



revista

remetallica

departamento de ingeniería metalúrgica • facultad de ingeniería • universidad de santiago de chile

AÑO 24, N°18 JUNIO 2004

SANTIAGO - CHILE

ISSN 0712-1876





# Editorial

En mi condición de nuevo Editor de "Remetallica", me es muy grato dar la bienvenida a todos nuestros lectores, autores y a la comunidad metalúrgica en general, a esta nueva etapa de nuestra publicación.

Para alguien no surgido del Departamento de Ingeniería Metalúrgica es difícil y una tremenda responsabilidad, encarar la tarea de seguir trabajando para que la revista "Remetallica" continúe siendo el nexo con todos aquellos que alguna vez pasaron por este departamento.

Este desafío supone un arduo trabajo, y en este sentido es necesario señalar que buena parte del mismo se vio facilitado por la labor llevada a cabo por mi antecesor, quien fue capaz de relanzar esta publicación después de 10 años. Asimismo deseo expresar mi agradecimiento y reconocimiento a todos aquellos que de una u otra manera colaboraron, eficiente y desinteresadamente, para que este número hoy pueda estar en sus manos.

Como en el número anterior contamos con la valiosa colaboración de los profesores del Departamento, así como también de ex-alumnos y alumnos del Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, esperamos que en los siguientes números nos sigan acompañando y se unan más amigos de la metalurgia que quieran compartir sus experiencias profesionales y sus conocimientos.

# Los "Liberty Ships": Una de las Claves en el Esfuerzo de Guerra Aliado Durante la Segunda Guerra Mundial

Alberto Monsalve G.  
email: amonsalv@lauca.usach.cl

En el mes de mayo de 1982, en la bahía de San Francisco, California, el Jeremiah O'Brien, el último de los Liberty Ships, cruza bajo el puente Golden Gate, rumbo a su destino en la bahía, figura 1, ya que en 1978 ha sido declarado monumento nacional. Varios cientos de personas permanecen en su cubierta mirando una vista espectacular. Para muchos de ellos, éste no es un viaje ordinario y a su vez, éste no es un barco ordinario (1).



Figura 1. El Jeremiah Obrien cruzando el puente Golden Gate.

Los Liberty Ships son cargueros construidos durante la Segunda Guerra Mundial en grandes cantidades, en respuesta a la emergencia de los tiempos de guerra, que representaron un avance revolucionario en la técnica de fabricación de barcos. Fueron construidos de manera asombrosamente rápida; sin embargo, esta rapidez generó fallas que hoy en día constituyen un hito en la historia del análisis de fallas en materiales.



(a)



(b)

Figura 2.- El Jeremiah O'Brien (a) en la bahía de San Francisco, California; (b) en alta mar (2).

La historia comienza antes de que Estados Unidos entrara en la guerra. En un discurso el presidente Roosevelt declara: "...los hundimientos producidos por los nazis superan la capacidad de reemplazo de los astilleros británicos...". Esta declaración queda respaldada con las cifras de hundimientos: en mayo de 1941 los alemanes habían hundido 325.000 toneladas, en tanto que en junio del mismo año, hundían 310.000 toneladas (3).

Aunque Estados Unidos ya proveía aviones, tanques y camiones bajo la ley de préstamo y arriendo, subsistía el problema de transportar todo esto a Inglaterra. La necesidad era la de un buque carguero simple y la forma tradicional de fabricación por remachado era muy lenta para la premura de tiempo que existía. Por tanto, se necesitaba de una nueva técnica, que garantizando una calidad aceptable, pudiera economizar tiempo.

El presidente Roosevelt delegó el problema en Henry Kaiser, un ingeniero civil que ya había construido algunas de las mayores represas de Estados Unidos. La impresión era que todo en él era a lo grande y nada era imposible. Cuando enfocó su atención a la fabricación de barcos, los resultados fueron sorprendentes. Lo que él introdujo fue utilizar la técnica de soldadura en vez de la de remachado. Esta técnica ofrecía mayor velocidad de fabricación; sin embargo para esto se necesitaba una nueva fuerza de trabajo. Henry Kaiser no sabía mucho de barcos, pero la idea de un barco completamente soldado fue un éxito inmediato. El primer Liberty Ship, basado en un diseño de un barco inglés, fue construido en 245 días y botado el 27 de septiembre de 1941. Fue llamado Patrick Henry, en honor a un patriota del siglo XVIII que alcanzó la inmortalidad cuando dijo: "Denme la libertad o denme la muerte". Pronto, los 245 días fueron sólo 100 y aún menos. Parecía ya que nada era imposible. Finalmente, se llegó a construir un barco, el "Robert Peary" en 4 días, 15 horas y 30 minutos, lo que constituyó un récord imbatible. Así, los Liberty Ship formaron parte de todos los convoyes que abastecían ya fuese a Inglaterra o a la Unión Soviética. El mismo presidente Roosevelt acreditó a los Liberty Ships llamándoles los salvadores de Europa. Estos barcos acarrearón suministros, armas, municiones y hombres adonde quiera que se necesitara, llegando a ser apodados con justa razón, los caballos de batalla de los mares.

Sin embargo, menos de doce meses después de ser lanzado el Patrick Henry, sobrevinieron los desastres. El 1 de diciembre de 1943, el "Valeri Chkalov" se agrietó durante su viaje entre Siberia y Alaska. El 7 de marzo de 1943 el "J.L.M. Curry" navegando en el agitado mar de Groenlandia sufrió el agrietamiento del puente. El J. P. Game, el 24 de noviembre de 1943, navegando por un mar inusualmente

agitado, se partió en dos tras ser golpeado por una ola excepcionalmente grande.

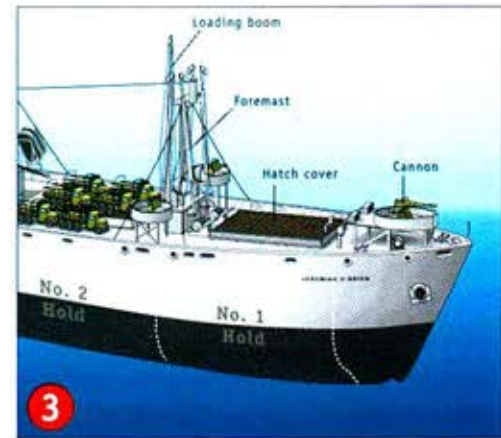


Figura 3. Se muestra un detalle de las escotillas cuadradas.



Figura 4. En esta maqueta se aprecian con mayor detalle las escotillas cuadradas.

Estos accidentes eran un golpe serio al esfuerzo de guerra aliado. Sin embargo, lo más preocupante de todo era la ausencia de una explicación de por qué ocurrían las fallas. Una cosa era clara: muchas de las fallas parecían estar relacionadas. Muchas de ellas comenzaban en el mismo lugar en la mitad del barco, en la cubierta superior, lo que sugería que los esfuerzos que podían originar estas fallas eran aquellos en la dirección longitudinal (paralelos a la dirección proa-popa). Si se considera a un barco como una viga, la distribución de la carga, su propio peso y la coincidencia de dos crestas de olas con la proa y la popa, pueden hacer que el barco se flecte, de tal forma de producir los esfuerzos máximos en el fondo. La situación inversa produciría esfuerzos máximos en el fondo. En

el caso de los Liberty, el origen de las fallas normalmente coincidía con puntos específicos de la cubierta, normalmente en las esquinas de las escotillas, a partir de las cuales cruzaba la cubierta. Esto parece razonable debido a que, como se observa en las figuras 3 y 4, las escotillas eran cuadradas y como es sabido, las esquinas de bordes agudos concentran tensiones. Aún con estos antecedentes no era esperable que una vez que la grieta nuclease, avanzara con tanta facilidad por el acero que constituía el casco. Algo estaba mal también en el acero, dado que su comportamiento era inusualmente frágil. Hoy en día se sabe que un aspecto fundamental en la caracterización mecánica de un acero es su temperatura de transición dúctil-frágil.

Si se grafica la energía absorbida en un ensayo de impacto (Charpy) en función de la temperatura, se obtiene una curva como la mostrada en la figura 5.

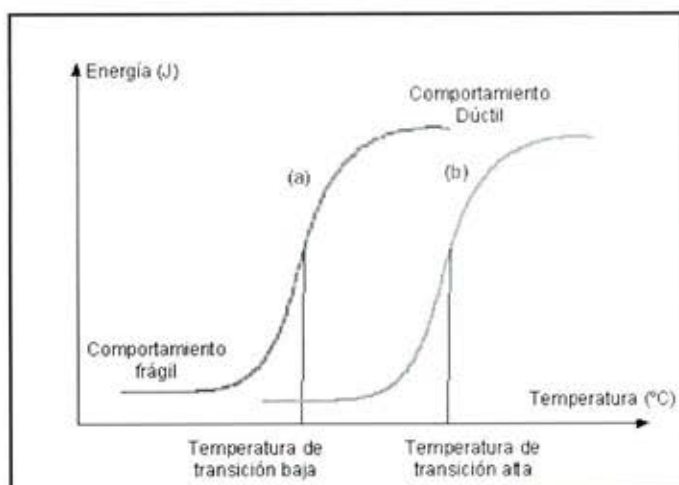
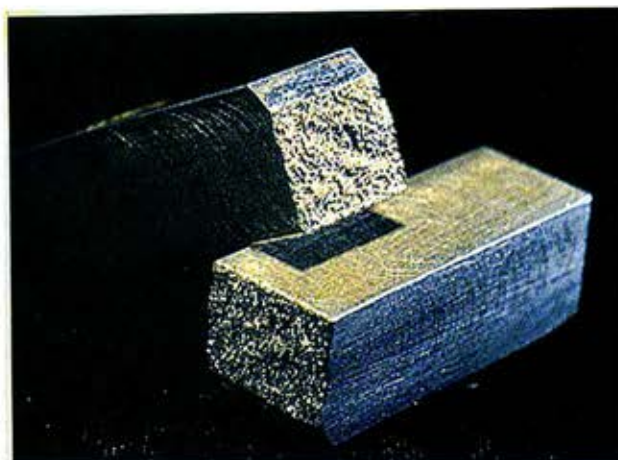


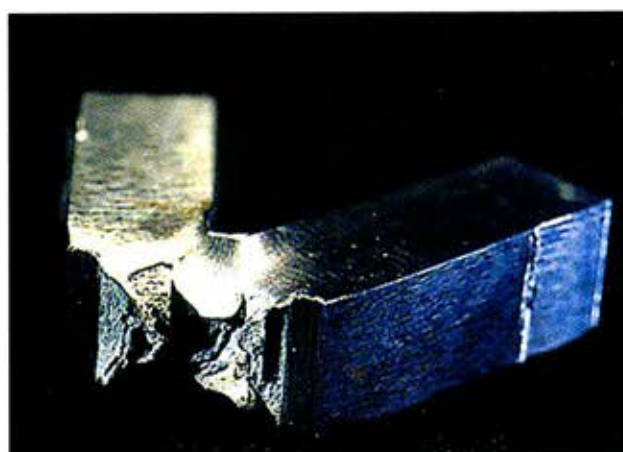
Figura 5. Curva de transición dúctil-frágil para dos aceros  
(a) Baja temperatura de transición;  
(b) Alta temperatura de transición.

Estas curvas muestran en general dos zonas: una de baja energía absorbida que corresponde a un comportamiento frágil y una de alta energía absorbida que representa a un comportamiento dúctil. La temperatura en la que la apariencia de la superficie de fractura es 50% dúctil y 50% frágil corresponde a la temperatura de transición dúctil-frágil, característica muy importante en un material que debe ser utilizado a baja temperatura. Debe tenerse presente que los barcos Liberty, debían navegar en los convoyes de suministros hacia la unión Soviética y en general, navegar en mares fríos. Por tanto, un parámetro importante en los aceros para usos navales (y desde luego, también para otras aplicaciones) es esta temperatura de tran-

sición. A modo de ejemplo, en la figura 6 se muestra el resultado de un ensayo de impacto en un acero naval moderno y en un acero que fue recuperado del casco del Titanic.



(a)



(b)

Figura 6. Resultados de dos ensayos de Charpy realizados sobre  
(a) Acero proveniente del casco del Titanic; (b) Acero naval moderno.

La técnica normal por esos años en la fabricación de barcos era utilizar remaches para las uniones. Una de las ventajas de este método de unión es que una vez que se origina una grieta en una plancha, ésta no es capaz de avanzar hacia la siguiente. La unión con remaches actúa como detenedor de grieta. El empleo de la tecnología de soldadura en la construcción de los barcos Liberty, tenía como desventaja que las planchas al ser completamente soldadas, constituían un camino continuo para la propagación de las grietas.

Volviendo sobre el tema del análisis del acero con el que se fabricaron los barcos Liberty, era evidente que su comportamiento resultaba demasiado frágil. En particular, la temperatura de transición dúctil-frágil era demasiado alta, con lo cual, su comportamiento resultaba frágil a temperaturas algo bajas, tal como las encontradas en los mares septentrionales durante los meses invernales. Estas ideas quedaron confirmadas cuando el análisis de las superficies de fractura mostró las evidencias típicas de una fractura frágil, esto es, ausencia de deformación plástica, superficies relativamente planas, etc.

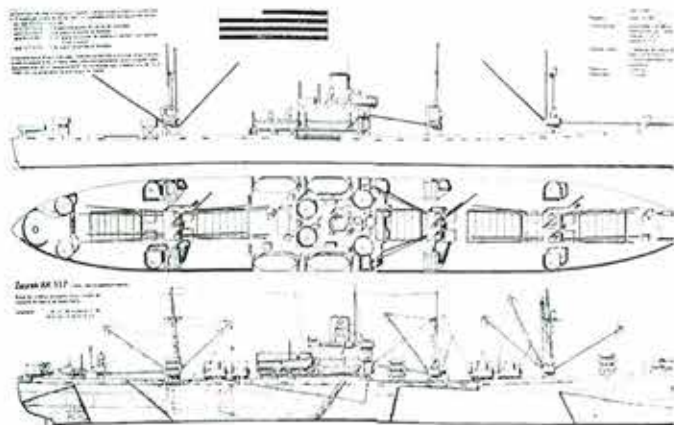


Figura 7. Plano del Liberty Ship.

Además, se observaron también marcas Chevron, típicas marcas en forma de V que aparecen en superficies de fractura frágil, de manera que el vértice de la V apunta hacia el sitio en que se originó la fractura. En este caso, estas marcas Chevron apuntaban en la gran mayoría de casos a una soldadura. Al realizar el análisis metalográfico de las soldaduras, se encontró que los cordones presentaban defectos importantes, específicamente gran nivel de porosidad. Estos poros, considerados como microgrietas tienen la posibilidad de crecer y de transformarse en grietas que son capaces de atravesar grandes volúmenes de material, dada la baja tenacidad presentada por el acero. En definitiva se pueden plantear las siguientes preguntas: ¿Fallaron los barcos Liberty porque eran soldados y no remachados? O bien ¿fallaron porque el acero utilizado presentaba baja tenacidad? O por último ¿fallaron por una soldadura defectuosa? Respecto de esto último, debe tenerse presente que en los años de la guerra, no era fácil conseguir abundante cantidad de mano de obra calificada para realizar procesos de soldadura, sobre todo a la escala que suponía este plan de construcciones.

Como suele suceder en casos de análisis de fallas, no puede responsabilizarse a uno solo de estos factores del problema de los barcos Liberty, sino a la conjunción de los tres factores. Los

concentradores de tensión producto de escotillas cuadradas, coincidiendo con soldaduras y sumado a un acero que presentaba comportamiento frágil, enfrentando bajas temperaturas de servicio, provocaron la falla final.



Figura 8. Detalle de un Liberty Ship que experimentó falla.

Como dato adicional hay que mencionar que los aceros utilizados desde luego satisfacían las exigencias hechas por los astilleros a la acería. Sin embargo, las pruebas de impacto al parecer sólo fueron hechas a temperatura ambiente.

