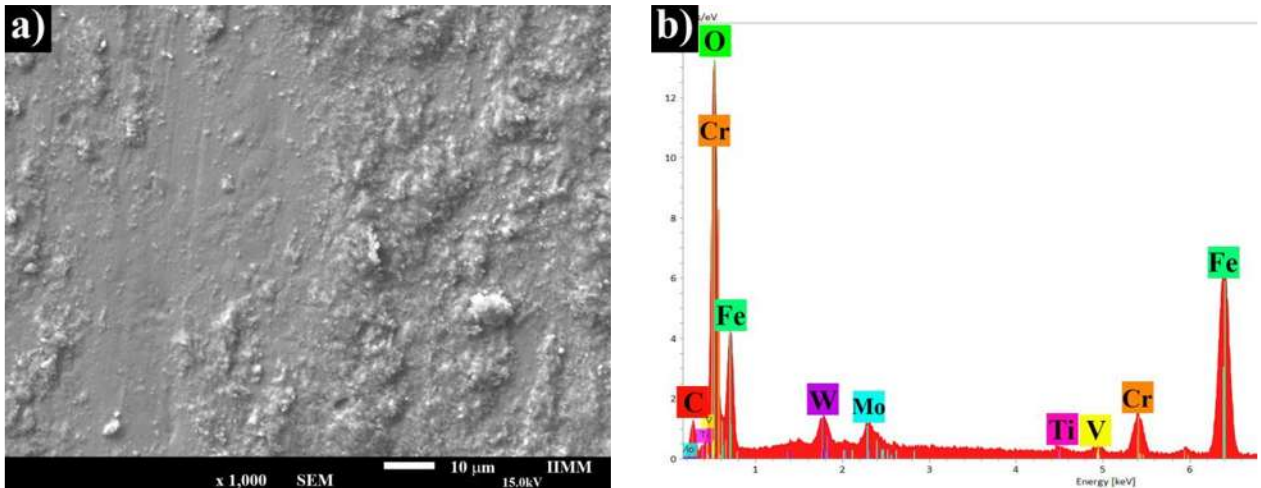


Figura 4.33 Superficie desgastada, a) micrografía por MEB de la aleación 1Ti en condición de colada y b) EDS de la superficie de óxido para mostrar los elementos presentes en el óxido.

Algo relevante que señalar es la detección de W y V, los cuales corresponden a elementos de la contracara (AISI M2) contra la que se desgastaron las aleaciones experimentales. La presencia de estos constituyentes en la superficie desgastada detectados mediante EDS sugiere la presencia de otro mecanismo de desgaste que también actúa como resultado del contacto tribológico a menor medida que el mecanismo de oxidación; este mecanismo es microadhesión de la contracara hacia la superficie de contacto, lo cual es producto de la microdegradación del anillo rotativo. La adhesión ayuda positivamente a la resistencia al desgaste, debido a que en combinación con la capa de óxido que se forma actúa como lubricante natural [137].

La Figura 4.34 muestra ejemplos de fotografías tomadas en MEB de la superficie desgastada de las aleaciones experimentales tratadas térmicamente en el espesor de 75 mm; en la superficie de la aleación 3Ti (Figura 4.34b) se observa la presencia de una mayor zona lisa. Una capa de óxido lisa se asocia comúnmente con un espesor grueso porque una capa de óxido se engrosa con el tiempo durante el contacto de deslizamiento hasta que se desprende de la superficie.

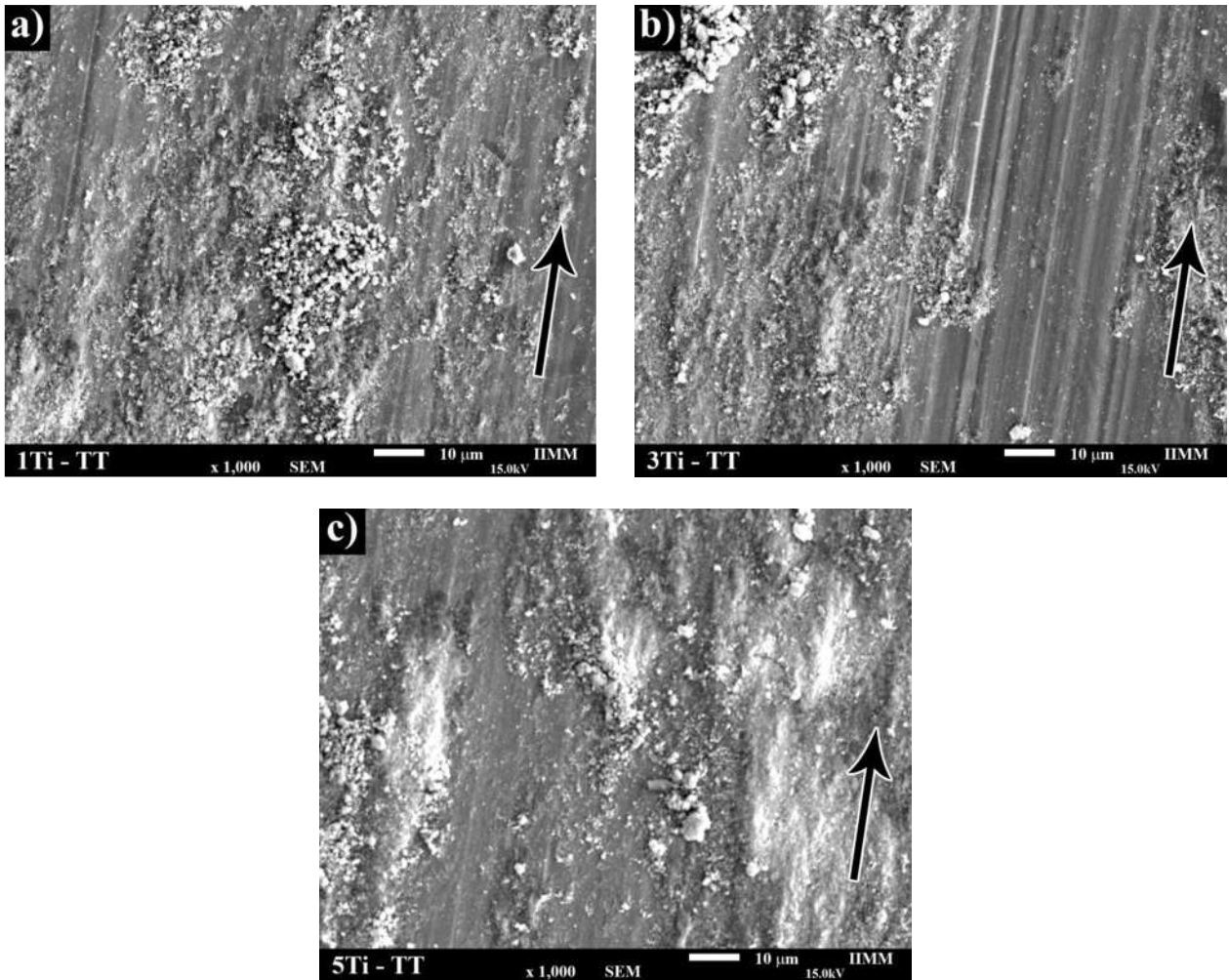


Figura 4.34 Apariencia de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente 1Ti (a), 3Ti (b) y 5Ti (c). La flecha indica la dirección de deslizamiento.

La aleación 3Ti presenta una superficie más lisa, lo que indica que la capa de óxido generada tiene un espesor más grueso. Los residuos de desgaste caracterizados mediante MEB muestran la presencia de hojuelas de la capa de óxido desprendida de la superficie, en la Figura 4.35 se pueden apreciar micrografías obtenidas de los residuos de desgaste, en las cuales se muestran el tipo de partículas obtenidas.

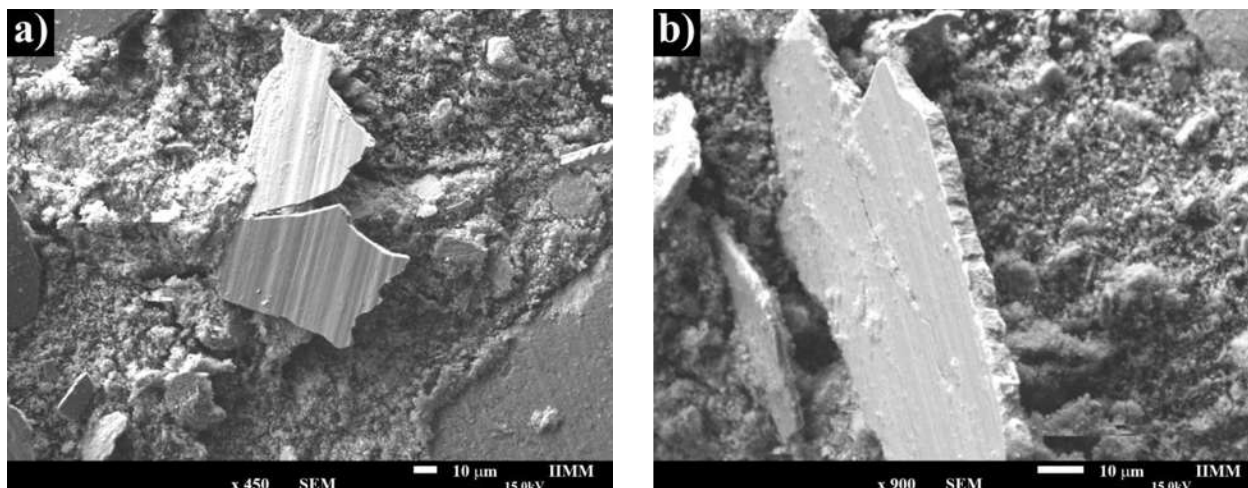


Figura 4.35 Micrografías de los residuos de desgaste obtenidos después del ensayo de desgaste por deslizamiento en seco de la aleación 1Ti.

Como puede apreciarse en la Figura 4.35, los residuos de desgaste consisten de partículas finas de óxido, así como de fragmentos de la capa de óxido desprendida, cabe señalar que la apariencia de los residuos de desgaste es la misma para todas las aleaciones experimentales sin importar si son en condición de colada o tratadas térmicamente, dado que el mecanismo de desgaste es exactamente el mismo para todas. Mediante análisis de EDS se determinó que las hojuelas encontradas en los residuos de desgaste se tratan de fragmentos micrométricos de la capa de óxido desprendida, estos resultados se presentan en la Figuras 4.36 y 4.37, donde es posible observar estos fragmentos tanto en los residuos de muestras en condición de colada como tratadas térmicamente.

En la Figura 4.36 la micrografía mostrada es de residuos de desgaste de una muestra en condición de colada, en este caso se realizó análisis EDS en ambos tipos de partículas (finas y hojuelas) mediante los cuales se determinó que ambas partículas se tratan de óxidos. Mientras que la Figura 4.37 muestra micrografía y EDS de residuos de desgaste de una muestra tratada térmicamente; el EDS se realizó en la zona marcada con el número 1.

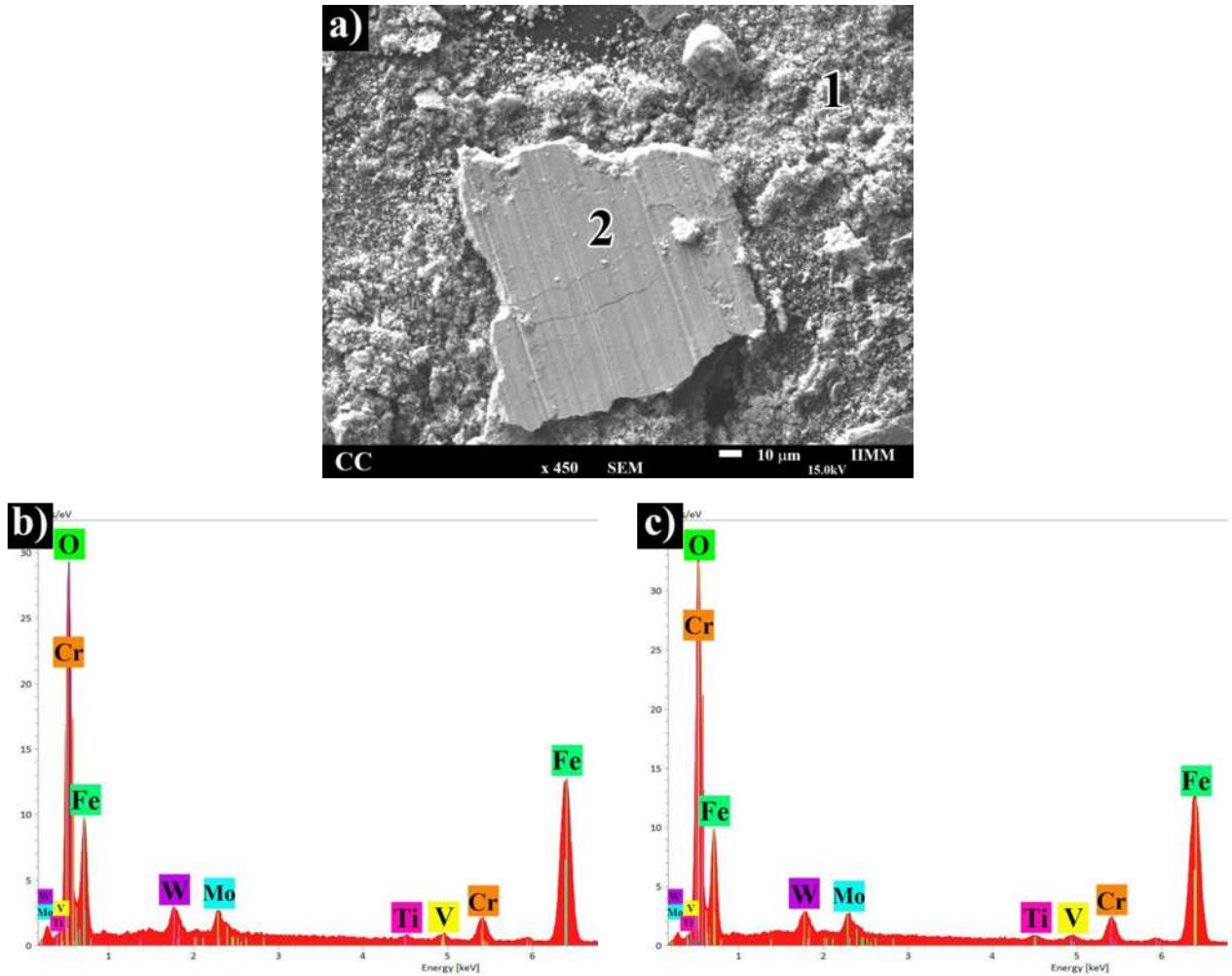


Figura 4.36 Producto del ensayo de desgaste bajo deslizamiento en seco en una muestra en condición de colada de la aleación 3Ti, a) micrografía de los residuos; partículas finas (1) y hojuelas (2), b) análisis EDS realizado en las partículas finas y c) análisis EDS realizado en la hojuela.

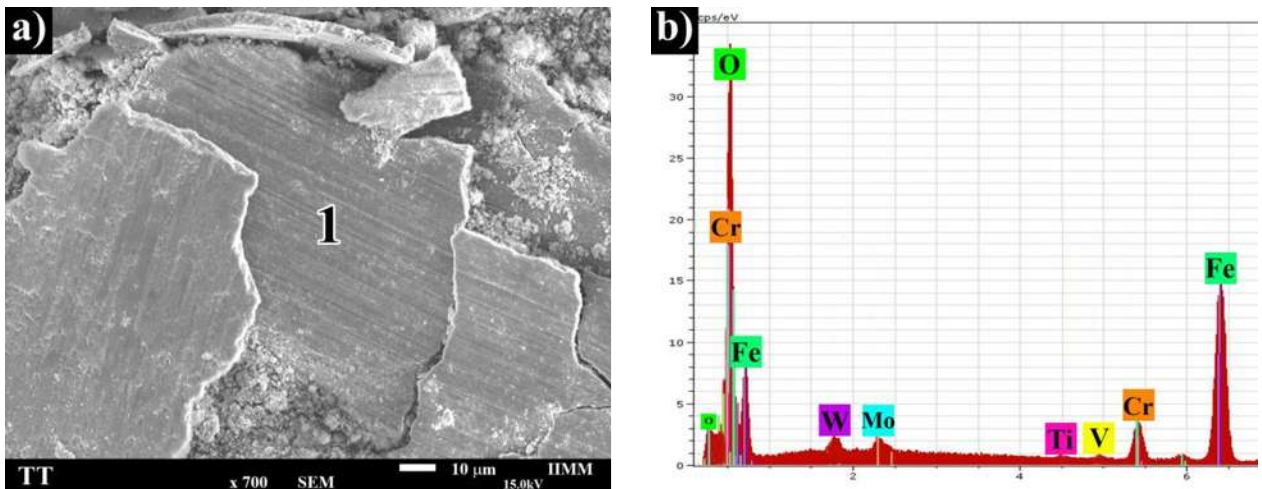


Figura 4.37 Residuos de desgaste en una muestra tratada térmicamente de la aleación 3Ti, a) micrografía de los residuos y b) análisis EDS.

En estas figuras, al igual que lo reportado en la superficie de desgaste, se observa alto contenido de oxígeno, lo que sugiere la formación de óxidos y además transferencia de elementos de la contracara hacia la superficie de contacto tales como V y W. Como ya se mencionó anteriormente, la presencia de estas pequeñas partículas en los residuos de desgaste sugiere cierto grado de adhesión hacia los óxidos que se forman y que en combinación actúan de manera positiva en la resistencia al desgaste de las aleaciones, protegiendo a la superficie en ensayo ya que actúan como lubricante natural, finalmente salen del sistema junto a los residuos de desgaste. Por lo tanto, se puede inferir que la adhesión es otro mecanismo de desgaste que, aunque en menor medida, puede encontrarse en los hierros blancos alto cromo aleados con titanio ensayados bajo condición de deslizamiento en seco.

Como ya se había mencionado, la capa de óxido seguramente se trata de una mezcla compleja de óxidos, siendo el óxido Fe_2O_3 el principal, por lo que en la Figura 4.38 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de los residuos de desgaste de muestras en condición de colada y tratada térmicamente para evidenciar que la capa de óxido esta principalmente formada por Fe_2O_3 .

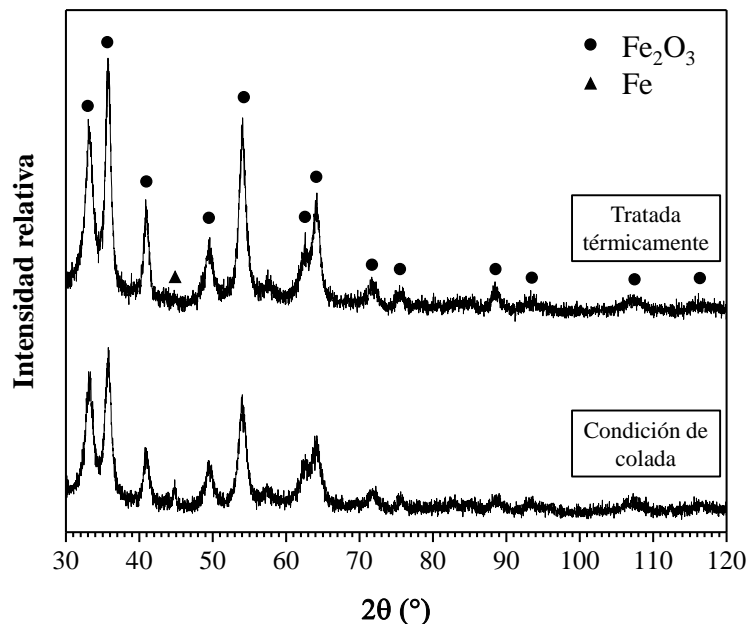


Figura 4.38 Patrones de difracción de rayos-X de los residuos de desgaste de la aleación 3Ti demostrando que están compuestos principalmente por Fe_2O_3 .

