

COMPORTAMIENTO MICROESTRUCTURAL DE UNA FUNDICIÓN BLANCA AL ALTO CROMO SOMETIDA A CICLOS DE TRATAMIENTOS TÉRMICO

Microstructural Behavior of the white high chromium cast iron submitted heat-treatment cycles

RESUMEN

Las fundiciones blancas al alto cromo son materiales altamente usados en la minería y la perforación de pozos petroleros debido a su alta resistencia al desgaste. Esta propiedad es obtenida tras someter dichas fundiciones a un ciclo adecuado de tratamientos térmicos, ya que en estado de suministro, este material presenta una matriz austenítica. En el presente artículo se expone el efecto de someter una muestra de dicha fundición a un tratamiento de temple a 950°C, siendo posteriormente enfriado al aire sobre la matriz austenítica y el cambio a una matriz martensítica debido a este proceso, y, por tanto, un aumento en su resistencia al desgaste.

PALABRAS CLAVES: Desgaste, matriz austenítica, fundición blanca, matriz martensítica, tratamiento térmico.

ABSTRACT

White High-Chromium Cast Iron is a material highly used in mining and oil shafts drilling due to its high wear resistance. This attribute is obtained after submitting such cast irons to an adequate heat treatment cycle, since as-cast, this kind of material presents an austenitic matrix. In this paper the effect of submitting a probe of said cast irons to a quenching of 950°C, air-cooled on the austenitic matrix and its change to a martensitic matrix due to this process, and so, improvement of its wear resistance, is explained.

KEYWORDS: *Wear resistance, austenitic matrix, quenching, martensitic matrix, White High-Chromium Cast Iron.*

1. INTRODUCCIÓN

La fundición blanca al alto cromo (Ni-Hard) es un material altamente utilizado en la industria minera y petrolífera, para fabricar martillos trituradores y taladros de perforación. En Colombia, las empresas que producen dichos materiales han notado con cierta preocupación cómo, a raíz de la gran demanda que existe con respecto a estos, han aumentado las importaciones, mientras que la producción interna ha pasado a un segundo plano. Este aumento en las importaciones se debe a que, a pesar de los esfuerzos de las empresas de fundición, se ha observado por medio de comparaciones, que las herramientas que están siendo importadas, presentan un mejor desempeño dado que el tiempo de duración de los materiales es aproximadamente 4 veces mayor que el de las herramientas fabricadas a nivel local. Se presume que este comportamiento se presenta por el gran porcentaje de austenita retenida debido a un tratamiento térmico realizado de forma indebida. [1]

Dado el problema mencionado anteriormente, se realizará un estudio de los tratamientos térmicos con el fin de disminuir el porcentaje de austenita retenida y, de esta forma, mejorar las propiedades mecánicas de las

OSCAR E. FLÓREZ B.

Estudiante de Ingeniería Mecánica
Universidad Tecnológica de Pereira
oscarflorez311@hotmail.com

RAFAEL A. CASTAÑO V.

Estudiante de Ingeniería Mecánica
Universidad Tecnológica de Pereira
rafacastano1510@hotmail.com

OSCAR FABIÁN HIGUERA C.

Ingeniero Metalúrgico, M.Sc.
Docente Asistente
Universidad Tecnológica de Pereira
osfahico@utp.edu.co

Grupo de Investigación en
Materiales Avanzados (GIMAV –
UTP)

fundiciones Ni-Hard producidas en Colombia mediante un tratamiento térmico adecuado para aumentar su resistencia al desgaste y su dureza, y de esta manera hacer que dicha producción se acerque a los estándares internacionales que se manejan en la actualidad, y que el mercado local se haga más fuerte frente al mercado internacional.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Fundiciones blancas aleadas. Las fundiciones blancas de alta aleación son usadas principalmente para aplicaciones resistentes a la abrasión se caracterizan por el gran volumen de carburos eutécticos en su microestructura los cuales proveen la alta dureza necesaria para el aplastamiento y molienda de otros materiales. La matriz metálica que soporta la fase carburo en estas fundiciones puede ser ajustada por el contenido de aleantes y el tratamiento térmico para desarrollar el balance apropiado entre resistencia a la abrasión y la tenacidad necesitada para soportar impacto repetido.

