

DIFERENTES ASPECTOS INVOLUCRADOS EN EL ANALISIS DEL FENOMENO DE FRAGILIZACION DE LA FUNDICION ESFEROIDAL AUSTEMPERIZADA (ADI) MEDIANTE EL CONTACTO CON AGUA

R.E. Boeri ⁽¹⁾, R. A. Martínez ⁽²⁾

(1) (2) División Metalurgia – INTEMA- UNMDP, Fac. de Ingeniería
J.B. Justo 4302 - B7608FDQ Mar del Plata - ARGENTINA
email: rimarti@fi.mdp.edu.ar
E-mail (autor de contacto): rimarti@fi.mdp.edu.ar

RESUMEN

Las fundiciones de grafito esferoidal alcanzan muy alta resistencia mecánica luego de ser sometidas a un tratamiento térmico de austemperizado, obteniéndose el material denominado habitualmente Austempered Ductile Iron (ADI). El comportamiento mecánico de este material muestra una marcada fragilización cuando se la somete a ensayos de tracción con su superficie en contacto con líquidos.

Los estudios realizados han demostrado que la fragilización del ADI por contacto con fluidos presenta características únicas, y no se ha llegado hasta el momento a explicar el fenómeno en forma acabada. La utilización segura del material en servicio requiere de una caracterización completa del comportamiento del material en contacto con distintos medios fluidos. El fenómeno presenta similitud con procesos reportados en la literatura conocidos como fragilización por metal líquido (LME) para los cuales se han elaborado diferentes teorías aún en discusión.

En este trabajo se realiza una revisión amplia de los estudios llevados a cabo hasta el presente, referidos a la influencia que ejerce el contacto con líquidos sobre las propiedades a la tracción para diferentes grados de ADI, la tenacidad a la fractura, el efecto de diferentes fluidos, la generación de fisuras, y el estudio de las superficies de fractura. Se presentan una gran variedad de datos experimentales y se plantea el posible modelo para explicar como sucede el mecanismo de degradación.

Tópico 2: Materiales metálicos

Palabras clave: ADI, fragilización, líquido, propiedades, modelos

1. INTRODUCCIÓN

Las fundiciones de grafito esferoidal austemperizadas (ADI), son materiales féreos de muy alta resistencia mecánica que son utilizadas cada vez en mayor medida en la fabricación de componentes mecánicos de responsabilidad, altamente solicitados. A principios de 1999 Shibusani et al. [1] y Komatsu et al. [2] identificaron un fenómeno de fragilización que afecta al ADI cuando el material es ensayado en tracción con su superficie en contacto con agua. Estos trabajos dieron origen a las investigaciones llevadas adelante en la División Metalurgia, INTEMA en los años subsiguientes. Los trabajos realizados por este grupo de trabajo [3-6], sumados a los de otros investigadores, han logrado avanzar marcadamente en la caracterización del fenómeno de fragilización, aunque no se ha logrado aún una identificación clara de los mecanismos actuantes en el proceso de fractura. Teniendo en cuenta que la producción mundial de ADI continúa en franco ascenso, es necesario lograr los avances definitivos que permitan garantizar un uso seguro del material en toda circunstancia. En este trabajo se resumen los avances en el estudio de este fenómeno durante los últimos años.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los ensayos y análisis fueron realizados sobre probetas de tracción de fundición esferoidal obtenidas por el seccionamiento de bloques Y de 25mm de espesor, colados en la planta piloto de fundición del INTEMA,

siguiendo prácticas convencionales de fusión, nodulización, inoculación y colada. Las composiciones químicas de las coladas empleadas se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Composiciones químicas de las coladas utilizadas

Colada	C	Si	Mn	Mg	Cu	Ni	Mo	P	S
A	3.20	3.30	0.2	0.03	1.00	0.68	0.09	0.03	0.01
B	3.20	3.30	0.2	0.03	1.00	0.68	0.09	0.01	
C	3.35	2.74	0.32	0.062	1.05	0.44	----	-----	----
D	3.32	1.77	0.18	0.05	0.06	----	----	0.06	0.02

A partir de los bloques Y colados se mecanizaron cilindros de 11mm de diámetro, que fueron sometidos al tratamiento de austemperizado, consistente en un austenizado a 920°C durante 1 hora, seguido por un austemperizado en baño de sales fundidas a 360°C durante 45 minutos. Con estos cilindros se mecanizaron probetas de tracción de 6,35 mm de diámetro con extremos roscados (ASTM A536-84) y en algunos casos se utilizaron probetas planas con sección variable para obtener secciones sometidas a diferentes tensiones en una misma muestra y analizar la generación y tamaño de las fisuras con diferentes fluidos, (Figura 1). Además en estas últimas fue posible realizar observaciones microscópicas en las caras laterales.