Como se puede observar en la figura anterior, principalmente la fase presente en los residuos de desgaste es Fe_2O_3 , también es evidente la presencia de Fe en los residuos de desgaste, esto sugiere

que se desprendieron pequeñas partículas del material que al final salen del sistema como parte de los debris; cómo se puede observar, este fenómeno solo se aprecia en el patrón de difracción del hierro en condición de colada, mientras tanto los residuos de desgaste del hierro tratado térmicamente solo muestra picos del óxido Fe_2O_3 .

La presencia de una capa de óxido en la superficie ensayada inhibe el contacto metal-metal y modifica el coeficiente de fricción, es decir, cuando la capa de óxido presenta mayor espesor, el coeficiente de fricción es menor. El espesor de la capa de óxido se estimó utilizando micrografías obtenidas por MEB de los residuos de desgaste, un ejemplo de ellas se mostró en la Figura 4.35b.

La Figura 4.39 muestra los espesores típicos de las capas de óxido obtenidos de los residuos de desgaste; para la aleación 1Ti fue común encontrar placas de óxido tan finas como $3\ \mu\text{m}$, para la aleación 3Ti el espesor de la capa de óxido esta entre 6 y $9\ \mu\text{m}$, mientras que en la aleación 5Ti el espesor encontrado de la capa de óxido es entre 4 y $5\ \mu\text{m}$.

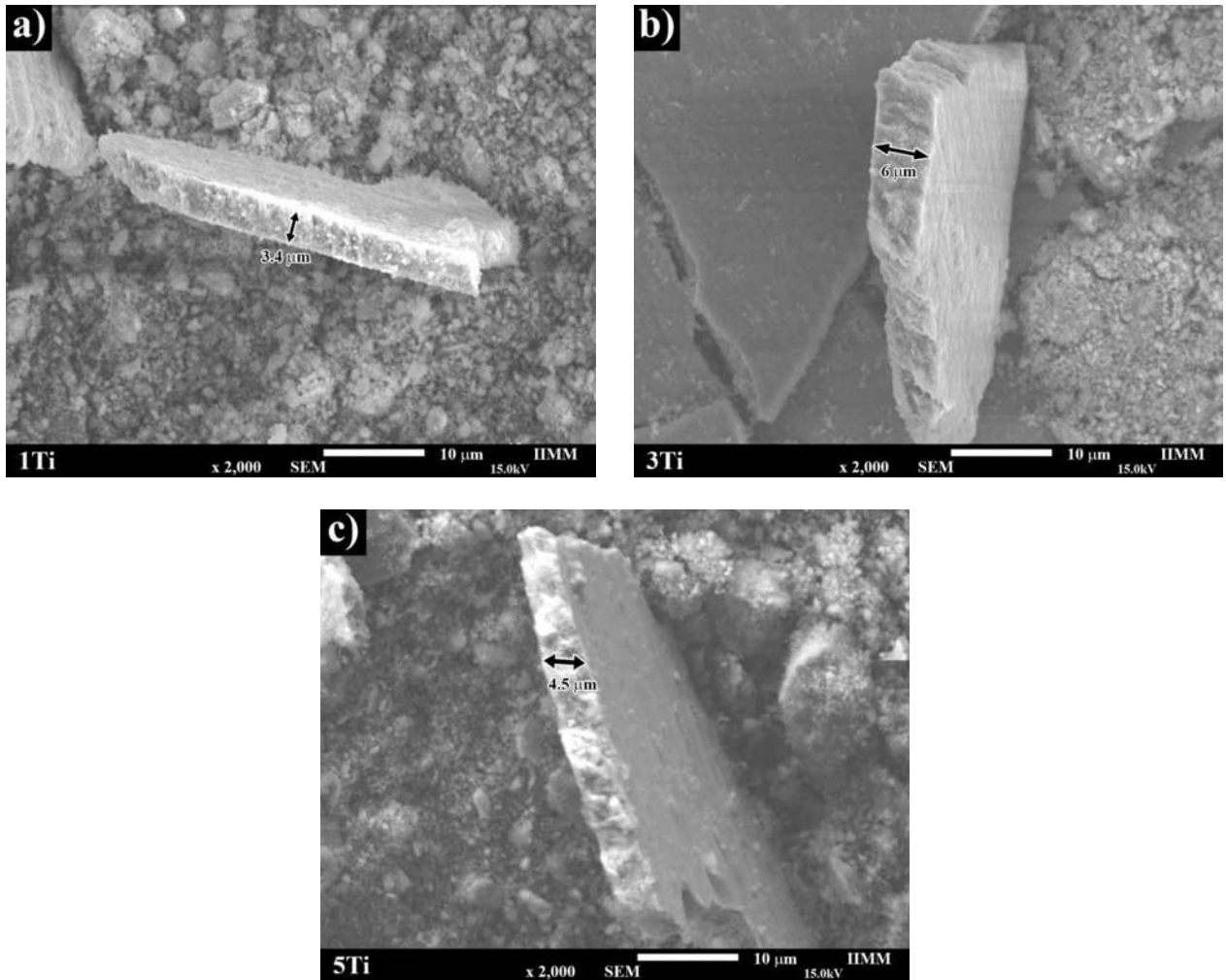


Figura 4.39 Micrografías de MEB de los residuos de desgaste donde muestran el espesor de la capa de óxido observada para las aleaciones experimentales, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti.

En el *Capítulo III. Desarrollo experimental* se menciona que se realizó un recubrimiento de níquel a muestras representativas de las aleaciones experimentales, el cual ayuda a medir el espesor de la capa de óxido, en la Figura 4.40 se presentan fotografías obtenidas de corte transversal de las aleaciones experimentales en el espesor de 55 mm en ambas condiciones (colada y tratamiento térmico).

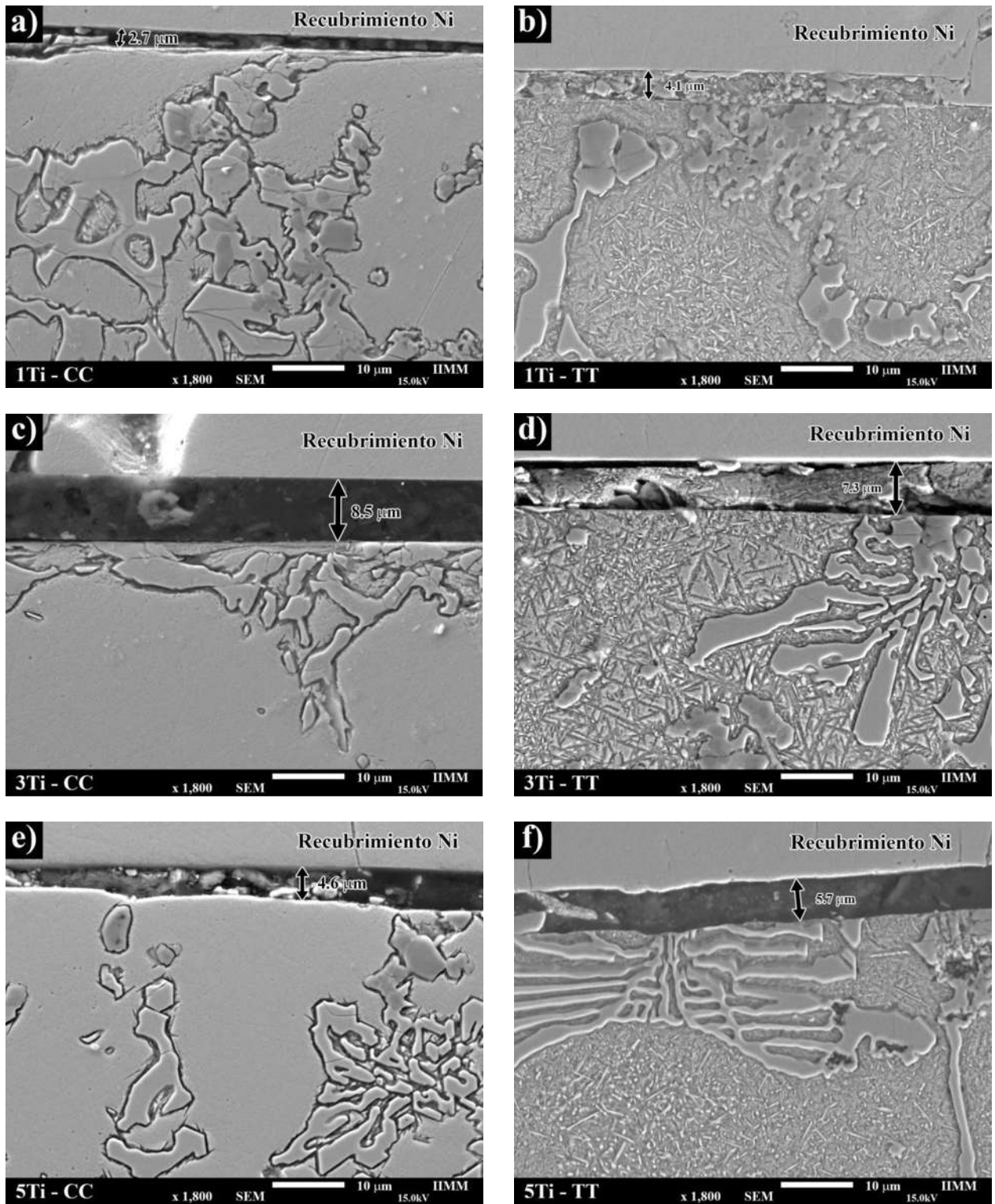


Figura 4.40 Micrografías que muestran el espacio ocupado por la capa de óxido superficial y el recubrimiento de Ni.

Como puede observarse en la figura anterior, en la mayoría de las micrografías obtenidas no se pudo observar la capa de óxido, sin embargo, el espacio que ocupó esta si se observa, se cree que al momento de realizar el corte, parte de la capa de óxido se desprendió dejando vacío este espacio. Por otro lado, esto permitió que se estimara el espesor de la capa de óxido formada durante los ensayos de desgaste en condición de deslizamiento en seco.

En cada fotografía de la Figura 4.40 se muestra el espesor medido y en la Tabla 4.3 se encuentra el espesor de la capa de óxido (promedio) de las aleaciones experimentales tanto en condición de colada como tratadas térmicamente. Esos espesores obtenidos con las micrografías de la sección transversal coinciden con los medidos en los residuos de desgaste.

Tabla 4.3 Espesor promedio de la capa de óxido de las aleaciones experimentales en condición de colada y tratadas térmicamente.

Aleación	Espesor de capa de óxido (μm)	
	CC	TT
1Ti	2.8 ± 0.1	4.6 ± 0.3
3Ti	8.6 ± 0.3	7.2 ± 0.2
5Ti	4.4 ± 0.2	5.7 ± 0.1

De la tabla anterior se deduce que la aleación 3Ti es la que presenta mayor espesor en el óxido formado, como se mencionó anteriormente, el espesor de la capa de óxido está relacionado con el coeficiente de fricción, se sugiere que una capa de óxido más gruesa produce un coeficiente de fricción más bajo, dado que esta capa frena el contacto directo metal-metal, Gao y colaboradores [138] coinciden en que la excelente lubricidad de la capa de óxido genera un menor coeficiente de fricción, además Bedolla-Jacuinde y Rainforth [58] relacionan el mayor espesor de la capa de óxido de Fe_2O_3 con una disminución del coeficiente de desgaste. Observando las Figuras 4.30, 4.34 y 4.40 se entiende que una superficie de óxido más lisa está asociada con una capa más gruesa y también a un menor coeficiente de fricción. Estos tres aspectos, a su vez se relacionan con la disminución de la tasa de desgaste, lo cual se describe en seguida.

4.6.1.2 Tasa de desgaste.

Como se mencionó anteriormente, el volumen perdido después de cada ensayo de desgaste por deslizamiento en seco se midió con precisión mediante perfilometría óptica que produjo imágenes digitalizadas de las marcas de desgaste. La Figura 4.41 muestra un ejemplo de las marcas de desgaste de las aleaciones experimentales en condición de colada, estas imágenes se muestran con fines ilustrativos además de que estas imágenes fueron utilizadas para la cuantificación del volumen perdido. También, se puede resaltar que el cráter o huella de desgaste se nota más profundo para las aleaciones 1 y 5 Ti, siendo la aleación 3Ti la que presenta un cráter más pequeño, esto desde luego se ve reflejado en la tasa de desgaste de las aleaciones.

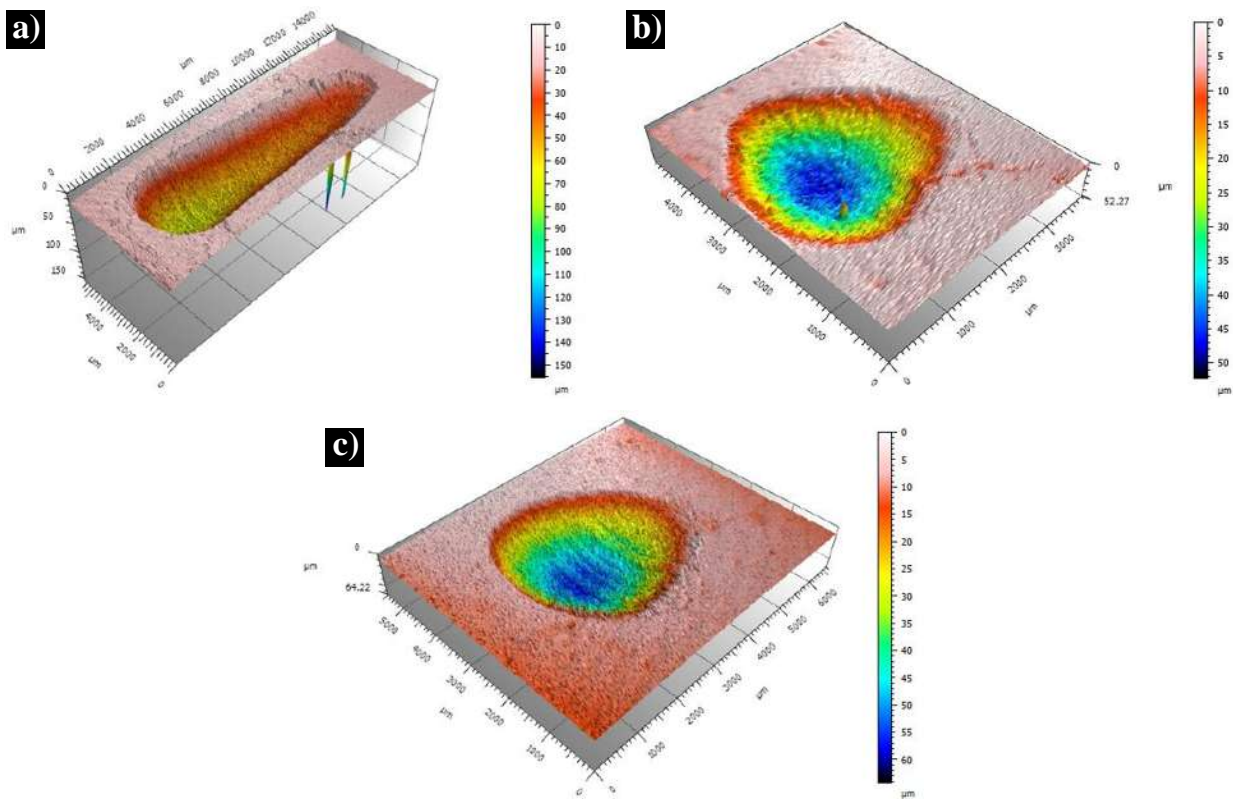


Figura 4.41 Huellas de desgaste obtenidas por perfilometría óptica para las aleaciones en condición de colada en el espesor de 75 mm, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti.

La Figura 4.42 muestra la tasa de desgaste de las aleaciones en condición de colada calculada a partir del análisis de perfilometría después de cada prueba de desgaste en las tres aleaciones y diferentes espesores. Cabe señalar que los ensayos de desgaste solo se realizaron para 7 espesores de solidificación, que se puede observar en la Figura 4.42.

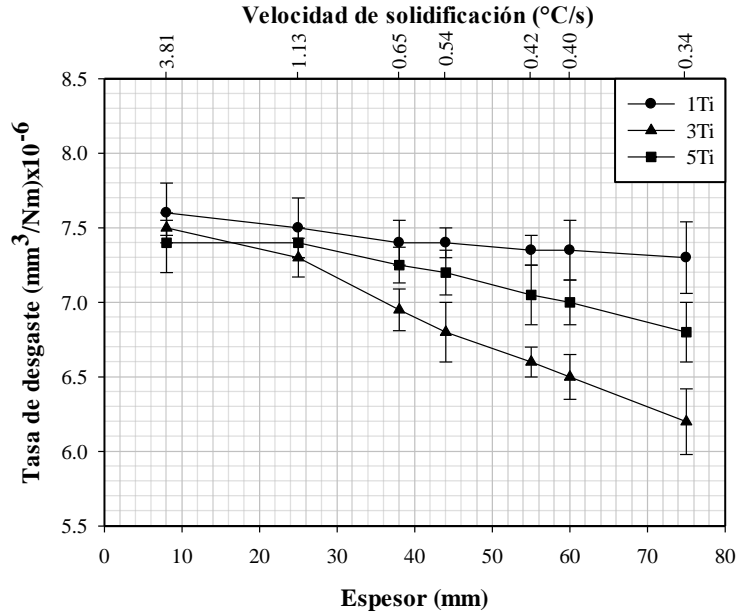


Figura 4.42 Tasa de desgaste en función del espesor/velocidad de solidificación de las aleaciones experimentales en condición de colada.

De la Figura 4.42 se puede observar que la tasa de desgaste disminuye con el aumento del espesor o disminución de la velocidad de solidificación, esta tendencia es más notoria para las aleaciones 3 y 5Ti, mientras que para la aleación 1Ti la tasa de desgaste disminuye ligeramente con el espesor. Además, se puede apreciar que para espesores delgados o velocidades de solidificación rápidas (espesores por debajo de 30 mm) la tasa de desgaste es casi la misma para las aleaciones experimentales sin importar el contenido de titanio. Tal como sucedió en los valores de dureza (Figuras 4.26 y 4.27), las altas velocidades de solidificación experimentadas en los espesores delgados y el refinamiento microestructural obtenido es dominante sobre el efecto que puede ejercer la precipitación de carburos primarios TiC. Por otro lado, para espesores mayores, en efecto se puede observar el impacto del titanio y precipitación de carburos TiC, donde la diferencia en las tasas de desgaste en función del contenido de titanio se observa claramente. Cabe señalar que estas tendencias también las presentan las aleaciones tratadas térmicamente y se pueden observar en la Figura 4.43.

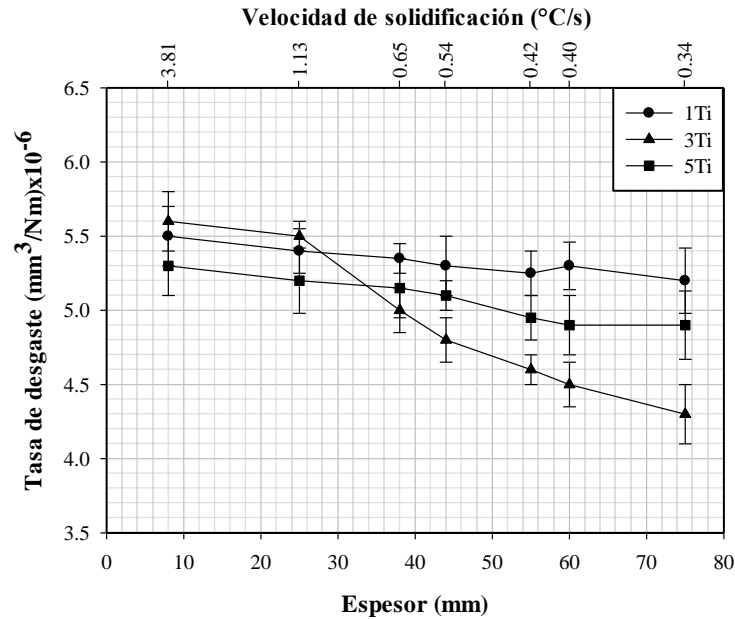


Figura 4.43 Tasa de desgaste de las aleaciones tratadas térmicamente.