Todas las fundiciones blancas de alta aleación contienen cromo para prevenir la formación de grafito durante la solidificación y para asegurar la estabilidad de la fase

carburo. La mayoría contienen también níquel, molibdeno, cobre, o combinaciones de estos elementos aleantes para prevenir la formación de perlita en la microestructura. Mientras que las fundiciones blancas de baja aleación desarrollan durezas en el rango de 350 a 550 HB, el rango de las fundiciones blancas de alta aleación se encuentra entre 450 a 800 HB. Además, muchos grados contienen carburos eutécticos de aleación (carburos de cromo M_7C_3) los cuales son sustancialmente más duros que el carburo de hierro en las fundiciones de baja aleación.

Las fundiciones blancas aleadas se dividen en tres grupos principales:

- Las fundiciones Ni-Cr, las cuales son bajas en cromo, con contenidos de 3 a 5% de Ni y 1 a 4% de Cr, con una modificación en la aleación la cual contiene de 7 a 11% Cr. Las fundiciones Ni-Cr son comúnmente identificadas por el nombre comercial Ni-Hard 1 a 4.
- Las fundiciones cromo-molibdeno que contienen 11 a 23% Cr, hasta 2% Mo, y, a menudo, son aleadas adicionalmente con níquel o cobre.
- Las fundiciones blancas de 25% Cr o 28% Cr, las cuales pueden contener otras adiciones aleantes de molibdeno y/o níquel hasta en un 1.5%.

2.2. Fundiciones blancas al alto cromo resistentes al desgaste. Las fundiciones blancas de alto cromo (25-28%Cr) tienen excelente resistencia al desgaste la cual está directamente relacionada con dureza del material. Por medio de variaciones en la composición y de tratamientos térmicos estas propiedades pueden ser ajustadas para cumplir con las necesidades de aplicación. Este tipo de fundiciones están regidas por la norma ASTM A532, en la Tabla 1 se resumen las diferentes clases y tipos de fundiciones al desgaste.

Clase	Tipo	Designación	Carbono	Manganeso	Silicio	Níquel	Cromo	Molibdeno	Cobre	Fósforo	Azufre
I	A	Ni-Cr-C	2.0-3.0	2.0 max	0.0 max	3.3-6.0	1.4-4.0	1.0 max	...	0.3 max	0.15 max
I	B	Ni-Cr-Li	2.4-3.0	2.0 max	0.0 max	3.3-6.0	1.4-4.0	1.0 max	...	0.3 max	0.15 max
I	C	Ni-Cr-OS	2.5-3.7	2.0 max	0.0 max	4.0 max	1.0-2.5	1.0 max	...	0.3 max	0.15 max
I	D	Ni-HCr	2.6-3.6	2.0 max	2.0 max	4.67.0	7.0-11.0	1.5 max	...	0.10 max	0.10 max
II	A	12 % Cr	2.0-3.5	2.0 max	1.5 max	2.5 max	11.0-14.0	3.0 max	1.2 max	0.10 max	0.20 max
II	B	15 % Cr-4Mo	2.0-3.1	2.0 max	1.5 max	2.5 max	14.0-18.0	3.0 max	1.2 max	0.10 max	0.20 max
II	D	20 % Cr-4Mo	2.0-3.3	2.0 max	1.0-2.2	2.5 max	18.0-23.0	3.0 max	1.2 max	0.10 max	0.20 max
III	A	28 % Cr	2.0-3.5	2.0 max	1.5 max	2.5 max	23.0-30.0	3.0 max	1.2 max	0.10 max	0.20 max