Figura 1: Dimensiones de las probetas de tracción.

La probeta utilizada en los ensayos de tenacidad a la fractura responden a la norma ASTM E 399 y sus dimensiones se pueden observar en la Figura 2.

Los ensayos de tracción se realizaron en seco y en contacto con agua. En este último caso, la sección calibrada de la probeta se encuentra totalmente rodeada por agua. Para esto se emplea una porción de tubería plástica dispuesta como se muestra en la Figura 3.

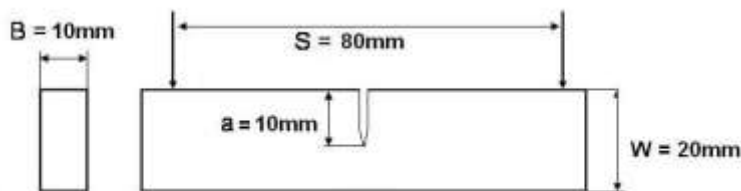


Figura 2. Probeta según ASTM E 399

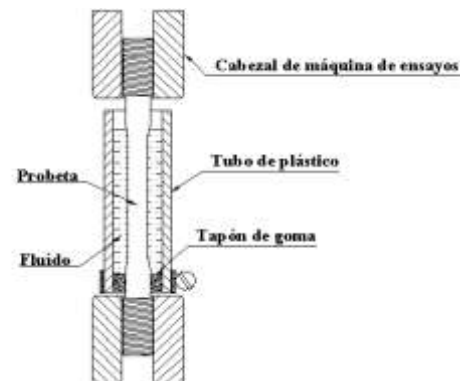


Figura 3: esquema del dispositivo de inmersión.

La composición química fue determinada utilizando un espectrómetro de emisión por chispa BAIRD® DV6 y los ensayos mecánicos se realizaron en una máquina universal de ensayos INSTRON® series IX. Y los valores reportados resultan del promedio de tres ensayos.

Las caracterizaciones microestructurales fueron realizadas mediante un microscopio óptico OLYMPUS® PMG 3 se mientras que las superficies de fractura fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido JEOL® JSM-6460LV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las Propiedades a la Tracción en Medios Fragilizantes

El fenómeno de fragilización que se produce en la fundición esferoidal austemperizada (ADI) fue cuantificado mediante ensayos de tracción. Los resultados están sintetizados en la Figura 3 en la cual se observa que cuando la superficie de la probeta de tracción está en contacto con agua se producen disminuciones de alrededor de un 20% en la tensión de rotura, mientras que la tensión de fluencia permanece constante. Sin duda la propiedad más afectada es la elongación ya que la misma presenta disminuciones de hasta un 75%.