### AHORA BIEN. ¿QUÉ SE HIZO PARA RESOLVER EL PROBLEMA?

Al analizar las medidas tomadas para resolver el problema, hay que ponerse en el lugar y en el tiempo en que ocurrieron los sucesos: había un programa de producción en marcha y había premura por la producción. No era posible cambiar de la noche a la mañana la capacitación de la mano de obra dedicada a la soldadura, así como

tampoco era posible mejorar la calidad del acero. Además, había que imaginar una solución que sirviera también para los barcos que ya habían sido construidos. Lo que se hizo finalmente fue instalar un refuerzo en las esquinas de las escotillas que disminuían la concentración de tensiones. Estos refuerzos estaban hechos con planchas de acero con la suficiente tenacidad como para garantizar la solución al problema. En cuanto a los nuevos barcos que se iban construyendo, todos ellos contemplaban la utilización de estos refuerzos, que actuaban como detenedores de grietas. Esta solución probó ser muy efectiva.

Se fabricaron alrededor de 2700 barcos, de los cuales 400 sufrieron fallas de algún tipo, de las cuales 90 fueron serias, en 20 barcos la fractura fue total y en una docena de ellos la fractura fue catastrófica. El costo total de estas fallas alcanzó cerca de 50 millones de dólares, una cifra muy importante para la época.

Esta es la historia de los Liberty Ships, una historia que trajo consigo enseñanzas importantes en la historia de la ciencia de los materiales. Los aspectos básicos relativos a tenacidad a la fractura, curvas de transición dúctil-frágil, crecimiento de grietas y concentradores de tensión, hoy en día se consideran muy entrelazados, y su estudio es una de las ramas de la ciencia de materiales más interesante y apasionante: la mecánica de la fractura. Después de eso, es mucho lo que se ha aprendido en la técnica de fabricación de barcos. No obstante otro aspecto de la contribución de Kaiser, es la utilización de la soldadura en reemplazo del remachado como técnica de fabricación de barcos, lo que ahorra tiempo, de tal suerte que hoy en día, la gran mayoría de los barcos son soldados.

#### DATOS TÉCNICOS DE LOS LIBERTY SHIPS(4)

Años de construcción: 1941-1945.

Peso: 7176 toneladas

Registro bruto: 10795 toneladas

Eslora total: 134,56 m

Manga: 17,37 m

Calado: 8,10 m

Motor: 2 calderas Babcox & Wilcox,  
motor alternativo de triple expansión.

Potencia: 2500 HP a 76 rpm

Velocidad: 11 nudos

Autonomía: 21.000 millas



Figura 9. Una imagen final del Liberty Ship.

#### REFERENCIAS

- 1.- Failure of Stressed Materials, Educ. Mov. 1994.
- 2.- [www.ssjeremiahobrien.org/visitus.html](http://www.ssjeremiahobrien.org/visitus.html)
- 3.- David Mason, "Submarinos, La amenaza secreta", Ed. San Martín, 1968.
- 4.- [www.usmm.org/images/johnbrown](http://www.usmm.org/images/johnbrown)

# ACEROS AUSTENÍTICOS AL MANGANESO:

## Breve reseña histórica.

Carlos Iglesias T. y Bernd Schulz E.  
carlos.iglesias@usach.cl - bschulz@lauca.usach.cl

Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica

### 1. GENERALIDADES

Los aceros austeníticos al manganeso (Mn) resistentes al desgaste, también referidos como Aceros Hadfield, han existido por más de 100 años. Por tanto, más de 10 grados de aceros austeníticos están identificados en la norma ASTM A128 y listados en la tabla 1 siguiente. Un gran porcentaje del tonelaje mundial actualmente producido de estos aceros, se acerca a la composición inicial del acero Hadfield convencional.

Los aceros al manganeso son materiales de baja resistencia y alta ductilidad, como se puede determinar por medio de un ensayo de tracción antes de su puesta en servicio. Su microestructura es principalmente una fase austenítica metaestable, posterior a su tratamiento térmico. La figura 1(a) muestra la microestructura de un acero con 12%Mn y 1,2%C, tratada térmicamente desde 1050 °C y templada en salmuera, extraída del Steel Casting Handbook de la

Tabla 1: Aceros austeníticos fundidos según la norma ASTM A128 (ASM Steel Castings Handbook, 1995)

Identificación		Composición química							Propiedad		
Norma	Grado	C	Mn	Si	Ni	Cr	Mo	P	BHN	CVN (ft-lb)	
ASTM A 128	A	1.05 - 1.35	11 mín	1.00 máx				0.07 máx	160	114	
	B1	0.90 - 1.05	11.5 - 14.0	1.00 máx				0.07 máx			
	B2	1.05 - 1.20	11.5 - 14.0	1.00 máx				0.07 máx			
	B3	1.12 - 1.28	11.5 - 14.0	1.00 máx				0.07 máx			
	B4	1.20 - 1.35	11.5 - 14.0	1.00 máx				0.07 máx	190	31	
	C	1.05 - 1.35	11.5 - 14.0	1.00 máx			1.5 - 2.5	0.07 máx			
	D	0.7 - 1.30	11.5 - 14.0	1.00 máx		3.0 - 4.0		0.07 máx			
	E1	0.7 - 1.30	11.5 - 14.0	1.00 máx				0.9 - 1.2	0.07 máx	185	74
	E2	1.05 - 1.45	11.5 - 14.0	1.00 máx				1.8 - 2.1	0.07 máx		
	F	1.05 - 1.35	6.0 - 8.0	1.00 máx				0.9 - 1.2	0.07 máx	160	38

ASM, mientras que la figura 1(b) presenta la microestructura deformada de estos aceros en servicio (micrografía gentileza del laboratorio de metalografía del Depto. de Ing. Metalúrgica de la USACH)

Sus principales propiedades mecánicas obtenidas son: su esfuerzo de fluencia está entre de 280 y 470 MPa. Dureza Brinell del orden de 170 a 220. La elongación a rotura típica varía entre 20 y 40% para secciones transversales de piezas originales. Esta alta ductili-

dad permite lograr una alta tenacidad al impacto por sobre 136 J a temperatura ambiente, y una tenacidad a la fractura del orden de 120MPa·m<sup>1/2</sup>. Otra característica importante de estos aceros es su capacidad para endurecerse por trabajo desde una dureza inicial de 180 BHN hasta sobre los 500 BHN (51 HRc). Las figuras 2, muestran los resultados comparativos entre distintas aleaciones ferrosas resistentes al desgaste en: tracción (fig.2(a)) e impacto repetitivo (fig. 2(b)), en las que se observa principalmente la gran capacidad

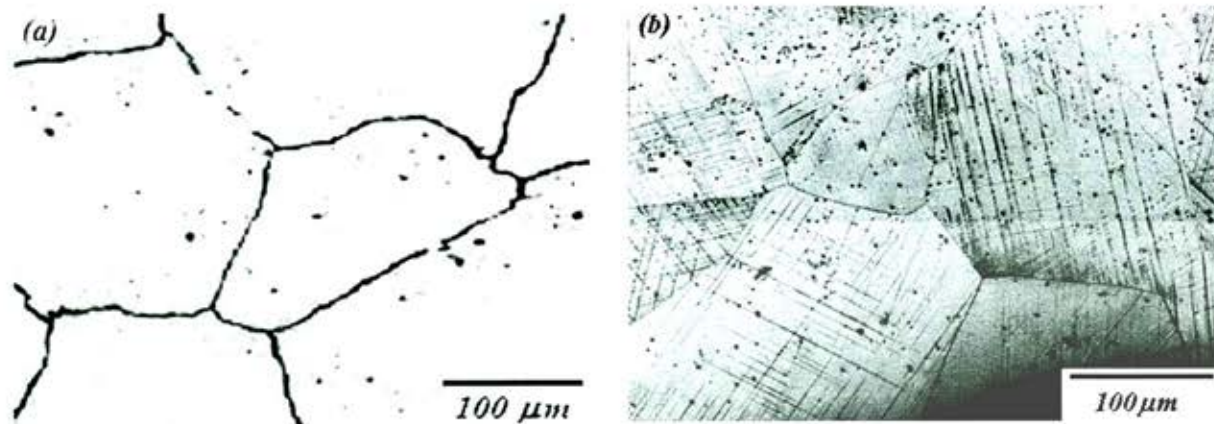


Figura 1.- (a) Micrografía de un típico acero Hadfield. (b) Micrografía de acero Hadfield deformado en servicio.

de deformación de los aceros al Mn, su tenacidad y su endurecimiento por deformación, evidentemente superior a las otras aleaciones ferrosas comparadas.

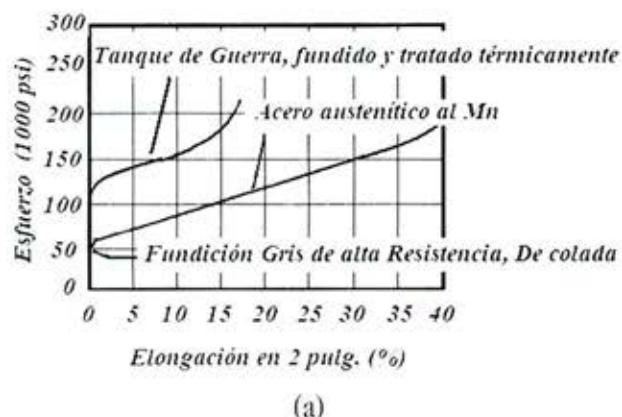
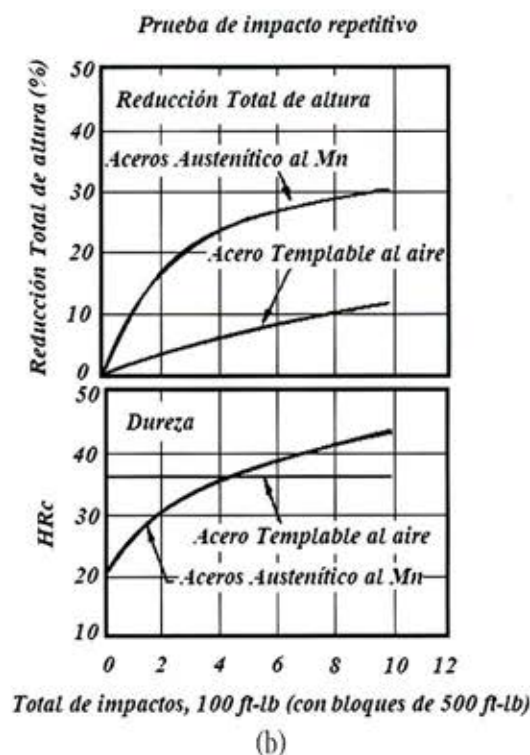


Figura 2.- (a) Curva de tracción real, que compara las respuestas entre tres aleaciones típicas resistentes al desgaste (ASM Metals Handbook, Vol. 1, 8va Edición) (b) Ensayo de impacto repetitivo para dos aleaciones resistentes al desgaste que muestra el efecto de la deformación y la dureza (ASM Steel Casting Handbook).



Por otro lado, la austenita con altos %Mn, es muy susceptible al fenómeno de fragilidad intergranular, el cual es la principal causa de los rechazos en producción y fallas en servicio. El efecto de la masa juega un papel extremadamente importante en la segregación dendrítica. La concentración de elementos de aleación en los espacios interdendríticos, actúa directamente en desmedro de la tenacidad e indirectamente al modificar la reacción de la austenita

frente al tratamiento térmico, es decir, modifica la cinética de transformación de la austenita. La Figura 3, muestra la micrografía de un acero Hadfield ASTM A128 Tipo C (ver tabla 1), cuya composición es 1,24%C - 14,76%Mn - 0,746%Si - 1,52%Cr - 1,01%Mo, proveniente de una pieza en servicio de Minera Michilla que falló debido a la presencia de carburos en el borde de grano (fragilidad intergranular).

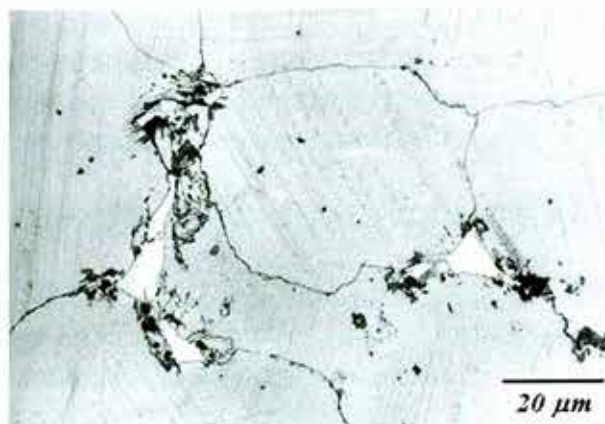


Figura 3.- Acero Hadfield ASTM A128 Tipo C que presenta fragilidad intergranular por presencia de carburos.

Podríamos exponer un sin número de características e investigaciones efectuadas desde sus inicios a la fecha sobre estos aceros tan particulares, que a nuestro criterio, no han dilucidado completamente las causas metalúrgicas de sus propiedades tan apetecidas. Sin embargo, quisiéramos invitarles a realizar una breve y entretenida reseña histórica de los aceros Hadfield, basada en parte en el libro *High Carbon Manganese Austenitic Steels*, del Instituto Internacional del Manganeso de París, para luego finalizar con lo que creemos, son los últimos avances en materia de ciencia de materiales para los aceros Hadfield.

## 2. RESEÑA HISTÓRICA

Partiremos entonces con el hecho que marca el inicio de los aceros austeníticos al Mn. El primer acero al Mn del cual se tiene data precisa, fue producido industrialmente en París por la "Terre Noire Company", en que Alexandre Pourcel, perfeccionó la manufactura de estos aceros, mediante la adición de ferro manganeso en hornos con toberas y a un costo razonablemente bajo. En la "Universal Exhibition" de París en 1878, la Terre Noire Company, expuso una importantísima cantidad de estos aceros con distintos porcentajes de Mn, entre 0,6 y 2,4% de Mn.

Lo anterior podría haber sido un hecho más en la industria del acero, de no haber sido por el interés de un joven inglés llamado Robert A. Hadfield (figura 4). Éste insigne químico nacido en el distrito de Attercliffe (Sheffield), en Inglaterra, el 28 de Noviembre de 1858, se hizo merecedor de la categoría de Sir en 1908, fue presidente de la Faraday Society y del Iron and Steel Institute el mismo año, además de ser elegido miembro de la Royal Society en 1909, entre

sus reconocimientos más prominentes. A los 20 años, tradujo un panfleto sobre la exposición de la Terre Noire Company antes mencionada, quedando profundamente interesado, llegando a investigar y experimentar con Mn y Silicio (Si) en los aceros. Sus conclusiones fueron muy decidoras, pues en 1882 trabajó en aceros con distintos contenidos de Mn, en el que se menciona que en aceros con contenidos entre 2,5 y 7,5 %Mn, al templearlos en agua desde 1000°C, se volvieron duros y frágiles, mientras que en aceros con contenidos superiores a 10%Mn, la respuesta posterior al temple, fue una importante tenacidad. Sus resultados lo llevaron a patentar los aceros al Mn que contenían entre 7 y 20 %Mn en 1883 y 1884, entre los cuales se encuentra la actual categoría de aceros que lleva su nombre, LOS ACEROS HADFIELD, y que podemos encontrar principalmente en la norma ASTM A128.