Tabla 1. Rango de composiciones fundiciones resistentes al desgaste ASTM A 532. [1]

Este tipo de fundiciones se caracterizan por los carburos eutécticos M_7C_3 duros, relativamente discontinuos, presentes en su estructura, al contrario de los carburos eutécticos M_3C más suaves, más continuos presentes en las fundiciones aleadas que poseen menos cromo. Con pocas excepciones, estas aleaciones son producidas como compuestos hipoeutécticos. [4, 6]

2.3. Tratamiento térmico. Se realiza con el fin de obtener una estructura martensítica libre de perlita. La

temperatura de austenización determina la cantidad de carbono que permanece en la solución en la matriz de austenita. Una temperatura muy alta aumenta la estabilidad de la austenita, y el alto contenido de austenita retenida reduce la dureza. La baja temperatura resulta en martensita de bajo carbono reduciendo tanto la dureza como la resistencia a la abrasión. Debido a esta sensibilidad a la temperatura, los hornos que pueden producir temperaturas precisas y uniformes son muy deseados. El tratamiento térmico exitoso produce desestabilización de la austenita por precipitación de carburos M_7C_3 secundarios dentro de la matriz austenítica, como se ilustra en la Figura 1.

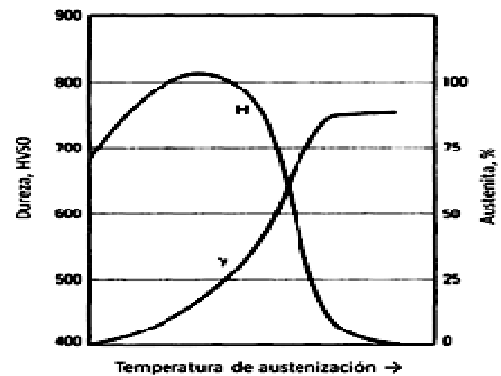


Figura 1. Influencia de la temperatura de austenización en la dureza (HV) y austenita retenida (γ) en fundiciones de alto cromo.

Se recomienda un calentamiento lento en un horno frío a 650°C (1200°F) para evitar el agrietamiento. Para formas complejas se recomienda una tasa máxima de 30°C/h (50°F/h). Las fundiciones deben mantenerse a temperatura de austenización el tiempo suficiente para alcanzar una disolución equilibrada de los carburos de cromo con el fin de asegurar una apropiada respuesta al endurecimiento. Es necesario un mínimo de 4 h a la temperatura. Para secciones grandes la regla de 1 h por 25 mm (1 pulg) de grosor de sección es usualmente adecuada. [6]

2.3.1 Temple. El enfriamiento debe ser lento preferiblemente al aire desde la temperatura de austenización. No deben usarse tasas de enfriamiento más rápidas, ya que la fundición puede desarrollar grietas debido a los esfuerzos de alta temperatura y/o transformación. La adición de altas cantidades de manganeso, níquel y cobre promoverá la presencia de austenita retenida después de temple, la cual reduce la resistencia a la abrasión y favorece el proceso de spalling. Las fundiciones de secciones complejas y pesadas son a menudo puestas de nuevo en el horno, el cual está a 550 a 600°C (1020 a 1110°F), y se les permite el tiempo suficiente para alcanzar una temperatura uniforme dentro de la fundición. Después que la temperatura se iguala, las fundiciones son enfriadas al aire o dentro del horno hasta la temperatura ambiente.