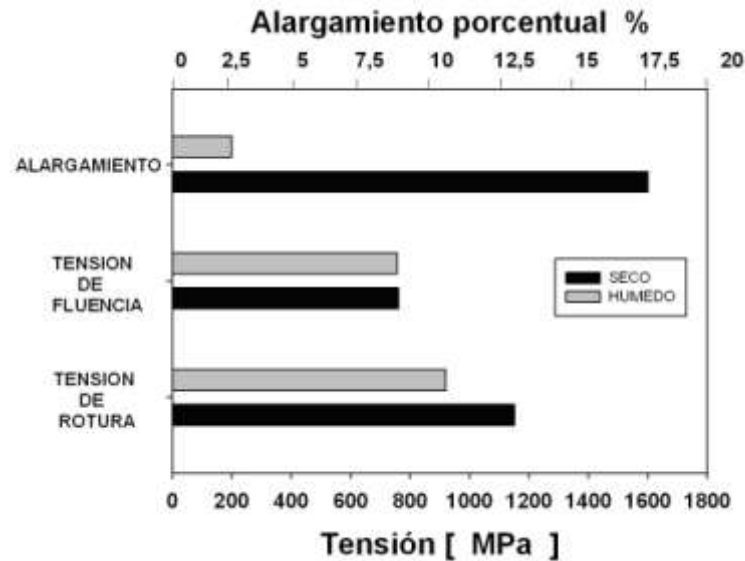


Figura 3. Influencia del contacto con agua en las propiedades de tracción (Colada A)

Este comportamiento fue también evaluado con otros líquidos, tales como alcohol isopropílico, heptano, metanol y tetracloruro de carbono. Los diversos medios fueron seleccionados para caracterizar la influencia de la estructura molecular sobre el fenómeno. La selección de los líquidos empleados en los ensayos fue realizada teniendo en cuenta la magnitud de la tensión superficial y el valor de polaridad de cada molécula. El líquido que posee la mayor tensión superficial, aproximadamente 72 mN/m es el agua, que presenta además la mayor polaridad. Los alcoholes son también en cierta medida polares. También se realizaron ensayos en contacto con heptano, que presenta una estructura más larga que el etanol y el alcohol isopropílico. El tetracloruro de carbono, no posee átomos de H y es no-polar, representando un extremo opuesto al del agua. La Figura 4 muestra la estructura de las moléculas de los líquidos empleados.

Tabla 2. Propiedades de ensayos con diferentes fluidos(Material

Medio	σ_R [MPa]/ $\delta\%$	Tens.Scial. [mN/m]	Polaridad [Debye]
Aire	1086 / 11,60	--	--
CCl ₄	1042 / 11,0	26,5	0
Alc. Isopr	995 / 6,6	23,5	1,66
Etanol	987 / 7,9	22,1	1,68
Heptano	993 / 8	21,73	<0,2
Agua	851 / 2	72,1	1,85

utilizado: colada C)

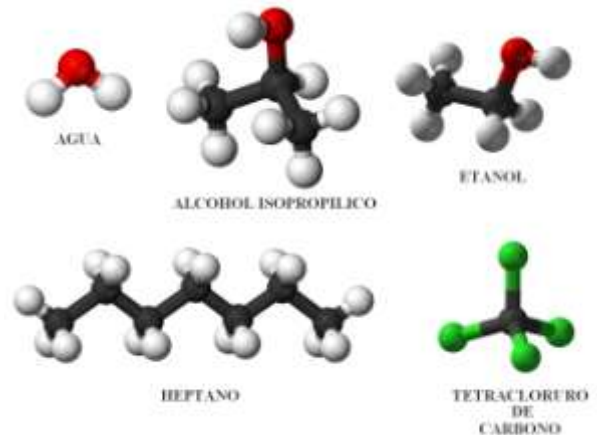


Figura 4. Moléculas de los diferentes fluidos.

La Tabla 2 muestra los valores de tensión de rotura y alargamiento medidos así como los correspondientes valores de tensión superficial y polaridad de los respectivos fluidos. Los valores de tensión han sido ordenados de mayor a menor. Los resultados de la Tabla 2 muestran que la tensión superficial no es la variable que controla el fenómeno de fragilización, ya que la intensidad de la fragilización, manifestada por la disminución de la tensión de rotura respecto de aquella medida en contacto con aire, no se condice con los valores de tensión superficial listados. Con excepción del agua, los otros cuatro medios líquidos empleados presentan tensiones superficiales semejantes, pero ocasionan fragilización de variada intensidad. Los valores de polaridad, en cambio, muestran una buena correlación cualitativa con la intensidad de la fragilización, observándose en general que la mayor fragilización corresponde a los líquidos de mayor polaridad.

