

Defectos metalúrgicos generados por la presencia de gases en el metal fundido

Aitor Loizaga, Jon Sertucha* y Ramón Suárez

Resumen: El estudio de la evolución metalúrgica de diferentes elementos químicos asociados a la fabricación de piezas a través de las técnicas de fundición supone una herramienta necesaria a la hora de eliminar porosidades de gas. Estas irregularidades en el material metálico repercuten directamente en las propiedades tecnológicas de las piezas obtenidas y afectan a su funcionalidad. El presente trabajo analiza los principales tipos de porosidades de gas encontradas en la fundición grafitica de hierro, aluminio y acero. Se establecen las posibles causas de estos defectos y se estudian los procesos físicos y químicos que tienen lugar en el seno del metal fundido.

Palabras clave: Porosidad, gas, metal fundido, aleación, propiedades metalúrgicas.

Abstract: The study of the metallurgical evolution of different chemical elements related to the manufacture of poured castings provides an useful tool in order to avoid the appearance of gas porosities. The formation of these defects into the metallic material has a critical influence on the technological properties of the obtained castings and affects to their functionality. This work analyses the most important types of gas porosities normally found in graphitic iron, aluminium and steel. In addition, the most apparent causes for these defects formation are discussed according to the physical and chemical processes which take place inside the melt.

Keywords: Porosity, gas, melt, alloy, metallurgical properties.

1. Introducción

Los procesos de fabricación de piezas fundidas con aplicaciones tecnológicas críticas deben garantizar la eliminación de todo tipo de porosidades presentes en el material metálico. Estas discontinuidades influyen negativamente en las propiedades físicas y mecánicas del material, afectando consecuentemente a la funcionalidad de las piezas.^[1,2] La presencia de estas irregularidades en una determinada zona sometida a esfuerzos mecánicos puede actuar de punto de partida para la formación de otros defectos como son los agrietamientos, los cuales generan roturas de piezas en servicio o el origen de fallos a fatiga. Otro ejemplo lo constituyen aquellos sistemas hidráulicos integrados por estas piezas, los cuales presentan un riesgo importante de fugas. Como consecuencia de este hecho, industrias como el automóvil y/o el creciente sector eólico son cada día más exigentes en relación a los criterios de aceptación de piezas fundidas y demandan controles más exhaustivos en los procesos de fabricación.

A pesar de todo ello, las normativas y controles de calidad aplicados sobre los materiales utilizados en metalurgia consideran siempre que éstos se encuentran exentos de defectos y consecuentemente apenas consideran sus efectos. De este modo, la caracterización y análisis de las porosidades supone una tarea importante de cara a obtener mejoras significativas en la calidad de los procesos de fabricación y garantizar la correcta funcionalidad de las piezas obtenidas.

De forma general, los defectos de porosidad pueden estar provocados por la formación de gases en el seno del metal líquido (porosidades de gas)^[3-5] o bien como consecuencia de

la contracción volumétrica del propio material metálico a lo largo de los procesos de enfriamiento y posterior solidificación (rechupes).^[4,6-9] En ambos casos, la generación de una discontinuidad se produce pocos instantes antes de que tenga lugar la transformación líquido-sólido, quedando ocluida en el material una vez que éste ha alcanzado el estado sólido. En base a los resultados obtenidos a partir de un número extenso de pruebas experimentales, es posible establecer una clasificación de las diferentes porosidades en piezas fundidas siguiendo el esquema mostrado en la Figura 1.^[10]

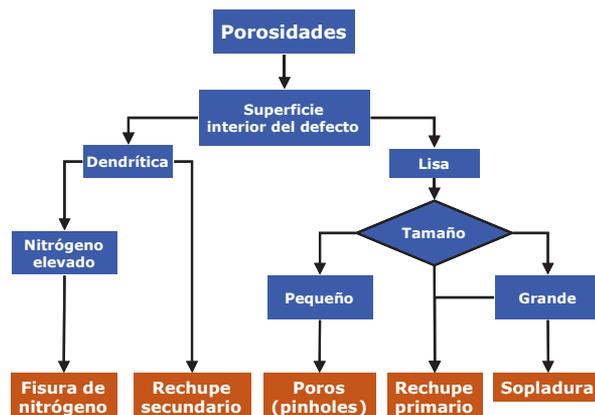


Figura 1. Clasificación de los diferentes tipos de porosidades.

El riesgo de formación de porosidades internas en las piezas supone grandes esfuerzos a la hora de detectar este tipo de defectos y localizar su posición de manera precisa. Habitualmente, este hecho perjudica la rentabilidad de los procesos de fabricación puesto que se requiere la utilización de técnicas no destructivas como los rayos X,^[11] ultrasonidos, etc. Adicionalmente, es necesario separar aquellas piezas consideradas no válidas o defectuosas, puesto que no cumplen con las especificaciones técnicas de calidad interna establecidas por el cliente.

En el caso de las porosidades generadas por la contracción del metal, es posible obtener información previa sobre sus localizaciones preferenciales puesto que estas irregularidades se originan preferentemente en los llamados centros térmicos de las piezas o zonas de última solidificación. De este modo,



A. Loizaga



J. Sertucha



R. Suárez

Dirección de Ingeniería y Procesos de Fundición, Centro de Investigación Metalúrgica AZTERLAN.

Aliendalde auzunea 6, E-48200 Durango, Bizkaia.

C-e: jsertucha@azterlan.es

Recibido: 05/09/2007. Aceptado: 30/10/2007.

la realización de estudios previos de simulación^[12] permite seleccionar las zonas críticas, analizar el proceso de solidificación en ellas y llevar a cabo las modificaciones geométricas necesarias con el fin de minimizar la formación de este tipo de defectos en dichas zonas.

Por el contrario, el comportamiento de las porosidades de gas en los materiales metálicos responde a criterios que son muy diferentes a los expuestos anteriormente. En muchos casos, estas discontinuidades son el resultado de la precipitación endógena de un gas previamente disuelto, el cual se origina como resultado de los cambios de su solubilidad en el metal líquido a medida que éste se enfría tras ser colado en el interior de los moldes. En otras ocasiones, el gas formado es consecuencia de la combustión de los componentes utilizados para elaborar los moldes y machos empleados en el proceso de fabricación.

