

ELIMINACIÓN DE DEFECTOS DE MICROPOROSIDAD SUB-SUPERFICIAL EN ACEROS DE ALEACIÓN AGREGANDO FERROSELENIO



DR. R.L. (ROD) NARO Y D.C. WILLIAMS

ASI INTERNATIONAL, Inc.



PUNTOS SOBRESALIENTES DEL ARTÍCULO:

- Comprensión de la humedad y la porosidad resultante
- Eliminación de la porosidad subsuperficial en Aceros de Alta Aleación
- Los casos de estudio muestran una solución efectiva para prevenir porosidad subsuperficial.

Introducción: Nada es más frustrante en las operaciones de una fundición que ver aparecer porosidad subsuperficial luego de costosas operaciones de mecanizado. (Ver Figura 1)

La aparición de estos pequeños orificios bajo la superficie pareciera ocurrir siempre en temporadas de alta humedad y especialmente durante la primavera. El primer culpable universal casi siempre es la absorción de hidrógeno en aceros fundidos. El hidrógeno es el átomo más simple y el más pequeño de todos los elementos. Cabe notarse que el hidrógeno solo puede ser absorbido en su estado monoatómico. Junto al hidrógeno, el nitrógeno también puede cumplir un rol significativo en el desarrollo de porosidad, especialmente en la producción de piezas fundidas de aceros aleados y de alta aleación.

Tanto la absorción del hidrógeno monoatómico como del nitrógeno en las operaciones

de colado de aceros pueden ser el resultado de adiciones de aleantes y reacciones en la interfaz molde metal. La capacidad del acero fundido para absorber grandes cantidades de hidrógeno y nitrógeno se muestra en la Figura 2.

Los aceros fundidos pueden absorber hidrógeno por encima de su límite de solubilidad. Cuando una pieza que contiene altos niveles de hidrógeno solidifica, será inevitable que aparezca porosidad subsuperficial. El Hidrógeno puede tomarse de casi cualquier fuente de humedad, como refractarios, moldes de arena en verde, descomposición de ligantes químicos en el molde y corazones, aditivos para la escoria y humedad atmosférica.



“Funny ain’t it, how one little ol’ pin-hole can ruin yer whole day?”

Figura 1: Viñeta en “Foundry Management and Technology”, abril 1973, “Curioso, ¿no? Cómo un pequeño orificio puede arruinarte el día”

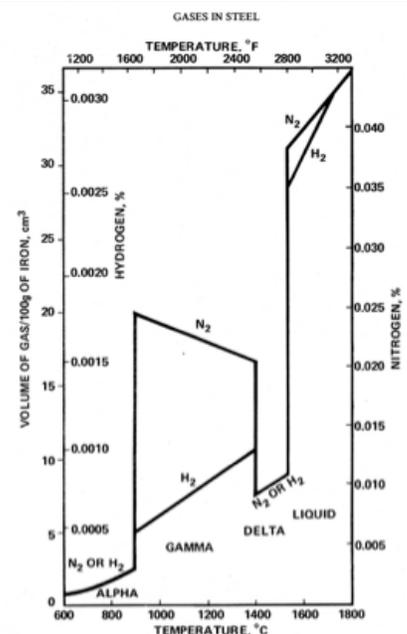


Figura 2: Solubilidad de Hidrógeno y Nitrógeno en hierro fundido (1)

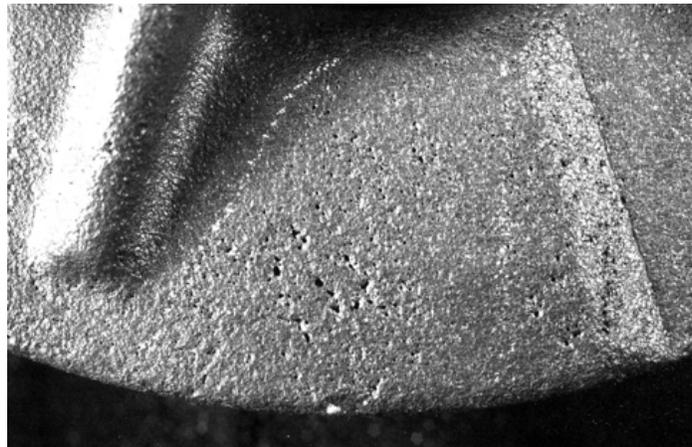
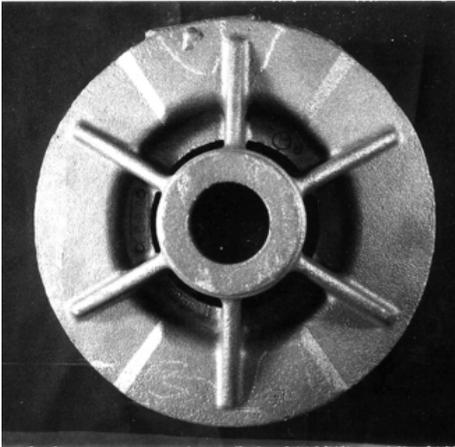