Como se ha mencionado, las aleaciones tratadas térmicamente presentan la misma tendencia en la tasa de desgaste que las aleaciones en condición de colada, en cuanto a los espesores analizados, lo cual ya fue descrito en el párrafo anterior. A partir de las Figuras 4.42 y 4.43, se puede observar de manera general que la tasa de desgaste es menor para las aleaciones tratadas térmicamente, ya que estas últimas presentan tasas de desgaste por debajo de 5.7×10^{-6} mm/Nm, mientras que las aleaciones en condición de colada la tasa de desgaste que exhiben está en un rango de 6.2×10^{-6} a 7.6×10^{-6} mm/Nm. Lo anterior se asocia a la mayor dureza que muestran las aleaciones tratadas térmicamente en comparación con las de condición de colada, debido a la transformación de la matriz que proporciona un mayor fortalecimiento. Como se pudo observar en los difractogramas de la Figura 4.38 en los residuos de desgaste se detectó la presencia de partículas de Fe en las aleaciones en condición de colada, lo cual sugiere que hubo mayor pérdida de material que en los hierros tratados térmicamente, dado que en estos últimos no se logró detectar este elemento implicando que las partículas de material que pudieron ser desprendidas presentan menor volumen por lo que no fueron detectadas, lo cual coincide con los cálculos de tasa de desgaste.

De forma ilustrativa en la Figura 4.44 se presentan huellas de desgaste de la aleación 3Ti en condición de colada (a) y tratada térmicamente (b) en el espesor de 44 mm, las cuales permiten apreciar el hueco de la huella de desgaste. Como se sabe, para el cálculo de tasa de desgaste una

de las variables involucradas es el volumen desgastado, por lo que en esta figura se puede observar claramente como el volumen de desgaste (hueco) es más profundo para la aleación en condición de colada y lo cual permite valuar y corroborar que la aleación tratada térmicamente presenta una huella de desgaste más pequeña (como se mencionó antes), y por lo tanto la tasa de desgaste es menor.

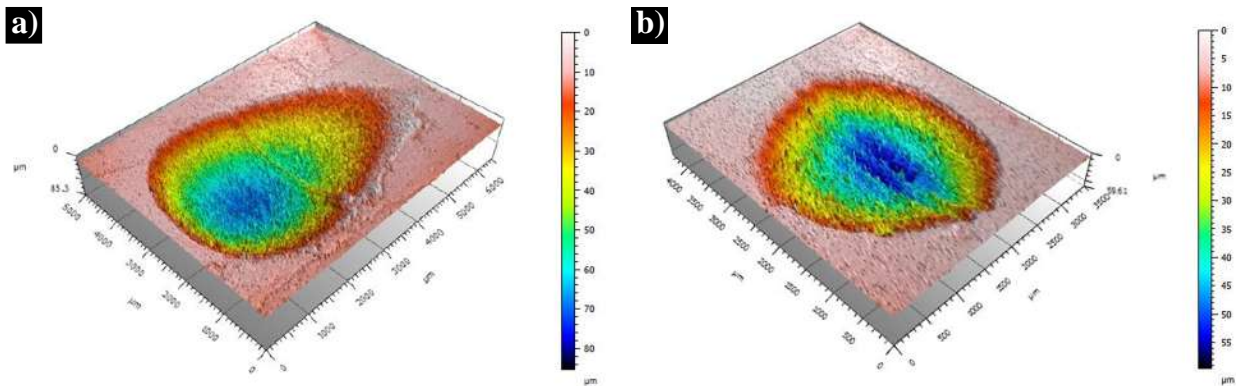


Figura 4.44 Imágenes digitales por perfilometría que permiten observar la profundidad de la huella de desgaste de la aleación 3Ti en el espesor de 44 mm, a) condición de colada y b) tratamiento térmico.

Un aspecto importante que se puede notar de las Figuras 4.42 y 4.43 es que la aleación 3Ti tanto en condición de colada como tratada térmicamente muestra las tasas de desgaste más bajas, lo cual se asocia con un coeficiente de fricción más bajo (ver Figuras 4.29 y 4.30), lo que genera un menor contacto meta-metal dando lugar a una menor pérdida de volumen, este menor contacto metal-metal se atribuye a la formación de una capa de óxido más gruesa [109], lo cual concuerda con lo obtenido en esta investigación. Además, la aleación 3Ti muestra una superficie desgastada con apariencia más lisa que las otras aleaciones (ver Figura 4.34) y como ya se mencionó un espesor de la capa de óxido más grueso.

La razón por la que la capa de óxido resulta más protectora para la aleación 3Ti, se asocia al papel que juega la matriz para proteger la fase de carburo eutéctico contra la fractura durante el contacto por deslizamiento. El papel de la matriz ha sido explicado ampliamente primero por Fulcher [139] y luego por otros autores [1, 11, 42]. Se sabe que la fase de carburos duros en este tipo de aleaciones proporciona una buena resistencia al desgaste, sin embargo, la matriz también juega un papel determinante. Si la matriz es una fase blanda y dúctil, se deformará plásticamente en cierta medida por debajo de la superficie desgastada debido a las cargas tangenciales experimentadas durante las

pruebas de desgaste. Si lo anterior ocurre, los carburos duros y frágiles tienden a agrietarse, más aún si estos son carburos finos y largos y están alineados perpendicularmente a las fuerzas tangenciales. El agrietamiento de carburos provoca el desprendimiento de los mismos y la consiguiente desestabilización de la superficie, lo que a su vez promueve un fácil desprendimiento de la capa de óxido formada. Si la capa de óxido se desprende del sustrato, deja una superficie desnuda dando lugar a la formación de una nueva capa de óxido, sin embargo, esta nueva capa de óxido que se desarrolla es fina y se desprende fácilmente del sustrato, lo que provoca un mayor coeficiente de fricción y también una mayor pérdida de volumen o una tasa de desgaste alta. Por otro lado, si la matriz es lo suficientemente fuerte para soportar las fuerzas tangenciales, proporcionará un buen soporte a los carburos duros y frágiles contra la fractura y la matriz no deformada no fluirá y la adherencia con la capa de óxido será más fuerte, por lo que, la capa de óxido pasará más tiempo adherida al sustrato e incrementará su espesor; debido al mayor tiempo de contacto, la superficie será más lisa y el coeficiente de fricción disminuirá y a su vez la tasa de desgaste también disminuye.

La Figura 4.45 muestra micrografías de MEB de la sección transversal de las aleaciones experimentales en condición de colada en los espesores de 25 y 75 mm para analizar la microestructura por debajo de la superficie desgastada. La flecha superior en las micrografías indica la dirección de deslizamiento.

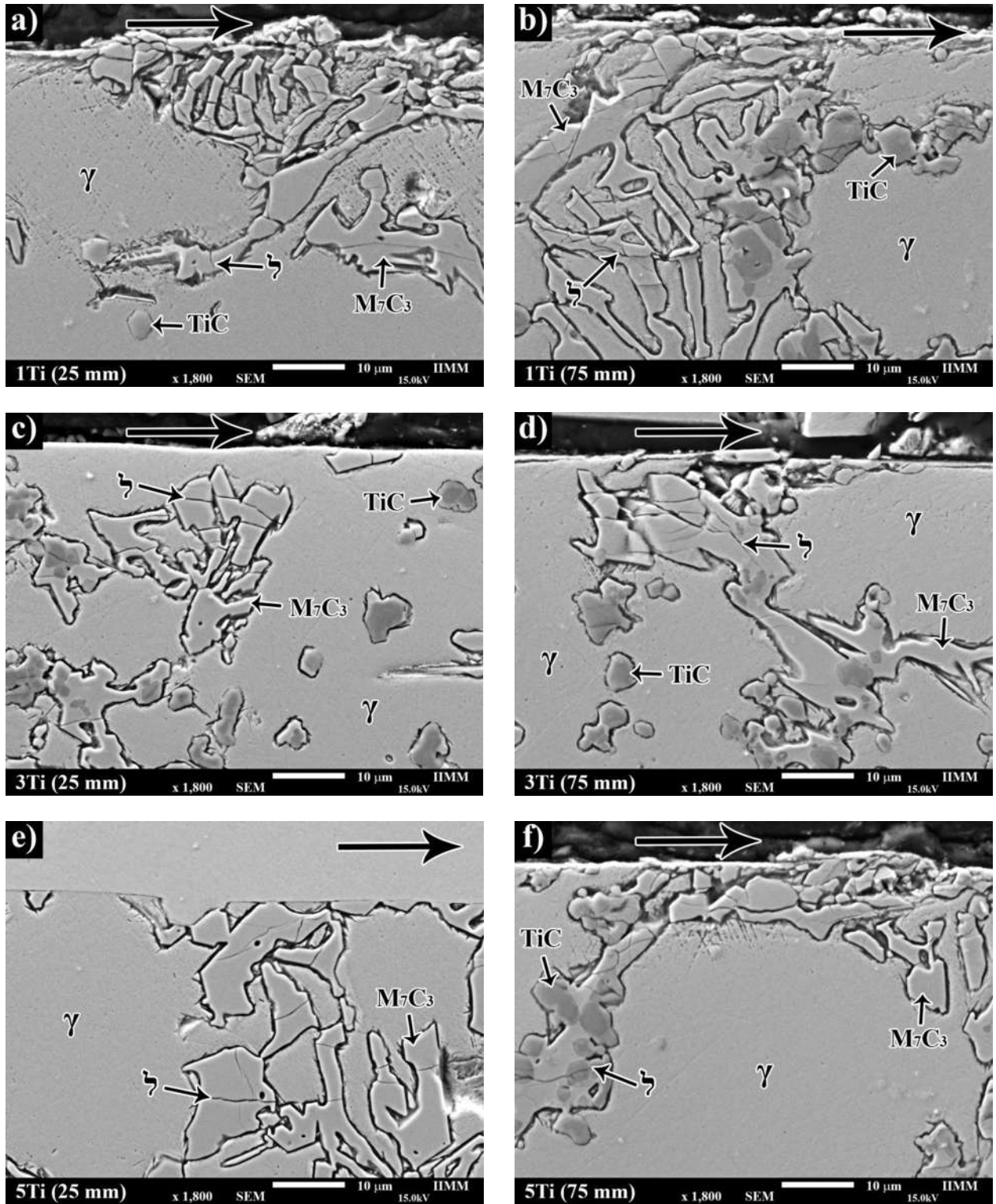


Figura 4.45 Micrografías de la sección transversal de las aleaciones experimentales en condición de colada en espesores delgado y grueso, a)1Ti-25 mm, b)1Ti-75 mm, c)3Ti-25 mm, d)3Ti-75 mm, e)5Ti-25mm y f)5Ti-75 mm. Mostrando agrietamiento de carburo (↷) por debajo de la superficie desgastada.

En esta figura, se puede observar el daño que sufren las aleaciones después del ensayo de desgaste. Es común encontrar deformación plástica bajo la superficie desgastada, para este caso en particular, no es evidente una deformación plástica presentada en estas micrografías, lo cual es atribuido a la presencia de partículas TiC que refuerzan la matriz, Bedolla-Jacuinde y colaboradores [27] determinaron que estas partículas reducen el grado de deformación, por lo que al tener aleaciones con altos contenidos de titanio esta deformación es disminuida en gran medida. Por otro lado, en las figuras anteriores se logra observar agrietamiento de carburo (γ) debajo de la superficie desgastada, lo cual concuerda con lo encontrado por Fernández y colaboradores [96], donde estos autores determinaron la presencia de deformación plástica, así como de agrietamiento de carburo debajo de la superficie desgastada de una aleación de hierro blanco alto cromo (17.75%Cr). El agrietamiento de carburo se atribuye a que como estos carburos son duros y frágiles tienden a fracturarse durante las pruebas de desgaste por deslizamiento, provocando una desestabilización de la superficie de la aleación dando lugar al desprendimiento de la capa de óxido formada, esto ha sido anteriormente descrito por Bedolla-Jacuinde y Rainforth [58].

De la Figura 4.45 se puede observar que el agrietamiento que sufrieron las aleaciones está presente en ambos espesores, sin embargo, en las micrografías del espesor de 25 mm (Figura 4.45 a, c y e) se logra apreciar que el agrietamiento es generado a mayor profundidad en comparación con las micrografías del espesor de 75 mm (Figura 4.45 b, d y f). Esta diferencia, se atribuye a que el espesor de 25 mm muestra una microestructura más refinada que los espesores más gruesos estudiados en esta investigación, como se ha mencionado anteriormente. Este refinamiento microestructural se refleja en el EBDS y en la formación de carburo eutécticos más finos; pero desgraciadamente más interconectados. Si estos carburos son delgados y largos, son más propensos a agrietarse particularmente cerca de la superficie donde las fuerzas tangenciales son mayores. También, como puede verse en la Figura 4.45 el agrietamiento masivo del carburo se observa cerca de la superficie, por ello las secciones delgadas muestran mayores tasas de desgaste (Figura 4.42). Otro aspecto que se puede hacer notar, es que en espesores delgados (25 mm) la profundidad de agrietamiento es similar independientemente del contenido de titanio, por otro lado, espesores gruesos (75 mm) muestran una diferencia en dicha profundidad, siendo la aleación 3Ti la que presenta menor profundidad, lo cual concuerda con las tasas de desgaste.

En cuanto a las aleaciones tratadas térmicamente, la sección transversal de la superficie desgastada se muestra en la Figura 4.46. Claramente se observa el mismo comportamiento que las aleaciones en condición de colada, esto es, que a espesores delgados el agrietamiento es mucho más evidente que en espesores gruesos. De manera comparativa en la Figura 4.47 se muestran micrografías de la sección transversal de la aleación 1Ti en condición de colada y tratada térmicamente en el espesor de 25 mm, de esta figura se infiere que las aleaciones en condición de colada sufren mayor daño debajo de la superficie desgastada, lo que conlleva a una mayor tasa de desgaste. El agrietamiento de carburo se observa a mayores profundidades por debajo de la superficie desgastada en las aleaciones en condición de colada, siendo alrededor de 30 μm , mientras que para la aleación tratada térmicamente la profundidad es alrededor de 20 μm .

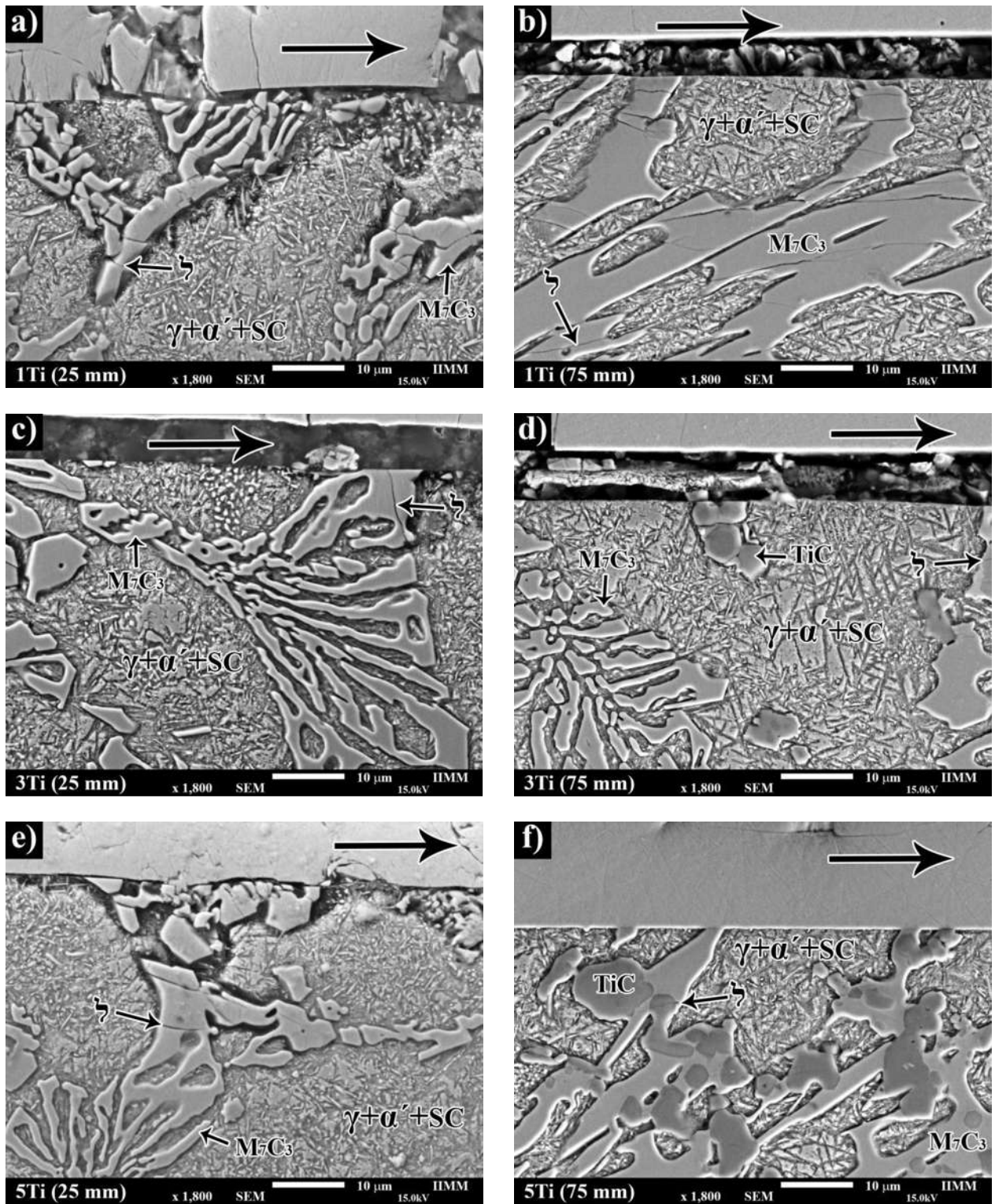


Figura 4.46 Daño microestructural por debajo de la superficie desgastada de las aleaciones tratadas térmicamente en espesor delgado y grueso, a)1Ti-25 mm, b)1Ti-75 mm, c)3Ti-25 mm, d)3Ti-75 mm, e)5Ti-25mm y f)5Ti-75 mm. \hookrightarrow denota agrietamiento de carburo.

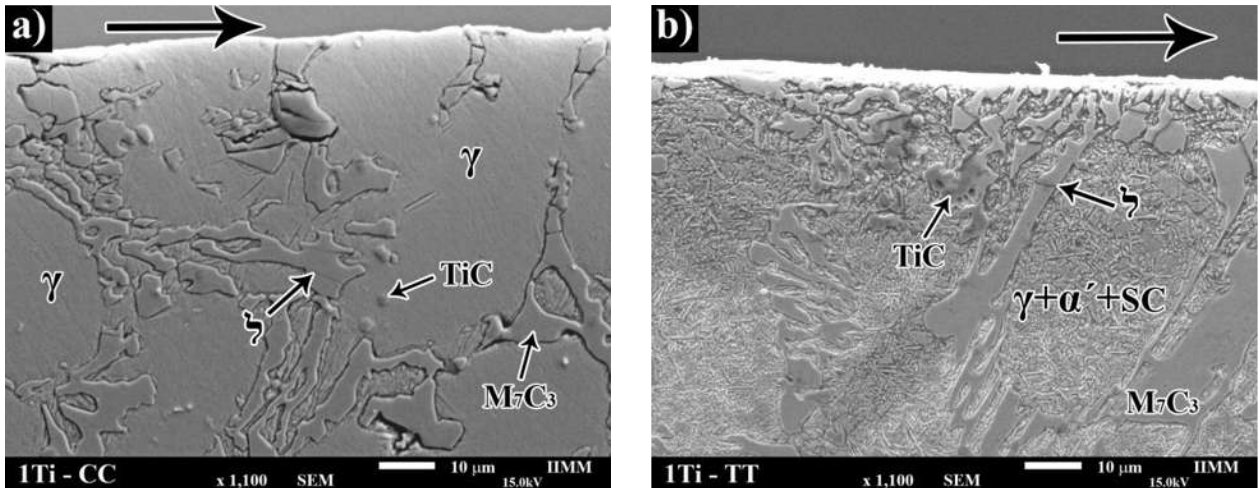


Figura 4.47 Sección transversal de la aleación 1Ti de 25 mm de espesor en condición de colada (a) y de tratamiento térmico (b). La flecha superior indica la dirección de deslizamiento y \lrcorner señala el agrietamiento de carburo.