De este modo, la eliminación de los defectos de gas supone un control exhaustivo tanto de la naturaleza de los constituyentes empleados en la elaboración de moldes y machos como la composición química de la aleación metálica utilizada. En este trabajo, se analizan los diferentes aspectos relacionados tanto con las porosidades denominadas endógenas, es decir, aquellas que se generan como consecuencia de los elementos gaseosos que se encuentran disueltos en el metal fundido, como las derivadas de reacciones producidas en el interior de los moldes una vez finalizado el proceso de colada. En cada caso, se estudian las posibles causas que provocan la aparición de estos defectos, sus morfologías, las principales características y/o las condiciones de proceso que favorecen su formación.

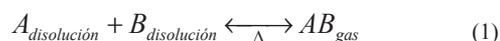
2. Formación de gases en el metal líquido

La necesidad de fundir determinados tipos de aleaciones metálicas tanto para poder ser preparadas químicamente, como para conformar físicamente las piezas en base a un diseño previo, requiere trabajar con líquidos a altas temperaturas (1500–1600°C en el caso de los aceros, 1300–1400°C en la mayoría de las fundiciones de hierro y 750–800°C en las aleaciones base aluminio). Este hecho supone que la energía térmica de los sistemas constituidos por el metal y el resto de dispositivos utilizados (revestimientos de horno, cucharas y moldes) es lo suficientemente elevada como para favorecer de manera considerable la aparición de fenómenos de difusión y/o absorción de elementos químicos, incluso cuando el material metálico ha alcanzado ya el estado sólido. Por otra parte, las variaciones de temperatura asociadas a los procesos de enfriamiento en el interior de los moldes también implican cambios en la solubilidad de estos elementos químicos en el seno de un material que, adicionalmente, sufre una transformación de fase líquido-sólido.

En contra de lo que podría parecer, la incorporación de elementos susceptibles de formar gases en el metal líquido no sólo tiene lugar durante el proceso de fusión y/o como consecuencia de los diferentes materiales utilizados a la hora de cargar los hornos. Los importantes gradientes químicos que se generan en las interfases metal-revestimiento en las cucharas y especialmente en el interior de los moldes en el período de tiempo que transcurre entre la colada y la solidificación, producen cambios químicos que modifican el comportamiento de la aleación.

Aunque se desconoce cuál es la especie química predominante en la que los elementos capaces de formar gases se

encuentran en el seno del metal fundido, no parece existir demasiadas dudas sobre el hecho de que estas porosidades son el resultado bien de reacciones químicas que generan un gas como subproducto (ecuación 1), o bien de la precipitación del propio gas como consecuencia de la saturación de éste en la aleación líquida (ecuación 2). En este último caso, la saturación se alcanza como consecuencia de los fenómenos de difusión y/o absorción mencionados anteriormente y que se ven favorecidos en gran medida por la elevada energía térmica existente en el metal líquido. Sin embargo, esta condición de saturación no es estable puesto que, tras la colada, los moldes evacúan gran parte del calor del sistema y se inicia un proceso de enfriamiento previo a la transformación líquido-sólido.



Como resultado de este cambio de energía, el equilibrio inicial reacciona siguiendo el conocido principio de LeChatelier y la solubilidad del gas disminuye de manera crítica en el metal fundido, generándose burbujas de diferentes tamaños. Estas porosidades pueden permanecer en una posición estática y en equilibrio con el gas aún disuelto en la aleación líquida o bien se desplazan por flotación a las partes superiores según posición de colada (Figura 2). Si el período de tiempo previo a la solidificación es prologando, las burbujas pueden ser desplazadas hacia el molde (normalmente fabricado con arena de sílice compactada) quedando así el metal exento de defectos. Sin embargo, esta situación se vuelve crítica cuando las porosidades se forman en los instantes previos a la transformación de fase. En este caso, las discontinuidades no tienen oportunidad de migrar hacia el molde y quedan atrapadas en el seno del material solidificado.

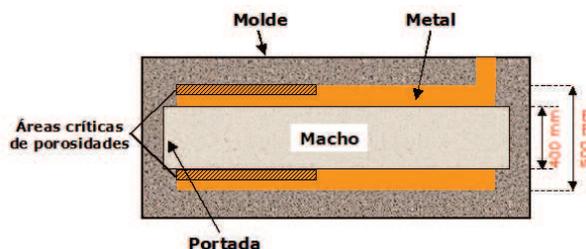


Figura 2. Zonas de mayor riesgo de porosidades en un molde.

Aquellas porosidades originadas como resultado de reacciones de combustión entre determinados elementos químicos que forman parte de la aleación y sustancias adicionadas a lo largo del proceso de preparación del metal de colada (FeSi, FeSiMg, acondicionadores, inoculantes, etc.), productos procedentes de los útiles de proceso (revestimientos de hornos, cucharas, etc.) o sustancias contenidas en los propios moldes también están sujetas a fenómenos de solubilidad similares al descrito anteriormente. Sin embargo, el origen de estos defectos y las medidas de actuación para evitar su aparición son muy diferentes a los de carácter exclusivamente endógeno. Adicionalmente, su localización no se limita a zonas determinadas sino que pueden aparecer en cualquier parte de las piezas (áreas donde se produce la reacción que los origina).

Todos estos aspectos proporcionan un carácter exclusivo a cada defecto, dependiendo de las metodologías de fabricación

utilizadas, pudiéndose obtener diferentes comportamientos metalúrgicos en las piezas. Por ejemplo, el cambio del material refractario empleado en las cucharas o simplemente la modificación del tratamiento térmico previamente aplicado sobre dicho material pueden influir de forma importante en el proceso de solidificación de la aleación. De este modo, se dificulta en gran medida la obtención de sistemas en equilibrio que puedan ser controlados y monitorizados de forma estable a lo largo de diferentes fabricaciones o incluso dentro de un mismo proceso.

3. Tipos de porosidades de gas

Aunque existen hábitos generales que ayudan a evitar la formación de porosidades de gas en las piezas, la metodología más eficaz requiere controlar las fuentes que aportan cada uno de los elementos químicos capaces de formar gases en el seno del metal líquido. Estos elementos son principalmente el nitrógeno, el hidrógeno y el oxígeno, aunque en ocasiones se generan porosidades de monóxido de carbono como consecuencia de la reacción química entre el oxígeno y el carbono en medios parcial o mayoritariamente reductores.

En este apartado, se realiza un estudio general de las características morfológicas y las causas de los principales tipos de porosidades de gas encontrados en las piezas fabricadas con fundición de hierro, acero y aluminio. El estudio y conocimiento de estos defectos se considera de enorme utilidad a la hora de detectar su presencia y tomar las acciones correctoras necesarias para eliminarlos sin que ello suponga elevados costes de proceso.