Figura 4.- Sir Robert Hadfield (1858-1940)

Las principales dificultades al fabricar piezas fundidas y productos laminados en estos aceros, se superaron recién 1887, en que se proporcionaron una infinidad de muestras a expertos metalurgistas de la época, para determinar sus propiedades físicas y mecánicas, lo que denotaba el escaso conocimiento de estos materiales. Ya en 1903, F. Osmond demostró que a temperatura ambiente los aceros Hadfield poseían una estructura que era estable a altas temperaturas, y le dio el nombre de Austenita, en honor al insigne metalurgista de aquel entonces Robert Austen, llegándose al concepto casi sin pensar, de ACEROS AUSTENÍTICOS AL MAGANESO, nombre más general para los aceros Hadfield.

Posterior a la I guerra mundial, los primeros aceros austeníticos

al Mn se utilizaron masivamente en aplicaciones industriales para manufactura de partes resistentes al desgaste en maquinarias de molienda, equipos de movimiento de tierra y rieles. El grado estándar de 1,2%C y 12%Mn propuesto por Hadfield, es en la actualidad, el de mayor uso de su clasificación. Otros grados, más o menos ricos en C y Mn, con adición de elementos aleantes, dan una mejor relación (en ciertas aplicaciones) entre resistencia a la abrasión y tenacidad. Lo anterior, llevó a la creación de los aceros austeníticos metaestables, concepto introducido por T. Norman a fines de los 50 del siglo pasado.

Los aceros austeníticos al Mn, poseen otras interesantes propiedades, y por consiguiente, otras aplicaciones industriales en diversos sectores. Por ejemplo: la utilización de aceros austeníticos al Mn como material no magnético en el interior de alternadores, como anillos de refuerzo y para usos militares, podrían ser el inicio de otras aplicaciones. Variantes de los grados más conocidos, con mayores límites de fluencia, mejor soldabilidad y maquinabilidad, fueron creados y estudiados desde fines de los 70, llegándose a aplicaciones de tal especificidad, como las estudiadas por un equipo de investigadores en física nuclear, para vehículos de levitación magnética y motores lineales. Por su parte, el coeficiente de expansión térmica de los aceros austeníticos al Mn es bastante menor, con respecto a los aceros al carbono, por lo cual se amplían las posibilidades de ser utilizados en otras aplicaciones, como las criogénicas.

En lo que respecta a la influencia de elementos aleantes en cantidades algo superiores a las especificadas anteriormente en la tabla 1, la adición de Cr y Al, da sin duda, una excelente resistencia a la corrosión y oxidación a estos aceros: La austenita aleada con Cr y Mn, es ampliamente utilizada por su combinación de resistencias tanto a la corrosión como a la abrasión, por ejemplo, en válvulas de escape y herramientas para trabajo en caliente. Al adicionar Al a la austenita con Mn, se obtiene una mejor resistencia a la corrosión en soluciones ricas en cloro, además de una muy buena resistencia a la cavitación, siendo por tanto, utilizadas en propulsores para botes de embarcaciones pequeñas a medianas.

La exitosa aplicación de los aceros Hadfield en sollicitaciones de desgaste, es el resultado de dos propiedades: Endurecimiento superficial debido a su endurecimiento por deformación y su gran tenacidad. La capacidad de endurecimiento de estos aceros, ha permanecido en un misterio por mucho tiempo, y hasta ahora no se ha explicado completamente. Deformación en un sistema de tracción uniaxial, deformación, ó compresión, dan como resultado, la competencia de distintos mecanismos, entre los cuales, su importancia

relativa e interacción no son bien entendidas. Algunas explicaciones basadas en fuerzas uniaxiales, no se pueden aplicar a la deformación observada en servicio, donde los aceros tienen una mayor dureza que la experimentada en tracción o compresión, en que su deformación es limitada por la ocurrencia de la fractura.

### 3. DE LA APLICACIÓN A LA CIENCIA DE MATERIALES

Tomando el último párrafo del capítulo anterior, se puede entonces relacionar los desarrollos en pos del crecimiento industrial o mejoras en las aplicaciones de nuevos materiales, con los estudios efectuados en esta materia. Con este fin, la mayoría de los estudios de laboratorio en aceros austeníticos al Mn se han efectuados sobre probetas extraídas de lingotes delgados. No obstante, esto trae consigo, que las propiedades no sean fácilmente transferibles a escala industrial, pues sus resultados no son representativos para propiedades obtenidas en secciones más gruesas. Sin embargo, a pesar de la no representatividad total de las investigaciones, se han llegado a establecer importantes aportes en materia de ciencia de materiales.

Por lo anterior, es que uno de los ensayos modificados más representativos para estos aceros, desplazando a los ya conocidos como: Abrasión en arena húmeda y el ensayo de la rueda de goma ASTM G65, es el de abrasión trituración o abrasión estriante, ya que incorpora el impacto (deformación) entre placas del mismo material y la abrasión de un mineral o abrasivo a elección, simulando las condiciones de trabajo de estos aceros. Este ensayo utiliza el mecanismo de un pequeño chancador de mandíbula modificado como equipo de ensayo de desgaste primario, según muestra esquemáticamente la figura 5. Presenta tres cuerpos de probeta que simulan los mecanismos de desgaste primario del desgaste por abrasión estriante y desgaste por deformación. La placa estacionaria (numero 1 en la figura 5) está fabricada del material a ser ensayado y las placas móviles están fabricadas de un material de referencia, sin embargo, para el caso de estos materiales, se recomienda trabajar con ambas placas del mismo material. Las placas móviles se abren y cierran acorde al movimiento de un eje excéntrico (número 7 en la figura 5). La apertura y cerrado de la placa móvil chanca el material abrasivo entre ella y la placa estacionaria, hasta que su reducción de tamaño permite el paso a través de la abertura inferior. Una tonelada corta (908 Kg.) de roca de 3,8 a 5,1 cm. (1,5 a 2,0 pulg.) es chancada en cuatro muestras de 227 Kg. (500 lb.) cada una. La placa de ensayo estacionaria y la placa de referencia móvil se limpian y pesan con exactitud de 0,1 gr. antes de comenzar el ensayo y después de chancar las cuatro muestras. Entre cada muestra las mandíbulas son vueltas a su posición inicial para tener una abertu-

ra en el extremo inferior de  $0,32 \pm 0,03$  cm. ( $0,125 \pm 0,010$  pulg.). Un ensayo consiste de carreras duplicadas. Los resultados son reportados como tasa de desgaste, la razón de pérdida en peso de la placa de ensayo a la pérdida en peso de la placa de referencia. Los resultados de ensayos duplicados son promediados.

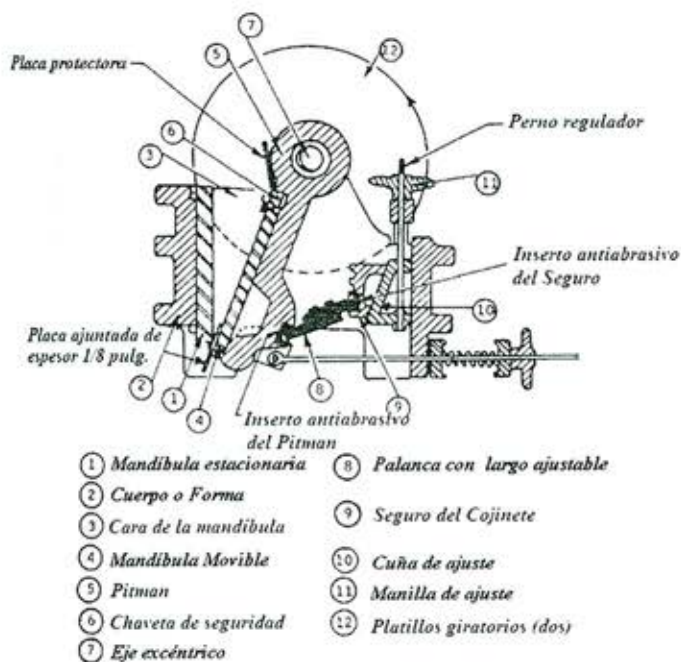


Figura 5.- Esquema de las partes del chancador primario de mandíbulas utilizado para el ensayo de abrasión estriante y/o abrasión deformación.

Numerosas aleaciones ferrosas se han ensayado con el procedimiento de desgaste estriante. Algunos de sus resultados se pueden observar en la figura 6, donde se presentan dos formas de observar su efecto: el efecto de la microestructura sobre la resistencia a la abrasión estriante y el efecto de la dureza sobre la resistencia a la abrasión estriante. La figura 6(a) ilustra que cambios microestructurales, los cuales acompañan al incremento del contenido de carbono, generalmente disminuyen la tasa de desgaste o producen menos pérdida de masa. La banda que describe los datos es delineada por la microestructura de la matriz de ferrita y austenita describiendo el borde superior de la curva, y la microestructura de la matriz de martensita describiendo el borde inferior de la curva. La figura 4(b) ilustra el efecto de la dureza de la matriz sobre la tasa de desgaste. Aunque aparentemente existe poca o casi nula correlación entre la tasa de desgaste y dureza inicial, obviamente existe una correlación entre la tasa de desgaste y dureza de la superficie endurecida por trabajo. Este resultado particular es aceptado hoy en día y sugiere que la dureza de la superficie endurecida por trabajo es una propiedad más importante que la dureza volumétrica para desgaste abrasivo. El endurecimiento superficial referido ocurre sobre una muy delgada capa y debe ser medido con técnicas de microdureza. La magnitud del endurecimiento por trabajo caracteriza un aspecto de los mecanismos de desgaste referidos también como la deformación por desgaste.

Por su parte, las investigaciones realizadas tienen mucho en común, partiendo de una de las más citadas hasta la fecha, la efec-

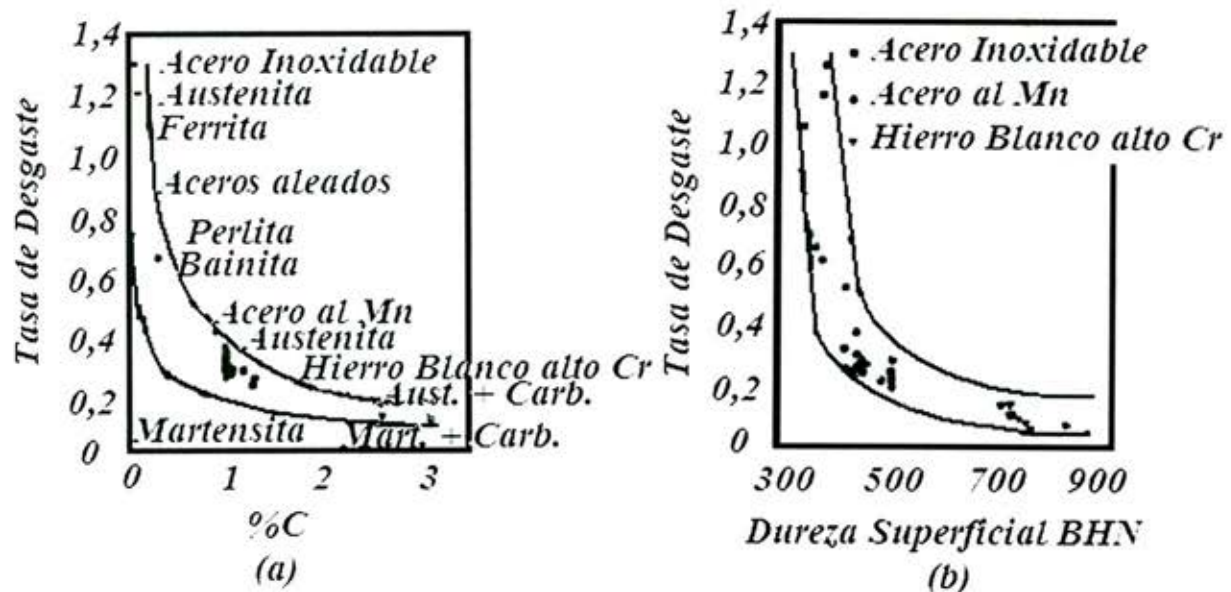
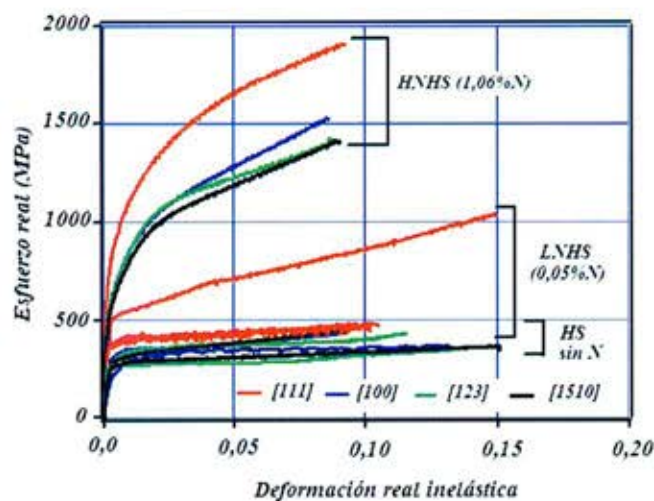


Figura 6.- Efecto de la (a) microestructura y (b) dureza, sobre la tasa de desgaste con deformación.

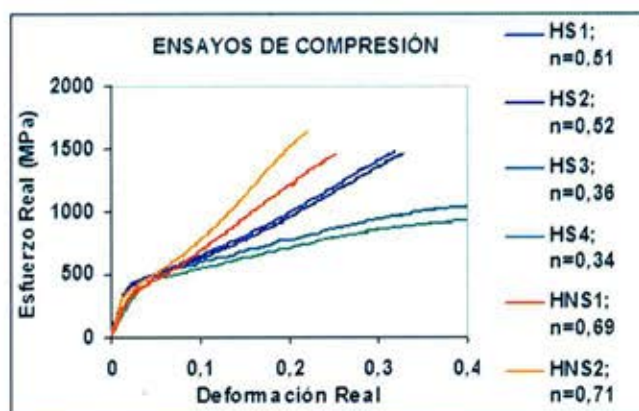
tuada por Roberts W. N. en 1964, a la que se le adhieren otras, en que se establecen que la dureza y los mecanismos de endurecimiento por deformación de los aceros Hadfield, se relacionan con la densidad total de los defectos, envejecimiento por deformación o anclado de dislocaciones, y del afinamiento de la matriz austenítica por deformación de maclas. Se ha demostrado, además, que en aleaciones Fe-Mn que contienen elementos intersticiales, estos últimos están directamente relacionados con el movimiento de dislocaciones por deslizamiento y maclado de la aleación. No obstante, los trabajos hasta la fecha le han dado un carácter protagónico al C, en que no se especifica el nitrógeno (N). Este último elemento, hasta hace unas décadas, era sólo considerado como perjudicial para los aceros al mismo nivel que el hidrógeno y oxígeno. Esto último, no es completamente cierto, pues la existencia de N en solución, que también es intersticial, no sería perjudicial, sino muy por el contrario. En la Universidad de Illinois y en nuestro departamento se ha demostrado que la presencia de N aumenta el endurecimiento por deformación, sin perjudicar el límite de fluencia ni comprometer su tenacidad,

por tanto la actual etapa en el vislumbramiento de los mecanismos de endurecimiento que están involucrados en los aceros Hadfield, deben considerar ahora los átomos de C y N, que están presentes en estas aleaciones.

Finalmente, las últimas investigaciones en aceros Hadfield, dentro de las cuales nos encontramos muy involucrados, apuntan a establecer con exactitud los efectos del N en solución en dichos aceros, llegando a resultados muy elocuentes. La figura 7(a) muestra los resultados para ensayos de compresión, obtenidos por D. Canadinc et al. para monocristales de aceros Hadfield, mientras que la figura 7(b) muestra nuestros resultados para aceros Hadfield de composición comparable, fundidos en forma industrial en hornos de inducción. En suma, con las últimas investigaciones queremos demostrar que el efecto del C en los aceros Hadfield es mejorado por la presencia de N en solución, haciendo llegar a una nueva etapa en el intrincado entendimiento de los mecanismos involucrados en los aceros Hadfield.