Como ya se ha mencionado el agrietamiento de carburo determina la tasa de desgaste, ya que provoca la desestabilización de la superficie; y la profundidad del agrietamiento del carburo indica la intensidad de dicha desestabilización. Para este caso en particular, como puede observarse en la Figura 4.13, la aleación 1Ti presenta un volumen de carburo primario TiC demasiado bajo (aproximadamente 1%) por lo que el refuerzo que proporcionan a la matriz también es demasiado bajo. Por lo tanto, la matriz que es relativamente blanda fluye fácilmente durante la prueba de desgaste y los carburos eutécticos se fracturan.

Como ya se mencionó anteriormente, la aleación 3Ti presenta una precipitación de carburos TiC de alrededor de 5% (Figura 4.13) que están bien distribuidos en la matriz de austenita pro-eutéctica; se sugiere que este volumen de carburos TiC es suficiente para reforzar adecuadamente a la matriz que a su vez proporciona un buen soporte a los carburos eutécticos. Para el caso de la aleación 3Ti tratada térmicamente, se ha mencionado que presenta una buena cantidad de carburos secundarios durante el tratamiento térmico de desestabilización, ya que la cantidad de carbono disuelto en la austenita es suficiente para la precipitación secundaria. Por lo anterior, la matriz de la aleación después del tratamiento térmico es más dura y otorga un excelente soporte a los carburos, lo que se refleja en una mayor resistencia al desgaste o bien, una tasa de desgaste menor. Por otro lado, la aleación 5Ti presenta mayor volumen de carburo TiC (Figura 4.13), y por lo descrito anteriormente se creería que su resistencia al desgaste sería mayor que las otras aleaciones, sin embargo, en las Figuras 4.42 y 4.43 se observa que la tasa de desgaste para esta aleación es mayor que la aleación

3Ti, lo cual se atribuye a la distribución de los carburos TiC, ya que la aleación 3Ti presenta una distribución más uniforme de estas partículas dentro de la matriz. Para el caso de la aleación 5Ti, se observa aglomeración de los carburos TiC y como se ha mencionado anteriormente cuando la austenita comienza a solidificarse, la mayoría de estos grupos de carburos TiC son empujados por la interfaz austenita/líquido por lo que es común encontrar estas aglomeraciones en la región eutéctica (última fase en solidificar). De este modo, los carburos TiC presentes en la aleación 5Ti a pesar de ser mayor volumen (aproximadamente 10%), pero por la segregación de los mismos hacia la región eutéctica, la matriz no logra dar el suficiente soporte a los carburos eutécticos durante el ensayo de desgaste. Sin embargo, por la mayor precipitación de carburos TiC, el contenido de carbono disuelto en la austenita es demasiado bajo para una buena precipitación secundaria durante el tratamiento térmico.

Se mencionó que la mayor dureza de las aleaciones tratadas térmicamente genera una menor tasa de desgaste, por el mayor fortalecimiento generado por la transformación martensítica, las aleaciones 3 y 5Ti presentan volúmenes de martensita muy similares (Figura 4.24), sin embargo, en la tasa de desgaste si se observa una diferencia, lo cual está dado por qué la martensita formada en la aleación 5Ti (que contiene poco carbono, por su bajo contenido disuelto en la austenita durante el enfriamiento del tratamiento térmico) es más blanda que la obtenida en las otras aleaciones. Estos aspectos, de una mayor aglomeración de carburos TiC y una martensita baja en carbono contribuyen a obtener una matriz relativamente blanda incluso después del tratamiento térmico.

Por lo observado anteriormente, se sugiere que el fortalecimiento de la matriz determina en cierta medida, la profundidad de agrietamiento de carburo por debajo de la superficie desgastada y dicha profundidad está relacionada con la tasa de desgaste, ya que la profundidad de agrietamiento refleja el nivel de desestabilización de la superficie.

La Tabla 4.4 muestra los valores de profundidad de agrietamiento de carburo para los diferentes espesores ensayados en las aleaciones experimentales tanto en condición de colada como tratada térmicamente. Estos valores se obtuvieron a partir de micrografías de MEB de las secciones transversales como las que se pueden observar en las Figura 4.45, 4.46 y 4.47. Cabe resaltar que para dicho estudio el número de micrografías para cada muestra fue variable (entre 5 y 10

dependiendo de la presencia de agrietamiento de carburo) y para cada micrografía se registró la longitud más profunda a la que se observó el agrietamiento de carburo. Además, este análisis se realizó únicamente en una de las tres muestras desgastadas, por esta razón, se considera que el análisis estadístico para esta medición no es lo suficientemente riguroso, pero si representa una buena aproximación si se compara con trabajos anteriores [27, 58, 115, 135]. Entonces, se estima que estos resultados son representativos para las condiciones experimentales de desgaste realizadas para esta investigación.

Tabla 4.4 Profundidad de agrietamiento de carburo por debajo de la superficie desgastada para los diferentes espesores en las aleaciones experimentales.

Espesor (mm)	1Ti-CC	3Ti-CC (μm)	5Ti-CC	1Ti-TT	3Ti-TT (μm)	5Ti-TT
8	32	33	34	23	21	22
25	30	31	32	20	18	20
38	29	28	31	20	16	19
44	28	26	30	21	15	18
55	27	24	27	19	13	17
60	27	23	26	18	12	17
75	26	20	22	17	10	14

De la Tabla 4.4 se puede observar de manera general que la profundidad de agrietamiento de carburo disminuye conforme el espesor del lingote incrementa, y claramente se aprecia una menor profundidad para las aleaciones tratadas térmicamente. Esta tendencia, se asemeja a lo mostrado en la tasa de desgaste, por lo cual se infiere que la profundidad de agrietamiento de carburo se encuentra directamente relacionado con la tasa de desgaste, es decir, menor profundidad de agrietamiento de carburo, menor tasa de desgaste. Esto se puede corroborar en la Figura 4.48.

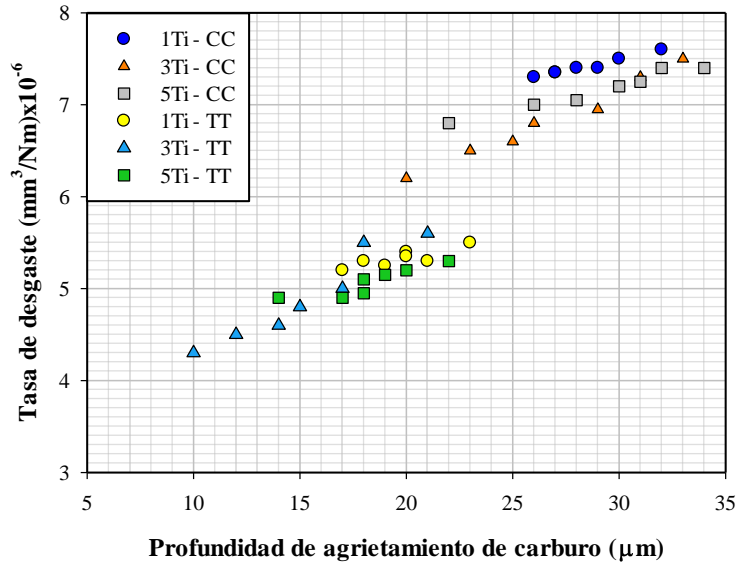


Figura 4.48 Tasa de desgaste en función de la profundidad de agrietamiento de carburo por debajo de la zona desgastada.

De la Figura 4.48 se puede observar que la relación entre la tasa de desgaste y el agrietamiento de carburo es casi lineal para cualquier composición, cualquier espesor y cualquier dureza. Por lo que, los resultados actuales sugieren que la fragmentación de los carburos eutécticos durante los ensayos de desgaste controla la tasa, pero el grado de agrietamiento de carburo está influenciado por el grado de reforzamiento de la matriz. Esta relación lineal, ha sido reportada anteriormente para aleaciones de hierro blanco alto cromo de diferentes composiciones [27, 58].

Como se mencionó, la fragmentación de los carburos eutécticos controla la tasa de desgaste más que las propiedades de la aleación, para esto en la Figura 4.49 se muestra la relación de la tasa de desgaste en función de la dureza de la aleación en cada condición; (a) colada y (b) tratada térmicamente.

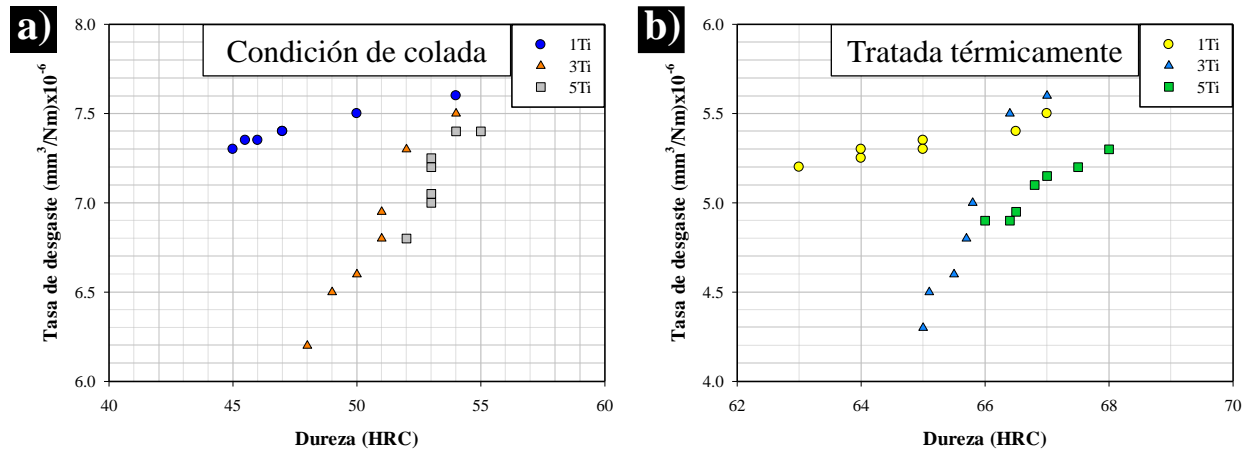


Figura 4.49 Relación de la dureza de las aleaciones con la tasa de desgaste.

Se cree que cuando un material presenta mayor dureza, su resistencia al desgaste será mayor, sin embargo, en la Figura 4.49 se aprecia como este criterio no se cumple, dado que se puede ver como al disminuir la dureza, la resistencia al desgaste es mejor, cabe resaltar que esto se observa en cada condición (colada y tratada térmicamente) y en cada contenido de titanio. Por lo tanto, no se puede asegurar que una aleación con mayor dureza presentará una mejor resistencia al desgaste ya que como se ve en el caso particular, la dureza no influye en el comportamiento al desgaste, si no que más bien este comportamiento está dado por la protección mecánica que otorga la matriz a los carburos.

4.6.2 Desgaste de una sola rayadura.

4.6.2.1 Mecanismo de desgaste.

El coeficiente de fricción de las aleaciones en condición de colada y tratadas térmicamente en espesor delgado y grueso (25 y 75 mm, respectivamente) se muestran en las Figuras 4.50 y 4.51, respectivamente. De estas figuras se puede apreciar que en términos generales el coeficiente de fricción es más alto para el espesor grueso, esto es más notorio en las aleaciones en condición de colada. Además, se observa que el coeficiente de fricción para las aleaciones tratadas térmicamente es menor que para las aleaciones en condición de colada.

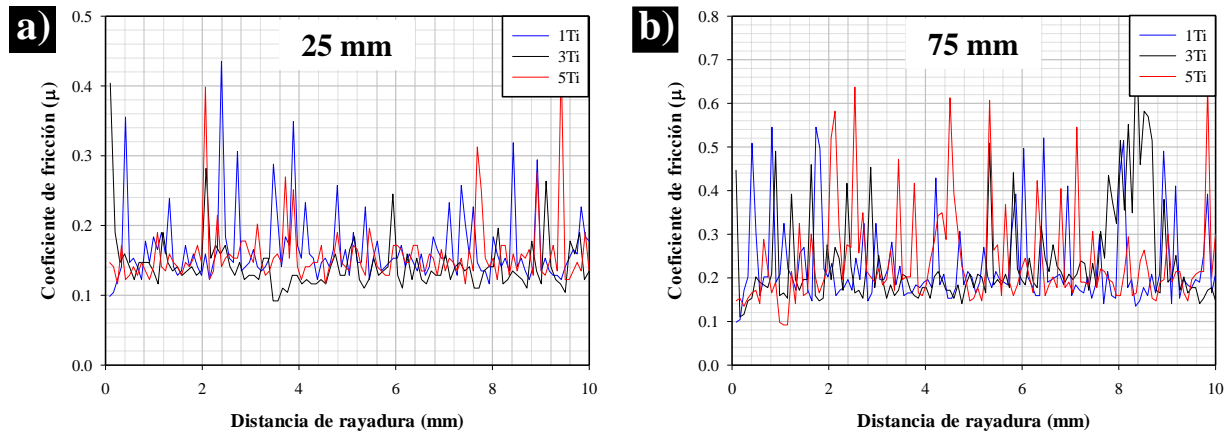


Figura 4.50 Coeficiente de fricción de los ensayos de una sola rayadura de las aleaciones experimentales en condición de colada, a) espesor de 25 mm y b) espesor de 75 mm.

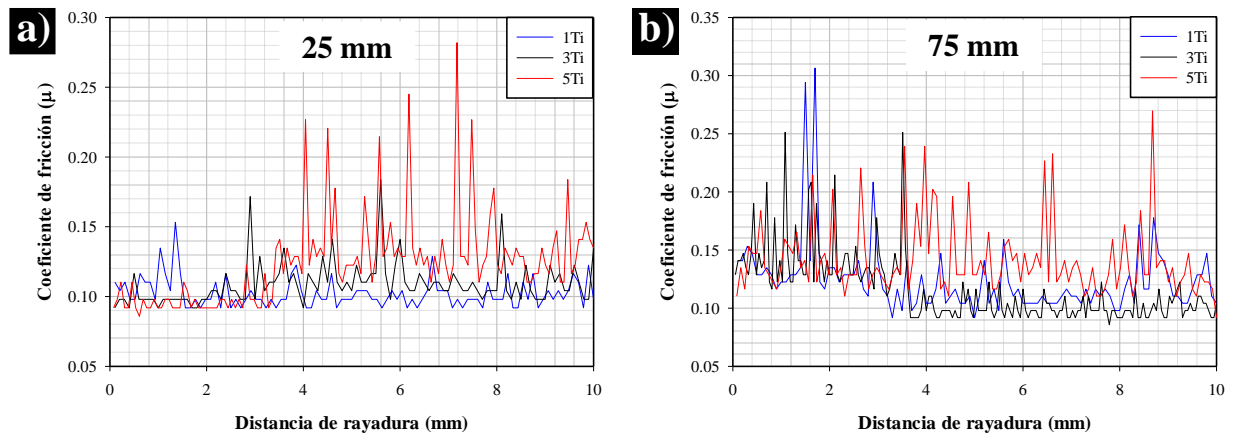


Figura 4.51 Coeficiente de fricción de las aleaciones tratadas térmicamente, a) espesor de 25 mm y b) espesor de 75 mm.

Cabe señalar que, en este caso no es muy evidente el comportamiento al desgaste de las aleaciones con solo ver el coeficiente de fricción, contrario a los ensayos por deslizamiento en seco que conociendo este factor se puede intuir cómo será el comportamiento, sin embargo, para los ensayos de una sola rayadura, el comportamiento al desgaste está más en función de la microestructura y no por una reacción triboquímica.

Se sabe que este tipo de ensayos se trata de desgaste abrasivo, dado que se utiliza una partícula dura que penetra (dejando un surco) la superficie de la aleación, por lo tanto, el tribosistema es de desgaste por abrasión de dos cuerpos. En la Figura 4.52 se presentan los patrones típicos de rayado con carga constante en las superficies pulidas, representando a cada una de las aleaciones, estas

fotografías se tomaron en el espesor de 33 mm. La flecha indica la dirección de deslizamiento del indentador.

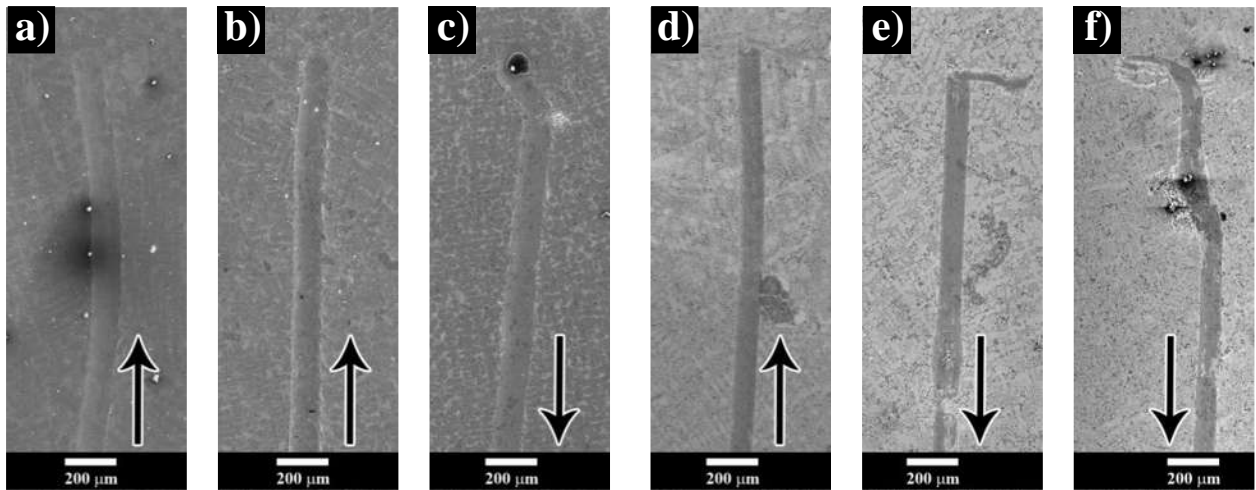


Figura 4.52 Fotografías de las rayaduras en las aleaciones en condición de colada y tratadas térmicamente en el espesor de 33 mm, a) 1Ti-CC, b) 3Ti-CC, c) 5Ti-CC, d) 1Ti-TT, e) 3Ti-TT y f) 5Ti-TT.

Las Figuras 4.52 a, b y d muestran el final de la rayadura, mientras que las Figuras 4.52 c, e y f, muestran el extremo inicial donde el indentador comenzó la rayadura. De esta figura, se puede observar que el ancho de la rayadura es menor para las aleaciones tratadas térmicamente, por ejemplo, para las aleaciones en condición de colada el ancho del rayado es de aproximadamente 114 μm , mientras que para las tratadas térmicamente el ancho es de 88 μm . Se puede señalar que, en cuanto al contenido de titanio, no se observa diferencia en el ancho del rayado, como puede ser visto en la Figura 4.52.

El micro-mecanismo de desgaste que se observa en las aleaciones experimentales es deformación plástica y agrietamiento, en la Figura 4.53 se muestra micrografías en los bordes de la rayadura de la aleación 1Ti tanto en condición de colada como tratada térmicamente.