3.1. Fisuras de nitrógeno

Se trata de un defecto con mayor incidencia en las piezas fabricadas con fundición de hierro de bajo carbono equivalente ($\%C_{eq} = \%C + \%Si/3$) y acero. Las fisuras o "virgulas" de nitrógeno son cavidades superficiales o subsuperficiales, que presentan formas redondeadas o alargadas (hasta 1-2 mm de anchura y en ocasiones con apariencia de grietas). Estas porosidades muestran tendencia a aparecer en ángulos internos de las piezas o bien en zonas de última solidificación que están en contacto con el molde y/o macho.^[13-15] Aunque este tipo de porosidad se observa en numerosas ocasiones formando agrupaciones o agregados, también puede manifestarse de

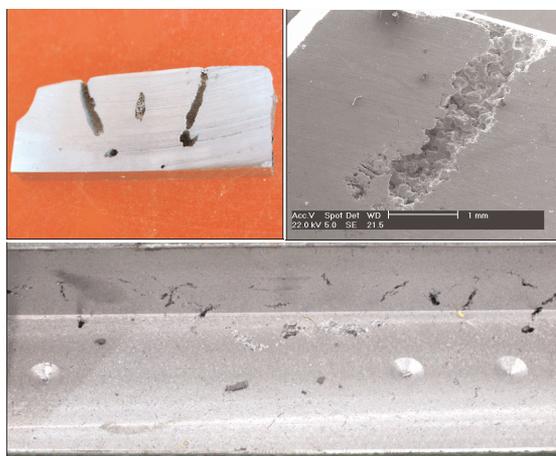


Figura 3. Fisuras de nitrógeno detectadas en diferentes piezas de fundición de hierro.

manera aislada sin que aparezcan inclusiones de materiales no metálicos en sus inmediaciones. La superficie interna del defecto muestra una morfología dendrítica como consecuencia de la interrupción del crecimiento de los cristales de hierro en el proceso de solidificación (Figura 3). En estas superficies se deposita una capa grafitica de textura suave, pudiendo aparecer también óxidos metálicos y depósitos de MnS. En este tipo de defecto, los grafitos que ocupan la matriz metálica suelen alcanzar la superficie interna de la porosidad.

El origen de este defecto radica en la diferencia de solubilidad que tiene el nitrógeno en las aleaciones de hierro (Figura 4) cuando éste se enfría y posteriormente pasa del estado líquido (>450 ppm) al sólido (35–100 ppm). Al disminuir la temperatura del metal, el nitrógeno se vuelve cada vez más insoluble en el hierro líquido y, si el gas formado no consigue abandonar el metal antes de que ocurra la solidificación, se generan los defectos anteriormente descritos.

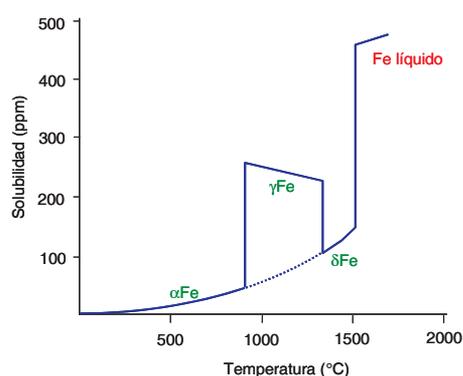


Figura 4. Solubilidad del nitrógeno en las diferentes fases del hierro.

En el caso de que las fisuras estén originadas por concentraciones extremadamente elevadas de nitrógeno en el metal (por ejemplo en zonas de la pieza cercanas a machos, donde el nitrógeno procede de las resinas químicas utilizadas para el fraguado de éstos), la morfología de estas cavidades puede aparecer más redondeada y con una superficie interior también dendrítica, pero más lisa y menos irregular.

La formación simultánea de hidrógeno gas en el metal líquido (una sustancia con un comportamiento similar al nitrógeno) favorece que estas fisuras subsuperficiales puedan aumentar su tamaño. El mecanismo de absorción de nitrógeno por parte del metal una vez fundido se produce durante los diferentes procesos de elaboración y preparación previos a la colada y a lo largo de ésta. Probablemente, el gas origina películas adsorbidas sobre las superficies del metal. Debido a las turbulencias originadas en los flujos de trasvase y/o colada, estas películas de nitrógeno se rompen de manera que parte del gas se introduce en el interior de la aleación (la cual permanece líquida). Posteriormente y durante el proceso de solidificación, el nitrógeno disminuye su solubilidad, precipita en estado gaseoso y genera las fisuras.

Las principal fuente metalúrgica de nitrógeno es la utilización de chatarras de acero como constituyente mayoritario de las cargas metálicas introducidas en los hornos de fusión. Otra fuente pueden ser determinados productos recarburantes empleados para aportar carbono al metal fundido. Los contenidos elevados de nitrógeno en las chatarras favorecen la disolución del gas en la aleación durante el proceso de fusión y posterior calentamiento. Adicionalmente, las corrientes de convección originadas en el líquido fundido incrementan la

solubilidad del nitrógeno y aumentan su concentración. En hornos de cubilote, el nitrógeno atmosférico juega un papel crucial debido a la necesidad de fundir la carga metálica con ayuda de flujos de aire caliente, los cuales inician y mantienen la combustión del coque. En el metal sólido y a temperatura ambiente, se consideran 80 ppm como concentración límite para evitar la aparición de estos defectos, aunque este valor crítico es variable dependiendo de las características propias del proceso de fabricación.

En el caso de la arena, el nitrógeno procede principalmente de los aglomerantes químicos (moldeo químico) y/o los materiales carbonosos utilizados en la preparación de las mezclas de arena en verde. La reutilización de las arenas en los procesos de fabricación puede originar fenómenos de acumulación de nitrógeno en aquellos casos en los que no existe una regeneración adecuada. La concentración máxima de nitrógeno en moldes y machos se establece genéricamente en el 0.15% cuando el metal en contacto posee áreas de módulo inferior a 1 cm. En el caso de que existan áreas masivas, donde son posibles fenómenos de segregación en el tiempo, la concentración máxima se estima en el 0.10%.

Otro aspecto a tener en cuenta es la composición química de la aleación metálica. La presencia de determinados elementos aleantes modifica la solubilidad del nitrógeno en el metal líquido (Figura 5) y por tanto influye en los procesos de saturación y formación de porosidades. Por otra parte, el aluminio favorece la formación de fisuras debido a su facilidad para generar hidrógeno gas, mientras que el titanio (>200 ppm) y en menor medida el zirconio, reducen la incidencia de estas porosidades a través de la formación de nitruros estables. Los elevados contenidos de humedad en la arena de moldeo también pueden fomentar la aparición de fisuras debido a la facilidad para formar hidrógeno y la estrecha relación existente entre este gas y el nitrógeno.