Proceso de Fractura – Influencia de la Tensión Aplicada

La observación microscópica de la superficie lateral de las muestras de sección variable traccionadas hasta la rotura permitió observar que se forman fisuras subcríticas (Figura 5a)

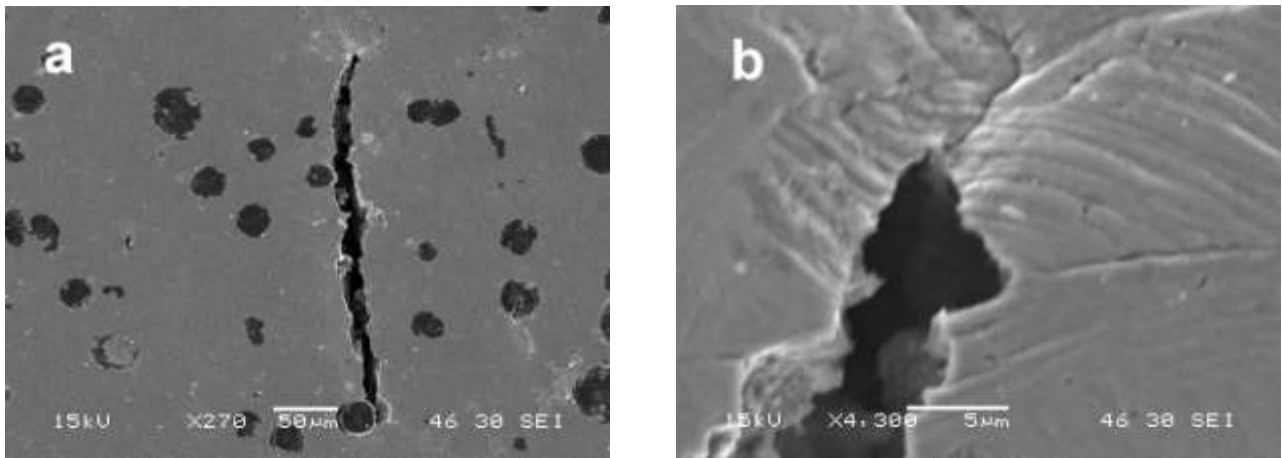


Figura 5. Fisuras subcríticas formadas en los estadios tempranos de deformación plástica

La Figura 6 muestra la distribución del tamaño de las fisuras en función de la tensión local aplicada. Las probetas ensayadas en seco muestran fisuras cuya longitud aumenta con la tensión local, indicando la existencia de un período de crecimiento estable. En cambio, las fisuras observadas en contacto con otros medios líquidos utilizados presentan longitudes menores, sugiriendo que estas alcanzan rápidamente dimensiones críticas que inducen la fractura. Adicionalmente, la aparición de las fisuras tiene lugar a diferentes tensiones, dependiendo del medio en contacto con la superficie de la muestra. Tanto la presencia de agua como la de alcohol isopropílico inducen la aparición de fisuras a valores de tensión mucho más bajos que los observados en contacto con aire. En presencia de agua las fisuras aparecen por encima de los 850MPa, mientras que en presencia de alcohol isopropílico lo hacen por encima de 900 MPa. Al ensayar en aire sólo aparecen fisuras por encima de los 1050 MPa .

En concordancia con los resultados de trabajos anteriores se observa que el efecto del agua es más marcado que el del alcohol isopropílico. La cantidad y el tamaño de las fisuras que se forman es también diferente. El ensayo en aire está acompañado de la aparición de numerosas fisuras que alcanzan los 150 micrones. En cambio, en presencia de medios fragilizantes aparece menor cantidad de fisuras que rara vez superan los 50 micrones de longitud. En todos los casos las fisuras aparecen a valores de tensión por encima de la tensión de fluencia para esta aleación y tratamiento térmico, que es de aproximadamente 790 Mpa.