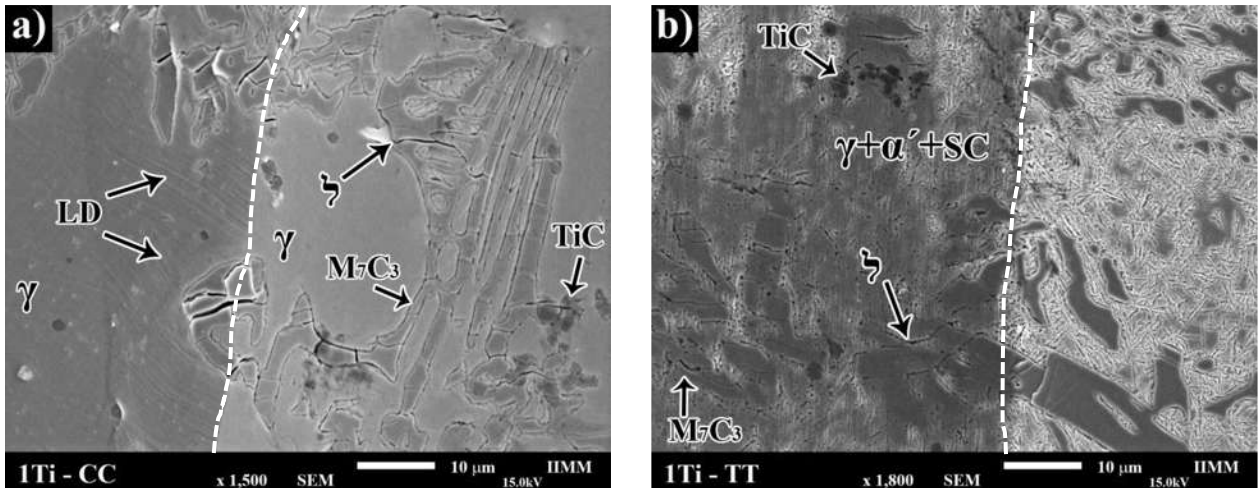


Figura 4.53 Daño microestructural causado por el ensayo de rayadura en la aleación 1Ti, a) colada y b) tratada térmicamente. La línea punteada indica la periferia del surco.

De la Figura 4.53, se puede observar cómo los carburos eutécticos son los que sufren agrietamiento, de acuerdo a lo determinado por Doğan y colaboradores [4], los carburos M_7C_3 son más susceptibles al agrietamiento que la matriz, y por lo general las grietas se extienden perpendicularmente a la dirección del ensayo de rayadura. Esto concuerda con los resultados encontrados en esta investigación, ya que como se puede apreciar en la Figura 4.53 la matriz no presenta agrietamiento. Este agrietamiento de carburo se puede observar en ambas condiciones (colada y tratamiento térmico). En cambio, la deformación plástica que se puede percibir, únicamente está presente en la aleación en condición de colada. Esta deformación plástica se observa en forma de líneas de deslizamiento (LD), las cuales aparecen cuando se lleva a cabo movimientos de defectos (dislocaciones) causados por esfuerzos externos durante el ensayo de desgaste.

La Figura 4.54 muestra micrografías en condición de colada y tratamiento térmico de la aleación 3Ti ensayada mediante desgaste de una sola rayadura, estas micrografías son cerca de la periferia del surco generado, en la cuales se puede observar claramente agrietamiento de carburo para ambas condiciones, tal como lo mencionó Doğan y colaboradores [4], estas grietas aparecen en dirección perpendicular a la dirección del rayado, las cuales se producen como resultado de los esfuerzos de tensión que arrastra el indentador cuando éste pasa por encima de los carburos, estos esfuerzos de tensión son causadas por las fuerzas de fricción tangenciales [102].

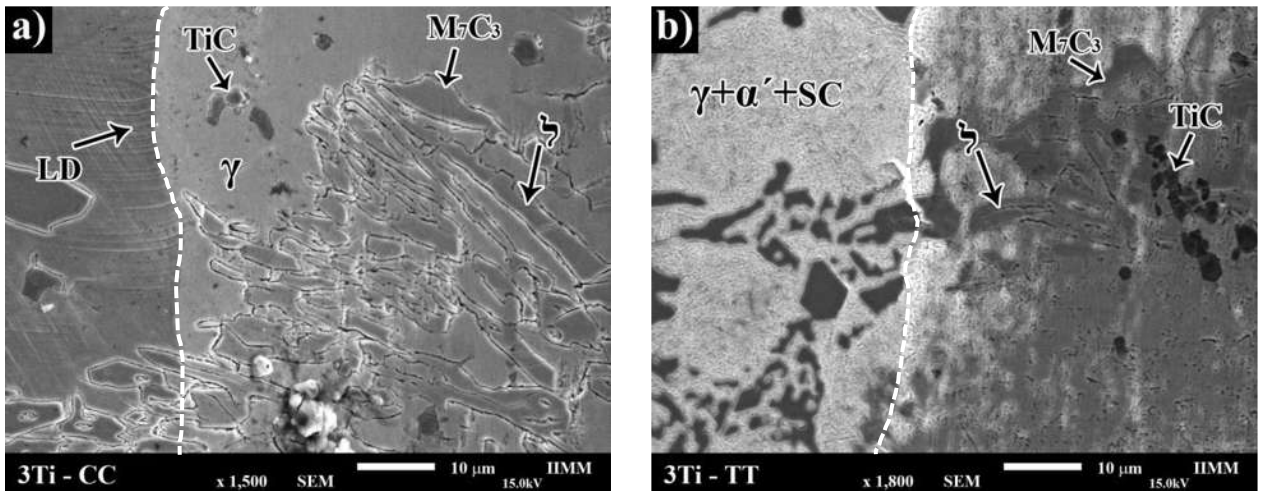


Figura 4.54 Micrografías de la aleación 3Ti (a) condición de colada y (b) tratada térmicamente, después de los ensayos de desgaste de una sola rayadura. La línea punteada indica la periferia del surco.

Con la aleación 5Ti, ocurre exactamente lo mismo que con las otras aleaciones, es decir se aprecia agrietamiento de carburo en ambas condiciones, las micrografías de los bordes del surco generado por el ensayo de desgaste de la aleación 5Ti se muestran en la Figura 4.55.

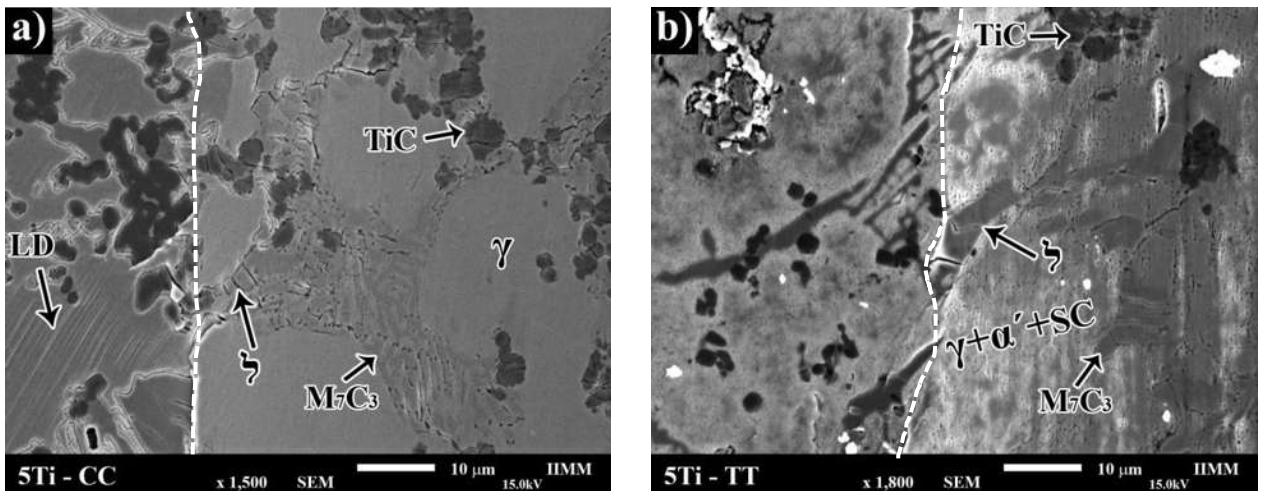


Figura 4.55 Micrografías después de los ensayos de desgaste de una sola rayadura de la aleación 5Ti, a) colada y b) tratada térmicamente mostrando agrietamiento de carburo y deformación plástica.

Al igual que la aleación 1Ti tratada térmicamente (Figura 4.53b), las aleaciones 3Ti y 5Ti (Figuras 4.54b y 4.55b, respectivamente) no presentan deformación plástica, únicamente se observa en ellas agrietamiento de carburo, esto se atribuye al fortalecimiento de la matriz causado por el tratamiento térmico, Zum y Doane [140] sugieren que la obtención de una matriz martensítica por tratamiento térmico aumenta la resistencia al desgaste por abrasión. Por otro lado, Bedolla-Jacunde y

colaboradores [11] proponen que con la adición de elementos formadores de carburos y tratamiento térmico se reduce el grado de deformación de la matriz y el agrietamiento de carburo, por lo que la resistencia al desgaste mejora.

En términos generales, algo que se puede notar es que las aleaciones tratadas térmicamente muestran menor grado de agrietamiento, esto es debido al menor grado de deformación de la matriz, lo cual está influenciando por la mayor protección que generan los carburos secundarios. Tal como lo describen Sare y Arnold [141], estos autores establecieron que el agrietamiento de carburos bajo la superficie se observa a mayor medida cuando existe un mayor grado de deformación de la matriz. A su vez, Guitar y colaboradores [90] determinan que los carburos secundarios aumentan la resistencia al desgaste de hierros blancos, y se ha reportado [1, 58] que los carburos secundarios otorgan mayor soporte mecánico a los carburos eutécticos. En cambio, en las micrografías de las aleaciones en condición de colada (Figuras 4.53a, 4.54a y 4.55a) se muestran las líneas de deslizamiento, estas líneas aparecen en la fase austenita, mientras que el agrietamiento es parte de la fase eutéctica, se puede observar que la aleación 3Ti (Figura 4.54a) muestra un menor grado de deformación, lo cual está influenciado por la mejor distribución de los carburos TiC dentro de la matriz, ya que estos la refuerzan y a su vez otorgan mayor protección a los carburos eutécticos; esto concuerda con lo encontrado por Bedolla-Jacuinde y colaboradores [11], estos autores sugirieron que el carburo primario MC y carburo eutéctico M_7C_3 en hierros blancos alto cromo fortalecen la matriz, y este fortalecimiento proporciona un mejor soporte a los carburos eutéctico contra el agrietamiento. Por lo tanto, se considera que el mecanismo de desgaste está influenciado por el tipo de matriz, y/o el grado de protección que esta puede tener, algo similar reportaron Guo y colaboradores [106] en su investigación de una aleación Fe-Cr-W-Mo-V-C, en la cual concluyeron que el mecanismo de desgaste está influenciado por la morfología, la orientación de la dendrita y el tipo de carburo eutéctico.

4.6.2.2 Material removido.

Para observar de mejor manera el comportamiento al desgaste de una sola rayadura de las aleaciones experimentales, se cuantificó mediante perfilometría el volumen removido del surco generado por el indentador, en la Figura 4.56 se pueden observar los perfiles de las rayaduras de las aleaciones en condición de colada en el espesor de 75 mm, en la cual se aprecia la profundidad a la que se generó el surco después del ensayo de rayadura.

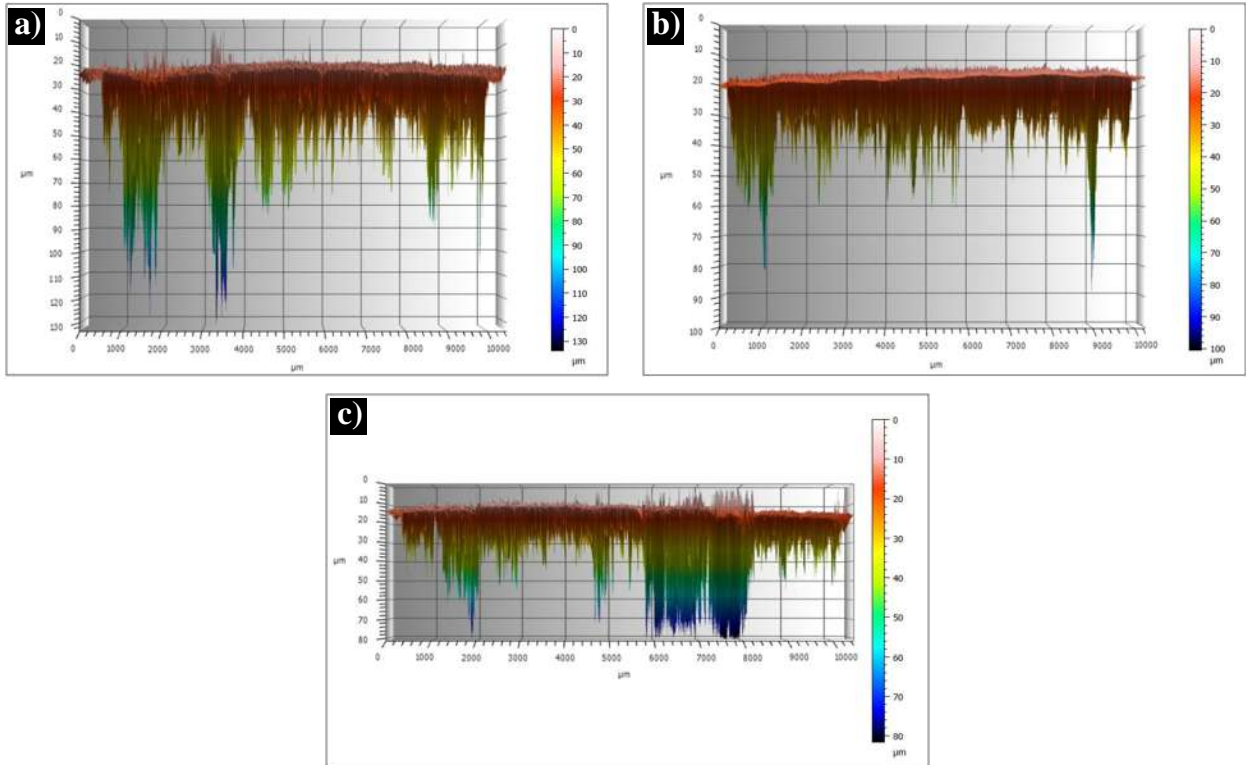


Figura 4.56 Perfiles de las rayaduras de las aleaciones en condición de colada en el espesor de 75 mm, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti, obtenidas mediante perfilometría.

En la Figura 4.56 se puede ver que la aleación 3Ti muestra una menor profundidad en comparación con las aleaciones 1 y 5Ti, lo cual sugiere que el volumen de material removido fue menor para la aleación 3Ti. Mediante la técnica de perfilometría óptica se cuantificó con gran precisión el volumen del surco generado, lo cual se traduce como el volumen del material removido. En la Figura 4.57 se muestran los resultados de materia removido para cada aleación en condición de colada en diferente espesor, cabe señalar que el ensayo de una sola rayadura se llevó a cabo en 7 espesores indicados en la figura.

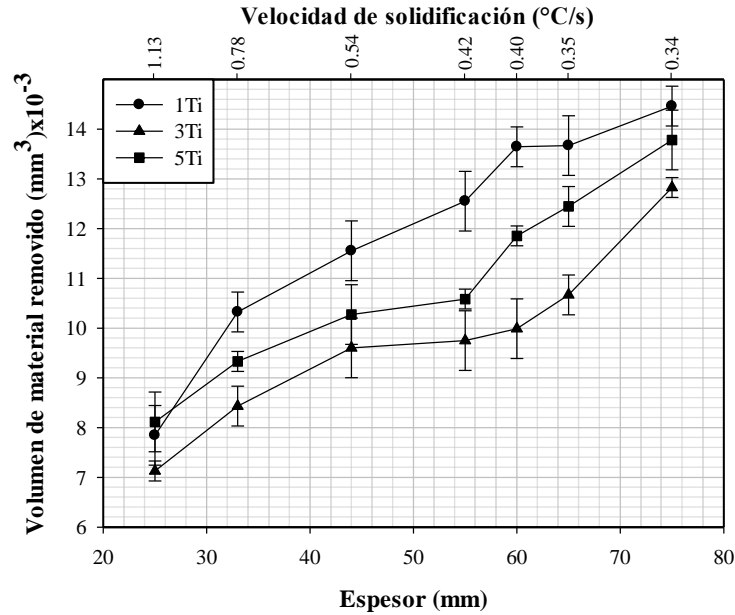


Figura 4.57 Volumen de material removido en función del espesor y contenido de titanio para los hierros en condiciones de colada.

En la Figura 4.57 se puede observar que en términos generales las tres aleaciones experimentales presentan la misma tendencia en función del espesor del lingote o velocidad de solidificación, eso es, que el material removido es mayor al incrementar el espesor, lo cual se debe a la microestructura de la aleación, ya que como se mencionó anteriormente espesores delgados muestran un mayor refinamiento, que al mismo tiempo es una mayor dureza por lo que la aleación presenta mejor resistencia al desgaste, además para espesores gruesos el volumen de carburo eutéctico es menor y esta fase también juega un papel importante en el comportamiento al desgaste abrasivo, ya que a mayor volumen de carburo, menor es el volumen de material removido, esto concuerda con lo observado por Dutra y colaboradores [103], donde establecen que el mayor contenido de carburo M_7C_3 disminuye la tasa de desgaste. Por su parte Kim [142] sugiere que los hierros blancos con una microestructura refinada presentan mejor comportamiento al desgaste que cuando tienen carburos de gran tamaño, esto es equivalente a lo encontrado en esta investigación, ya que a espesores delgados, menor es el volumen de material removido. Siguiendo esta afirmación por Kim [142], se creería que la aleación 5Ti se comporta de mejor manera ante el desgaste abrasivo de una rayadura, ya que esta aleación muestra el mayor refinamiento por el alto contenido de titanio, sin embargo, no es del todo cierto, ya que para determinar el comportamiento al desgaste también se involucran los carburos primarios TiC, más específicamente su distribución.

Como ya se ha visto anteriormente la aleación 3Ti muestra la mejor distribución de los carburos TiC dentro de la matriz, esta característica influye en una menor remoción de material, ya que estos carburos fortalecen de mejor manera a la matriz y al mismo tiempo disminuyen la remoción de material, disminuyendo así el agrietamiento de carburo.

En la Figura 4.58 se muestran micrografías obtenidas por MEB dentro del surco generado por el indentador, en el la Figura 4.58b que es un micrografía de la aleación 5Ti se puede observar cómo en esta aleación se encuentran carburos TiC agrietados, a pesar de que se ha mencionado que estos ayudan a disminuir la remoción de material de la matriz gracias a su fortalecimiento, sin embargo, en esta aleación, estos carburos en su mayoría se encuentran dentro de la región eutéctica que ya se ha explicado anteriormente, por lo que su función de fortalecimiento a la matriz se ve mermada y por efecto de remoción de material de la matriz y encontrarse unidos o dentro de los carburo eutécticos estos se agrietan, disminuyendo la resistencia al desgaste en estas condiciones. Mientras tanto, en la la aleación 3Ti, observada en la Figura 4.58a, el agrietamiento de carburos TiC no se observa, ya que estos se encuentran dentro de la matriz aumentando la capacidad de fortalecimiento a la matriz y a su vez disminuyendo la remoción de material.