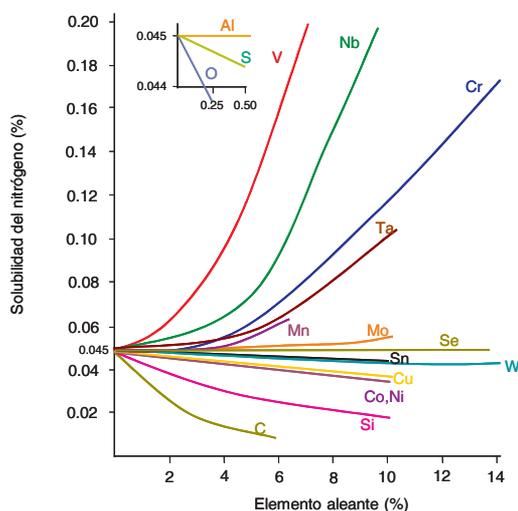


Figura 5. Variación en la solubilidad del nitrógeno en función de los elementos aleantes.

Aspectos como la elevada temperatura del metal líquido y la existencia de prolongados tiempos de contacto entre éste y las paredes interiores del molde y/o las superficies de los machos favorecen la disolución inicial del nitrógeno y su posterior precipitación en el seno de la aleación.

En ocasiones, la presencia de una porosidad originada por la formación de nitrógeno gas puede actuar como punto de inicio para la aparición de defectos de contracción. El enfria-

miento y solidificación del metal supone una contracción neta del material que es mucho más acusada en los aceros que en las fundiciones de hierro. De este modo, la aparición de cualquier discontinuidad de origen gaseoso puede servir de ayuda a la contracción del material y provocar la formación de rechupes asociados a dicha porosidad. La Figura 6 muestra un ejemplo de porosidades de nitrógeno asociadas a la formación de rechupes en un acero.

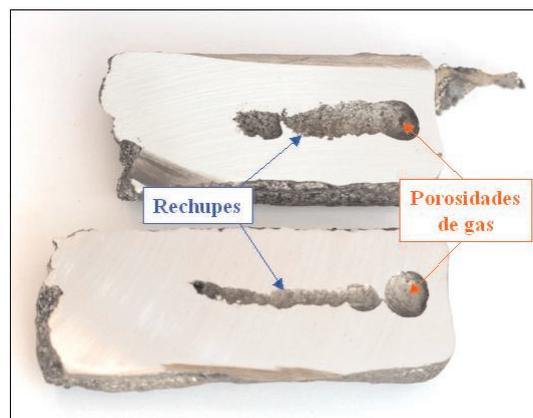


Figura 6. Asociación entre fisuras de nitrógeno y rechupes en el acero.

3.2. Porosidades debidas a la presencia de oxígeno

La aparición de este tipo de defectos está directamente relacionada con los contenidos de oxígeno activo en el metal líquido y su capacidad de oxidación.^[3] Dado que el aluminio fundido origina aleaciones fácilmente oxidables y las fundiciones de hierro contienen concentraciones importantes de carbono elemental, ambos materiales muestran niveles de oxígeno activo o libre muy reducidos y no son propensos a la aparición de este tipo de porosidades. Por todo ello, son las piezas fabricadas con fundición de acero las que muestran en la práctica mayores incidencias de este defecto.

La cantidad de oxígeno disuelto en el metal fundido depende en gran medida del método de fusión utilizado, siendo ésta mayor en los hornos de cubilote. Por otra parte, este elemento influye en el comportamiento y las propiedades de la aleación líquida y en su tensión superficial. De este modo, numerosos autores han descrito que el oxígeno interviene decisivamente en la precipitación grafitica de las fundiciones de hierro durante el proceso de solidificación, condicionando la morfología final de este constituyente y definiendo sus propiedades mecánicas.

El oxígeno presente en una aleación metálica fundida puede presentarse en tres estados: como una molécula diatómica disuelta, un átomo elemental disuelto (posiblemente como un radical) y/o en forma aniónica. En este último caso, el oxígeno puede formar mezclas de óxidos metálicos con el C, Si, Al, Ti, Mn, S, etc. u otros óxidos complejos de elementos también disueltos en propia aleación. Estos óxidos pueden ejercer como puntos de nucleación heterogénea para la formación de escorias, entre otros constituyentes. Comparativamente, la elevada reactividad de la molécula de oxígeno y su presencia en un medio de alta energía térmica como es un metal fundido hace muy complicado analizar su forma activa y caracterizar su comportamiento a lo largo de todo un proceso de fabricación.

Aunque el contenido de oxígeno disuelto en una aleación

fundida no puede ser medido directamente, existen metodologías que permiten determinar la concentración de oxígeno activo utilizando sondas específicas y establecer la correspondiente conversión a través de la ecuación de Nerst (ecuación 3). En esta expresión, se relaciona la fuerza electromotriz (FEM) con la temperatura del metal (T) y las presiones parciales de oxígeno en un material de referencia ($P_{O_{ref}}$) y en el propio metal líquido ($P_{O_{metal}}$).

$$FEM = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_{O_{metal}}}{P_{O_{ref}}} \quad (3)$$

La Figura 7 muestra la evolución de la actividad de oxígeno (concentración de oxígeno activo) en el acero fundido cuando éste se encuentra a diferentes temperaturas. Un incremento en la energía térmica de la aleación líquida permite disponer de una mayor cantidad de oxígeno activo, es decir, el riesgo de porosidades aumenta. Por esta razón, en los procesos de fabricación de piezas de acero son muy importantes las diferentes etapas de desoxidación del metal, utilizando sustancias fácilmente oxidables (aluminio metal, aleaciones FeSiMg, FeTi, etc.). El control del grado de eficacia obtenido en cada uno de estos procesos de desoxidación permite minimizar el riesgo de formación de porosidades en las piezas a lo largo de la transformación de fase líquido-sólido.