Figura 3: Ejemplo de porosidad subsuperficial en el soporte de eje de acero de un carro minero

El Nitrógeno se comporta de manera similar y puede ser resultado del procesamiento de algunos ferroaleantes, así como también de la descomposición química de resinas de moldes o corazones.

Apariencia: los defectos que se ven como agujeros hechos pinchando con alfiler son un tipo de porosidad debida a gas. Usualmente son agujeros pequeños, alargados (de aproximadamente 1,5 mm de diámetro) justo en la superficie o inmediatamente bajo ella con el eje largo del pinchazo perpendicular a la superficie de la pieza fundida. Las paredes de estos orificios en acero son a menudo suaves y brillantes. Cuando estos orificios llegan hasta la superficie de la pieza, su interior puede verse oxidado y mostrar una estructura

tenuemente dendrítica. Estos pequeños agujeros pueden ocurrir en cualquiera de las superficies de la pieza o debajo de ella, pero hay una tendencia a que ocurran más en espesores de transición delgados e intermedios, donde los ángulos de reingreso pueden servir como puntos calientes. La Figura 3 ilustra típicos orificios subsuperficiales en una pieza fundida en acero de alta aleación.

Origen del Gas de Reacciones de la Interfaz Molde-Metal: Salvo algunas excepciones, las resinas utilizadas para ligar químicamente los moldes y corazones de la industria de la fundición y siderúrgica, son resinas de base orgánica. Al ser orgánicas, se basan en los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno y en algunos casos nitrógeno. La composición química de los sistemas de ligantes más comúnmente

utilizados se muestran en la Tabla 1 (se muestra para comparación una arena en verde con Bentonita típica de la zona Occidental de EE. UU.). En los últimos años se desarrollaron nuevas fórmulas de resinas para minimizar los contaminantes dañinos del aire (HAPs), y estas modificaciones tuvieron un efecto directo en la composición química de las resinas. Más recientemente, los sistemas de solventes TEOS (un solvente en base a silicatos combinando tanto características orgánicas como inorgánicas) reemplazaron a los solventes tradicionales aromáticos y solventes alifáticos. Las ventajas principales de performance que tienen sobre los solventes de hidrocarburos aromáticos o biodiesel es la reducción del humo y el olor. Estos nuevos ligantes pueden reducir los HAPs en el colado, enfriamiento y shake-out.

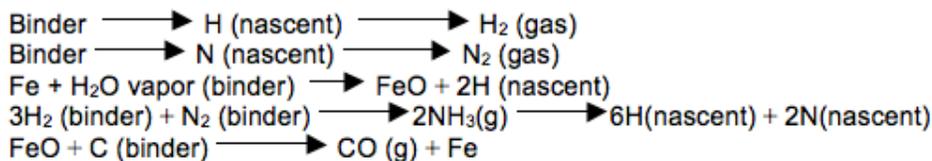
A las temperaturas de colado de estos materiales ferrosos, la presencia de estos elementos (carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) y sus subsecuentes productos de descomposición pueden producir varios defectos en las piezas fundidas. Las siguientes reacciones gaseosas son termodinámicamente posibles y bajo las condiciones adecuadas pueden ocurrir en la interfaz molde-metal⁵⁶.