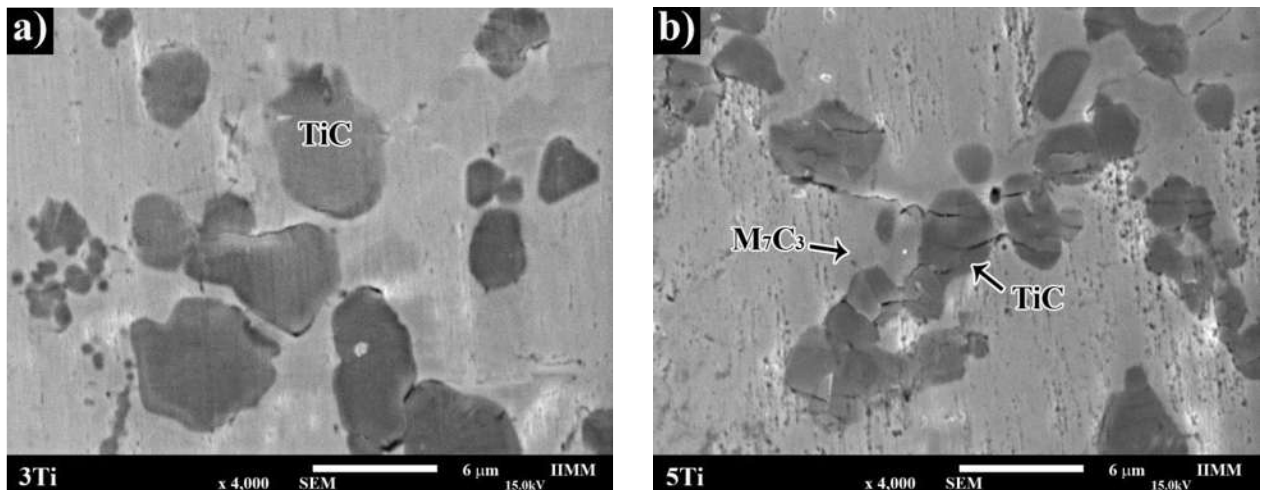


Figura 4.58 Micrografías dentro del surco generado por el ensayo de desgaste mostrando agrietamiento de carburo TiC, a) aleación 3Ti y b) aleación 5Ti.

En cuanto a las aleaciones tratadas térmicamente, el daño mostrado por los ensayos de desgaste de rayadura es menor, por lo que estas aleaciones presentan menor volumen removido, el cual se muestra en la Figura 4.59. En esta figura se pudo observar que las aleaciones presentan la misma tendencia que en condición de colada, es decir, a mayor espesor mayor material removido. Al igual

que en las aleaciones en condición de colada, la aleación 3Ti es la que presenta menor material removido, lo cual está atribuido al fortalecimiento de la matriz que en este caso es mayormente martensítica, aunque las otras aleaciones también presentan una matriz principalmente de martensita, en el caso de la aleación 1Ti la transformación se dio en menor medida después del tratamiento térmico, y para la aleación 5Ti a pesar de que el volumen de martensita es similar a la aleación 3Ti, esta es una fase más blanda por el bajo contenido de carbono como ya se ha mencionado anteriormente, entonces, estos factores favorecen la mejor resistencia al desgaste de la aleación 3Ti.

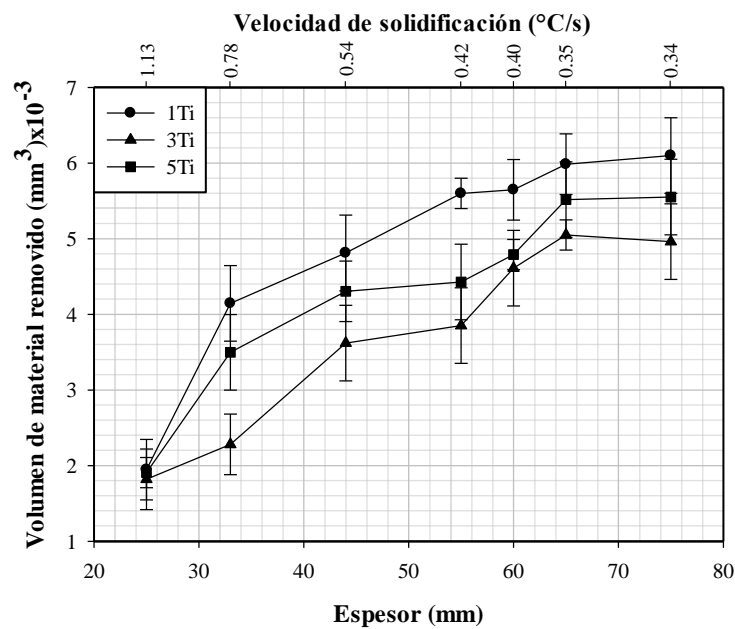


Figura 4.59 Volumen de material removido en función del espesor/velocidad de solidificación y contenido de titanio de las aleaciones tratadas térmicamente, a) 1Ti, b) 3Ti y c) 5Ti.

El comportamiento al desgaste también se mide por el grado de penetración del indentador en la superficie de la aleación, en la Figura 4.60 se muestra un ejemplo del perfil extraído del surco generado por el indentador, en esta figura se puede apreciar el grado de penetración de las tres aleaciones en el espesor de 65 mm tanto en condición de colada (a) como tratadas térmicamente (b).

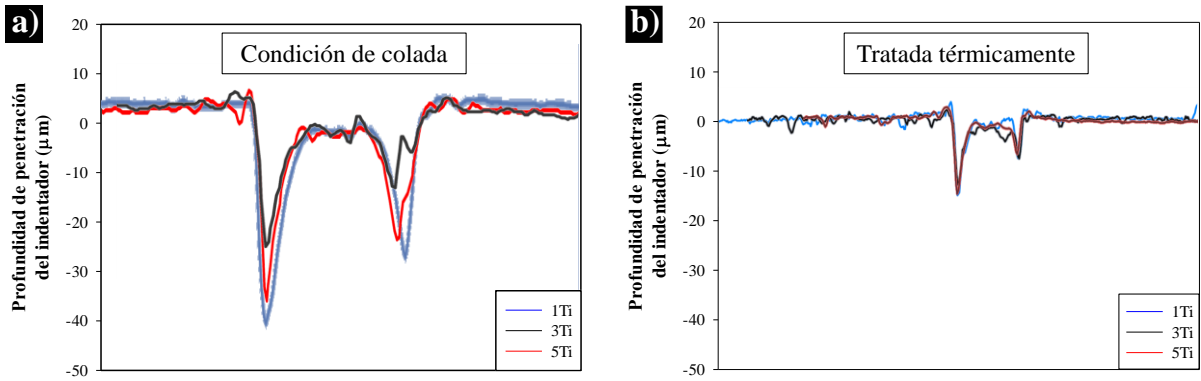


Figura 4.60 Profundidad de penetración del indentedor durante el ensayo de rayadura en el espesor de 65 mm, a) aleaciones en condición de colada y b) aleaciones tratadas térmicamente.

De la Figura 4.60, se puede contemplar como el grado de penetración es diferente para cada aleación. Cabe señalar que la profundidad de penetración del indentedor mostrado en la Figura 4.60 es el valor máximo de penetración registrado en cada aleación. Por ejemplo, en la Figura 4.60a la aleación 1Ti presenta una penetración de 41 μm , la aleación 3Ti una penetración de 25 μm , mientras que la aleación 5Ti la penetración que presenta es de 35 μm . Por otro lado, la Figura 4.60b que muestra el perfil de penetración extraído mediante perfilometría de las aleaciones tratadas térmicamente, puede ser observado como el grado de penetración es menor que en las aleaciones en condición de colada, teniendo valores de 15, 12 y 14 μm (1, 3 y 5Ti, respectivamente). Esta diferencia en el grado de penetración está relacionada con el material removido y se puede observar en la Figura 4.61.

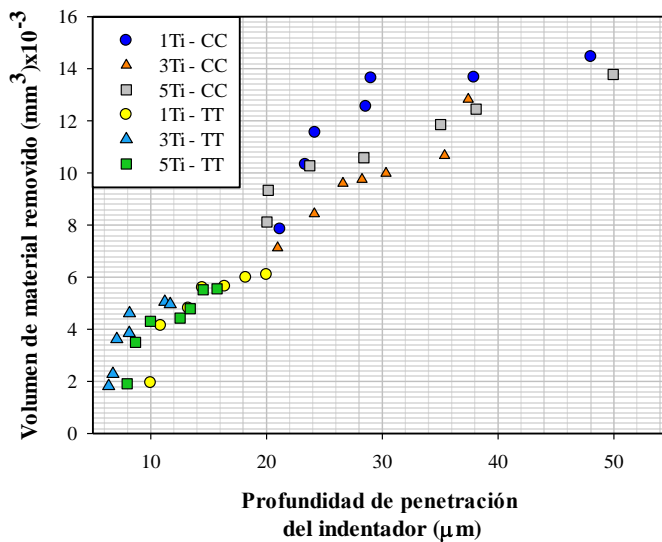


Figura 4.61 Volumen de material removido en función del grado de penetración del indentedor en las aleaciones experimentales.

Como se puede observar en la Figura 4.61 la tendencia es casi lineal, es decir que, a mayor profundidad de penetración del indentador, es mayor el material removido. En este sentido, a mayor espesor, más fue el material removido, lo cual está dado por el incremento de la capacidad de penetración del indentador en espesores más gruesos; este comportamiento se puede observar tanto en condición de colada como tratada térmicamente, además se puede señalar como el grado de penetración del indentador es menor en las aleaciones tratadas térmicamente, que a su vez, se observa un menor volumen de materia removido. Al mismo tiempo, esta capacidad de profundidad del indentador se debe a la dureza del material, para lo cual en la Figura 4.62 se puede observar cómo influye la dureza general en el grado de penetración del indentador en la superficie de las aleaciones.

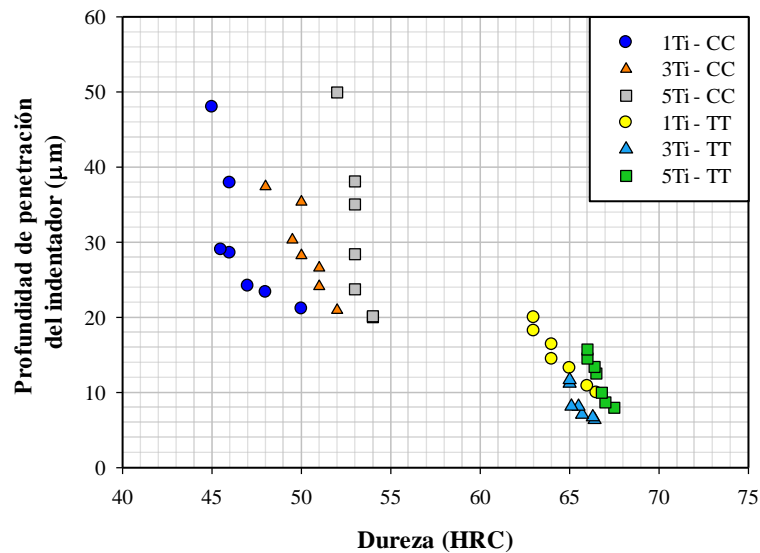


Figura 4.62 Relación de la dureza general de las aleaciones con el grado de penetración del indentador.

Como se ha mencionado el contenido de titanio en la aleación incrementa la dureza general, lo cual es atribuido por la presencia de carburos TiC, además el refinamiento de la microestructura también juega un papel importante, para el caso en particular, se ha demostrado que la aleación con mayor contenido de titanio presenta una mayor dureza y en cuanto al espesor, es evidente la disminución de la dureza cuando el espesor incrementa, lo cual se atribuye al efecto del titanio ya que disminuye el volumen de carburos M_7C_3 . De la Figura 4.62 se observa que en términos generales la dureza de la aleación está directamente relacionada con el grado de penetración, esto es evidente en cuanto a los espesores, es decir, se puede apreciar que, al incrementar el espesor, la dureza de la aleación

disminuye y el grado de penetración es mayor. Krenn y colaboradores [143], establecen que los materiales con menor dureza generalmente muestran un mayor grado de penetración. Cabe señalar que esta afirmación es hecha para materiales de una sola fase, mientras que, para materiales multifase, los mismos autores encontraron que el grado de penetración es mayor en la fase matriz y menor en la fase carburo. Por lo tanto, en materiales con más de una fase en su estructura esto puede variar y estar afectado por otros factores. Tal es el caso de las aleaciones experimentales, que como se mencionó la aleación 5Ti es la que presenta mayor dureza tanto en condición de colada como tratada térmicamente, pero en la figura anterior se puede corroborar que el grado de penetración es mayor para esta aleación que para la aleación 3Ti, lo cual se atribuye nuevamente a la mejor distribución de los carburos TiC dentro de la matriz. También se aprecia que las aleaciones tratadas térmicamente presentan menor grado de penetración, esto es debido a la mayor dureza generada por la transformación martensítica y precipitación secundaria.

Continuando en esta línea, la comparación del volumen removido en función de la dureza del material, se puede observar en la Figura 4.63, con ella se puede determinar que en efecto la dureza y el material removido están relacionados.

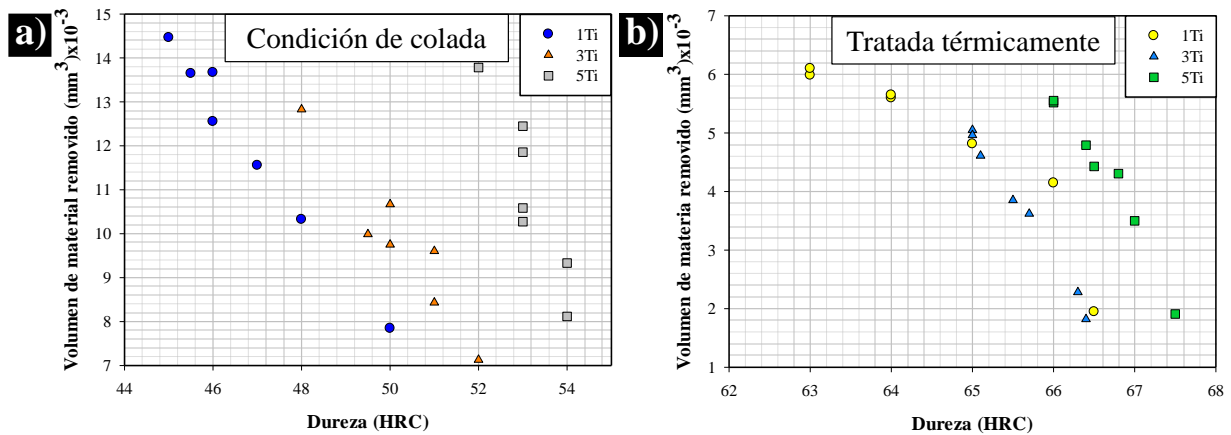


Figura 4.63 Material removido en función de la dureza de las aleaciones.

Al incrementar la dureza de la aleación, el material removido es menor, se puede ver como a espesores más gruesos el volumen del material removido es mayor, debido a que a estos espesores la aleación muestra menor volumen de carburo M_7C_3 , por lo tanto, un factor importante en el comportamiento al desgaste abrasivo es el volumen del carburo eutéctico, sin embargo, no es el único factor involucrado al menos para las aleaciones experimentales, en la que se ha determinado

que la distribución de los carburos TiC también juegan un papel importante. Matsubara y colaboradores [144], en su investigación de hierros blancos aleados con elementos formadores de carburo encontraron que el comportamiento al desgaste abrasivo depende principalmente de los carburos M_7C_3 , pero también encontraron que la distribución uniforme de carburos MC genera un incremento en la resistencia al desgaste, además, Ibrahim e Ibrahim [133] también determinaron que una distribución más homogénea de carburos TiC en la matriz de un hierro blanco alto cromo presenta mejor resistencia al desgaste, que una microestructura donde existe aglomeración de carburos TiC. Esto concuerda con los resultados encontrados en la presente investigación como se menciona en este párrafo. La aleación 3Ti presenta menor volumen removido, sin embargo, no es la aleación con la dureza general más alta, pero si tiene la mejor distribución de los carburos TiC que refuerzan la matriz generando una mayor protección contra la partícula abrasiva (indentador).

Por otro lado, las aleaciones tratadas térmicamente tienen el mismo comportamiento que las de condición de colada, solo que, al presentar mayor dureza, el material que fue removido por el indentador es menor. En cuanto al efecto del contenido de titanio en estas aleaciones, es que la aleación 5Ti presenta una matriz martensítica baja en carbono y menor grado de precipitación secundaria, por lo que, la remoción de material es más fácil que en la aleación 3Ti porque, esta última tiene una matriz más protegida y al mismo tiempo da mejor soporte a los carburos M_7C_3 , por lo que su agrietamiento es menor.

Resumiendo, el comportamiento al desgaste abrasivo de las aleaciones experimentales está dado por diversos factores que en conjunto contribuyen a mejorar la resistencia al desgaste, estos factores son: volumen de carburo eutéctico, refinamiento microestructural, distribución de carburos primarios TiC y tipo de matriz. Cabe señalar que, en el caso del desgaste abrasivo, la dureza si influye en el comportamiento al desgaste, es decir, la tendencia es lineal; pero no así en el desgaste oxidativo, como se pudo corroborar en esta investigación, donde el comportamiento al desgaste por oxidación está afectado por otros factores.

CAPÍTULO V CONCLUSIONES

i) De la condición de solidificación:

- Los carburos eutécticos M_7C_3 muestran mayor refinamiento al incrementar el contenido de titanio en la aleación debido a la formación de carburos TiC que consumen carbono durante su formación dejando menos carbono disponible una vez que se alcanza la temperatura eutéctica, lo cual limita su crecimiento. De la misma manera, las partículas de carburos TiC primarios sirven como centros de nucleación para la austenita proeutectica generando también un refinamiento de esta fase.
- La velocidad de solidificación es el factor predominante que produce un mayor refinamiento en espesores delgados, mientras que a espesores más gruesos por encima de 30 mm el refinamiento microestructural se atribuye al efecto del contenido de titanio presente en la aleación.
- El mayor contenido de titanio, genera un mayor volumen de carburo primario TiC y con la disminución de la velocidad de solidificación este volumen incrementa, esto es más notorio para las aleaciones 3Ti y 5Ti. Sin embargo, cuando la cantidad de titanio es mayor (5%) los carburos TiC presentan aglomeración, y por efecto de la segregación hacia el frente de solidificación, estos se concentran cerca o unidos a la fase eutéctica.

ii) De la condición de tratamiento térmico de desestabilización:

- La microestructura de las aleaciones después del tratamiento térmico de desestabilización de austenita consiste en una matriz principalmente martensítica, austenita retenida y carburos secundarios; cabe señalar que en términos generales la microestructura de las aleaciones cambia con el contenido de titanio, debido a la menor cantidad de carbono disponible para la precipitación secundaria durante el tratamiento térmico. Los carburos M_7C_3 y TiC no sufren ningún cambio con el tratamiento térmico.
- Después del tratamiento térmico el volumen de martensita incrementa en las aleaciones, esto es debido al empobrecimiento de carbono por la precipitación secundaria ya que incrementa la temperatura de inicio de transformación martensítica, por lo tanto, el contenido de titanio tiene efecto en este sentido por el consumo de carbono para la formación de carburos TiC durante el proceso de solidificación.