(a)



(b)

Figura 7.- (a) Resultados obtenidos por D. Canadinc et. al. en monocristales de Hadfield (U. de Illinois, EE.UU.). (b) Resultados obtenidos en compresión para los aceros Hadfield fundidos en forma convencional por C. Iglesias T., B. Schulz E. (USACH).

# ALEADO MECÁNICO: Una nueva alternativa para la obtención de materiales avanzados

Claudio Aguilar Ramírez

e-mail: crae2002@hotmail.com

Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica

## 1. HISTORIA

Esta técnica fue desarrollada por Jhon S. Benjamín y su equipo de investigación en los laboratorios de investigación Paul D. Merica de la International Nickel Company (INCO) en el año 1966 como una necesidad industrial por producir superaleaciones base níquel-hierro con reforzamiento por dispersión de óxidos (oxide dispersion strengthened ODS) para aplicaciones aeroespaciales, combinando resistencia a la corrosión y resistencia a temperaturas intermedias del precipitado  $\gamma$  junto con la alta resistencia mecánica y estabilidad a elevadas temperaturas de la dispersión de óxidos. Aunque su origen se sitúa en la década de los 60, la investigación en este campo ha comenzado a ser realizada aproximadamente hace 15 años. La figura 1 muestra el crecimiento de publicaciones desde 1970 hasta 1994, en la cual se puede apreciar un crecimiento sostenido, llegando en los tres últimos años a una producción entre 500 y 600 artículos por año.

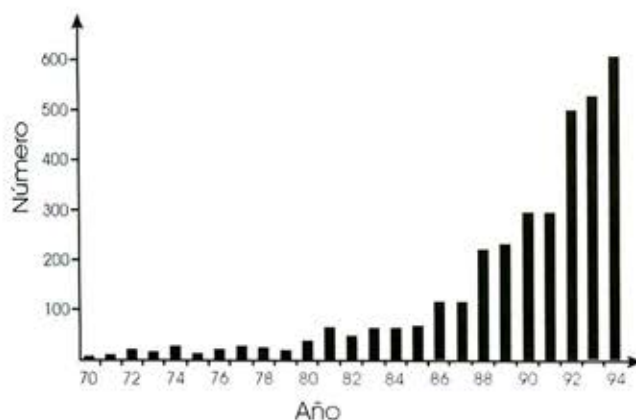


Figura 1. Crecimiento de publicaciones en AM [1]

## 2. TÉCNICA

El aleado mecánico (AM) ha sido aplicado a una gran variedad de materiales: metales, cerámicas, polímeros y materiales compuestos. Es un proceso fuera del equilibrio que se puede definir como "una técnica metalúrgica de procesamiento de polvos que involucra soldadura en frío, fractura, deformación plástica y resoldadura de las partículas de polvos en molinos de alta energía". Esta técnica se ha posicionado como una alternativa para la producción de nuevos materiales debido sus múltiples ventajas (algunas de ellas se encuentran en la tabla 1), permitiendo así obtener aleaciones binarias a bajas temperaturas, a partir de elementos químicos inmiscibles al estado sólido, soluciones sólidas sobresaturadas [2-3], compuestos intermetálicos, aleaciones amorfas [4-5] y materiales nanocristalinos. Todos estos nuevos materiales se han ido desarrollando en el tiempo a partir de la década de los 60. En la tabla 2 se encuentra un resumen del desarrollo histórico del AM.

Tabla 1. Ventajas del AM

Induce reacciones químicas a bajas temperaturas
Síntesis de nuevas fases cristalinas y cuasicristalinas
Producción de partículas finas dispersas de segunda fase (usualmente óxidos)
Aumento de los límites de solubilidad
Refinamiento de tamaño de grano cercanos al rango nanométrico
Desarrollo de fases amorfas
Procesos escalables

Tabla 2. Desarrollos importantes en el AM

Año	Etapas de desarrollo AM
1966	Desarrollo ODS aleaciones base níquel
1981	Amorfitización de intermetálicos
1983	Amorfitización de mezclas de polvos elementales
1987/1988	Síntesis de fases nanocristalinas
1989	Ocurrencia de desplazamiento de reacciones
1989	Síntesis de fases cuasicristalinas

El proceso de AM comienza con la carga de polvos en contenedores, recipientes que pueden ser de diversos materiales, sellados con una atmósfera protectora de un gas inerte (argón) para evitar la oxidación. La carga es molida por un periodo de tiempo, que puede ir desde unos minutos hasta cientos de horas. En algunos casos se utiliza un aditivo orgánico (agente de control de proceso) en una cantidad alrededor de 1-2 %wt (por ejemplo: ácido esteárico, metanol, etc.) para prevenir la excesiva soldadura en frío entre las partículas, especialmente cuando los polvos son metales dúctiles. Los equipos utilizados son molinos de alta energía, en la tabla 3 se encuentran datos básicos a modo de comparación entre los tres tipos de molinos más usados, los cuales son: (a) Molino Spex, este tipo de máquina fue originalmente desarrollada por Pulverize Spectrographic Samples. El molino opera agitando los polvos y bolas dentro de los contenedores en tres direcciones mutuamente perpendiculares, (b) Molino planetario (Fritsch Pulverisette). Básicamente consiste en disco central, llamado disco sol, en el cual se encuentran los contenedores con los polvos. El disco sol gira en una dirección mientras los contenedores giran en la dirección contraria, (c) Molino Atritor, esta compuesto de un eje central con paletas que gira, estas paletas hacen mover las bolas dentro del molino generándose la energía de colisión entre las ellas y la carga de polvo.

Tabla 3. Comparación entre molinos de alta energía

Molino	Velocidad (r.p.m.)	Volumen de contenedores (ml)	Cantidad aproximada de carga de polvos
Spex	1725	25	20 g (X 2 contenedores)
Planetario	350	250 - 500	250 g (X 4 contenedores)
Atritor	250		100 kg

### 3. PRODUCTOS DE AM

#### 3.1. SOLUCIONES SÓLIDAS DE ELEMENTOS INMISCIBLES

Por medio del proceso de AM es posible aumentar los límites de solubilidad de dos elementos inmiscibles, dicho fenómeno es debido a que esta es una técnica de procesamiento completamente en estado sólido y por tanto las limitaciones impuestas por los diagramas de fases no son aplicables. La tabla 4 muestra una comparación entre los límites de solubilidad en equilibrio y las obtenidas por medio de AM de algunos elementos, en la cual se puede observar que existe un cambio apreciable de la cantidad de soluto que puede entrar en solución.

Tabla 4. Comparación de límites de solubilidad en equilibrio con los obtenidos por AM

Solvente	Soluto	% at. Equilibrio RT	% at. máximo	AM % at.
Ag	Cu	0.0	14.0	100
Al	Mn	0.4	0.62	18.5
	Nb	0.0	0.065	25
	Ni	0.0	0.11	10
	Ru	0.0	0.008	14
Fe	Ti	0.0	0.75	36
	Ag	0.0	0.0	10
	Ge	10.0	17.5	25
Ni	Ta	3.0	17.2	30
Ti	Si	0.0	3.5	37.5

Un claro ejemplo de este hecho se entrega en la figura 2, donde se ve el cambio de solubilidad para diferentes elementos que son aleados mecánicamente con cobre como solvente, llegando a ser considerable con los elementos Ag, Co, Cr y Fe. Para explicar la obtención de soluciones sólidas supersaturadas se han realizado investigaciones que han propuesto varios mecanismos: (a) se ha reportado que los límites de solubilidad sólida están establecidos por un equilibrio metaestable entre la solución sólida saturada y la fase amorfa [6], (b) el límite de solubilidad sólida es determinado por el balance de las fuerzas de corte durante la molienda y descomposición de la solución sólida debido a saltos atómicos térmicamente activados [7] y (c) debido a la formación de nanoestructuras, así materiales con tamaños de granos muy finos poseen una gran cantidad de átomos en los límites de granos, por ello es de esperar que aumente la difusión entre ellos.

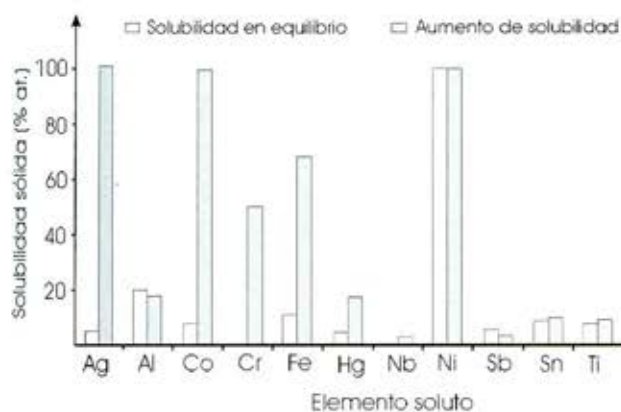
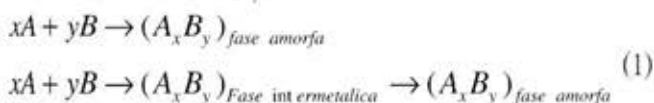


Figura 2. Aumento de solubilidad de diferentes elementos en cobre por medio de AM

### 3.2. MATERIALES AMORFOS

Las aleaciones amorfas fueron obtenidas por primera vez por deposición de vapor en forma de delgadas capas por Buckel and Hilsch [8]. Las fases amorfas pueden ser formadas a partir de mezclas de polvos elementales (A y B) o por bien por medio la formación de intermetálicos ( $A_xB_y$ ) según:



Aún el mecanismo de amorfización no está claramente entendido. En AM las fases amorfas son obtenidas a partir de composición equiatómica de los polvos. Por ejemplo la figura 3 (a) muestra un diagrama de fases esquemático para un sistema binario A-B, que exhibe un calor de mezcla negativo al estado líquido en todo el rango de composiciones.  $\alpha$  y  $\beta$  corresponden a las soluciones sólidas ricas en A y B correspondientemente y  $\gamma$  es un intermetálico cristalino. La figura 3 (b) muestra las curvas de energía libre de Gibbs para todas las fases presentes en el diagrama de fases a una temperatura  $T_r$ . A esta temperatura las fases  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y mezclas de ellas son termodinámicamente estables a sus respectivas composiciones. La energía libre de Gibbs de la mezcla de los polvos al comienzo ( $G_p$ ) está situada sobre la línea recta que une A puro con B puro y especificada con el punto 1. Si los dos elementos difunden libremente entre ambos el equilibrio termodinámico será alcanzado, con una energía  $G_i$ , determinado por el punto 3. Aunque este es el estado termodinámicamente de menor energía, puede ser cinéticamente evitado cuando la energía  $G_a$  es alcanzada en el punto 2. En este sistema se pueden verificar tres reacciones que se describen en la ecuación 2, de las cuales se desprende que la indicada por 2(b) es la que se desea favo-

recer para la obtención de materiales amorfos. Esto se puede lograr eligiendo adecuadamente los metales A y B, la temperatura y tiempo de reacción  $T_r$  y  $t_r$  respectivamente.

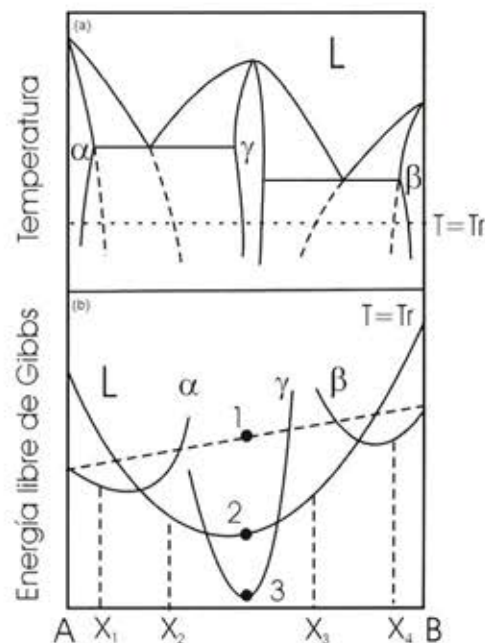
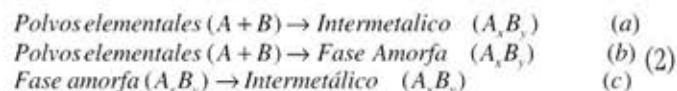


Figura 3. Diagrama esquemático (a) diagrama de fases sistema binario A-B (b) curvas de energía libre de Gibbs para todas las fases a una temperatura  $T = T_r$  [1]

Schwarz y Jonson [9] propusieron dos condiciones necesarias para la formación de una fase amorfa proveniente de una mezcla de polvos. En primer lugar es necesario que los metales tengan una entalpía de mezcla muy negativa en estado líquido, este hecho entrega la fuerza motriz necesaria para que la reacción 2(b) se verifique. Algunos de los sistemas donde se puede obtener fases amorfas y cumplen esta condición Cu-Ti, Ni-Ti y Co-Ti. La segunda condición es que ambos metales deben tener coeficientes de difusión muy diferentes uno en el otro y en la fase amorfa, esto favorece la cinética de reacción 2(b) sobre la reacción 2(a).

La figura 4 muestra la diferencia de tiempos requeridos para la formación del intermetálico y la fase amorfa. Para prevenir la formación del intermetálico, el tiempo de formación de la fase amorfa desde los polvos elementales debe ser mucho menor, siendo así la fase amorfa metaestable. Por otra parte si el tiempo de reacción de la fase amorfa a intermetálico es mayor que el tiempo de reacción de los polvos elementales a intermetálico, la estabilidad de la fase amorfa se ve incrementada.

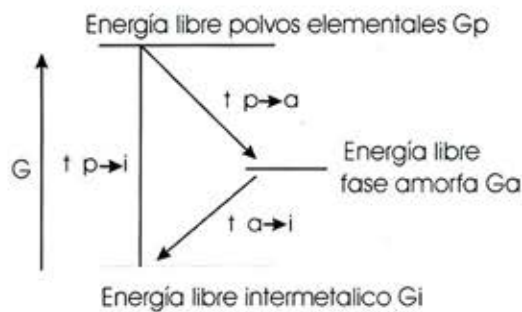


Figura 4. Diagrama de energía libre esquemático para establecer los criterios para obtener fase amorfa en AM [1]

### 3.3. MATERIALES NANOCRISTALINOS

Los materiales nanocrystalinos pueden ser homogéneos o heterogéneos, en ellos el tamaño de cristal es del orden de 1 – 100 nm. Debido a que su tamaño de grano es tan pequeño, una gran cantidad de átomos se encuentran en los bordes, como se puede apreciar en la figura 5. Estos materiales presentan buenas combinaciones de propiedades físicas, mecánicas y magnéticas en comparación con el material tradicional en el cual el tamaño de grano es  $> 1\mu\text{m}$ . Los materiales nanocrystalinos presentan elevada resistencia mecánica, dureza, velocidad de difusión. Existen variadas técnicas para obtenerlos como son, condensación de gases inertes, electrodeposición, solidificación rápida, etc. El AM presenta la ventaja que logra materiales en estado sólido y a temperatura ambiente.