Las porosidades originadas como consecuencia de los elevados contenidos de oxígeno en un acero suelen estar asociadas mayoritariamente a reacciones químicas de este elemento con el carbono. De este modo, se obtiene CO y/o CO₂ gas

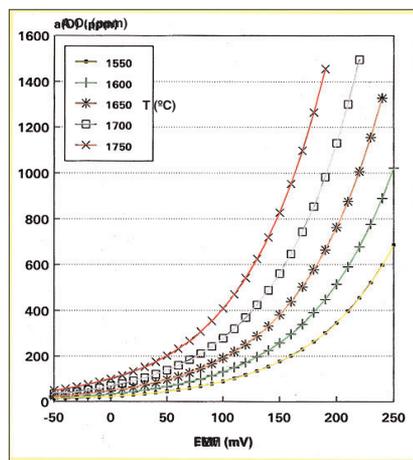


Figura 7. Evolución de la actividad de oxígeno en el acero fundido en función de la temperatura.

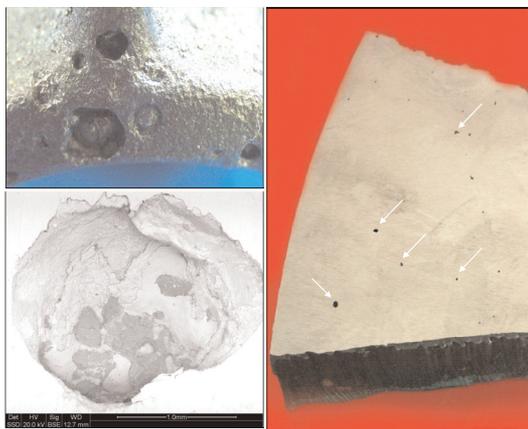


Figura 8. Diferentes tipos de porosidades asociadas a contenidos elevados de oxígeno en el metal.

como productos de la reacción, aunque existen dudas de si el propio oxígeno puede formar parte de estas porosidades. La morfología de estos defectos da lugar a formaciones redondeadas o alargadas, situadas en las partes superiores de las piezas, cuyas superficies interiores muestran un acabado liso (no dendrítico) y ocasionalmente con óxidos metálicos adheridos (Figura 8).

3.3. Poros (pinholes)

Se trata de pequeños orificios habitualmente redondeados (2–3 mm de diámetro), producidos como consecuencia de la formación de burbujas de gas y localizados preferentemente en las zonas superficiales o subsuperficiales de las piezas. En general, estos defectos muestran una superficie interior esférica y lisa, la cual puede aparecer recubierta por una película de grafito de textura lisa y sin que haya óxidos u otros materiales depositados. Es necesario tener en cuenta que los poros más superficiales pueden mostrar morfologías distorsionadas debido al proceso de granallado al que se somete a las piezas con el fin de eliminar los restos de arena adheridos tras el proceso de desmoldeo (Figura 9). [14,15]

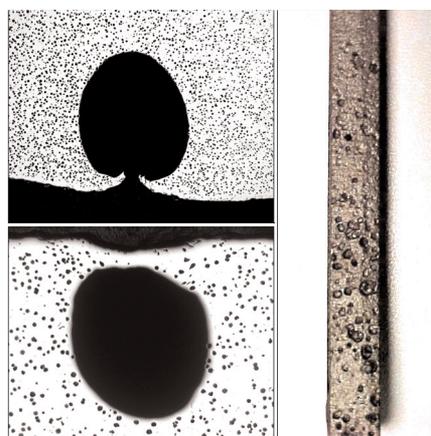


Figura 9. Poros de gas en piezas fabricadas con fundición de hierro esferoidal.

Los poros se clasifican en función del tipo de gas que los origina: hidrógeno, mezclas de hidrógeno-nitrógeno y monóxido de carbono (o cualquier otra sustancia gaseosa procedente de la combustión de escorias presentes en el metal de colada). Las áreas afectadas por este defecto suelen situarse en las zonas opuestas a las entradas del metal y/o en la parte superior de las piezas, pudiendo encontrarse en distribuciones aproximadamente uniformes (poros originados por gases inicialmente disueltos en el metal fundido) o en localizaciones más específicas (poros generados por causas externas al metal, por ejemplo zonas del molde con elevadas humedades). En el caso de que estos defectos estén motivados por reacciones molde-metal, su localización suele ser variada y su distribución más uniforme por toda la pieza.

Por lo general, durante el proceso inicial de fusión de las aleaciones no se aporta hidrógeno en el metal base, salvo que se utilicen cargas metálicas con altos contenidos de este gas. Adicionalmente, en el caso de las fundiciones grafiticas esferoidales el posterior tratamiento aplicado con la ferroaleación de magnesio se encarga de eliminar prácticamente la totalidad del posible hidrógeno contenido en el metal líquido. Por ello, la presencia de este gas se debe asignar a fenómenos de absorción posteriores a la etapa de fusión.

Un metal tratado con FeSiMg (fabricaciones de fundición grafitica esferoidal) puede contener aproximadamente 2 ppm de hidrógeno y hasta 60 ppm de nitrógeno. Si este metal se cuela en moldes de arena en verde cuya humedad oscila en el intervalo 3.0–3.5%, existen pocas probabilidades de que aparezcan poros en las piezas fabricadas. Cuando el contenido de humedad en la mezcla de arena es superior (3.5–4.0%) o los materiales refractarios de las cucharas se encuentran húmedos, pueden aparecer cantidades importantes de poros en las piezas debido a un aumento en el nivel de hidrógeno en el metal que está en contacto con estos materiales.

En la Figura 10 se comparan las variaciones térmicas de la solubilidad del hidrógeno y nitrógeno en una aleación de hierro fundido (%C = 3.25, %Si = 1.90; %Mn = 0.70 y %S = 0.05). Al igual que en el caso del nitrógeno, la solubilidad del hidrógeno experimenta un descenso importante a medida que disminuye la temperatura en el metal líquido. Por tanto, en el caso de que el contenido de esta sustancia sea elevado, es de esperar que a lo largo de la solidificación del material tenga lugar una saturación de este gas y se generen las correspondientes porosidades.

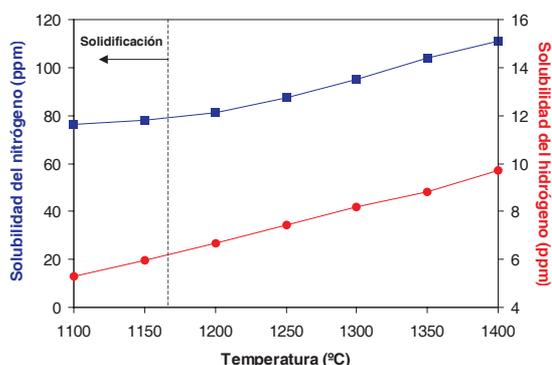
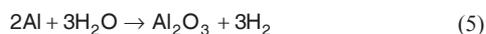


Figura 10. Evolución térmica de la solubilidad del hidrógeno (curva roja) y nitrógeno (curva azul) en una fundición grafitica.