- La dureza general de las aleaciones está definida por un conjunto de factores; estos factores son: refinamiento microestructural, volumen de carburos y tipo de matriz. Con el tratamiento térmico de desestabilización de austenita se incrementó la dureza de las aleaciones un 30%, lo cual se atribuye a la obtención de una matriz más reforzada gracias a la transformación parcial a martensita y la precipitación secundaria.

iii) De desgaste por deslizamiento en seco:

- El principal mecanismo de desgaste observado en los ensayos por deslizamiento en seco fue oxidativo, es decir, se desarrolla una capa de óxido Fe_2O_3 en las superficies de las muestras ensayadas, por lo que la tasa de desgaste está determinada por la formación, engrosamiento y tiempo de desprendimiento de dicha capa.
- La aleación 3Ti fue la que presentó el espesor de la capa de óxido más gruesa (alrededor de 10 μm), debido a que la matriz de estas aleaciones está reforzada con una buena cantidad de carburos primarios duros TiC que evitan la deformación plástica en la superficie y, a su vez, retrasan el desprendimiento de la capa de óxido. Esto, también produce una superficie más lisa que contribuye a reducir el coeficiente de fricción. Estos factores favorecen la reducción de la tasa de desgaste o bien, a mejorar la resistencia al desgaste de la aleación 3Ti.
- A pesar de que la aleación 5Ti presentó volúmenes más altos de carburos TiC, esto no contribuyó a un mejor comportamiento al desgaste por deslizamiento en seco, dado que la aglomeración de carburos TiC antes de que la austenita comience a solidificar, produce una segregación de estos carburos hacia la zona eutéctica, lo que no muestra un notorio fortalecimiento de la fase matriz. Por consecuencia, la matriz no genera soporte a los carburos contra las fuerzas de flexión que durante el deslizamiento le causan agrietamiento y fractura.
- Las aleaciones tratadas térmicamente presentaron mejor comportamiento al desgaste oxidativo en comparación con las aleaciones en condición de colada para todos los espesores analizados. Esto se debe a que después del tratamiento térmico se obtuvo una matriz más reforzada por la precipitación de carburos secundarios y la transformación parcial de austenita a martensita.
- Existe una relación casi lineal entre la tasa de desgaste y la profundidad a la cual se produce el agrietamiento de carburo por debajo de la superficie desgastada. Por lo que se considera que el agrietamiento de carburos eutécticos es el principal factor que determina el comportamiento al desgaste por deslizamiento en seco de las aleaciones experimentales.

iv) De desgaste abrasivo de una sola rayadura:

- Los micro-mecanismos de desgaste encontrados en las aleaciones ensayadas por desgaste de una sola rayadura fueron deformación plástica de la matriz y agrietamiento de carburo; sin embargo, el grado de deformación plástica fue menor para las aleaciones tratadas térmicamente, lo cual se atribuye al mayor refuerzo que presenta la aleación por los carburos secundarios y matriz martensítica.
- La distribución más homogénea de carburos TiC en la matriz contribuye a una mejor resistencia al desgaste abrasivo, dado que la aleación 3Ti presentó el menor volumen de material removido, esta mejor distribución de carburo TiC genera un mayor refuerzo de la matriz que a su vez produce una menor deformación plástica, en la aleación 5Ti se pudo observar el agrietamiento de carburo TiC ya que estos se encuentran mayormente junto a los carburos eutécticos donde comienza el agrietamiento, distinto de la aleación 3Ti, donde el agrietamiento de carburos TiC fue menos evidente.
- En este caso, el comportamiento al desgaste abrasivo presenta una alta relación con la dureza de las aleaciones; esto debido a que a mayor espesor (donde la dureza es menor) el volumen de material removido incrementa. Esta tendencia fue observada tanto en las aleaciones en condición de colada como las tratadas térmicamente.
- Las aleaciones con mayor contenido de titanio (5Ti) a pesar de presentar los valores de dureza más altos, no mostraron la mejor resistencia al desgaste, esto se debe a que la matriz esta menos protegida por la aglomeración y segregación de los carburos TiC, y al mismo tiempo, esta menor protección otorga menor soporte a los carburos eutécticos; los cuales son más propensos al agrietamiento, y por lo tanto, el surco generado por el indentador es mayor que para la aleación 3Ti.
- Se considera que, en los ensayos de una sola rayadura, el comportamiento al desgaste es determinado por una serie de factores, que en conjunto contribuyen a la mejora en la resistencia al desgaste, los cuales son: volumen de carburo eutéctico, refinamiento microestructural, distribución de carburos primarios TiC y tipo de matriz.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C. P. Tabrett, I. Sare, and M. Ghomashchi, "Microstructure-property relationships in high chromium white iron alloys", *International Materials Reviews*, vol. 41, no. 2, pp. 59-82, 1996.
- [2] X. Zhi, 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*, vol. 487, no. 1–2, pp. 171-179, 2008.
- [3] A. Bedolla-Jacuinde, 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*, vol. 398, no. 1–2, pp. 297-308, 2005.
- [4] Ö. N. Doğan, J. A. Hawk, and G. Laird, "Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons", *Metallurgical and Materials Transactions A*, journal article vol. 28, no. 6, pp. 1315-1328, 1997.
- [5] C. Scandian, C. Boher, J. D. B. de Mello, and F. Rézai-Aria, "Effect of molybdenum and chromium contents in sliding wear of high-chromium white cast iron: The relationship between microstructure and wear", *Wear*, vol. 267, no. 1–4, pp. 401-408, 2009.
- [6] A. Bedolla-Jacuinde, B. Hernández, and L. Béjar-Gómez, "SEM study on the M_7C_3 carbide nucleation during eutectic solidification of high-chromium white irons", *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 96, no. 12, pp. 1380-1385, 2005.
- [7] G. Laird, R. Gundlach, and K. Rohrig, *Abrasion-resistant cast iron handbook*. American Foundry Society, 2000.
- [8] A. Bedolla-Jacuinde, "Microstructure of vanadium-, niobium-and titanium-alloyed high-chromium white cast irons", *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 13, no. 6, pp. 343-361, 2001.
- [9] X. Wu, J. Xing, H. Fu, and X. Zhi, "Effect of titanium on the morphology of primary M_7C_3 carbides in hypereutectic high chromium white iron", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 457, no. 1–2, pp. 180-185, 2007.
- [10] R. J. Chung, 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*, vol. 267, no. 1–4, pp. 356-361, 2009.
- [11] A. Bedolla-Jacuinde, F. V. Guerra, I. Mejía, J. Zuno-Silva, and M. Rainforth, "Abrasive wear of V–Nb–Ti alloyed high-chromium white irons", *Wear*, vol. 332–333, pp. 1006-1011, 2015.
- [12] M. M. Arikan, H. Çimenoglu, and E. S. Kayali, "The effect of titanium on the abrasion resistance of 15Cr–3Mo white cast iron", *Wear*, vol. 247, no. 2, pp. 231-235, 2001.
- [13] M. M. Ibrahim, S. El-Hadad, and M. Mourad, "Enhancement of wear resistance and impact toughness of as cast hypoeutectic high chromium cast iron using niobium", *International Journal of Cast Metals Research*, pp. 1-8, 2017.
- [14] D. Kopyciński and S. Piasny, "Influence of tungsten and titanium on the structure of chromium cast iron", *Archives of Foundry Engineering*, vol. 12, no. 1, pp. 57-60, 2012.
- [15] Q. Wang and X. Li, "Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe-Cr-C hardfacing alloys", *Welding Journal*, vol. 89, no. 6, pp. 133-139, 2010.

- [16] X. Qi, Z. Jia, Q. Yang, and Y. Yang, "Effects of vanadium additive on structure property and tribological performance of high chromium cast iron hardfacing metal", *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 23, pp. 5510-5514, 2011.
- [17] X. Zhi, J. Xing, H. Fu, and B. Xiao, "Effect of niobium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron", *Materials Letters*, vol. 62, no. 6, pp. 857-860, 2008.
- [18] M. Fiset, 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*, journal article vol. 12, no. 9, pp. 615-617, 1993.
- [19] X. Zhi, J. Xing, H. Fu, and Y. Gao, "Effect of titanium on the as-cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron", *Materials Characterization*, vol. 59, no. 9, pp. 1221-1226, 2008.
- [20] A. E. Karantzalis, A. Lekatou, and H. Mavros, "Microstructural modifications of as-cast high-chromium white iron by heat treatment", *Journal of Materials Engineering and Performance*, journal article vol. 18, no. 2, pp. 174-181, 2009.
- [21] C. Tabrett and I. Sare, "Effect of high temperature and sub-ambient treatments on the matrix structure and abrasion resistance of a high-chromium white iron", *Scripta Materialia*, vol. 38, no. 12, pp. 1747-1753, 1998.
- [22] H. Gasan 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*, journal article vol. 44, no. 11, pp. 4993-5005, 2013.
- [23] S. Inthidech, P. Sricharoenchai, and Y. Matsubara, "Effect of alloying elements on heat treatment behavior of hypoeutectic high chromium cast iron", *Materials transactions*, vol. 47, no. 1, pp. 72-81, 2006.
- [24] H.-h. Liu, J. Wang, B.-l. Shen, H.-s. Yang, S.-j. Gao, and S.-j. Huang, "Effects of deep cryogenic treatment on property of 3Cr13Mo1V1.5 high chromium cast iron", *Materials & Design*, vol. 28, no. 3, pp. 1059-1064, 2007.
- [25] A. Bedolla-Jacuinde, F. V. Guerra, I. Mejía, J. Zuno-Silva, and C. Maldonado, "Boron effect on the precipitation of secondary carbides during destabilization of a high-chromium white iron", *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 29, no. 1-2, pp. 55-61, 2016.
- [26] H. Wang and S. Yu, "Influence of heat treatment on microstructure and sliding wear resistance of high chromium cast iron electroslag hardfacing layer", *Surface and Coatings Technology*, vol. 319, pp. 182-190, 2017.
- [27] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, I. Mejía, 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*, vol. 263, no. 1, pp. 808-820, 2007/09/10/ 2007.
- [28] R. A. Campos, "Wear resistance of high chromium white cast iron for coal grinding rolls", *Revista de la Facultad de Ingeniería*, vol. 30, no. 3, 2016.
- [29] M. Kazemipour, H. Shokrollahi, and S. Sharafi, "The Influence of the matrix microstructure on abrasive wear resistance of heat-treated Fe–32Cr–4.5C wt% hardfacing alloy", *Tribology Letters*, journal article vol. 39, no. 2, pp. 181-192, 2010.
- [30] J. J. Coronado and A. Sinatora, "Abrasive wear study of white cast iron with different solidification rates", *Wear*, vol. 267, no. 11, pp. 2116-2121, 2009.

- [31] Y. Luan, N. Song, Y. Bai, X. Kang, and D. Li, "Effect of solidification rate on the morphology and distribution of eutectic carbides in centrifugal casting high-speed steel rolls", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 210, no. 3, pp. 536-541, 2010.
- [32] S. H. Avner, *Introduction to physical metallurgy*, 2 ed. Singapore: McGraw-Hill Book Co., 1974.
- [33] B. Zheng, Z. Huang, J. Xing, Y. Xiao, and F. Xiao, "Effect of chromium content on cementite – pearlite interaction of white cast iron during three-body abrasive wear", *Industrial Lubrication and Tribology*, vol. 69, no. 6, pp. 863-871, 2017.
- [34] J. A. Elorz Pero-Sanz, D. González Fernández, and L. F. Verdeja, *Physical metallurgy of cast irons*. Springer, 2018, p. 343.
- [35] J. L. Dossett and C. V. White, "Introduction to cast iron heat treatment," in *Heat Treating of Irons and Steels*, vol. 4D, J. L. Dossett and G. E. Totten, Eds.: ASM International, 2014, pp. 483-492.
- [36] J. M. Radzikowska and G. Vander Voort, "Metallography and microstructures of cast iron*," in *Cast Iron Science and Technology*, vol. 1A, D. M. Stefanescu, Ed.: ASM International, 2017, pp. 379-398.
- [37] M. A. Neri and C. Carreño, "Effect of copper content on the microstructure and mechanical properties of a modified nodular iron", *Materials Characterization*, vol. 51, no. 4, pp. 219-224, 2003.
- [38] J. Opapaiboon, M. S. N. Ayudhaya, P. Sricharoenchai, S. Inthidech, and Y. Matsubara, "Effect of chromium content on heat treatment behavior of multi-alloyed white cast iron for abrasive wear resistance", *Materials Transactions*, 2019.
- [39] J. Asensio, J. A. Pero-Sanz, and J. I. Verdeja, "Microstructure selection criteria for cast irons with more than 10 wt.% chromium for wear applications", *Materials Characterization*, vol. 49, no. 2, pp. 83-93, 2002.
- [40] K. Wiczerzak, P. Bala, M. Stepien, G. Cios, and T. Koziel, "Formation of eutectic carbides in Fe–Cr–Mo–C alloy during non-equilibrium crystallization", *Materials & Design*, vol. 94, pp. 61-68, 2016.
- [41] R. J. Chung, X. Tang, D. Y. Li, B. Hinckley, and K. Dolman, "Microstructure refinement of hypereutectic high Cr cast irons using hard carbide-forming elements for improved wear resistance", *Wear*, vol. 301, no. 1, pp. 695-706, 2013.
- [42] M. Filipovic, 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*, journal article vol. 19, no. 3, pp. 473-481, 2013.
- [43] L. Ribeiro, A. Barbosa, F. Viana, A. M. Baptista, C. Dias, and C. A. Ribeiro, "Abrasion wear behaviour of alloyed and chilled cast irons", *Wear*, vol. 270, no. 7, pp. 535-540, 2011.
- [44] M. Gelfi, A. Pola, L. Girelli, A. Zacco, M. Masotti, and G. M. La Vecchia, "Effect of heat treatment on microstructure and erosion resistance of white cast irons for slurry pumping applications", *Wear*, vol. 428-429, pp. 438-448, 2019.
- [45] M. Çöl, 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*, vol. 348-349, pp. 158-165, 2016.
- [46] B. Chicco and W. R. Thorpe, "On the solidification of pure C-Cr-Fe alloys", *Cast Metals*, vol. 5, no. 4, pp. 203-211, 1992.
- [47] A. Bedolla-Jacuinde, M. W. Rainforth, and I. Mejía, "The role of silicon in the solidification of high-Cr cast irons", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, no. 2, pp. 856-872, 2013.

- [48] D. Li *et al.*, "Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition", *Materials & Design*, vol. 30, no. 2, pp. 340-345, 2009.
- [49] E. Zumelzu, I. Goyos, C. Cabezas, O. Opitz, and A. Parada, "Wear and corrosion behaviour of high-chromium (14–30% Cr) cast iron alloys", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 128, no. 1, pp. 250-255, 2002.
- [50] J. R. Davis and A. S. M. I. H. Committee, *ASM specialty handbook: Cast irons*. ASM International, 1996.
- [51] *ASTM, A532 Standard specification for abrasion-resistant cast irons*, 2014.
- [52] C. F. Walton, T. J. Opar, and I. C. Society, *Iron castings handbook: covering data on gray, malleable, ductile, white, alloy and compacted graphite irons*. Iron Castings Society, 1981.
- [53] P. Dupin and J. 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).", *Transactions of the American Foundrymen's Society.*, vol. 92, pp. 355-360, 1984.
- [54] M. Ikeda, T. Umeda, C. P. Tong, T. Suzuki, N. Niwa, and O. Kato, "Effect of molybdenum addition on solidification structure, mechanical properties and wear resistivity of high chromium cast irons", *ISIJ International*, vol. 32, no. 11, pp. 1157-1162, 1992.
- [55] J. W. Choi and S. K. Chang, "Effects of molybdenum and copper additions on microstructure of high chromium cast iron rolls", *ISIJ International*, vol. 32, no. 11, pp. 1170-1176, 1992.
- [56] S. Inthidech, K. Boonmak, P. Sricharoenchai, N. Sasaguri, and Y. Matsubara, "Effect of repeated tempering on hardness and retained austenite of high chromium cast iron containing molybdenum", *Materials Transactions*, vol. 51, no. 7, pp. 1264-1271, 2010.
- [57] C. Kung and J. Rayment, "An examination of the validity of existing empirical formulae for the calculation of Ms temperature", *Metallurgical Transactions*, 1981.
- [58] A. Bedolla-Jacuinde and W. M. Rainforth, "The wear behaviour of high-chromium white cast irons as a function of silicon and Mischmetal content", *Wear*, vol. 250, no. 1–12, pp. 449-461, 2001.
- [59] G. Laird and G. L. F. Powell, "Solidification and solid-state transformation mechanisms in Si alloyed high-chromium white cast irons", *Metallurgical Transactions A*, vol. 24, no. 4, pp. 981-988, 1993.
- [60] R. Correa, A. Bedolla-Jacuinde, I. Mejía, E. Cardoso, and B. Hernández, "Effect of boron on microstructure of directionally solidified high chromium white irons", *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 24, no. 1, pp. 37-44, 2011.
- [61] X. Zhi, J. Liu, J. Xing, and S. Ma, "Effect of cerium modification on microstructure and properties of hypereutectic high chromium cast iron", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 603, pp. 98-103, 2014.
- [62] Y. Qu, 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*, vol. 62, no. 17, pp. 3024-3027, 2008.
- [63] M. Filipovic, 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*, vol. 50, no. 10, pp. 2488-2492, 2009.
- [64] M. Filipovic, Z. Kamberovic, M. Korac, and B. Jordovic, "Effect of niobium and vanadium additions on the as-cast microstructure and properties of hypoeutectic Fe–Cr–C alloy", *ISIJ International*, vol. 53, no. 12, pp. 2160-2166, 2013.

- [65] E. Cortés-Carrillo, 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*, vol. 376-377, pp. 77-85, 2017.
- [66] S. H. Mousavi Anijdan, 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*, vol. 454, pp. 623-628, 2007.
- [67] Y. Lv, Y. Sun, J. Zhao, G. Yu, J. Shen, and S. Hu, "Effect of tungsten on microstructure and properties of high chromium cast iron", *Materials & Design*, vol. 39, pp. 303-308, 2012.
- [68] G. L. F. Powell, R. A. Carlson, and V. Randle, "The morphology and microtexture of M_7C_3 carbides in Fe-Cr-C and Fe-Cr-C-Si alloys of near eutectic composition", *Journal of Materials Science*, journal article vol. 29, no. 18, pp. 4889-4896, 1994.
- [69] J. Pearce, "Structure and wear performance of abrasion resistant chromium white cast irons.", *Transactions of the American Foundrymen's Society.*, vol. 92, pp. 599-622, 1984.
- [70] G. L. F. Powell and G. Laird, "Structure, nucleation, growth and morphology of secondary carbides in high chromium and Cr-Ni white cast irons", *Journal of Materials Science*, vol. 27, no. 1, pp. 29-35, 1992.
- [71] F. Maratray, "Choice of appropriate compositions for chromium-molybdenum white irons", *AFS Transactions*, vol. 79, pp. 121-124, 1971.
- [72] J.-O. Andersson, "A thermodynamic evaluation of the Fe-Cr-C system", *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, no. 3, pp. 627-636, 1988.
- [73] M. Filipovic, E. Romhanji, and Z. Kamberovic, "Chemical composition and morphology of M_7C_3 eutectic carbide in high chromium white cast iron alloyed with vanadium", *ISIJ International*, vol. 52, no. 12, pp. 2200-2204, 2012.
- [74] S. Buytoz, "Microstructural properties of M_7C_3 eutectic carbides in a Fe–Cr–C alloy", *Materials Letters*, vol. 60, no. 5, pp. 605-608, 2006.
- [75] J. J. Coronado, "Effect of $(Fe,Cr)_7C_3$ carbide orientation on abrasion wear resistance and fracture toughness", *Wear*, vol. 270, no. 3, pp. 287-293, 2011.
- [76] G. Nelson, G. Powell, and V. Linton, "Investigation of the wear resistance of high chromium white irons," in *Proceedings of the 19th International Conference on Surface Modification Technologies*, Minnesota, USA, 2005, pp. 111-118.
- [77] F. Maratray and A. Poulalion, "Austenite retention in high-chromium white irons.", *Transactions of the American Foundrymen's Society.*, vol. 90, pp. 795-804, 1982.
- [78] J. Wang, 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*, vol. 209, no. 7, pp. 3236-3240, 2009.
- [79] H.-S. Yang, W. Jun, S. Bao-Luo, L. Hao-Huai, G. Sheng-Ji, and H. Si-Jiu, "Effect of cryogenic treatment on the matrix structure and abrasion resistance of white cast iron subjected to destabilization treatment", *Wear*, vol. 261, no. 10, pp. 1150-1154, 2006.
- [80] J. Wang *et al.*, "The precipitation and transformation of secondary carbides in a high chromium cast iron", *Materials Characterization*, vol. 56, no. 1, pp. 73-78, 2006.
- [81] A. Bedolla-Jacuinde, L. Arias, and B. Hernández, "Kinetics of secondary carbides precipitation in a high-chromium white iron", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 12, no. 4, pp. 371-382, 2003.
- [82] W. Cias, "Austenite transformation kinetics and hardenability of heat-treated 17.5 percent Cr white cast irons", *Trans. AFS*, vol. 82, pp. 317-328, 1974.