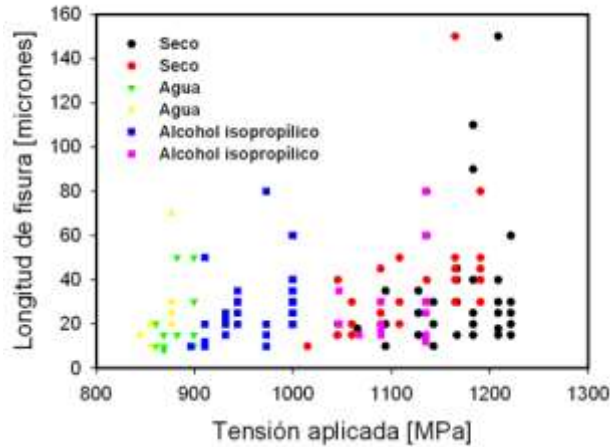


Figura 6. Umbral de generación de fisuras (Material utilizado: colada C)

Cambios en la Superficie de Fractura causados por los Medios Fragilizantes

Las superficies de fractura de las muestras ensayadas a la tracción en contacto con medios fragilizantes muestran en todos los casos un aspecto como el observado en la Figura 7, en la que se puede observar la presencia de una zona con una topografía más plana que el resto. Esta zona corresponde al lugar en el que se inició el proceso de fractura. Es aparente que cuando el fluido fragilizante ingresa a una fisura como la observada en la Figura 5 se producen los mecanismos que originan la falla temprana de la muestra.

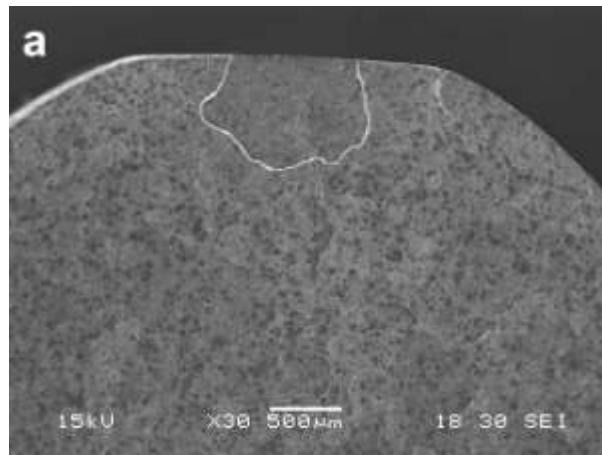


Figura 7. a) Aspecto de la superficie de fractura (tracción) (Material utilizado: colada C).

Entre los procesos de fragilización más estudiados se encuentran la fragilización por hidrógeno junto con la corrosión bajo tensión y la fragilización por metal líquido. La fragilización asistida por el medio presenta como característica general fractura frágil con fisuras que propagan con valores de tenacidad a la fractura más bajos que los valores críticos obtenidos en aire. La fragilización por hidrógeno produce una fractura frágil causada por la difusión de hidrógeno atómico dentro de la estructura cristalina del material. Este hidrógeno se podría generar mediante reacciones electroquímicas en el medio circundante. Los procesos corrosivos que pudieran estar involucrados operan en forma lenta, por lo que queda descartado este mecanismo como responsable del fenómeno aquí estudiado.

La fragilización por metal líquido causa la fractura frágil de un material que en condiciones normales se comporta como dúctil. Se ha observado que la tensión necesaria para producir la propagación de una fisura con metal líquido es menor que aquella necesaria cuando el material está tensionado en aire. Este tipo de

comportamiento no obedece a un proceso corrosivo, de disolución o controlado por difusión. La fragilización es severa con una propagación muy rápida cuando se la compara con algún proceso de corrosión bajo tensión.

La formación de una molécula de hidrógeno mediante la combinación de dos átomos puede ser acelerada mediante la aplicación de una polarización catódica, lo cual favorecería la fragilización por hidrógeno.

Por los motivos expuestos se decidió aplicar potencial electroquímico durante el desarrollo de ensayos de tracción con la probeta sumergida en agua y se compararon los resultados con los de ensayos sin aplicar potencial. No se observaron diferencias entre ambos ensayos tal como se puede observar en los resultados mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Propiedades medidas en ensayos con potencial controlado (Material utilizado: colada B)

Condicion de ensayo	σ_R [MPa]	$\delta\%$
$E_{CORR} = -0,69/-0,72V$ (SCE)	863	3
Potencial catódico = -1,45V (SCE)	857	3
Potencial anódico = -0,55V (SCE)	868	3
Ensayo en seco	1168	16

Esta etapa del trabajo permitió establecer mediante la generación o reducción de protones que el fenómeno de fragilización del ADI no responde a un proceso de fragilización por hidrógeno, resultado que fue confirmado posteriormente por otros investigadores [7].