2.3.2 Revenido. Las fundiciones pueden ser puestas en servicio en la condición endurecida (como se enfrían) sin revenido posterior o tratamientos térmicos subcríticos; sin embargo, el revenido en el rango de 200 a 230°C (400 a 450°F) por 2 a 4 h es recomendado para restaurar alguna tenacidad en la matriz martensítica y para aliviar esfuerzos residuales. La microestructura después del endurecimiento siempre contiene austenita retenida en un rango de 10 a 30%. Alguna austenita retenida será transformada posterior al temple a bajas temperaturas; pero si el “spalling” es un problema, puede usarse temperaturas de temple subcríticas más altas para reducir los contenidos de austenita.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Caracterización Las probetas utilizadas para este estudio fueron construidas utilizando una fundición ASTM A 532 clase III tipo A, el cual fue suministrado por una empresa de la región. El material fue analizado metalográficamente y se caracterizó mediante las técnicas de espectrometría de emisión óptica por medio del Espectrómetro de Emisión Óptica ARL ASSURE, microscopia electrónica de barrido y difracción de rayos X. utilizando el difractómetro de rayos-X PW1700 de Philips, equipado con un generador PW1825 y con monocromador de grafito con un ángulo de 26°, utilizando radiación de Cu; y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

3.2. Tratamientos térmicos. Las probetas fueron austenizadas hasta 950°C y se sostuvo a esta temperatura por una hora, luego se procedió a realizar el temple al aire, agua, aceite Shell voluta C y Shell Rimula X, posteriormente el material fue sometido a revenido a 500°C Este procedimiento se resume en la Figura 2.

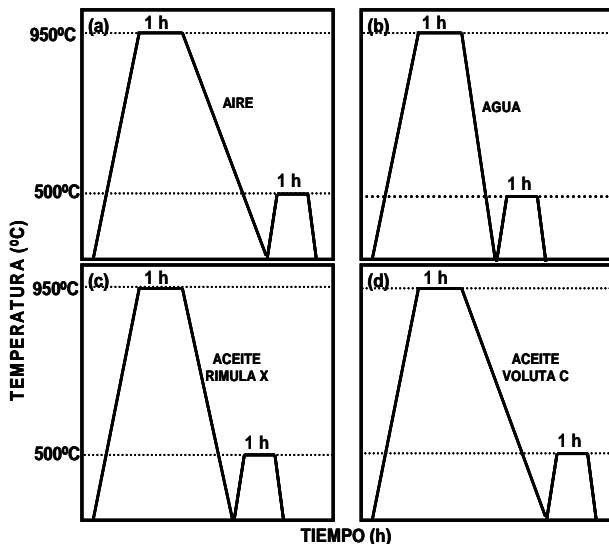


Figura 2. Tratamientos térmicos fundición alto cromo.

4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 CARACTERIZACIÓN

4.1.1 Espectrometría de emisión óptica. La composición del material se presenta en la Tabla 2 Se compararon los principales aleantes (C, Cr) con los presentados en la Tabla 1, garantizando así que el material suministrado cumple con los parámetros de la norma ASTM A-532 clase III tipo A.

ELEMENTO	PORCENTAJE EN PESO
Carbono	3.02
Cromo	24.93
Silicio	0.47
Manganeso	0.74
Molibdeno	1.02

Tabla 2. Composición química de la fundición al alto cromo

4.1.2. Difracción de rayos X. En la Figura 3 se observa un espectro típico de un fundición al alto cromo en estado de colada, se presenta fase austenítica primaria (proeutéctica), austenita secundaria (eutéctica) y carburos eutécticos del tipo Cr₇C₃, (Fe,Cr)₇C₃ y (Fe,Cr)₂₃C₆. [4]

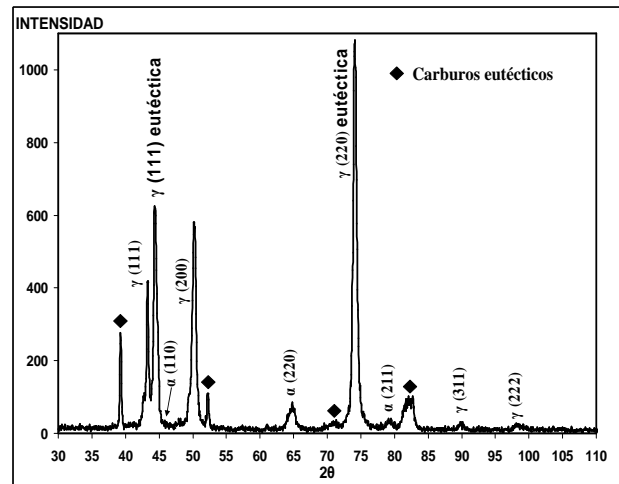


Figura 3. DRX fundición alto cromo en estado de colada.