Binder Type	% Carbon	%Hydrogen	%Nitrogen	% Oxygen
Phenolic Urethane Cold Box (2002 standard)	73.0	7.9	3.9	14.8
Phenolic Urethane Cold Box (2002 biodiesel)	68.4	8.1	4.0	20.0
(Biodiesel or vegetable oil based solvents)				
PU Cold Box (2002 all aromatic)	74.6	7.6	3.4	14.8
All Aromatic solvents				
PU No Bake (2002 standard solvents)	75.3	8.0	3.4	13.7
Premium Furan No Bake (2002)	52.9	6.6	0.56	38.4
Phenolic Ester No Bake (2002)	31.5	8.4	0.02	60.1
PU Coldbox (TEOS solvents) ⁽²⁾	65.0	7.0	3.8	25.0
PU No Bake (TEOS solvents) ⁽²⁾	65.0	7.0	3.8	25.0
Shell Sand (3.5% Binder, 12% Hexa) ⁽²⁾	71.1	5.8	4.3	18.8
Green Sand 3.2% moisture, 5% WB **	0	12.0	0	88.0
** Western Bentonite, ⁽²⁾ - Courtesy of Doug Trinowski, HA International				

Tabla 1. Composición química aproximada de los sistemas de resina actuales en fundición

Continued on next page

SIMPLE SOLUTIONS THAT WORK!



El hidrógeno se absorbe en el acero fundido de la humedad en la atmósfera y de los materiales refractarios, aleantes, elementos desoxidantes y aditivos para escoria. Dado que el hidrogeno es un átomo tan pequeño, puede difundirse rápidamente una vez absorbido, creando estos pequeños agujeros. La absorción de hidrógeno puede resultar de la descomposición del vapor de agua en moldes de arena en verde, de la descomposición de los ligantes en moldes con resina o de la alta humedad ambiental en la zona de fusión. Un aumento en la refusión de virutas metálicas que contentan residuos de los fluidos de corte contribuirá a la incorporación de hidrógeno.

El Nitrógeno también puede absorberse con facilidad en los aceros líquidos provenientes de productos de descomposición gaseosa de las resinas de moldes y corazones, así como también a partir de ciertos materiales de carga. Roach y Simmons (3) reportaron que todos los aceros inoxidable tienen tendencia a tomar nitrógeno al ser fundidos al contacto con aire. La capacidad para retener nitrógeno mostró ser dependiente de los niveles de cromo y manganeso que tenga el acero. Niveles mayores de cromo y manganeso permitirá retener cantidades mayores de nitrógeno.

El hidrógeno y nitrógeno nacientes o monoatómicos son fácilmente solubles en hierros y aceros fundidos. Mientras que las primeras cuatro reacciones tienden a formar poros tanto en la superficie como por debajo de ella, la última reacción usualmente resulta en defectos de superficie como "picaduras de viruela" o más frecuentemente, repliegues de carbón lustroso y arrugas superficiales (4).

Fuentes de Gas en los

Materiales Aleantes: La solubilidad del nitrógeno en aleaciones al cromo puede ser bastante alta, a menos que la fundición especifique la necesidad un grado de ferrocromo con bajo nitrógeno. En una fundición de acero inoxidable, se encontraban con porosidad subsuperficial severa y luego de investigar, se encontró que el ferrocromo de bajo carbono utilizado (0,05% carbón) contenía más de 10.000 ppm de nitrógeno. La fundición no tenía idea hasta ese momento que debía especificar la necesidad de bajo nitrógeno al proveerse del ferrocromo de bajo carbono.

El hidrógeno y nitrógeno son también muy solubles en las aleaciones al manganeso, de modo que los fundidores deben tener el cuidado de especificar bajos grados de hidrógeno y nitrógeno, particularmente con el manganeso de grados electrolíticos. Se ha encontrado hidrógeno presente en los cátodos electrolíticos de níquel.

La observación de que el hidrógeno y el nitrógeno son aditivos al momento de promover porosidad se sustenta con algunos datos analíticos. Rassbach, Saunders, et al (5) encontraron evidencia en fusiones experimentales de aceros inoxidable tipo 410 (11 a 13% Cr) 230 ppm de nitrógeno (0,023%) y 5 ppm de hidrógeno (0,0005%), esto daba por resultado piezas buenas. Al aumentar el nivel de nitrógeno a 300 ppm (0,030%) y 4 ppm de hidrógeno también eran buenas. Sin embargo, un aumento de 3 ppm de hidrógeno (7ppm ó 0,0007 total) en el baño de fusión conteniendo 300 ppm

de nitrógeno produjo piezas con severos agujeros tipo pinchazo. Este patrón reveló que en los aceros inoxidable tipo 410, incluso con nitrógeno tan bajo como 300 ppm (0,03%), 7 ppm de hidrógeno era excesivo. Esta anomalía compleja es conocida como "nitrogen/hydrogen pinholing".