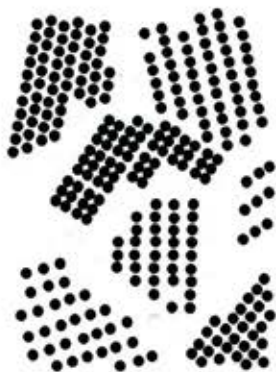


Figura 5. Arreglo esquemático de átomos en un material nanocrystalino

En la tabla 2 se observa que recién en el año 1987 Thomson y Politis [10] lograron obtener materiales nanocrystalinos por esta vía. Los mecanismos de reducción de tamaños de granos son explicados como: la deformación plástica procede por deslizamiento y maclado a bajas y moderadas velocidades de deformación, mientras que a altas velocidades de deformación, la formación de bandas de corte, las cuales consisten en una densa malla de dislocaciones lle-

gan a ser el mecanismo dominante de deformación. Esas bandas de corte en la cual la deformación es localizada tienen tamaños típicos de 0.1 a  $1\mu\text{m}$ , según la explicación de Hellstern et. al [11], al continuar la molienda el promedio de deformación atómica se eleva debido al incremento de la densidad de dislocaciones aumentando severamente el nivel de deformación, el cristal llega a un nivel crítico de deformación en cual se desintegra en sub-granos que se separan por bordes de bajo ángulo. Este hecho hace disminuir la energía almacenada en el sistema

### 4. APLICACIONES

En la figura 6 [12] se encuentra un esquema general de todas las potenciales aplicaciones de los materiales obtenidos por aleado mecánico, que van desde biomateriales hasta aplicaciones aeroespaciales, pero quizás hoy la más importante aplicación del AM sea obtención de las aleaciones ODS, en la cual finas partículas de  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  son finamente dispersadas en superaleaciones base Ni o Fe, algunas de sus propiedades se entregan en la tabla 5.



Figura 6. Áreas de aplicación de AM.

Otras aplicaciones incluyen síntesis y procesamiento de materiales magnéticos, superconductores, cerámicas funcionales, obtención de intermetálicos, nanocomposites, materiales para almacenamiento de hidrógeno, calentadores de alimentos, manejo de basura y fertilizantes. Las áreas de mayor importancia en este aspecto son las industrias de procesamiento térmico, producción de energía y aeroespacial. Una aleación típica base níquel es INCONEL MA754 la que básicamente se utiliza en paletas y bandas para turbinas de gas en aviones (figura 7) y una aleación típica fase hierro es INCOLOY MA 956 esta se utiliza en láminas y paletas de turbinas de gas, barras de hornos para altas temperaturas (figura 8)

Tabla 5. Propiedades mecánicas de aleaciones ODS base Ni y Fe y composición química en % Wt típica (las aleaciones base Ni poseen además 9.7 % Co)

Aleación	Test T°C	0.2%σf MPa	UTS MPa	% El.	Cr	Al	Ti	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni
MA 6000	Ambiente	1220	1253	7.2	15	4.5	0.5	1.1	Bal.
	871	675	701	2.8					
	982	445	460	2.2					
MA 754	Ambiente	586	965	21	20	0.3	0.5	0.6	Bal.
	871	214	248	31					
	982	169	190	18					
MA 956	Ambiente	517	655	20	20	4.5	0.5	0.5	Fe Bal.
	1000	97	100	-					
	1100	69	72	12					



Figura 7. Piezas de turbina INCONEL MA 754

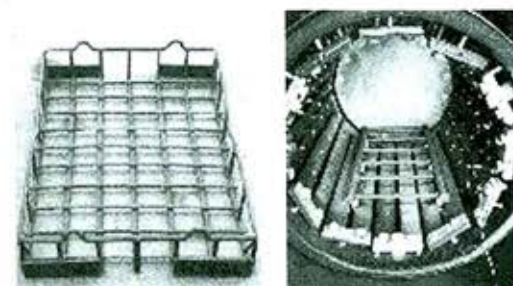


Figura 8. Piezas de horno que operan a 1200°C, INCOLOY MA956

## 5. CONCLUSIONES

El AM es una técnica de fabricación relativamente nueva que se ha posicionado como un proceso alternativo, versátil y elegante para la producción de nuevos materiales que por las vías convencionales no se pueden lograr, como son aumento de solubilidad sólida en elementos inmiscibles, obtención de intermetálicos, materiales amorfos y nanocristalinos. Estos nuevos materiales presentan buenas combinaciones de propiedades físicas, mecánicas y magnéticas

siendo muy atractivos para innovadoras aplicaciones en la amplia gama del desarrollo tecnológico contemporáneo.

## REFERENCIAS

- [1] C. Suryanarayana, E. Ivanov. Mechanical Alloying and milling, Progress in Materials Science, pp 1-184, 2001
- [2] N. Gaysanz, C. Prieto, A. Muñoz-Martin, A. De Andrés, M. Vázquez and S. C. Yu, Time Evolution of the Structural Short-Range Order During the Mechanical Milling of Fe-Co-Cu Nanocrystalline Alloys; Journal of Materials Research, Vol 14, Iss 10, pp 3882-3888, 1999.
- [3] S.Saji, Tt. Kadokura, H.Anada, K. Notoya, N. Tacaño, Solid Solubility of Carbon in Copper during Mechanical Alloying, Materials Transactions, JIM, Vol.39, N°7, pp.778-781, 1998
- [4] Víctor M. López-Hirata, Yao Hua Zhu, Maribel L. Saucedo-Muñoz and Felipe Hernández-Santiago, Mechanical Alloying of Zn-rich Zn-Al-Cu Alloys, Mechanical Alloying of Zn-Al-Cu Alloys, Vol. 89, pp.230-231, 1998.
- [5] Lowell E. Hazelton, The Effect of Composition and Milling Conditions on the Structure of Mechanically Alloyed Mg-Al Based Alloys, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol32A, pp.3099-3108.
- [6] R.B. Schwarz, R.R. Petrick, C.K. Saw, J. Non-Cryst. Solids 76 (1985) 281-302
- [7] T. Klassen, U. Herr, R.S. Averback, Acta Mater. 45 (1997) 2921-2930.
- [8] W. Buckel, R. Hilsch, Phys1952; 131:420
- [9] R. B. Schwars, W.L. Jonson, Phy. Rev. Lett. 1983, 189-197
- [10] 10J. R. Thomson, C. Politics, Europhys Lett. 1987, 3: 199-205
- [11] E. Hellstern, H. J. Fecht, C. Garland and W. L. Jonson, MRS Symp. Proc., 132, (1989) 137
- [12] P.R. Soni, Mechanical Alloying, Cambridge International Science Publishing, p 4.



# CONVERSIÓN DE UF<sub>6</sub> A URANIO METÁLICO MEDIANTE REDUCCIÓN CON H<sub>2</sub> A UF<sub>4</sub> Y REDUCCIÓN DE UF<sub>4</sub> A U CON Mg

Hernán Contreras Pavez

hercontr@cchen.cl

Comisión Chilena de Energía Nuclear, Subdepto. de Materiales  
Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica

## INTRODUCCIÓN

Para países como Chile, que no cuentan con la tecnología del enriquecimiento isotópico del uranio, ya no es posible conseguir uranio enriquecido sobre 19,75 % en el isótopo U<sup>235</sup>; luego para fabricar elementos combustibles para reactores de investigación se requieren compuestos de más alta densidad, como por ejemplo el disilicuro de uranio, U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>, o las aleaciones uranio-molibdeno. La obtención de estos materiales se lleva a cabo a partir de uranio metálico, la principal materia prima.

En la CCHEN, por una parte, existe la capacidad técnica y la infraestructura para fabricar elementos combustibles en base a U<sub>3</sub>Si<sub>2</sub> y actualmente se desarrolla el proceso de obtención de aleaciones uranio molibdeno. Por otra parte, se dispone de 75 kg de hexafluoruro de uranio, UF<sub>6</sub>, enriquecido, los cuales técnicamente pueden ser convertidos a uranio metálico. Esto ha planteado la necesidad de desarrollar procesos de conversión para obtener este material como alternativa a la compra en el extranjero, lo cual se lleva a cabo hace ya algunos años.

Durante este desarrollo se ha contado con el apoyo del Organismo Internacional de Energía Atómica, OIEA, para financiar visitas a algún centro que aplique esta tecnología, como también recibir la colaboración de algún experto en el tema. Sin embargo, debido a que éste es un tema sensible y que pocos países lo tienen en ejecución, sólo se pudo concretar parcialmente lo planeado, una visita a Pt. Batan Teknologi de Indonesia para conocer la instalación y algunos detalles de la transformación de UF<sub>6</sub> a uranio metálico.

El UF<sub>6</sub> no puede ser convertido directamente a U metálico; se requiere el paso por productos intermedios, por ejemplo UF<sub>4</sub>, existiendo varias rutas de procesos alternativos [1-5]. En la CCHEN se ha desarrollado un proceso que consiste en obtener UF<sub>4</sub>, a partir de UF<sub>6</sub> por medio de una reacción gas-gas entre UF<sub>6</sub> e H<sub>2</sub>. La reacción

general se describe como:



Lo primero es vaporizar el UF<sub>6</sub> y conducirlo empleando un gas de arrastre (N<sub>2</sub>), hasta el reactor, donde reacciona con hidrógeno. Esta reacción requiere de una alta energía de activación por tanto requiere un suministro de calor, ya sea por medio de un horno que rodea el reactor, lo que se denomina reactor de paredes calientes, o bien adicionando flúor gaseoso para formar HF, en una reacción que por su alta exotermicidad aporta el calor necesario para que opere la reacción principal, en lo que se llama reactor de paredes frías. Existiendo ya riesgos debido a la presencia de H<sub>2</sub>, explosivo en presencia de oxígeno, se complica aún más debido al UF<sub>6</sub>, compuesto altamente tóxico, reactivo y radiactivo, y por último el ácido fluorhídrico, HF, tal vez el más reactivo de los ácidos. Realizadas las primeras experiencias se decidió no agregar otro elemento de riesgo, el flúor, también muy peligroso y además, reducir la complicación de la importación de este gas.

Una segunda etapa consiste en mezclar el polvo de UF<sub>4</sub> obtenido con polvo de magnesio, someter la mezcla a temperatura en atmósfera protectora de argón para producir la reacción:



Esta reacción podría iniciarse mediante un chispazo o un filamento incandescente a temperatura ambiente, sin embargo, el calor generado no bastaría para fundir los componentes, condición indispensable para una separación de los productos, el metal uranio y la escoria MgF<sub>2</sub>. Por eso es requisito precalentar por medio de un horno hasta la temperatura de ignición espontánea, cercana a los 600 °C, temperatura a la cual se produce un violento aumento de temperatura por sobre los 1400 °C, en no más de 1 segundo, lo que hace indispensable el empleo de un reactor cerrado para evitar el

escape del Mg vapor y otros gases, de lo contrario se produciría la expulsión de los materiales y la oxidación del metal, el cual es muy reactivo con el oxígeno. Sin embargo, si bien no hay pérdida de material en un reactor cerrado hay un serio riesgo de explosión.

Además, en ambas etapas de reducción existe una condición restrictiva sumamente delicada y tiene relación con la masa crítica que se puede alcanzar en determinado momento, ya sea con  $UF_4$ , con  $UF_6$  en solución o con uranio metálico. Por ello se han tomado precauciones a lo largo de todo el proceso e incluso en el almacenamiento las cuales se detallan más adelante.

## DESARROLLO PRIMERA ETAPA

Debido a lo peligroso de los gases que intervienen en la primera etapa, se ha debido instalar el equipamiento en el interior de una cabina cerrada, Fig. 1, la cual está sometida a una extracción, suficiente como para provocar una depresión interna de 20 mm de columna de agua. Como consecuencia, si se produjera una fuga de gases, estos serían extraídos antes de entrar en contacto con los operadores. Esto presenta un pequeño inconveniente pues debe operarse mediante guantes lo que reduce la facilidad del accionar.



Fig. 1 Cabina de reducción de  $UF_6$  a  $UF_4$  empleando hidrógeno.

El  $UF_6$  está contenido en un cilindro de monel (70% Ni, 30% Cu) cuya capacidad es de 25 kg y que se calienta, mediante un horno vertical, hasta aproximadamente 90 °C (el  $UF_6$  sublima a los 56°C) [7], generándose una presión alrededor de 20 lb/pulg<sup>2</sup> si está con su carga completa. Así, es posible contar con un flujo constante de  $UF_6$ .



Fig. 2 Horno calefactor y cilindro de  $UF_6$ .

Para evitar que el  $UF_6$  se enfríe, solidifique y obture las líneas de gases, también de monel, éstas son calentadas, mediante cintas calefactoras, en el rango 95 a 120 °C, y adicionalmente, inmediatamente antes del reactor, se han intercalado pequeñas cámaras calentadas exteriormente con hornos eléctricos, tanto para el hidrógeno como para la mezcla  $UF_6 + N_2$  con el objeto de subir, aún más, la temperatura de los gases. Estos, entran al interior del reactor por sendas toberas, las cuales están dispuestas en un pequeño ángulo de modo que confluyan en la zona de reacción.

Las pruebas permitieron diseñar un reactor compuesto de un tubo cilíndrico de monel de 130 cm de largo y 5,2 cm de diámetro interior. La entrada de los gases al reactor es por la parte superior y también en esa zona se ha dispuesto una termocupla que mide la temperatura interior en el punto donde confluyen los gases o lugar de ocurrencia de la reacción. El reactor es calentado externamente por un horno eléctrico, en una extensión de 1 m, que opera a una temperatura interior de 350 °C.

La presión interior se verifica con dos manómetros resistentes al  $UF_6$  y al HF; por otra parte el caudal de gases se controla con tres flujómetros, uno para  $N_2$ , otro para  $H_2$  y el tercero para la mezcla  $UF_6-N_2$ . Este último es de teflón, material resistente al  $UF_6$ .

Bajo el reactor se ubica el receptor del polvo de  $UF_4$  formado, el que cae allí por gravedad con una capacidad máxima de 2 kg y

obviamente de monel. También en la parte inferior del tubo reactor, pero a un costado se encuentra una variante para que los gases sigan su curso dejando atrás al material sólido formado en la reacción. Aquí se presentan tres complicaciones:

- El producto  $UF_4$  es polvo y las partículas muy finas deben ser retenidas antes de evacuar los gases.
- Como producto de reacción se forman 2 moles de HF por cada mol de  $UF_6$ , los cuales no pueden ser liberados al ambiente.
- Como la reacción no es 100 %, el  $UF_6$  sin reaccionar debe ser retenido y recuperado aunque sea como otro compuesto.

Por tanto, se ha dispuesto la instalación de dos filtros de monel sinterizado de  $5 \mu m$  de porosidad, cuyo objetivo es atrapar partículas que pudieran ser arrastradas por el flujo. Posteriormente los gases pasan por una trampa, consistente en un estanque de polipropileno, material resistente al HF, que contiene agua circulante y que mantiene permanentemente una neblina interior, de manera que el HF entra rápidamente en solución.

El  $N_2$  y el  $H_2$  ahora exentos de polvo y HF son liberados dentro de la cabina donde el sistema de extracción lo saca fuera del edificio, pasando antes por un segundo sistema de limpieza, filtrado y lavado de gases ubicado afuera de las instalaciones.



Fig. 3 Reactor, receptor de  $UF_4$ , sistema de filtros y trampa de HF.

El  $UF_6$  sin reaccionar, entra en solución con el agua circulante de la trampa de HF, donde queda retenido para una posterior recuperación como diuranato de amonio,  $UO_2(NH_4)_2$ ; sin embargo, no debe superar una concentración de 50 g/lit [8] para evitar masa crí-

tica. Para mayor seguridad se han instalado divisiones interiores de cadmio (absorbedor de neutrones) revestidas de polipropileno.

Para el  $UF_4$  enriquecido al 20% en  $U^{235}$ , la masa segura, como máximo, es 7046 g [9], por lo tanto, por seguridad el receptor contiene una cantidad bastante inferior a esta cifra. Por otra parte para el almacenamiento de este material el cálculo de criticidad estableció que los envases no deben superar los 1500 g y su ubicación debe ser a no menos de 5 cm entre sí, por lo que el sistema de almacenamiento fue diseñado de manera que sea imposible ubicar los envases en una posición que no sea la permitida [10]. Además para transportar los envases conteniendo  $UF_4$  también debe cumplir la restricción de cantidad y de cercanía, por eso se construyó un pequeño carro donde sólo pueden ubicarse un número de contenedores y a distancias permitidas.