4.1.3. Microscopia electrónica de barrido. En la Figura 4 se comprueba lo planteado en el DRX, se observa la presencia de dendritas primarias de austenita y el eutéctico (γ + carburos de cromo).

Se observa el espectro de energía dispersiva (EDX) en donde se corrobora la presencia de altos contenidos de cromo y en menor medida molibdeno, silicio y manganeso. El equilibrio de fases de las fundiciones al alto cromo con 25%Cr se muestran en la Figura 5. A 3.02%C se presentan carburos de cromo (K₂+ K₁) los cuales representan carburos (Fe,Cr)₇C₃, (Fe,Cr)₂₃C₆ respectivamente. [2] Se observa el efecto del porcentaje de cromo sobre el punto eutéctico, pasando de 4.3%C para las fundiciones blancas al 3.2%C para la ASTM A

532 clase III tipo A. Además, se produce un incremento en la temperatura eutéctica pasando de 1147°C a 1280°C, favoreciendo la presencia en mayor proporción de carburos estables de cromo. [5]

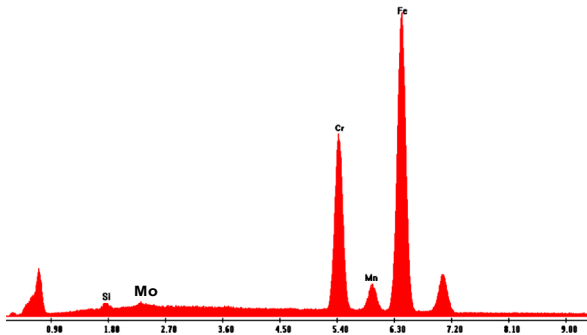
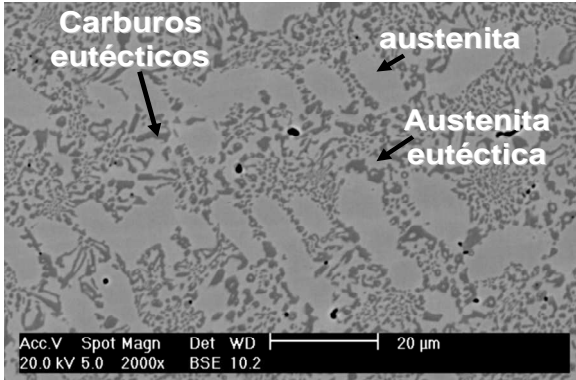


Figura 4. SEM- (EDAX) fundición alto cromo en estado de colada.

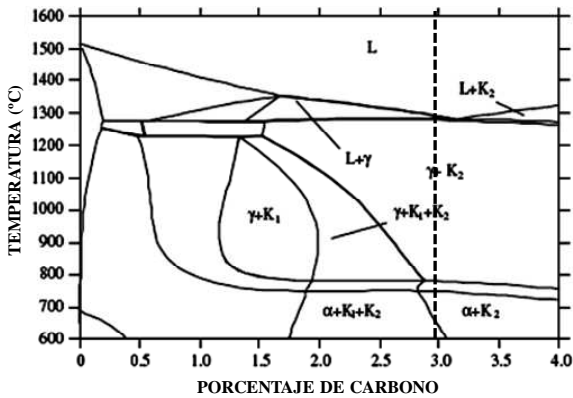


Figura 5. Fases en equilibrio del sistema Fe-C con 25%Cr calculado por el software ThermoCalc. [7]

El equilibrio de fases de las fundiciones al alto cromo con 3%C se muestran en la Figura 6. La influencia del contenido de C sobre las temperaturas de transformación de fases de las fundiciones al alto cromo se resume en la variación de la temperatura de liquidus (1290°C) y solidus (1260), aumento en la temperatura eutéctica (1270°C) y en el rango de la fase sólido-líquido, en comparación con una fundición blanca no aleada.