Eliminación de la Porosidad Subsuperficial en Aceros de Alta Aleación:

Trabajos de investigación llevados a cabo a finales de los 1960's identificaron que el uso de ferroselenio puede eliminar de manera sustancial la porosidad subsuperficial en piezas coladas en moldes de arena en verde (6). A la fecha de la investigación, la tecnología de resinas estaba aún en pañales por lo que no se investigó con ninguno de los sistemas mostrados en la Tabla 1. No obstante, desde aquel momento se ha encontrado que las adiciones de ferroselenio es también efectiva al colar en moldes ligados mediante resina.

Una de las utilizaciones principales del ferroselenio en la industria de la fundición es el control de la porosidad por hidrógeno. Pequeñas cantidades de FeSe pueden prácticamente eliminar la porosidad por hidrógeno (pinchazos) en aceros al carbón, de media y de alta aleación, ferrosos resistentes al desgaste como Ni Resistente y en aceros inoxidable colados en moldes tanto en verde como en arena ligada químicamente. Las tasas típicas de agregado son 0,005% Se a 0,02% Se (desde 0,10 lb hasta 0,40 lb por ton) aunque puede agregarse incluso hasta 1 lb. por ton. Como se utilizan adiciones tan pequeñas, se coloca al FeSe en briquetas de forma uniforme para facilitar pesadas precisas. Generalmente se piensa que el selenio previene las porosidades de tipo pinchazo debido a su influencia en la tensión superficial del baño, de modo que las superficies sólidas no se mojan y se reduce la probabilidad de burbujas de nucleación heterogéneas de gas.(6) También se informó que las adiciones de

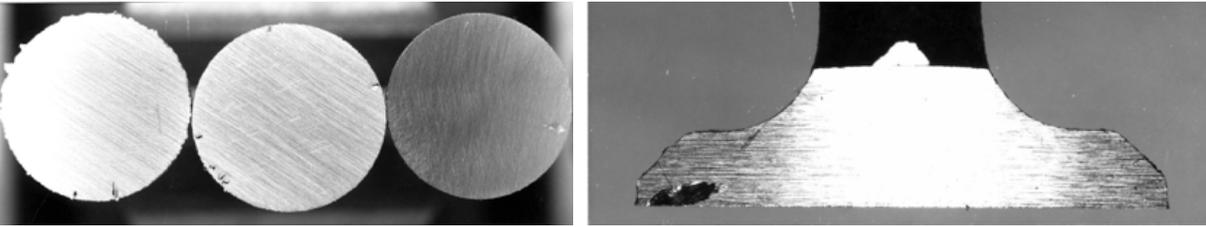


Figura 4: Macrofotografías de poros pinchazo subsuperficiales encontrados en válvulas al alto cromo níquel. Cara superior de cabezal de válvula y sección longitudinal.

0,10% de Selenio pueden reducir la tasa de absorción de nitrógeno en el acero líquido.

Ejemplo de Agregado de FeSe en Fundición X:

Para ilustrar la eficacia de la adición de FeSe se muestra el caso de una válvula fundida en una aleación al alto cromo-níquel (nominal 1,6% C, 21% Cr, 6% Mn, 4% Ni, 0,2% N) de la Fundición X. Se añade Nitrógeno (2000 ppm) de manera intencional para estabilizar la austenita y se agrega como un FeCr conteniendo N. La Fundición X produce piezas varias de acero inoxidable de alto cromo-níquel en moldes de arena de shell. Durante la temporada lluviosa de primavera (alta humedad), inevitablemente tenían brotes de porosidad subsuperficial. Debido a la naturaleza estacional de este problema, ocasionalmente los rechazos de piezas en la etapa de finalización alcanzaban hasta el 80% en un mes dado. Durante la investigación del problema de pensó que los poros con forma de pinchazo se debían en parte al hidrógeno/nitrógeno que surgía de la ruptura de las resinas sintéticas utilizadas en los moldes de arena de shell. Se muestran ejemplos del tipo de porosidad subsuperficial encontrada en cortes de válvulas (vea Figura 4).