Por otra parte, la existencia de concentraciones elevadas de elementos fácilmente oxidables (Mg, Al, Ti, Zn, etc.) en el metal fundido favorece en gran medida la aparición de poros en las piezas. Todos estos elementos pueden reaccionar vigorosamente con el vapor de agua procedente de la humedad de los moldes y generan hidrógeno en base a las siguientes reacciones químicas:



Además de aumentar el contenido de hidrógeno en el medio, la reacción de estos elementos también genera óxidos en forma de microcristales que pueden actuar de centros de nucleación para las burbujas gaseosas formadas tras la saturación.

Aunque la bibliografía define al aluminio como el elemento más activo en la formación de poros originados por el hidrógeno, es conveniente no olvidar la presencia de los otros elementos fácilmente oxidables, por lo que se deben vigilar sus contenidos en los materiales utilizados como carga de fusión y en el propio metal líquido preparado. En fundición grafitica esferoidal, se puede considerar un mayor riesgo en la aparición de poros para contenidos de aluminio que superan

los 100 ppm (0.010%), aunque valores inferiores también pueden favorecer la aparición de este tipo de defectos.

En el caso del zinc, su presencia puede potenciar los efectos debidos a elementos como el aluminio. Habitualmente, las cargas metálicas basadas en paquete de acero (especialmente si proceden del sector de automoción) presentan concentraciones elevadas de zinc debido a los procesos de galvanizado en los aceros utilizados en carrocerías. Aunque el zinc es un elemento fácilmente vaporizable a lo largo del proceso de fusión del metal, su absorción en el metal líquido puede alcanzar valores elevados si no se controlan adecuadamente las metodologías de fusión.

El nitrógeno contenido en el metal líquido también contribuye a la aparición de los poros de hidrógeno, introduciéndose en ellos durante su formación y acelerando su crecimiento. Por otra parte, elementos como el titanio (<0.020%), telurio, azufre o el mismo aluminio modifican la tensión superficial del metal líquido e influyen en la facilidad con la que se forman las porosidades de gas. Este hecho junto con la temperatura de la aleación líquida en el momento de la colada influye decisivamente en la capacidad de formación de los poros y su posterior eliminación del material antes de que se alcance el estado sólido.

Teniendo en cuenta la variabilidad de factores que pueden dar lugar a la presencia de este tipo de defectos en las piezas, los poros se clasifican generalmente en dos grandes grupos atendiendo al origen del gas que los provoca. Por un lado, se conocen los poros formados por burbujas de hidrógeno y/o hidrógeno-nitrógeno, cuyo origen puede asociarse con elevados contenidos de elementos oxidables en el metal (Al, Zn, etc.), altos contenidos de agua en los moldes de arena, humedad en los dispositivos utilizados en la preparación del metal líquido (revestimiento de hornos, cucharas, etc.), empleo de chatarras muy oxidadas y/o excesivos aportes de nitrógeno al metal.

En este tipo de poros, las superficies interiores pueden aparecer recubiertas por un fino recubrimiento constituido por grafito cristalino y cuya textura es lisa (Figura 11). Las zonas metálicas próximas a estos poros aparecen exentas de grafito y con una matriz constituida por un anillo ferrítico (decarburation).

En las aleaciones de aluminio, el riesgo de porosidades de hidrógeno es especialmente elevado debido a la propia capacidad del material para generar el gas (ecuación 5). A este

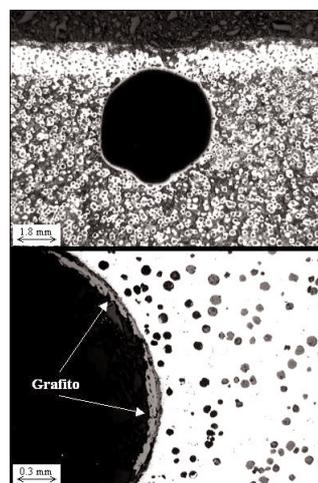


Figura 11. Decarburation y recubrimiento de grafito en la superficie interna de un poro de hidrógeno.

hecho es necesario añadir la gran solubilidad del hidrógeno en el aluminio líquido a altas temperaturas y la disminución de este parámetro cuando se produce el enfriamiento de la aleación. Cuando se alcanza el nivel de saturación, se forman burbujas que originan discontinuidades en el material con formas redondeadas (Figura 12), alargadas o incluso dendríticas, pudiéndose confundir con otras porosidades debidas a los fenómenos de contracción del metal (rechupes y/o microrrechupes).

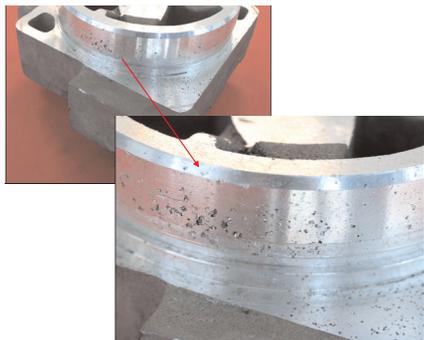


Figura 12. Poros de hidrógeno detectados en una pieza de aluminio fundido.

En las piezas de aluminio, el número, tamaño y forma de los poros de hidrógeno dependen del contenido de este elemento, la velocidad de solidificación y del tipo de aleación utilizada en el proceso de fabricación. De este modo, para una misma aleación y un mismo contenido de hidrógeno, las velocidades de solidificación lentas generan poros de mayor tamaño y, por tanto, mayores rechazos en las piezas fabricadas. Desde un punto de vista experimental, se recomienda no superar el 0.2–0.3% de contenido de hidrógeno en el aluminio fundido con el fin de evitar la formación de porosidades en la etapa de solidificación.

Por otra parte, la presencia de pequeños cristales de Al_2O_3 en el aluminio líquido aumenta el riesgo de aparición de poros tras la solidificación de las piezas. Este efecto se debe a que dichos microcristales ejercen de núcleos o gérmenes en los que puede formarse el gas cuando éste satura su solubilidad debido al enfriamiento del metal. Como consecuencia, es necesario eliminar la presencia de estas partículas en la aleación antes del proceso de colada en los moldes.