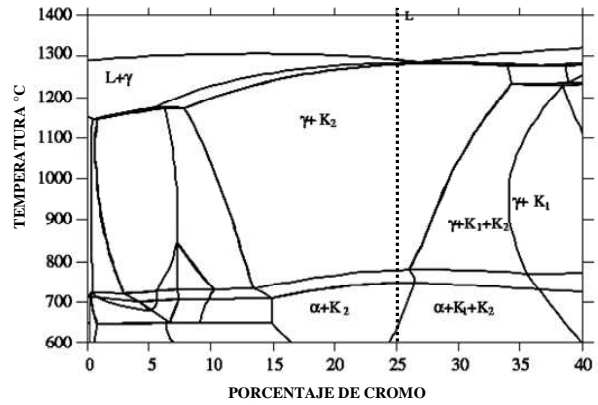


Figura 6. Fases en equilibrio del sistema Fe-Cr con 3%C calculado por el software ThermoCalc. [7]

En cuanto a las fundiciones blancas al alto cromo a medida que el contenido de carbono se incrementa, la temperatura eutéctica, líquidus y sólidus se reducen. La razón es que, el contenido de carbono disuelto en la austenita es incrementado tanto que la estabilidad de la austenita en las regiones de transformación es reducida. Por lo tanto la tendencia a la transformación eutectoide se incrementa y cada temperatura de transformación de fase es reducida.

Se puede ver también en la Figura 6, que el rango de temperatura de cristalización y la transición eutéctica se reduce. La fase gamma se amplía con el incremento del contenido de carbono. Cuando el contenido de C es constante, el rango de temperatura entre fase sólida y líquida aumenta con la disminución del contenido de cromo, es decir, se reduce con el aumento de la relación del contenido de cromo/carbono, y el valor es mínimo en la temperatura eutéctica.

4.2 TRATAMIENTOS TERMICOS

En la Figura 7 se presenta el DRX de la fundición al alto cromo sometida a temple al aire, desde una temperatura de desestabilización de 950°C.

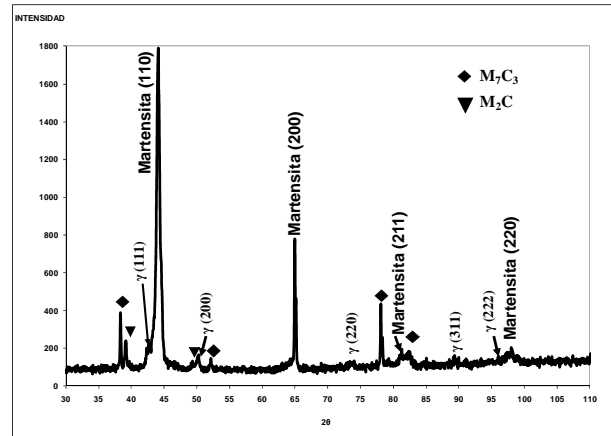


Figura 7. DRX fundición alto cromo templada al aire.

Se observan los picos de difracción típicos de la martensita (110), (200), (211) y (220). Además, se observa la presencia del carburo tipo M_2C producto de la adición de molibdeno a la aleación. [3] Se presentan los picos típicos de carburos de cromo Cr_7C_3 a 38° ($2\bar{4}61$), 52° (4480) y 82° ($66\bar{1}20$). [2,8]

En la Figura 8 y 9 se observan las microscopias ópticas de la aleación templada en diferentes medios y revenidas a $500^\circ C$ durante 1 hora, enfriadas al aire.