## RESULTADOS PRIMERA ETAPA

Las variables que caracterizan el proceso son: % de  $H_2$  en exceso respecto al estequiométrico; razón molar entre el gas de arrastre  $N_2$  y  $UF_6$ ; y tiempo en que la mezcla de gases permanece dentro del reactor o tiempo de residencia del  $UF_6$ , el que depende del flujo de los gases. Ya que la reacción es exotérmica, al variar el flujo de  $UF_6$ , inevitablemente variará la temperatura alcanzada dentro del reactor. Esta no debe bajar de  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  en la zona de la reacción [11].

La eficiencia del proceso se calcula de acuerdo a la masa de  $UF_4$  obtenida respecto a lo esperado teóricamente según la masa de  $UF_6$  utilizado. El producto es caracterizado respecto a su pureza por medio de análisis químico convencional, difracción de rayos X para conocer los compuestos presentes, análisis de distribución y tamaño de partículas, análisis de densidad real por picnometría de helio y morfología por SEM.

Se ha determinado que la eficiencia del proceso depende principalmente de la relación molar  $H_2/UF_6$  y de la temperatura interior del reactor, siendo ésta un factor muy sensible. Así, para iguales condiciones de temperatura se han obtenido rendimientos de 84,5 y 98,3% con relaciones molares de 2,6 y 4,5 respectivamente. También juega un papel importante el tiempo de residencia, sin embargo es consecuencia de la cantidad de gases reactantes y del  $N_2$  aportado.

En el  $UF_4$  se presentan contenidos de impurezas metálicas de Ni y Cu y su presencia se debe a la formación de  $UF_4$  en contacto con las paredes del reactor. Cuando el reactor está más caliente y los gases

fríos, la reacción tiende a ocurrir cerca de las paredes; para obtener un producto de más pureza es necesario que los gases ingresen al reactor a mayor temperatura de modo que la reacción ocurra en el seno de éste [11].

En análisis de DRX se obtiene como único componente el compuesto  $UF_4$ , luego cualquier otro componente está bajo el 1% que es el límite inferior de detección mediante esta técnica. El análisis de densidad real entrega valores alrededor de  $6.7 \text{ g/cm}^3$ , comparables con el valor teórico.

Respecto a la distribución de tamaño de partículas para los distintos flujos de  $UF_6$  utilizados, Fig. 4, se aprecia claramente la variación de la distribución al variar las condiciones operacionales del proceso.

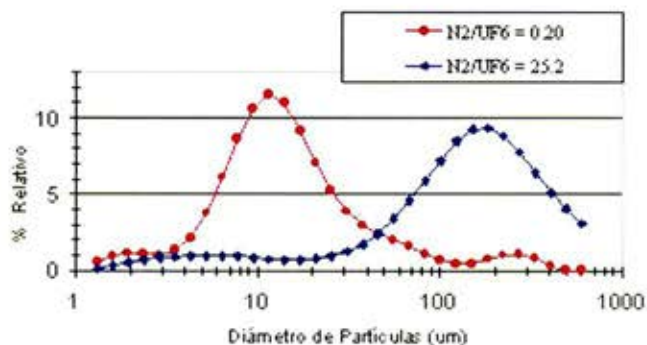
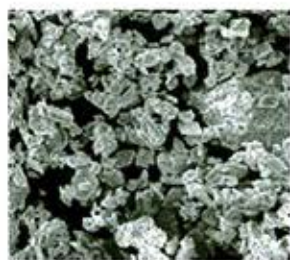


Fig. 4 Distribución de tamaño de partículas para diferentes relaciones molares  $N_2/UF_6$  [11].

El tamaño de partícula, como se observa, es modificado por la relación molar  $N_2/UF_6$ . El tiempo de residencia y la cantidad de  $H_2$ , respecto al estequiométrico, no tienen influencia significativa.



1000



5000

Fig. 5 Micrografías SEM en polvo de  $UF_4$  [11].

Se asume que el gas de arrastre  $N_2$  sirve para eliminar el HF en contacto con las partículas formadas de  $UF_4$ , permitiendo, así, el crecimiento de las partículas. Sin embargo, para lograr un crecimiento debe usarse un flujo muy alto de  $N_2$ , lo que produce un des-

censo de la eficiencia y un importante arrastre de partículas obturando rápidamente los filtros.

## DESARROLLO SEGUNDA ETAPA

Un balance energético de la reacción para obtener uranio metálico permitió predeterminar una temperatura máxima de  $1735,6 \text{ K}$  [12], temperatura a la que se encuentra fundido tanto el uranio como el fluoruro de magnesio. Por tanto requiere el empleo de un crisol y atmósfera protectora (argón), lo que también permite el empleo de un crisol de grafito. Si bien el uranio forma compuestos con el carbono, esto se evita recubriendo interiormente el crisol con una delgada capa de  $CaF_2$ . Por lo demás, el tiempo de contacto del uranio líquido con el crisol es bastante corto.

La masa segura de  $UF_4$ , como ya se indicó, es  $7046 \text{ g}$ , como máximo, y considerando un contenido de Mg con un excedente de un 8% sobre el estequiométrico en la mezcla  $UF_4 + Mg$ , la que adquiere una densidad aparente medida de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ , se obtiene un volumen aproximado de  $3,1 \text{ lt}$ , quedando prácticamente definido el tamaño del crisol y reactor. Así se obtiene una masa de uranio metálico que no sobrepasa la masa segura que es de  $5000 \text{ g}$  máximo.

No obstante lo anterior el reactor debe ser de un acero inoxidable refractario resistente al choque térmico y soldable. Se seleccionó el acero ASTM A312, en forma de tubo sin costura, con  $168,28 \text{ mm}$  diámetro exterior,  $0,154 \text{ m}$  de diámetro interior y  $7,11 \text{ mm}$  de espesor.

La relación espesor/radio del reactor es  $0,092$  y siendo menor a  $0,1$  constituye un tubo de pared delgada [13], por lo que una presión interior de  $12,94 \text{ MPa}$  ( $127,71 \text{ atm}$ ) es suficiente para superar el límite elástico del tubo reactor a  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

El calentamiento de la mezcla de  $UF_4 + Mg$ , hasta la temperatura de reacción, ocurre en presencia de Ar y en él se elimina la humedad, el agua de cristalización, si tuviere, y la presencia de HF, ácido que siempre está presente debido al proceso de obtención del  $UF_4$ . Adicionalmente la presencia necesaria de un exceso de Mg también aporta una cuota al aumento de presión puesto que se supera su temperatura de ebullición ( $1110 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Todos estos gases, en el momento de la reacción, ejercen una presión elevadísima que es imprescindible cuantificar, lo que se determina conociendo el volumen libre del reactor. Existe información [14] de que con 25% de exceso se ha producido explosión.



Fig. N° 6 Reactor y horno de magnesioterapia.

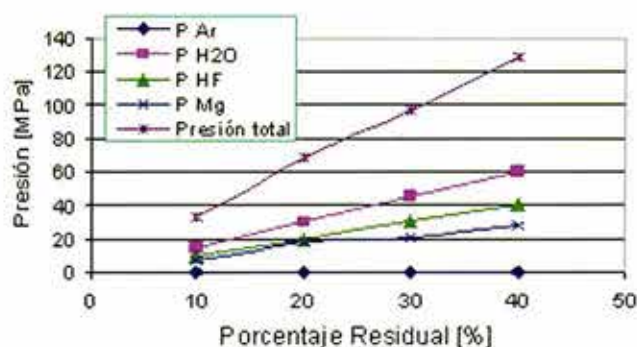


Fig. 7 Presiones parciales y acumuladas de los gases presentes.

Como se puede observar, si permaneciera parte de los gases en el interior involucraría un alto riesgo. Este se minimiza eliminando al máximo los gases presentes antes de la reacción, lo que no se puede hacer con el Mg. Sin embargo, un reactor más alto proporciona un volumen libre mayor con lo cual baja la presión máxima alcanzada y en la zona más fría condensará parte del Mg. Este factor de seguridad es complementado con la instalación de válvulas de alivio, las cuales se abren al superar cierto valor prefijado.

En relación con la granulometría, se señala [15] como adecuado menos de 70% bajo 44 mm, menos de 12% bajo 147 mm y menos del 6% bajo 175 mm, lo que se cumple satisfactoriamente, lo

mismo que la composición química. Se procede a la mezcla de  $UF_4$  y Mg y una vez homogéneo se carga en el crisol con una leve compactación, de modo que se logra una densidad aparente de  $2,7 \text{ g/cm}^3$ .

Al final del calentamiento hay dos consideraciones muy importantes, la primera se refiere a la necesaria homogeneidad térmica, ya que mejora el aprovechamiento calórico reduciendo la viscosidad de los productos fundidos contribuyendo a mejorar la separación escoria-metal. La segunda es la conveniencia de que la reacción comience por la parte superior de la carga con el mismo objetivo de una buena separación de los productos. Si la situación operase al revés las gotas de metal deberían pasar a través de la escoria formada en las zonas inferiores perjudicando su recuperación. Esto último se logra con una adecuada programación de las diferentes zonas del horno, de manera que en el momento de la reacción existan, en la parte superior 10 a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  más que en la inferior.

## RESULTADOS SEGUNDA ETAPA

El rendimiento óptimo de este proceso bordea el 90%, y se obtienen volúmenes importantes de escoria,  $MgF_2$ , comparativamente con el uranio, densidades de  $3,5$  y  $18,7 \text{ g/cm}^3$  respectivamente. Las escorias presentan contenidos variables de uranio libre, dependiendo de la calidad de la separación de fases líquidas. Para rendimientos de 90%, el contenido de uranio en la escoria es de aproximadamente 3%, lo que demuestra que el aumento de la eficiencia pasa por mantener el calor mientras dura la separación de fases [12].



Fig. 8 Lingote de uranio metálico.

El rendimiento depende de varios factores que influyen principalmente en una mayor viscosidad de los productos líquidos aumentando el contenido de uranio en la escoria:

- Insuficiente adición de magnesio, lo que produce menor gene-

ración de calor.

- La excesiva adición de magnesio respecto al estequiométrico consume calor bajando la temperatura máxima alcanzada y aumentando el riesgo de explosión.
- Menor densidad de compactación en la carga, lo cual baja la eficiencia de la transferencia calórica.
- Distribución térmica heterogénea en la mezcla.

Por otra parte, durante el calentamiento no debe ingresar aire al reactor, pues oxida superficialmente las partículas de Mg y este óxido posee un alto punto de fusión. Luego, la reacción se produciría a mayor temperatura, es decir, una vez que la presión generada por el aumento de volumen del líquido de Mg, dentro de la partícula, rompa la capa de óxido. Esto es muy peligroso pues la presión que alcanzan los gases presentes es aún mayor a la determinada anteriormente.

## CONCLUSIONES

Es fundamental que la reacción de reducción de  $UF_6$  a  $UF_4$  se produzca en el seno del fluido y no en las paredes del reactor, lo cual se consigue con un ingreso de los gases a mayor temperatura y con un flujo tal de  $UF_6$  e  $H_2$  que generen una cantidad de calor, proveniente de la reacción, como para no requerir el uso del horno sino sólo en el inicio. De este modo se favorece el rendimiento y la pureza del  $UF_4$ .

No es conveniente intentar, en la reacción de reducción de  $UF_6$ , modificar el tamaño de partícula de  $UF_4$  ya que para obtener tamaños mayores a 10 mm se requiere un flujo muy alto de nitrógeno, lo que favorece la obturación de los filtros y por tanto la detención obligada del proceso. En cuanto al hidrógeno, éste no ejerce un papel influyente en la modificación del tamaño de partícula.

Se ha mostrado la importancia de la eliminación de volátiles en el  $UF_4$ , con el fin de reducir la presión en el interior del reactor de magnesioterapia, ya que si este requerimiento se cumpliera mal el riesgo de explosión aumenta peligrosamente.

Cualquier factor que influya en un aumento de la viscosidad de las fases líquidas, U y  $MgF_2$ , producidas inmediatamente después de la reacción de magnesioterapia perjudica el rendimiento del proceso. También es beneficiosa un buen aislamiento para retardar la solidificación de manera que la separación de fases sea lo más completa posible.

## REFERENCIAS

1. Rodrigues, A., de Araujo, J.A. y da Rocha, S.M.R., 4. Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil, 1992, V.1, p. 231-233.
2. Brody, M. and Gates, M., UK Patent Application GB 2184106 A, 1987, 4 p.
3. Levy, J.H. and Wilson, P., Australian Journal of Chemistry, v. 26(12), 1973, p. 2711-2714.
4. Tumanov, Y.N. and Galkin, N.P., Atomnaya Ehnergiya, v.32(1), 1972, p.21-25.
5. Smiley, S., Progress in Nuclear Energy, v. (4), 1961, p. 262-278.
6. Jang, I.S., Report K/TR-86/14, Korea Energy Research Institute, 1986, 30 p.
7. HSC Chemistry 4.0, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland, 1974 - 99.
8. Informe de Seguridad para el Laboratorio de Conversión, INF-CONV-05, 1993
9. Medel R., J. Análisis de Criticidad para el Proceso de Obtención de Uranio Metálico,.
10. Medel R., J. Análisis de Criticidad para el Almacenamiento de Uranio Metálico y Tetrafluoruro de uranio, Informe Interno, Sub Depto. Reactores, DAN, CCHEN, Julio 2003.
11. Dujovne C., M. Reducción de Hexafluoruro de Uranio ( $UF_6$ ) a Tetrafluoruro de Uranio ( $UF_4$ ) por vía Pirometalúrgica en un Reactor de Paredes Calientes, Tesis Depto. Ingeniería Metalúrgica, USACH, 2002.
12. Rojas G., P.; Contreras P., H.: Garrao C., A. y Catalán G., L. Informe de Magnesioterapia, Depto de Materiales Nucleares, CCHEN, 2002.
13. Nash, William A., Resistencia de Materiales, Mc Graw-Hill, México, 1969, p. 36-39.
14. Namkung, H. Min, B. T. Kim y J. S. Whang, S. C., KAERI/RR-293/81, 1982, Korea.
15. Díaz B. A., de las Rivas D. M. y Fornes S. A., Del Concentrado al Uranio Metal, Dirección de Plantas Pilotos e Industriales, JEN, España, 1975.

# Lixiviación de Esfalerita desde Concentrados Polimetálicos

J. Simpson, G. Cifuentes y C. Vargas

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago, B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile

## RESUMEN

Se estudió la lixiviación por agitación de un concentrado polimetálico compuesto principalmente por las siguientes especies mineralógicas: esfalerita ( $ZnS$ ), calcopirita ( $CuFeS_2$ ), antlerita ( $PbSO_4$ ), óxido de plomo ( $Pb_2O_3$ ). El análisis químico entregó como resultado un 31% de Zn, 4,31% de Cu, 44,5 g/ton de Au, 130 g/ton de Ag, 0,25% de Cd y 8,5% de Pb. Como agente lixiviante se utilizó Fe(III) en ambiente sulfúrico con el objeto de disolver la esfalerita  $ZnS$ .

Los principales parámetros estudiados fueron, temperatura en el rango de 50 – 90 °C, porcentaje de sólidos entre 2,5 y 10% y la razón Fe(III)/Zn entre 2 – 6. Se estudió la adición de  $H_2O_2$  como agente oxidante y el efecto de abrasión de las partículas de concentrado con agitación violenta.

Las mejores condiciones experimentales para un tiempo de lixiviación de 8 horas, fueron para la temperatura de 90 °C, razón Fe(III)/Zn igual a 4, porcentaje de sólidos igual a 2,5%; donde se obtuvo 83% de disolución de Zn, 20,4% de cobre y 78% de Cd, con lo cual se obtuvo una solución de 6,4 g/l  $Zn^{+2}$ , 0,26 g/l  $Cu^{+2}$  y 0,036 g/l  $Cd^{+2}$ .