Por lo tanto el proceso de fragilización por metal líquido (LME) es el que presenta mayores similitudes con el estudiado en el presente estudio.

El hecho de que se producen fisuras en los estadios tempranos de deformación plástica y que luego las mismas son el iniciador del proceso de fractura se decidió medir la tenacidad a la fractura evaluados mediante el parámetro K_{IC} realizando ensayos en seco y en húmedo, los resultados obtenidos se observan en la Tabla 4

Tabla 4. Tenacidad a la fractura (Material utilizado: colada D)

Medio	K_{IC} [MPa.m ^{1/2}]	$\{K_{IC}/\sigma_{YS}\}^2$ [m]	
Seco	72.5	0,93	Sin prefisurar
Húmedo	34.2	0,2	
Seco	53.4	0,5	Presfisuradas
Húmedo	26.8	0,12	

La tenacidad a la fractura del material en contacto con aire, caracterizada por el parámetro K_{IC} , se reduce aproximadamente en un 50% por efecto del contacto con agua, y además el comportamiento se repite tanto en muestras en las que existe una fisura previamente generada por fatiga como en aquellas en las que una parte de la energía aplicada debe ser absorbida para iniciar una fisura real.

4. MODELO DEL MECANISMO DE FRAGILIZACION

El modelo que aquí se presenta para explicar de qué manera se produce el fenómeno como está basado en el examen de las superficies de fractura resultantes, y tiene sus bases en trabajos realizados por Lynch [] para diferentes procesos de fragilización en diferentes metales y aceptado por numerosos autores,

La figura 8 (a ilustra el crecimiento dúctil, en el que el egreso de dislocaciones nucleadas desde fuentes cercanas a la punta de la fisura (A) producen un incremento en el avance, Δa , pero dislocaciones generadas en planos como los B y C producen solo apertura o contribuyen a la deformación general por delante de la fisura (Figura 5b). En otras palabras la mayoría de las dislocaciones producen el redondeo (blunting) de la punta,

preferencialmente al crecimiento de la misma de manera que existe una gran nucleación y crecimiento de huecos especialmente alrededor de partículas más grande como los nódulos. Dando como resultado una superficie de fractura con dimples grandes y profundos tanto en las cavidades nodulares como en los espacios internodulares la cual puede ser apreciada en la fotografía de la derecha en la Figura 8.



Figura 8. Proceso de fractura dúctil.

Por otra parte, cuando las fisuras generadas en los primeros estadios de deformación plástica en medio acuoso se produce el proceso de deslizamiento localizado por adsorción. Esta adsorción resulta en una **reducción de la resistencia al corte** de los enlaces y no en una reducción de la resistencia a la cohesión. La reducción de la resistencia al corte facilita la nucleación de dislocaciones en la punta de la fisura, lo cual conduce a la falla por plasticidad localizada.

El proceso provoca la inyección de dislocaciones primero en un plano D1 y luego en un plano D2 en forma alternada, lo cual produce un avance de la fisura.(Figura 9)

Alguna actividad de dislocaciones también ocurre por delante de la fisura produciendo huecos y fisuras que crecen por coalescencia y con deslizamiento alternado a lo largo de la línea de propagación de fisuras tal que el plano de la fractura macroscópico bisecta los planos activos de deslizamiento.

Comparando con el proceso dúctil ocurre menos redondeo, las deformaciones por delante de la fisura son menores, y los huecos se forman justo delante de la fisura.

La superficie de fractura resultante, a la derecha en la Figura 9 presenta dimples de poco tamaño y poco profundos en las zonas internodulares y en las cavidades que alojan los nódulos la deformación es baja.