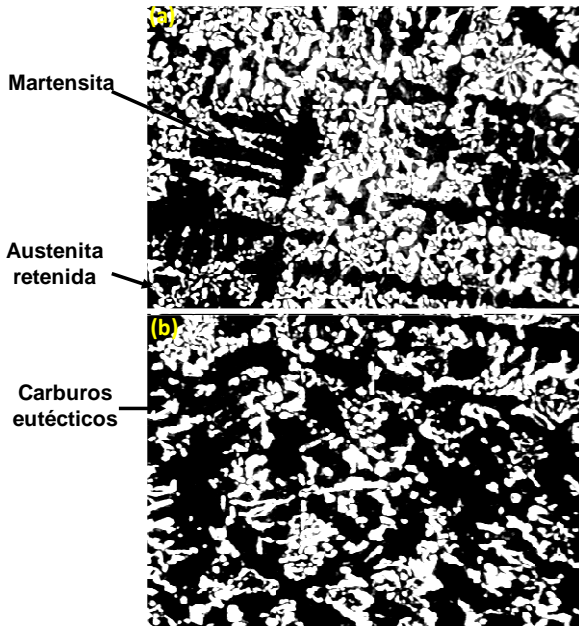


Figura 8 Microestructuras fundición alto cromo. Temple (a) agua, (b) aire. 200X

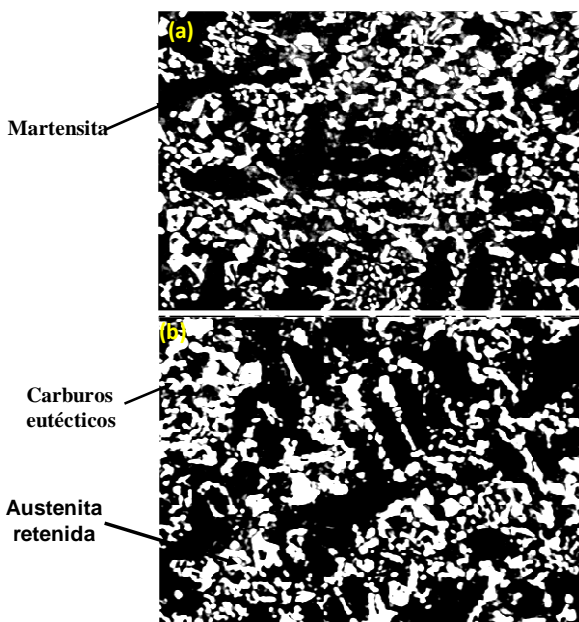


Figura 9 Microestructuras fundición alto cromo. Temple (a) aceite Shell rimula X, (b) aceite Shell voluta C.

Se observa una estructura martensítica con carburos eutécticos del tipo Cr_7C_3 , propia de este tipo de fundiciones debido a la transformación metaestable producto de la desestabilización de la austenita. Tanto las dendritas primarias de austenita como las láminas presentes en la matriz eutéctica se transforman a fase martensítica produciendo un incremento significativo en la dureza. Lamentablemente esta transformación no es completa presentándose un gran cantidad de austenita retenida del orden del 25% la cual reduce su resistencia a la abrasión y favorece el proceso de spalling.

Con el fin de solucionar esta problemática el material se sometió a un tratamiento térmico de revenido a $500^\circ C$ con el fin de transformar la austenita retenida a un micro constituyente estable, sin ir en detrimento de sus propiedades mecánicas (dureza). En la Tabla 3 se resumen los valores de dureza del material en estado de suministro, temple y bonificado.