## INTRODUCCIÓN

Actualmente la mayoría de las plantas concentradoras del país que procesan menas polimetálicas obtienen un concentrado colectivo polimetálico que se comercializa directamente en fundiciones de cobre pertenecientes a ENAMI. Sin embargo, la presencia de metales tales como cinc, plomo y cadmio, traen como consecuencia la aplicación de severos castigos, que elevan significativamente sus costos operacionales.

Es factible separar estos metales a través de una flotación selectiva, pero, además de las dificultades técnicas propiamente tal, requiere de altas inversiones para su aplicación. Por esta razón, el tratamiento hidrometalúrgico de estos materiales resultan ser una alternativa atractiva de aplicar, que podría resultar competitiva a la flotación selectiva.

## OBJETIVO

Estudiar las variables más importantes en la disolución de cinc, y analizar las respuestas metalúrgicas que se logran con respecto al cobre, cadmio, oro, plata, plomo y hierro presentes en los concentrados polimetálicos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Los objetivos específicos que se deben lograr para satisfacer el objetivo principal son:

- Estudiar el efecto temperatura sobre la disolución de cinc, cobre y cadmio.
- Estudiar el efecto de la razón Fe(III)/Zn sobre la disolución de cinc, cobre y cadmio.

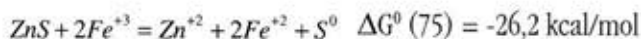
- Estudiar el efecto del porcentaje de sólidos sobre la disolución de cinc, cobre y cadmio.
- Estudiar las respuestas metalúrgicas que produce adicionar agua oxigenada como agente oxidante.
- Analizar las respuestas metalúrgicas que produce aplicar una agitación violenta a altos porcentajes de sólidos.
- Determinar la cinética de disolución de cinc a diferentes condiciones de operación.

**ANTECEDENTES TEÓRICOS**

La lixiviación de minerales sulfurados es un tema ampliamente estudiado para el caso del cobre, en particular, para la disolución de calcopirita. En general, la lixiviación de menas sulfuradas presenta una cinética lenta debido a la formación de un producto sólido sobre la superficie de reacción, que corresponde a azufre elemental. Esta capa de producto sólido que se forma es compacta, no es porosa, no es conductora y es hidrofóbica.

Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, se establece que es factible disolver sulfuros metálicos de cinc y cobre utilizando un agente oxidante adecuado, principalmente Fe(III).

En la figuras 1, 2 y 3, se presentan los diagramas de pourbaix correspondientes a los sistemas Zn-S-H<sub>2</sub>O, Cu-S-H<sub>2</sub>O y Fe-H<sub>2</sub>O. En la figura 1, se puede ver que para la lixiviación de ZnS se requiere un ambiente ácido-oxidante, para alcanzar el campo de estabilidad del Zn<sup>+2</sup> (Eh entre 0,2 – 1,2 y pH entre 0-6) o bien, se requieren condiciones alcalinas-oxidantes para alcanzar el campo de estabilidad del HZnO<sub>2</sub><sup>-</sup> (Eh entre -0,3 a 0,8 y pH entre 13 y 14). Dado que la condición alcalina es difícil de lograr, se recomienda aplicar la disolución en medio ácido-oxidante. La calcopirita requiere también de ambiente ácido-oxidante (ver figura 2). En la figura 3, se puede ver el diagrama de predominancia para el sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O. Aquí se puede observar que el ión férrico es un agente oxidante adecuado para lixiviar el ZnS, de acuerdo a la siguiente reacción:



Y para el caso de la calcopirita es:

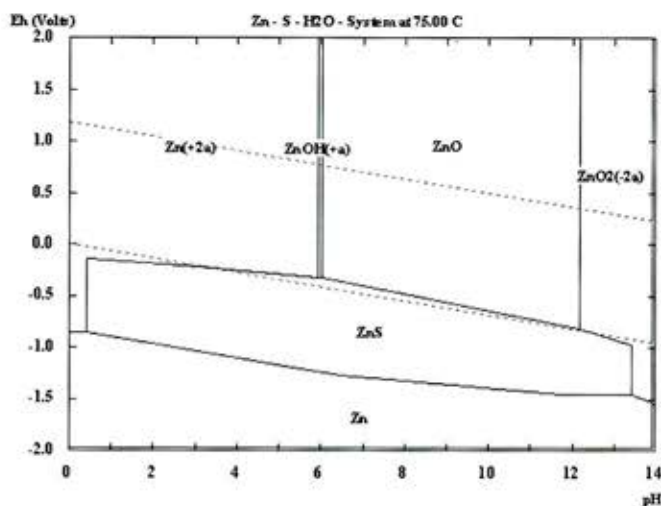
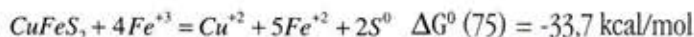


Figura 1.- Diagrama Eh-pH para el sistema Zn-S-H<sub>2</sub>O a 75 °C, total de especies sulfuradas disueltas: 0,1 M, total de especies disueltas de Zn: 0,001M

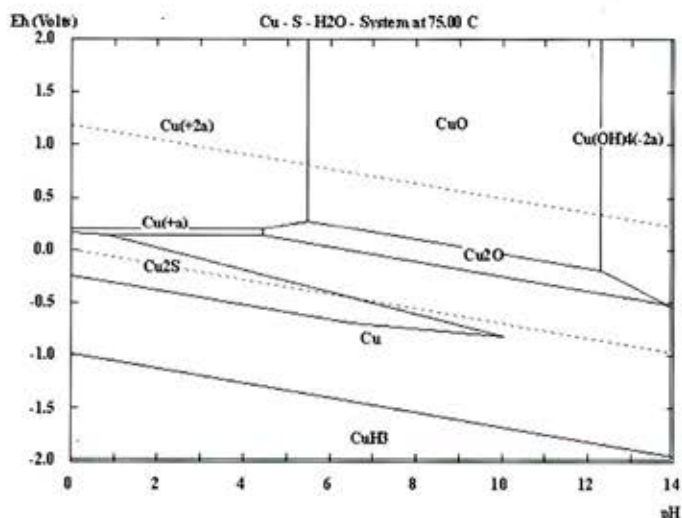


Figura 2.- Diagrama del Sistema Cu-S-H<sub>2</sub>O a 75°C.

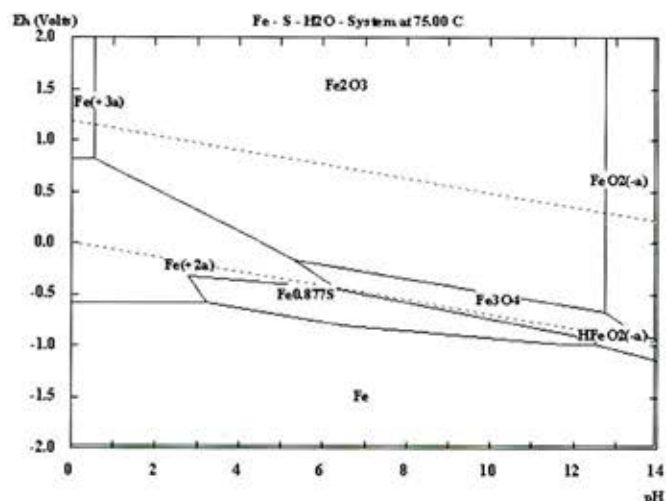
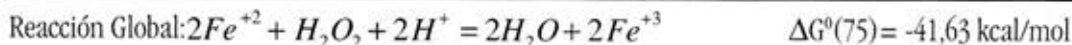
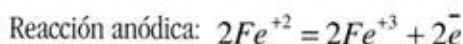
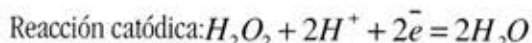


Figura 3.- Diagrama del Sistema Fe-S-H<sub>2</sub>O a 75°C

El agente lixiviante es el ión férrico que se reduce a ión ferroso. Esto significa que es necesario oxidar el Fe(II) a Fe(III) con el obje-

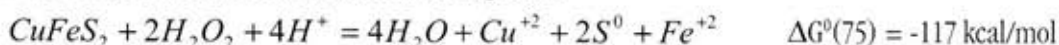
cipales especies mineralógicas presentes. En Tabla I, se muestra la composición química de los principales elementos presentes.



El cinc podría reaccionar de acuerdo a la siguiente reacción:



Y el cobre podría reaccionar de acuerdo a lo siguiente:



to de regenerar el agente lixiviante. Esto se puede lograr adicionando agua oxigenada, ocurriendo las siguientes reacciones:

Otra forma de oxidar el Fe(II) a Fe(III) es mediante la inyección de ozono, la biooxidación, la vía electrolítica o la adición de agua oxigenada asistida con luz ultravioleta.

Como se puede apreciar todas estas reacciones están favorecidas termodinámicamente, pero nada indican sobre la cinética, que es realmente el problema del proceso. La formación de azufre elemental (que aparece en todas las reacciones) como producto sólido es el causante de cinéticas lentas observados en los sulfuros metálicos, y sobre esta capa de azufre elemental hay que tratar de actuar para catalizar la reacción química. Para esto se ha propuesto trabajar a altas temperaturas con la intención de cambiar las propiedades físicas del azufre elemental, incorporar microondas para lograr cambios sobre el depósito formado o en su defecto removerlo de la superficie de reacción, agregar iones que reaccionen con este azufre, tal como el ión plata que forma el compuesto conductor  $Ag_2S$  que se deposita sobre la superficie, aglomerar con partículas de grafito conductor, aplicación de agitación violenta para producir molienda por abrasión y desprender el producto sólido, aplicar remolienda, etc.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizaron 14 experiencias de lixiviación por agitación de un concentrado polimetálico con sulfato férrico a temperatura elevada. El concentrado polimetálico fue caracterizado químicamente y se le efectuó análisis de Difracción de Rayos X para determinar las prin-

Tabla I. Caracterización Química del Concentrado Polimetálico.

Especie	Cantidad
Zn	31,00%
Cu	4,31%
Ag	130 g/ton
Cd	0,20 %
Pb	8,52 %
Fe	16,75 %

En Tabla II se entrega el resultado de Difracción de Rayos X con las principales especies mineralógicas presentes en el concentrado polimetálico.

Tabla II. Difracción de Rayos X del Concentrado Polimetálico

Especie Componente	Fórmula Química
Esfalerita	ZnS
Anglesita	PbSO <sub>4</sub>
Oxido de Plomo	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Calcopirita	CuFeS <sub>2</sub>
Cuarzo (Trazas)	SiO <sub>2</sub>

Se estudiaron los siguientes parámetros experimentales:

- Razón  $Fe^{3+}/Zn$  : 2- 4- 6,13
- Temperatura : 50-75-90°C
- % de sólidos : 2-5-10
- Adición de agua oxigenada : con y sin adición de  $H_2O_2$ .

La adición de agua oxigenada fue 2 veces el valor estequiométrico para la reacción de oxidación del ión ferroso a ión férrico. Se utilizaron tiempos de lixiviación que fluctuaron entre 8 y 12 horas.

En las experiencias efectuadas se estudió la influencia de la razón  $Fe^{3+}/Zn$ , temperatura, % de sólidos y efecto de la adición de agua oxigenada, utilizándose una metodología similar para todas las experiencias. La agitación fue la adecuada para simular un reactor perfectamente agitado. El rango de temperatura fluctuó entre 50 y 90°C. Los % de sólidos utilizados fueron 2,5 y 10. Las razones  $Fe^{3+}/Zn$  estudiadas fueron 2,0; 4,0 y 6,13. En todas las experiencias las soluciones fueron preparadas con agua industrial.

La adición de agua oxigenada fue de 2 veces el estequiométrico para la reacción de oxidación del ión ferroso a ión férrico. Los tiempos de lixiviación utilizados fueron de 8 y 12 horas.

## MATERIALES

En la realización de las experiencias se utilizaron reactivos de grado analítico tales como: Sulfato férrico (grado analítico) y agua oxigenada de 30% en peso; además de agua industrial de proceso. Las características de los reactivos utilizados se presentan en Tabla III.

Tabla III. Características de los reactivos utilizados.

Reactivo	Características
Sulfato Férrico	Pureza $\geq 76\%$ ; Peso molecular: 399,88
Agua oxigenada	Pureza mínima 24%; Peso molecular: 34,01

## MONTAJE

El montaje experimental utilizado se presenta en la Figura 4. Este consistió básicamente de un reactor de vidrio con agitación mecánica, calentado por un plato calefactor; todo esto envuelto en un plástico aislante y situado bajo una campana extractora de gases. La agitación usada fue la adecuada como para mantener la pulpa en mezcla perfecta y homogénea al interior del reactor.



a) Vista General de Montaje



b) Acercamiento al reactor y sus componentes  
Figura 4. Montaje Experimental

## PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El Procedimiento experimental para todas las experiencias fue el siguiente:

- Se prepararon las soluciones de lixiviación con sulfato férrico y agua industrial, de acuerdo a las especificaciones de cada experiencia, siendo los volúmenes utilizados de esta de 400 ml y en algunos casos de 800 ml con el fin de obtener una mayor cantidad de rípios para análisis.
- La solución ya preparada se introdujo en un reactor de 1000 ml de capacidad, siendo calentada mediante un plato calefactor a la temperatura definida para la experiencia.
- Una vez alcanzada la temperatura deseada, se repone el agua evaporada y se introduce al reactor la cantidad de concentrado estimado para cada experiencia. En ese momento comienza la lixiviación.
- Comenzada la lixiviación se mantiene la pulpa agitada adecuadamente simulando un reactor perfectamente agitado y a la temperatura deseada.
- Durante el transcurso de la experiencia se tomaron muestras de pulpa a las 2, 4, 6 y 8 horas, en algunos casos hasta 12 horas, reponiendo el agua evaporada antes de tomar cada muestra, la cual es filtrada para obtener una muestra líquida que se envía a análisis químico por:  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Fe(\text{total})$ ,  $Fe^{2+}$  y  $Ag^+$ .
- Una vez finalizada la lixiviación, la pulpa es filtrada y el rípio obtenido es lavado con agua de proceso para finalmente ser llevado a una mufla de secado en donde permanecerá durante 24 horas a una temperatura promedio de  $50^{\circ}C$ .
- El rípio seco es enviado a análisis químico por: Au, Ag, Cu, Zn, Pb, Fe y Cd.

## DISCUSIÓN DE RESULTADOS

### a) Efecto Temperatura

En la figura 5 se puede observar la gran dependencia de la extracción de cinc con la temperatura.

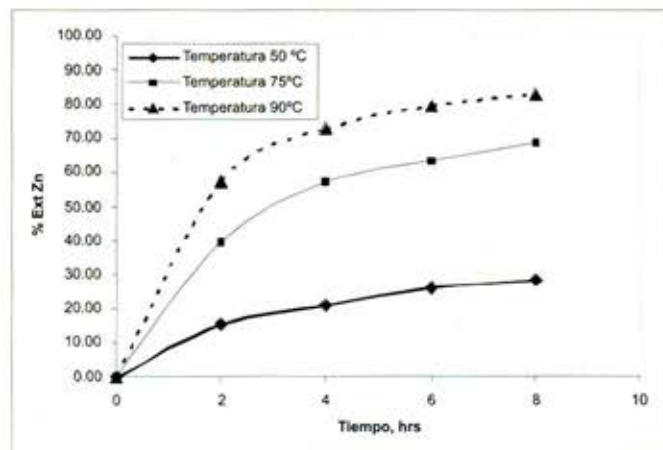


Figura 5.- Efecto de la Temperatura sobre la extracción de cinc, en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Razón  $Fe(III)/Zn$ : 4. Sin Adición de Agua Oxigenada. Sin agitación violenta.

En la figura 6 se muestra la variación de la concentración de ión férrico en función del tiempo a diferentes temperaturas.