Por ello, en las aleaciones base aluminio resulta imprescindible llevar a cabo procesos de deshidrogenación del metal cuando éste es aún líquido. El hecho de hacer pasar un gas durante un determinado período de tiempo a través del metal es un método bastante eficaz para este fin. La utilización de nitrógeno y/o argón disminuye la presión parcial de hidrógeno y también la cantidad de hidrógeno disuelto en el fundido. Simultáneamente se consigue un efecto de lavado de óxidos y otras impurezas que son arrastradas a la superficie en forma de escorias.

Por otra parte, existe otro tipo de poros relacionado directamente con la presencia de materiales residuales ocluidos en el metal durante la solidificación. En este caso, el gas que origina los defectos procede de la degradación térmica de escorias, dando lugar a cavidades con una morfología macroscópicamente similar a la encontrada en los poros formados por hidrógeno gas. En estas porosidades, el gas causante del defecto es el monóxido de carbono que se forma cuando el carbono disuelto en el metal líquido o el contenido en la arena de contacto (procedente de los materiales carbonosos) reac-

ciona con los silicatos de magnesio y las escorias constituidas por óxidos o sulfuros metálicos. Estos compuestos son potentes oxidantes por lo que pueden reaccionar con el carbono, generándose el monóxido de carbono gas.

Los poros de escoria se caracterizan por presentar formas redondeadas, superficies internas tanto lisas como irregulares, habitualmente no muestran recubrimiento de grafito en su interior y aparecen en zonas de la pieza donde existen inclusiones no metálicas, arenas, escorias procedentes de los hornos de fusión, escorias del tratamiento con FeSiMg (fundición grafitica esferoidal) o debidas a turbulencias en el sistema de llenado de los moldes (Figura 13). En las fundiciones grafiticas laminares con elevados contenidos de sulfuros de hierro y manganeso, este tipo de porosidades suelen aparecer asociadas a las inclusiones generadas por dichos compuestos.

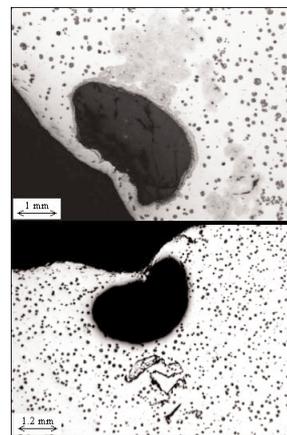


Figura 13. Poros de gas asociados a la presencia de escorias en el metal

Estos aspectos pueden constituir la principal característica a la hora de distinguir los poros de escoria de aquellos originados exclusivamente por el hidrógeno y/o hidrógeno-nitrógeno gas. El hidrógeno, y algunas veces el nitrógeno, puede difundirse desde el metal líquido hasta los microporos de monóxido de carbono, incrementando de este modo su tamaño.

3.4. Sopladuras

En este tipo de defectos se agrupan todas aquellas porosidades provocadas por la generación más o menos masiva de un gas como consecuencia de la colada de los moldes. Estos gases pueden ser consecuencia de las reacciones de combustión de los materiales carbonosos utilizados en la fabricación de moldes de arena en verde o bien de los productos químicos empleados en el fraguado de machos y/o moldes (moldeo químico). Otra posibilidad para la formación de sopladuras radica en la presencia de aire atrapado en el interior de los moldes cuando éstos son colados con una aleación metálica líquida y no existen vías de evacuación para la salida de estos gases hacia el exterior.

Las sopladuras se manifiestan en forma de cavidades en el metal que pueden aparecer de forma individual o agrupadas. La mayoría de las sopladuras tienen mayor tamaño que los poros de gas (dependiendo de la presión metalostática en la zona analizada) y presentan unas superficies interiores lisas debido a la morfología de las burbujas de gas que las configuran. Este tipo de porosidades puede manifestarse también con superficies irregulares, aunque normalmente presentan productos no metálicos depositados en ellas y relacionados

con la oxidación de la fase metálica. Excepto en aquellas ocasiones en las que se produce una solidificación rápida del metal, las sopladuras se detectan predominantemente en la parte superior de las piezas según posición de colada (flotación del gas generado).

Aunque este tipo de defecto puede manifestarse en piezas fabricadas en acero, fundición grafitica o metales no férricos, generalmente afectan en mayor medida a las piezas de fundición grafitica laminar debido a la elevada cantidad de elementos capaces de formar escorias. Estas sustancias pueden sufrir combustiones provocadas por las elevadas temperaturas del metal, originar gases durante el proceso de colada y dar lugar a sopladuras en las piezas ya sólidas. La Figura 14 muestra dos ejemplos de sopladuras detectadas en piezas fabricadas con fundición grafitica laminar. En ambos casos las superficies interiores del defecto son lisas, aunque en ocasiones puede aparecer una formación redondeada en su interior originada como consecuencia de la excesiva concentración de fósforo en el metal líquido (exudación fosforosa).

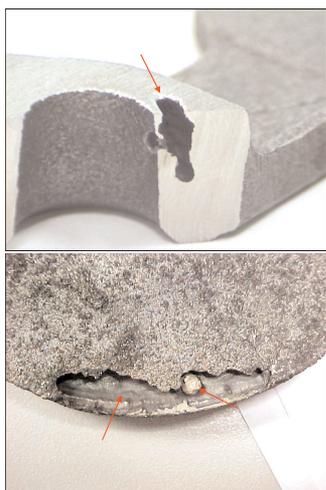


Figura 14. Diferentes tipos de sopladuras en piezas fabricadas con fundición grafitica laminar.

Las sopladuras se originan debido a una serie de deficiencias en las características de los machos y/o moldes utilizados en la fabricación de las piezas. Los factores más importantes son la existencia de permeabilidades reducidas (capacidad insuficiente para evacuar los gases), una gran formación de gases durante la colada o tras finalizar ésta (contenidos elevados de materiales carbonosos en los moldes y/o resinas en los machos) y un exceso de humedad en las mezclas de arena utilizadas para fabricar los moldes. En lo que se refiere exclusivamente a los moldes de arena en verde, otros factores que pueden influir de forma decisiva son: la utilización de mezclas de arena calientes (condensaciones de humedad en determinadas zonas del molde), la presencia de grandes contenidos de sustancias absorbentes de agua (bentonita, materiales carbonosos, finos de aspiración, etc.) y una compactación excesiva de las mezclas de arena durante las operaciones de moldeo.