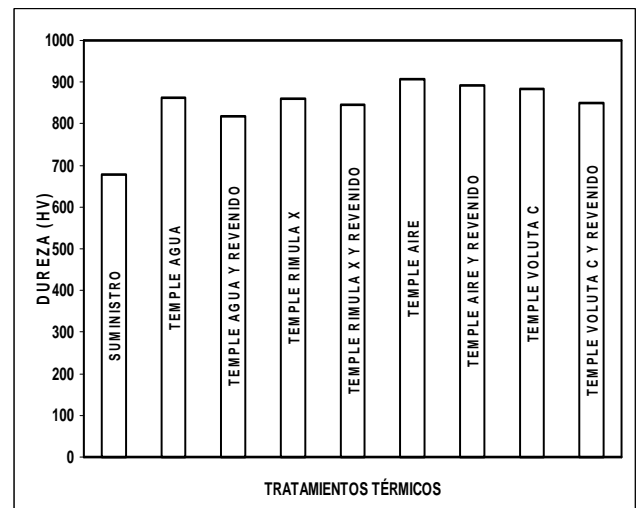


Tabla 3. Valores de dureza fundición alto cromo en estado de suministro y tratada térmicamente.

Se observa un buen comportamiento de dureza en los 4 medios utilizados para el temple de las aleaciones, obteniéndose un valor más elevado durante temple al aire (907HV), este medio es el recomendado en la literatura. En cuanto al revenido se presenta un detrimento de dureza en los cuatro tratamientos estudiados, debido a la presencia de fase ferrita como se observa en las Figuras 5 y 6.

5. CONCLUSIONES

El incremento en el contenido de carbono produce un cambio significativo en equilibrio de fases de las fundiciones al alto cromo, produciendo corrimiento en el punto eutéctico y las temperaturas de sólidos y líquidos. Además, aumenta la zona de estabilidad de la austenita favoreciendo la transformación martensítica, produciendo una disminución de la temperatura M_s , por lo que esta

transformación no es completa presentándose un gran cantidad de austenita retenida del orden del 25% la cual reduce su resistencia a la abrasión y favorece el proceso de Spalling. Este comportamiento es favorecido con la adición de elementos como el Níquel y el molibdeno.

Se observa la presencia de carburos de cromo del tipo Cr_7C_3 y $Cr_{23}C_6$ eutécticos y austenita primaria y eutéctica en estado de suministro comportamiento propio de una fundición hipoeutéctica. Además, se observó la presencia de carburos de molibdeno del tipo M_2C .

No se observó un comportamiento favorable del material al ser sometido a revenido a $500^\circ C$ al contrario de lo esperado se presentó un detrimento en la dureza, se cree que puede ser debido a la presencia de fase alfa, como se muestra en las Figuras 5 y 6.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] American Society For Testing And Materials. Standard Specification for Abrasion-Resistant Cast Irons. Designation: A532/A532M – 93a (Reapproved 2003)
- [2] CARPENTER S.D. et al. XRD and electron microscope study of an as-cast 26.6% chromium white iron microstructure. *Materials Chemistry and Physics* 85 (2004) 32–40.
- [3] HAO-HUAI LIU et al. Effects of deep cryogenic treatment on property of 3Cr13Mo1V1.5 high chromium cast iron *Materials and Design* 28 (2007) 1059–1064.
- [4] WIENGMON A et al. Microstructural and crystallographical study of carbides in 30wt.%Cr cast irons. *Acta Materialia* 53 (2005) 4143–4154.
- [5] XIAOJUN WU, et al. Effect of titanium on the morphology of primary M_7C_3 carbides in hypereutectic high chromium white iron. *Materials Science and Engineering A* 457 (2007) 180–185.
- [6] YAN Z. et al. Rheocast structure in a hypoeutectic high chromium white iron. *Materials Science and Engineering A* 343 (2003) 251–256
- [7] LI D. et al. Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition. *Materials and Design* (2008).
- [8] WANG J. et al. The precipitation and transformation of secondary carbides in a high chromium cast iron. *Materials Characterization* 56 (2006) 73–78