Con el objeto de reducir los niveles generales de gas, la Fundición X se abocó a un estudio extensivo de las variables que podrían ser la causa de la porosidad subsuperficial. Esto incluyó:

- Variación de la temperatura de colado del metal desde 2800oF (15037°C) hasta 3050oF (1677°C)
- Fundir bajo una cubierta protectora de Argón

- Fusión rápida minimizando los tiempos de mantenimiento del metal
- Añadido de mineral de hierro y óxido de níquel para iniciar una agitación moderada de carbón de ebullición.
- Prácticas desoxidantes utilizando fundentes varios CaSi, CaSiBa, Aluminio MischMetal (tierras raras)
- Adiciones de ferrocirconio, ferrotitanio y una aleación compleja (compuesta de Fe-Si-Mn-Al)
- Reducción de los niveles de nitrógeno de la carga

Para determinar el efecto del nitrógeno cargado, las fusiones hechas sin agregado de nitrógeno contenían entre 0,05% y 0,07% (500 a 700 ppm) de nitrógeno. Tres factores fueron responsables del aumento en los niveles de nitrógeno:

1) fusión al aire (3), 2) toma de nitrógeno de los moldes de arena de shell y 3) aumento de la solubilidad del nitrógeno del cromo y manganeso en la aleación. Incluso con estos niveles bajos de nitrógeno, intermitentemente aparecía porosidad.

Se llevó a cabo un extenso trabajo analítico para determinar si el nitrógeno y/o el hidrógeno eran responsables de los defectos subsuperficiales, se tomaron cuidados extremos al analizar el hidrógeno. A las piezas de ensayo se les hizo inmediatamente un tratamiento térmico de calentar y luego rápidamente enfriar (quench) y se las almacenó en nitrógeno líquido para prevenir difusión del hidrógeno de las muestras.

Casi sin excepción, no se identificó una variable de manera definitiva como la culpable de los poros subsuperficiales. Solamente al añadir 0,02% FeSe a la cuchara de desoxidación con 0,10% de aluminio y 0,06% de ferrotitanio, desapareció e problema de porosidad. Parecería que la porosidad subsuperficial se debe a complejas interacciones hidrógeno / nitrógeno.

Conclusión: el agregado de pequeñas cantidades controladas de ferroselenio (hasta 0,02%) y mantener la carga de material con el nitrógeno en el extremo inferior de la especificación resultó ser el único método a prueba de tontos que fue efectivo para prevenir la porosidad subsuperficial en la Fundición X.

Referencias:

1. W. O. Philbrook and M. B. Bever (Eds.). Basic Open Hearth Steelmaking, Physical Chemistry of Liquid Steel. Chap. 16. 621-690. AIME New York 1951
2. Courtesy of Doug Trinowski, HA International.
3. D. B. Roach and W. F. Simmons, "Effects of Nitrogen Additions to Stainless Steels", DMIC Technical Note, Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio, 1966.
4. Naro, R.L, "Formation and Control of Lustrous Carbon Surface Defects in Iron and Steel Castings," Silver Anniversary Paper, ASI International, Ltd, AFS Transactions, paper 02-154, (2002).
5. H. P. Rassbach, E. R. Saunders and W. L. Harbrecht, "Nitrogen in Stainless Steel, Electric Furnace Steel Proceedings of the AIME", Vol. 11, 1953.
6. A. M. Hall, C. E. Sims, "Reducing Pinhole Porosity in High Alloy Steel Castings by Additions of Selenium", Battelle Memorial Institute, American Society for Metals, Technical Report P9-41.2. Presented at the 1969 Materials Engineering Exposition, 1969



Contacto
ROD NARO
rod@asi-alloys.com

Encuentre Más.... Metales, Aleaciones & Fundentes



ASI
INTERNATIONAL

Fundentes para limpieza de horno eléctrico y cuchara, cobertores calientes y exotérmicos, fundentes para no-ferrosos, inoculantes y nodulizantes especializados...todo diseñado para reducir los costos de fusión.

- Redux EF40L & EF40LP Electric Furnace and Ladle Fluxes (U.S. Patent 7,618,473) - can double refractory life!
- Sphere-O-Dox High Performance Inoculants
- Nodu-Bloc Low Silicon Nodulizers

¡Aleaciones en toda cantidad!

www.asi-alloys.com

Call 216-391-9900