Por su colocación, los machos presentan carencias importantes en su capacidad de evacuación de los gases generados durante la colada (este hecho se acentúa con los machos de tamaño reducido). Con el fin de compensar esta desventaja, en la fabricación de machos se utiliza habitualmente una arena de grano más grueso y con una mayor permeabilidad que la empleada en la preparación de la arena de moldeo. En

el caso de no ser suficiente, se debe dotar al macho de canales especiales para la evacuación de los gases generados. Adicionalmente, se puede emplear un recubrimiento (pinturas) para forzar la salida de los gases a través de estos canales e impedir su distribución por otras áreas de la pieza. Otro de los motivos por los que se pueden generar sopladuras en las piezas es la presencia de agua libre en la arena de moldeo, por ejemplo debido a deficiencias en el proceso de mezclado. Por otra parte, los materiales inertes y partículas extrañas incrementan notablemente la demanda de agua en la arena, debiéndose minimizar los contenidos de estas sustancias no deseables.

De cara a un reconocimiento eficaz de este tipo de defectos en las piezas, en ocasiones su morfología se muestra distorsionada por efecto de la presión ejercida por el metal líquido en el interior del molde. En la Figura 15 se muestran dos ejemplos de sopladuras formadas en una zona superficial de la pieza y que han quedado aplastadas por efecto de la presión metalostática ejercida durante la colada (gas lineal). Aunque este tipo de morfologías puede confundir el diagnóstico del defecto, la presencia de superficies interiores lisas con productos derivados de la oxidación del metal y su localización en las partes superiores de la pieza sirven de importantes indicadores.



Figura 15. Sopladura deformada por la presión del metal líquido durante la colada.

4. Conclusiones

Teniendo en cuenta las crecientes exigencias de mercado en cuanto a la calidad de las piezas fabricadas con metales fundidos, es necesario incrementar el grado de conocimiento y control de los defectos metalúrgicos que pueden aparecer en condiciones industriales de fabricación. En este sentido, las porosidades de gas generadas durante el proceso de solidificación del metal colado en los moldes suponen la formación de discontinuidades en el material sólido obtenido. Estas irregularidades representan un serio problema a la hora de garantizar las propiedades mecánicas y tecnológicas de dicho material y, por tanto, la funcionalidad de las piezas.

El conocimiento adecuado de estos defectos y sus características permite facilitar su detección, determinar las posibles causas de proceso que lo provocan y realizar cuanto antes las acciones correctoras necesarias para eliminar y/o minimizar su formación en los nuevos lotes de piezas fabricados. Al igual que con el resto de defectos metalúrgicos, este hecho

es especialmente importante a la hora de alcanzar y mantener la competitividad de un proceso de fabricación y reducir al máximo sus costes.

Con este propósito, en este trabajo se resumen los principales tipos de porosidades de gas que pueden aparecer en las piezas fabricadas con fundición de acero, hierro y aluminio. Estos tres materiales cubren la gran mayoría de piezas que se fabrican actualmente con aleaciones fundidas y coladas en moldes. A pesar de la naturaleza diferente de estos materiales, los mecanismos por los que se generan las porosidades de gas en ellos son bastante similares y responden a patrones de formación comunes. Por esta razón, es posible llevar a cabo un estudio general, respetando las singularidades de cada uno de los materiales analizados.

Es necesario destacar los efectos sinérgicos entre los diferentes gases que pueden formarse en el seno de una aleación líquida que inicia su solidificación. Aunque se han tratado de forma separada, estos gases son consecuencia de procesos químicos y/o físicos que se producen en mayor o menor medida y de forma simultánea. Aunque este comportamiento sinérgico puede dificultar en muchas ocasiones la realización de un diagnóstico efectivo, únicamente debe originar algún retraso en la caracterización del defecto y su posterior erradicación.

Agradecimientos

Los autores de este trabajo desean agradecer a todas las instituciones relacionadas con el mundo de la fundición de hierro, acero y aluminio las facilidades prestadas en la toma de los datos experimentales utilizados para la elaboración del presente trabajo.

Bibliografía

- [1] T. S. Piwonka, S. Kuyucak, K. G. Davis, *AFS Transactions* **2002**, 110, paper 02–113.
- [2] A. M. Samuel, F. H. Samuel, *Metall. Mater. Trans. A* **1995**, 26A, 2359–2372.
- [3] F. Mampaey, K. Beghyn, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–115.
- [4] H. Kambayashi, Y. Kurokawa, H. Miyake, *AFS Transactions* **2005**, 113, paper 05-016.
- [5] Y. Kurokawa, H. Kambayashi, N. Ozoe, H. Ota, H. Miyake, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–004.
- [6] A. S. Sabau, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–004.
- [7] T. Kano, I. Kang, Y. Fukuda, T. Mizuki, S. Kiguchi, *AFS Transactions* **2006**, 114, paper 06–084.
- [8] J. W. Woolley, D. M. Stefanescu, *AFS Transactions* **2005**, 113, paper 05–094.
- [9] D. M. Stefanescu, H. Q. Qiu, C. H. Chen, *AFS Transactions* **1995**, 189–197.
- [10] J. Sertucha, R. Suárez, *Arenas de moldeo en verde, 2nd Ed.; Azterlan, Durango, 2005*.
- [11] R. A. Hardin, X. Shen, J. Gu, C. Beckermann, *AFS Transactions* **1999**, 57, 433–440.
- [12] D. M. Stefanescu, *Int. J. Cast Met. Res.* **2005**, 18, 129–143.
- [13] Nitrogen in cast iron. British Cast Iron Research Association, **1975**, Broadsheet No. 41.
- [14] J. M. Greenhill, N. M. Reynolds, Unpublished report 1189. **1975**.
- [15] A. L. Graham, B. A. Mizzi, L. J. Pedicini, *AFS Transactions* **1987**, 343–350.

II Escuela de Verano sobre Historia de la Química Logroño, 9 – 11 julio, 2008



Gobierno de La Rioja



Sistema Riojano de Innovación

CONFERENCIANTES

Prof. Pedro J. Campos (Director)
Universidad de La Rioja, Logroño

Prof. Javier García-Martínez
Universidad de Alicante

Prof. Pere Grapí
CEHIC, Universitat de Barcelona

Prof. Ernst Homburg
Univ. Maastricht, Maastricht, NL

Prof. Marcos Martín-Torres
University College, London

Prof. Agustí Nieto
Universitat Autònoma, Barcelona

Prof. Raúl Rodríguez Nozal
Universidad de Alcalá, Alcalá de Henares

Prof. Pascual Román
Universidad del País Vasco, Bilbao

Prof. Margarita San Andrés
Universidad Complutense, Madrid

Prof. Ángel Toca
Universidad de Cantabria, Santander



http://fundacion.unirioja.es/cursosdeverano/historia_quimica/