Este mecanismo se ha denominado “Proceso de deslizamiento localizado inducido por adsorción en ambientes acuosos”

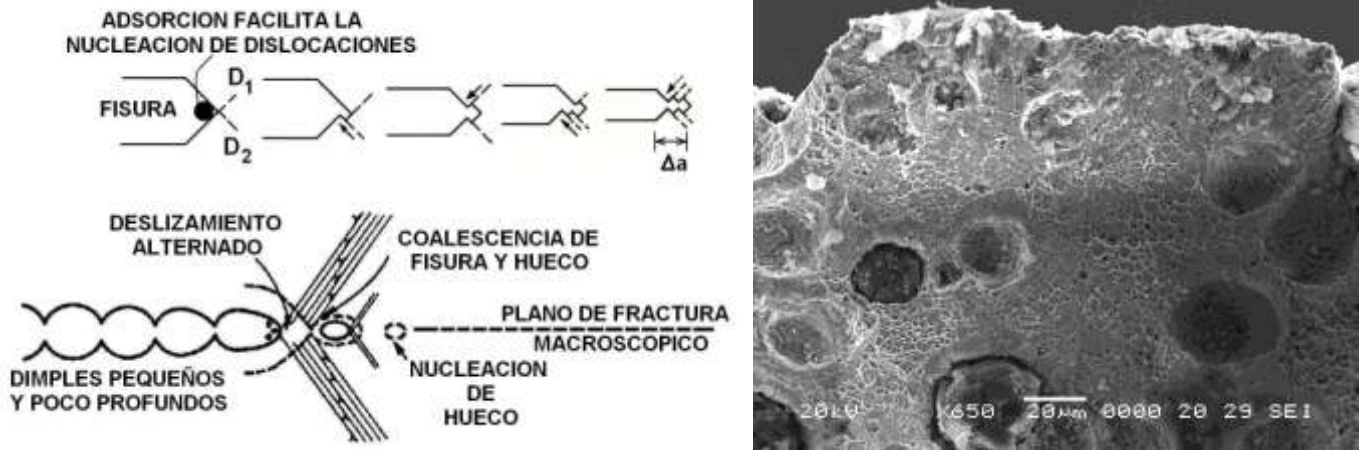


Figura 9. Proceso de fractura frágil

5. CONCLUSIONES

- La presencia de líquidos en contacto con la superficie del ADI durante el ensayo de tracción causa la aparición de fisuras superficiales. Estas fisuras también aparecen al ensayar en aire, pero a tensiones mayores.
- Se determinaron valores umbrales de tensión para la generación de fisuras en diferentes medios.
- Distintos líquidos ensayados producen distinta intensidad de fragilización, observándose que a mayor polaridad existe mayor fragilización.
- La tenacidad a la fractura del material en contacto con aire, caracterizada por el parámetro K_{Ic} , se reduce aproximadamente en un 50% por efecto del contacto con agua.
- Se define en este trabajo un probable mecanismo al cual se ha denominado “Proceso de deslizamiento localizado inducido por adsorción en ambientes acuosos”

REFERENCIAS

1. S. Shibutani, S. Komatsu, Y. Tanaka, Embrittlement of austempered spheroidal graphite cast iron by contact with water and resulting preventive method *International Journal of Cast Metals Research*, 1999, 11, pp.579-585N.
2. S. Komatsu, C.Q. Zhou, S. Shibutani, Y. Tanaka, *International Journal of Cast Metals Research*, 11, 1999. p. 539-544
3. R.A. Martínez, R.E Boeri, J.A Sikora, *International Journal of Cast Metals Research*, 13, 2000 p. 9-15
4. L Masud, R.A. Martinez, S Simison, R Boeri, *Journal of Materials Science*, 38 2003 p. 2971-2977.
5. B.Daga, R.A. Martínez, S.N. Simison y R.E.Boeri, *Anales SAM-CONAMET*, Simposio Materia 2003, pp647-650, San Carlos de Bariloche, Argentina, Noviembre 2003.
6. T. Lemme, R.A. Martínez, S.N.- Simison, R.E. Boeri. Caracterización de la iniciación de fisuras en ADI en contacto con medios fluidos. *Actas de congreso SAM –CONAMET 2004*, 3 al 5 de Noviembre de 2004. La Serena. Chile. pp. 457-462
7. L. Caballero, M. Elices and R.N. Parkins. Environment-sensitive fracture of Austempered ductiles iron. *Corrosion Vol 61*, nro 1, 2005. p. 51-57
8. S.Lynch, Environmentally assisted cracking: overview of evidence for an adsorption-induced localized slip process *Mater.Forum*, 11, 268-283,1988.