- [83] F. V. Guerra, A. Bedolla-Jacuinde, I. Mejía, J. Zuno-Silva, and E. Cardoso-Legorreta, "Effect of copper additions on secondary carbide precipitation in high chromium with cast iron," in *Characterization of Metals and Alloys*, R. Pérez Campos, A. Contreras Cuevas, and R. A. Esparza Muñoz, Eds. Cham: Springer International Publishing, 2017, pp. 61-81.
- [84] G. L. F. Powell and J. V. Bee, "Secondary carbide precipitation in an 18 wt%Cr-1 wt% Mo white iron", *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 707-711, 1996.
- [85] K. Abdel-Aziz, M. El-Shennawy, and A. A. Omar, "Microstructural characteristics and mechanical properties of heat treated high-Cr white cast iron alloys", *International Journal of Applied Engineering Research*, vol. 12, no. 14, pp. 4675-4686, 2017.
- [86] V. Efremenko, K. Shimizu, and Y. Chabak, "Effect of destabilizing heat treatment on solid-state phase transformation in high-chromium cast irons", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, no. 12, pp. 5434-5446, 2013.
- [87] V. G. Efremenko, 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*, journal article vol. 22, no. 5, pp. 1378-1385, 2013.
- [88] A. Kootsookos and J. D. Gates, "The role of secondary carbide precipitation on the fracture toughness of a reduced carbon white iron", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 490, no. 1, pp. 313-318, 2008.
- [89] A. Wiengmoon, T. Chairuang Sri, and J. T. H. Pearce, "A microstructural study of destabilised 30wt%Cr-2.3wt%C high chromium cast iron", *ISIJ International*, vol. 44, no. 2, pp. 396-403, 2004.
- [90] M. A. Guitar *et al.*, "High chromium cast irons: destabilized-subcritical secondary C)carbide precipitation and its effect on hardness and wear properties", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 27, no. 8, pp. 3877-3885, 2018.
- [91] M. Filipovic, Z. Kamberovic, M. Korac, and M. Gavrilovski, "Microstructure and mechanical properties of Fe–Cr–C–Nb white cast irons", *Materials & Design*, vol. 47, pp. 41-48, 2013.
- [92] S. Lee, S.-H. Choo, N. J. Kim, E.-R. Baek, and S. Ahn, "Correlation of microstructure and fracture toughness in high-chromium white iron hardfacing alloys", *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 27, no. 12, pp. 3881-3891, 1996.
- [93] A. E. Karantzalis, A. Lekatou, and E. Diavati, "Effect of destabilization heat treatments on the microstructure of high-chromium cast iron: a microscopy examination Approach", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 18, no. 8, p. 1078, 2009.
- [94] V. E. Buchanan, D. G. McCartney, and P. H. Shipway, "A comparison of the abrasive wear behaviour of iron-chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying", *Wear*, vol. 264, no. 7, pp. 542-549, 2008.
- [95] J. D. B. De Mello, 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*, vol. 78, no. 2, pp. 127-134, 1986.
- [96] I. Fernández and F. J. Belzunce, "Wear and oxidation behaviour of high-chromium white cast irons", *Materials Characterization*, vol. 59, no. 6, pp. 669-674, 2008.
- [97] S. Turenne, F. Lavallée, and J. Masounave, "Matrix microstructure effect on the abrasion wear resistance of high-chromium white cast iron", *Journal of Materials Science*, vol. 24, no. 8, pp. 3021-3028, 1989.
- [98] H. D. Alamdari, A. Couture, and M. Fiset, "The effect of nickel, silicon and austenite deep-freezing treatment on the microstructure and wear properties of high chromium white iron

- containing niobium", *International Journal of Cast Metals Research*, vol. 11, no. 2, pp. 89-95, September 1998.
- [99] K. M. Ibrahim and A. A. Nofal, "Effect of titanium addition on structure and properties of the as-cast high Cr–Mo white iron", *International Journal of Materials Research*, vol. 103, no. 3, pp. 362-370, 2012.
- [100] L. Almeida Dutra, J. D. B. de Mello, M. Camargo Severo de Macêdo, and C. Scandian, "Correlation among abrasive wear tests", *Lubrication Science*, vol. 25, no. 2, pp. 173-184, 2013.
- [101] R. S. Hadal and R. D. K. Misra, "Scratch deformation behavior of thermoplastic materials with significant differences in ductility", *Materials Science and Engineering: A*, vol. 398, no. 1, pp. 252-261, 2005.
- [102] Ö. N. Doğan and J. A. Hawk, "Effect of carbide orientation on abrasion of high Cr white cast iron", *Wear*, vol. 189, no. 1, pp. 136-142, 1995.
- [103] A. Dutra, J. D. B. de Mello, and C. Scandian, "Characterization of high chromium white cast iron resistance to abrasive wear", *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineracao*, vol. 20101124, pp. 709-720, 2010.
- [104] G. Pintaude, F. G. Bernardes, M. M. Santos, A. Sinatora, and E. Albertin, "Mild and severe wear of steels and cast irons in sliding abrasion", *Wear*, vol. 267, no. 1, pp. 19-25, 2009.
- [105] A. Sinatora, M. Pohl, and E. U. Waldherr, "Wear induced martensite in high chromium cast iron", *Scripta Metallurgica et Materialia*, vol. 32, no. 6, pp. 857-861, 1995.
- [106] J. Guo, Y. Feng, L. Liu, X. Xing, X. Ren, and Q. Yang, "Investigation of microstructural damage to eutectic carbides from scratch tests of a heat-treated Fe–Cr–W–Mo–V–C alloy", *Wear*, vol. 358-359, pp. 137-147, 2016.
- [107] A. Vencl, N. Manić, V. Popovic, and M. Mrdak, "Possibility of the abrasive wear resistance determination with scratch tester", *Tribology Letters*, vol. 37, no. 3, pp. 591-604, 2010.
- [108] T. F. J. Quinn, "Review of oxidational wear: Part I: The origins of oxidational wear", *Tribology International*, vol. 16, no. 5, pp. 257-271, 1983.
- [109] Q. Zhang *et al.*, "Interface adhesion during sliding wear in cast iron after hot deformation", *Wear*, vol. 301, no. 1, pp. 598-607, 2013.
- [110] A. Bedolla-Jacuinde, F. V. Guerra, M. Rainforth, I. Mejía, and C. Maldonado, "Sliding wear behavior of austempered ductile iron microalloyed with boron", *Wear*, vol. 330-331, pp. 23-31, 2015.
- [111] K. F. Pinho, C. Boher, and C. Scandian, "Effect of molybdenum and chromium contents on sliding wear of high-chromium white cast iron at high temperature", *Lubrication Science*, vol. 25, no. 2, pp. 153-162, 2013.
- [112] K.-H. Z. Gahr and W. G. Scholz, "Fracture toughness of white cast irons", *JOM*, vol. 32, no. 10, pp. 38-44, 1980.
- [113] S. Hua-Qin, T. Chongxi, Y. Xu-Ru, and W. Qigui, "Study on raising the impact toughness of wear-resistant high--chromium cast iron," in *Ninety-Fifth Annual Meeting American Foundrymen's Society*, 1991, pp. 333-337.
- [114] B. Hebbar and S. Seshan, "Fracture toughness of high-chromium cast irons," in *Ninety-Eighth Annual Meeting of the American Foundrymen's Society*, 1994, pp. 349-356.
- [115] D. N. Hanlon, W. M. Rainforth, and C. M. Sellars, "The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature", *Wear*, vol. 225-229, pp. 587-599, 1999.

- [116] A. Kalyon, D. Özyürek, M. Günay, and H. Aztekin, "Dry sliding wear behaviours of valve seat inserts produced from high chromium white iron", *High Temperature Materials and Processes*, vol. 34, no. 7, pp. 635-641, 2015.
- [117] C. Çetinkaya, "An investigation of the wear behaviours of white cast irons under different compositions", *Materials & Design*, vol. 27, no. 6, pp. 437-445, 2006.
- [118] R. Correa, A. Bedolla-Jacuinde, J. Zuno-Silva, E. Cardoso, and I. Mejía, "Effect of boron on the sliding wear of directionally solidified high-chromium white irons", *Wear*, vol. 267, no. 1, pp. 495-504, 2009.
- [119] *ASTM International, E975-03 Standard practice for X-ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation*, 2003.
- [120] C. Kim, "X-ray method of measuring retained austenite in heat treated white cast irons", *Journal of Heat Treating*, vol. 1, no. 2, pp. 43-51, 1979.
- [121] *ASTM, G77-05 Standard test method for ranking resistance of materials to sliding wear using block-on-ring wear test*, 2010.
- [122] V. H. Mercado, I. Mejía, and A. Bedolla-Jacuinde, "Effect of load and sliding rate on the wear behavior of Ti-containing TWIP steel", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 26, no. 5, pp. 2213-2225, 2017.
- [123] T. A. Adler and R. P. Walters, "Wear and scratch hardness of 304 stainless steel investigated with a single scratch test", *Wear*, vol. 162-164, pp. 713-720, 1993.
- [124] M. Youping, L. Xiulan, L. Yugao, Z. Shuyi, and D. Xiaoming, "Effect of Ti-V-Nb-Mo addition on microstructure of high chromium cast iron", *China foundry*, vol. 9, no. 2, 2012.
- [125] J. Wang *et al.*, "Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5 V white iron", *Materials Characterization*, vol. 55, no. 3, pp. 234-240, 2005.
- [126] G. Lothongkum, S. Ratanamahasukul, and P. Wangyao, "Effect of heat treatment conditions on dynamic parameters of secondary carbide precipitation in centrifugally cast iron-base superalloy", *Acta Metallurgica Slovaca*, vol. 11, no. 1, pp. 54-61, 2005.
- [127] D. Kopycinski, M. Kawalec, A. Szczesny, R. Gilewski, and S. Piasny, "Analysis of the structure and abrasive wear resistance of white cast iron with precipitates of carbides", *Archives of Metallurgy Materials*, vol. 58, no. 3, p. 973, 2013.
- [128] Ö. N. Doğan, J. A. Hawk, J. H. Tylczak, R. D. Wilson, and R. D. Govier, "Wear of titanium carbide reinforced metal matrix composites", *Wear*, vol. 225-229, no. Part 2, pp. 758-769, 1999.
- [129] L. Zhong, Y. Xu, M. Hojamberdiev, J. Wang, and J. Wang, "In situ fabrication of titanium carbide particulates-reinforced iron matrix composites", *Materials & Design*, vol. 32, no. 7, pp. 3790-3795, 2011.
- [130] H. Berns and B. Wewers, "Development of an abrasion resistant steel composite with in situ TiC particles", *Wear*, vol. 251, no. 1, pp. 1386-1395, 2001.
- [131] L. E. Svensson, B. Greftoft, B. Ulander, and H. K. D. H. Bhadeshia, "Fe-Cr-C hardfacing alloys for high-temperature applications", *Journal of Materials Science*, vol. 21, no. 3, pp. 1015-1019, 1986.
- [132] M. Tupaj, A. W. Orłowicz, A. Trytek, M. Mróz, G. Wnuk, and A. J. Dolata, "The effect of cooling conditions on martensite transformation temperature and hardness of 15% Cr chromium cast iron", vol. 13, no. 12, p. 2760, 2020.
- [133] K. M. Ibrahim and M. M. Ibrahim, "Heat treatment in high chromium white cast iron Ti alloy", *Journal of Metallurgy*, vol. 2014, 2014.

- [134] A. F. Farah, O. R. Crnkovic, and L. C. F. Canale, "Heat treatment in high Cr white cast iron Nb alloy", *Journal of Materials Engineering and Performance*, vol. 10, no. 1, pp. 42-45, 2001.
- [135] W. M. Rainforth *et al.*, "High resolution observations of friction-induced oxide and its interaction with the worn surface", *Tribology International*, vol. 35, no. 11, pp. 731-748, 2002.
- [136] H. So, "The mechanism of oxidational wear", *Wear*, vol. 184, no. 2, pp. 161-167, 1995.
- [137] V. H. Mercado, I. Mejía, Y. Salinas-Escutia, and A. Bedolla-Jacuinde, "Wear resistance under non-lubricated condition of Nb-containing TWIP steel", *MRS Advances*, vol. 2, no. 61, pp. 3765-3771, 2017.
- [138] X. Gao, Z. Jiang, D. Wei, and B. Kosasih, "Effect of thermomechanical treatment on sliding wear of high-Cr cast iron with large plastic deformation", *Tribology International*, vol. 92, pp. 117-125, 2015.
- [139] J. K. Fulcher, T. H. Kosel, and N. F. Fiore, "The effect of carbide volume fraction on the low stress abrasion resistance of high Cr-Mo white cast irons", *Wear*, vol. 84, no. 3, pp. 313-325, 1983.
- [140] K.-H. Zum Gahr and D. V. Doane, "Optimizing fracture toughness and abrasion resistance in white cast irons", *Metallurgical Transactions A*, vol. 11, no. 4, pp. 613-620, 1980.
- [141] I. R. Sare and B. K. Arnold, "Gouging abrasion of wear-resistant alloy white cast irons", *Wear*, vol. 131, no. 1, pp. 15-37, 1989.
- [142] C. K. Kim, 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*, vol. 37, no. 3, pp. 633-643, 2006.
- [143] S. Krenn, E. Badisch, and A. Pauschitz, "Scratch test method: Energy dissipation and crack morphology", vol. 222, no. 3, pp. 211-219, 2008.
- [144] Y. Matsubara, N. Sasaguri, K. Shimizu, S. Yu, and Kon, "Solidification and abrasion wear of white cast irons alloyed with 20% carbide forming elements", *Wear*, vol. 250, no. 1, pp. 502-510, 2001.

ANEXOS

Anexo A

Procedimiento para medir la austenita residual.

La intensidad de una línea particular de difracción de una fase, de una muestra plana en un difractómetro, está dada por:

$$I_{hkl} = \frac{K(FF^*)(LPF)me^{-2M}A(\theta)V_i}{v_i^2} \quad (\text{A.1})$$

Donde;

K = Constante de proporcionalidad;

FF^* = Factor de estructura de la celda unitaria de la fase de interés, igual a $4f^2$ y $16f^2$ para las líneas de difracción de α (martensita/ferita) y γ (austenita), respectivamente, donde f es el factor de dispersión atómica de la especie que compone la celda unitaria;

LPF = Factor de polarización de Lorentz, $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$;

m = Multiplicidad, el número de planos $\{hkl\}$ en una celda unitaria;

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

$A(\theta)$ = Factor de absorción, independiente de θ si la muestra es plana;

V_i = Fracción de volumen de la fase; y

v_i = Volumen de la celda unitaria.

Si se define un nuevo termino como R_{hkl} :

$$R_{hkl} = \frac{FF^*(LPF)me^{-2M}}{v_i^2} \quad (\text{A.2})$$

La ecuación de intensidad (ec. [A.1]) se hace:

$$I_{hkl} = K^* R_{hkl} V_i \quad (\text{A.3})$$

donde,

$$K^* = K \cdot A(\theta) \quad (\text{A.4})$$

Si se utiliza más de un solo pico para el análisis, la expresión [A.3] se convierte en:

$$\Sigma I_{hkl} = K^*(\Sigma R_{hkl})V_i \quad (\text{A.5})$$

Escribiendo las ecuaciones anteriores para ferrita/martensita, α , y para austenita, γ , utilizando α y γ como subíndices y omitiendo hkl se tiene:

$$\Sigma I_{\alpha} = K^*(\Sigma R_{\alpha})V_{\alpha} \quad (\text{A.6})$$

$$\Sigma I_{\gamma} = K^*(\Sigma R_{\gamma})V_{\gamma} \quad (\text{A.7})$$

Más aun,

$$V_c + V_{\alpha} + V_{\gamma} = 1 \quad (\text{A.8})$$

Donde V_c es la fracción de volumen total de otras fases en la microestructura, tal como carburos en este caso. Entonces, se tienen tres ecuaciones ([A.6], [A.7] y [A.8]) para tres incógnitas V_{α} , V_{γ} y K^* .

Resolviendo las ecuaciones anteriores para eliminar V_{α} y K^* finalmente se obtiene:

$$V_{\gamma} = \frac{1 - V_c}{1 + \left(\frac{\Sigma I_{\alpha}}{\Sigma I_{\gamma}}\right) \left(\frac{\Sigma R_{\gamma}}{\Sigma R_{\alpha}}\right)} \quad (\text{A.9})$$

V_c se puede determinar metalográficamente, I_{hkl} para las fases α y γ está dado por el patrón de difracción y R_{hkl} para α y γ es calculado de acuerdo a la ecuación A.2. R_{hkl} es una función de varios factores como FF^* , LPF , m , e^{-2M} , y v_i .

FF^* es el factor de estructura, como se mencionó anteriormente $4f^2$ para α y $16f^2$ para γ . f , el factor de dispersión atómica para el hierro es tabulado como una función del $\sin \theta / \lambda$ en un incremento de 0.05 desde 0.00 hasta 0.40 y en incrementos de 0.1 desde 0.4 hasta 1.5 en *International Tables*

for X-Ray Crystallography. Estos datos fueron ajustados a una curva y la mejor aproximación fue la siguiente:

$$f = -7.01 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^3 + 29.681 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 - 43.607 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + 27.1 \quad (\text{A.10})$$

con $R^2=0.9967$. Esta ecuación fue utilizada para el cálculo de f para cualquier valor de $\sin \theta/\lambda$ obtenido para cada pico del patrón de difracción.

LPF es el factor de polarización de Lorentz, el cual es una función de θ y es calculado de los datos de difracción.

m es la multiplicidad, tiene los siguientes valores:

Fase	hkl	m
α	110	12
	200	6
	211	24
γ	111	8
	200	6
	220	12

e^{-2M} es el factor de temperatura de Debye-Waller, es una función de M la cual está determinada por:

$$M = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (\text{A.11})$$

Donde B es una constante del material relaciona a la temperatura del sólido de Debye. El factor de temperatura de Debye reportada para el hierro en la literatura varía considerablemente, por lo tanto, B también varía. Se han reportado valores de B para el hierro a temperatura ambiente entre 0.29 y 0.49. Adoptar diferentes valores de B causaría diferencias significantes en los valores calculados de R . Sin embargo, afortunadamente puede ser demostrado que las relaciones de R no cambian significativamente con los cambios en B .

Cuando hay elementos aleantes presentes en la estructura de manera sustitucional, entonces la temperatura de Debye B , cambia. Aunque los valores de B para la mayoría de los elementos sustitucionales tales como el molibdeno, cromo, manganeso y níquel son más grandes o más pequeños que para el hierro, son razonablemente similares; entonces la adopción de un valor de B para el hierro para la mayoría de las aleaciones es justificada. Kim adoptó un valor de 0.37, el cual es utilizado en los cálculos del presente trabajo.

v_i es el volumen de la celda unitaria, el cual es una función del parámetro de red a_0 para cada fase; de los datos de difracción de rayos-X, a_0 para α es 2.866Å y para γ es 3.602Å. De los parámetros de difracción, los picos utilizados para el cálculo de la fracción de volumen de austenita fueron $\alpha(110)$, $\alpha(200)$ y $\alpha(211)$; y $\gamma(111)$, $\gamma(200)$ y $\gamma(220)$.