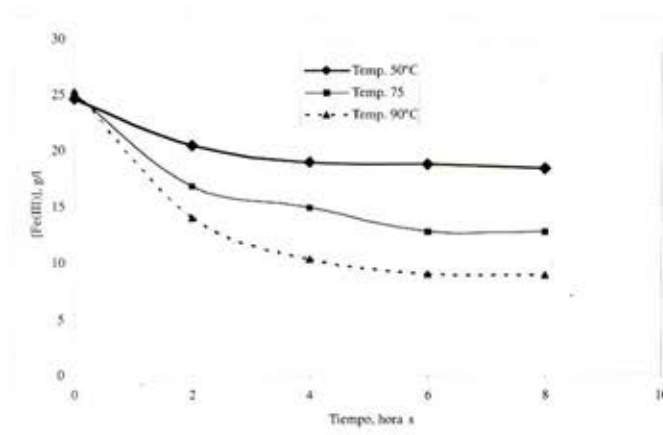
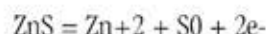
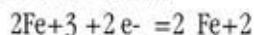


Figura 6.- Variación de ión férrico en función del tiempo a diferentes temperaturas. %sólidos: 2,5%. Razón  $Fe(III)/Zn$ : 4. Sin Adición de Agua Oxigenada. Sin agitación violenta.

En la figura 6 se observa un comportamiento análogo para las diferentes temperaturas, en que se produce una disminución rápida de la concentración de  $Fe(III)$  hasta un tiempo cercano a las 3,5 horas, tiempo en la disminución comienza a ser muy tenue. Si se considera que al inicio de la reacción química:  $ZnS + 2Fe + 3 = Zn + 2 + 2Fe + 2 + S_0$ , donde la reacción anódica es:



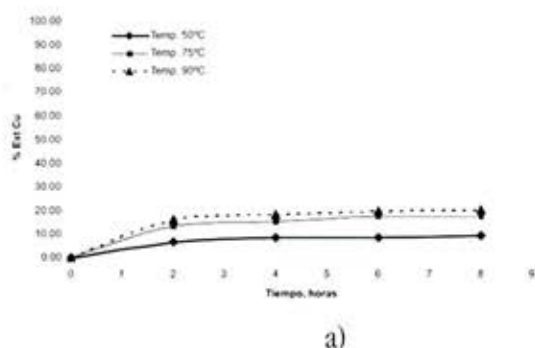
Y la reacción catódica es:



El Fe(III) toma contacto con una partícula de ZnS y capta electrones, formando la zona catódica, reduciéndose a Fe(II), consecuentemente se forma la zona anódica en que se oxida el S<sup>2-</sup> a S<sup>0</sup>, liberando iones Zn(II) hacia el seno de la solución y electrones que se conducen por la partícula de ZnS hacia la zona catódica.

A medida que la reacción avanza se forma más azufre elemental (que tiene característica hidrofóbica, no es conductor ni poroso) disminuyendo paulatinamente la reacción química, a las 3,5 horas de reacción, se presume que el azufre elemental cubierto los totalmente los centros de reacción y ha adquirido un espesor suficiente para que, en términos prácticos, la reacción se detenga. Cabe señalar que este azufre elemental que se forma no es conductor de electrones y no es poroso de acuerdo a las evidencias experimentales. Sin embargo, la temperatura podría estar incidiendo, en forma marcada en sus propiedades físicas, aportando una estructura más porosa o fracturando el azufre elemental formado por la reacción conforme se aumenta la temperatura, explicando de esta forma la gran influencia de la temperatura observada. La presencia de azufre elemental se verificó mediante una difracción de rayos X, que acusó su presencia.

En la figura 7a, se presenta un efecto de la temperatura similar al caso del cinc, sobre la extracción de cobre, pero con extracciones



- Cu) en la alimentación.
- Selectividad del Agente oxidante por la esfalerita.
- Puede ser que entre el azufre elemental formado por la reacción entre la esfalerita y la calcopirita, existan diferencias físicas que provoquen un retardo en la cinética. Por ejemplo, que el azufre elemental formado a partir de la calcopirita sea más compacto (es decir, absolutamente no poroso) que el formado por la esfalerita (comparativamente más poroso).
- Probable formación de pares galvánicos que favorezcan la lixiviación de ZnS.
- Probable formación de un compuesto de cobre diferente a la calcopirita, de características cinéticas más lentas que la calcopirita misma, que forme una interfase entre el azufre elemental y la calcopirita, hecho menos probable en el caso de la esfalerita.

La explicación de este fenómeno escapa del alcance de este artículo, sin embargo, amerita tener en consideración este fenómeno, para posteriores investigaciones.

En la figura 7b se presenta la variación de la extracción de cadmio en función del tiempo a diferentes temperaturas, observándose también una fuerte influencia de la temperatura. Donde a las 8 horas a 50 ° C sólo se extrae el 15%, aumentando a 70% a 75 ° C y a 78% a 90 ° C. El cadmio es un metal altamente tóxico, de ahí la importancia de seguir su comportamiento.

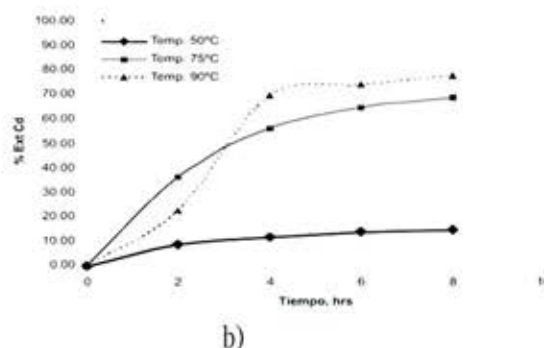


Figura 7.- Efecto de la Temperatura sobre la a) extracción de cobre y b) extracción de cadmio, en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Razón Fe(III)/Zn: 4. Sin Adición de Agua Oxigenada. Sin agitación violenta.

de cobre bastantes más bajas. La explicación es análoga al caso del cinc. La diferencia cinética que se puede apreciar entre ambos casos, es difícil de explicar, dado que ambos minerales producen azufre elemental por sus reacciones, pero, algunas de las probables explicaciones puede deberse a las siguientes razones:

- Por la diferencia de ley de cinc (31% Zn) y la de cobre (4,31%

#### b) Efecto Razón Fe(III)/Zn

En la figura 8 se muestra el efecto de la razón Fe(III)/Zn sobre la disolución de cinc. Cabe señalar que la razón estequiométrica de la reacción de lixiviación del Zn con Fe(III) es de 1,7. Sobre esta base, se efectuaron experiencias a razones de F(III)/Zn de 2, 4 y 6,13.

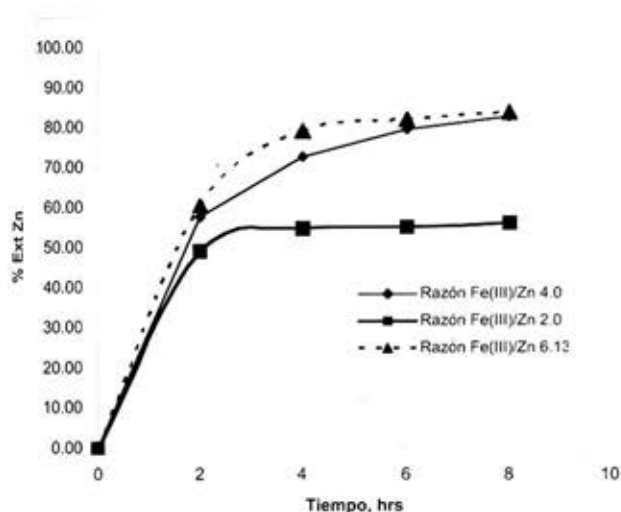
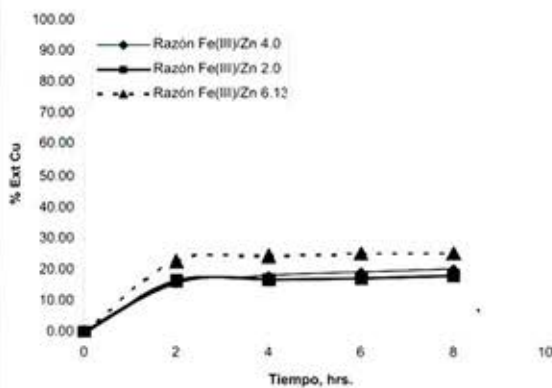


Figura 8.- Efecto de la Razón Fe(III)/Zn sobre la extracción de cinc, en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Temperatura: 90 ° C. Sin Adición de Agua Oxigenada. Sin agitación violenta.

De acuerdo a lo mostrado por la figura 8, al aumentar la razón Fe(III)/Zn de 2 a 4, se observa un aumento significativo en la respuesta del sistema, lográndose a las 8 horas de lixiviación, una extracción de 57% Zn con una razón de 2 y un 83% de Zn para la razón de 4. Sin embargo, este efecto se reduce bastante cuando se aumenta la razón de 4 a 6,13, dónde se logra una extracción de 84% de cinc. Esto indicaría que trabajar con una razón de Fe(III)/Zn de sobre 4, no incrementa en forma significativa la extracción. También se pudo verificar que a menores temperaturas la influencia de esta razón es más pronunciada.

En las figuras 9a, se observa el efecto de la razón sobre la disolución de cobre. Nótese que trabajar a razones de 2 y 4, no incrementan la extracción de cobre, pero, si se observa un incremento al aumentar la razón a 6,13.



a) Cobre

Esto indicaría que agregar un exceso de ión férrico permitiría incrementar la extracción de cobre, sin embargo, este incremento es, para efectos prácticos, despreciable. Se vuelve a apreciar que la reacción de la calcopirita se detiene a las dos horas de lixiviación cuando alcanza un 20% de extracción. En la figura 9b, se muestra la variación de cadmio en función del tiempo para una temperatura de 90 ° C y diferentes razones Fe(III)/Zn. Se observa como se logra un aumento significativo en la extracción de cadmio al trabajar a razones más altas. La evidencia experimental recomienda usar una razón de 4.

**c) Efecto de adicionar agua oxigenada en el reactor**

En la figura 10 se muestra la variación de la extracción de cinc en función del tiempo, considerando adición de agua oxigenada y una razón Fe(III)/Zn de 4, y otro, con adición de agua oxigenada sin adicionar ión férrico.

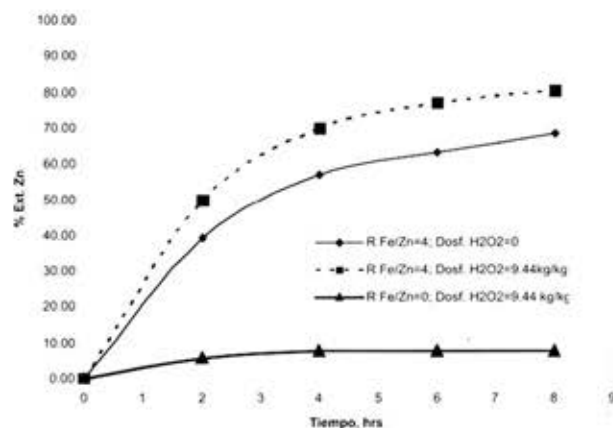
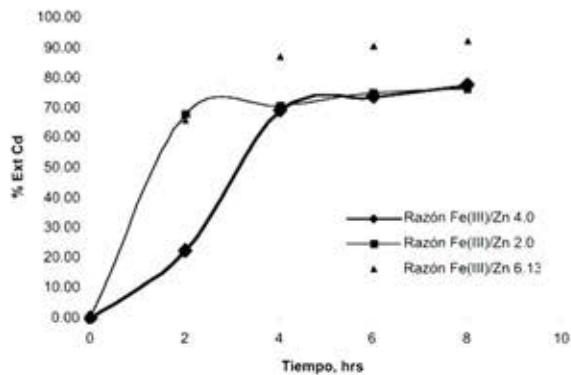


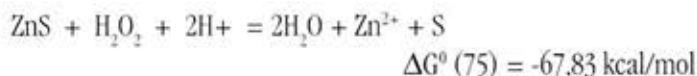
Figura 10.- Efecto de la adición de agua oxigenada sobre la extracción de cinc, en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Temperatura: 75 ° C. Sin agitación violenta.



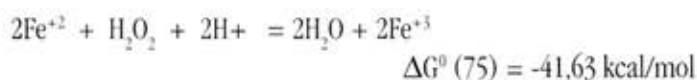
b) Cadmio

Figura 9.- Efecto de la Razón Fe(III)/Zn sobre la extracción, en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Temperatura: 90 ° C. Sin Adición de Agua Oxigenada. Sin agitación violenta.

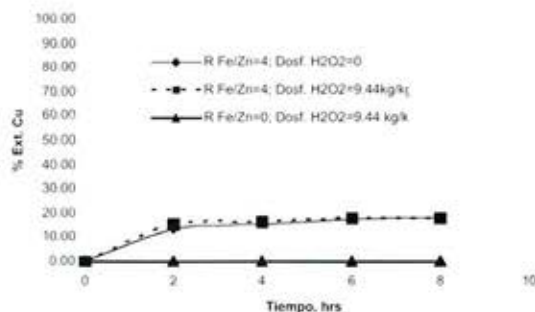
En la figura 10 se observa que cuando se adiciona agua oxigenada, en una dosificación de 9,44 kg de agua oxigenada (30% en peso) por cada kg de cinc alimentado, a una pulpa que contiene una razón Fe(III)/Zn de 4, la extracción de cinc aumenta de 69% a 81%. Si se toma atención en la curva obtenida al lixiviar sólo con agua oxigenada, se puede ver que la extracción que se logra es de 8% de cinc; se puede concluir que el aumento de extracción en el primer caso, se podría deber principalmente a la lixiviación directa de ZnS por el agua oxigenada, según la reacción:



Esto indica que cuando se agrega agua oxigenada esta se consume rápidamente, en reacciones de óxido-reducción superficiales, existiendo la probabilidad de ocurrencia de la oxidación de ferroso a férrico. Es decir, sólo una fracción del agua oxigenada es aprovechada para oxidar el ión ferroso a ión férrico, según la reacción:



que era justamente la reacción que se deseaba aprovechar para regenerar el Fe(III).

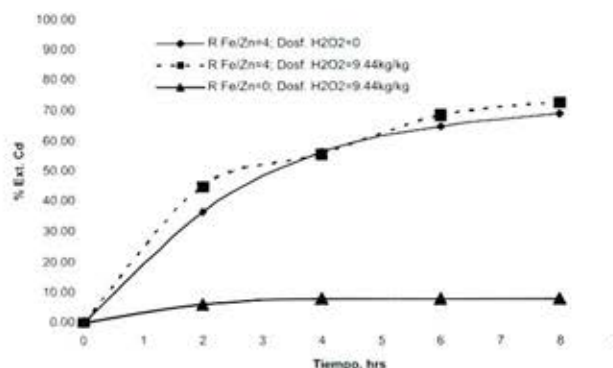


a) cobre

está favorecida termodinámicamente. Nótese que la cinética se detiene a las dos horas de iniciado el proceso. En la figura 11b se observa el efecto del agua oxigenada sobre la extracción de cadmio. Aquí también se ve un efecto despreciable del agua oxigenada sobre la extracción de cadmio.

**d) Efecto del % de sólidos**

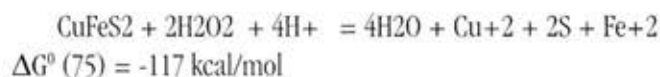
El efecto del porcentaje de sólidos se puede observar en la figura 12. Aquí se observa que aumentar el porcentaje de sólidos de 2,5 % a 5% produce un incremento en la extracción de cinc de 69 a 74% de Zn, pero, al aumentar el porcentaje de sólidos de 5% a 10% produce una disminución en la extracción de cinc, desde 74% a 68% de Zn. Esto se puede explicar de la siguiente forma: Al aumentar el porcentaje de sólidos desde 2,5% a 5%, se produce una mayor abrasión entre las partículas, lo que produce un desprendimiento del azufre elemental formado en la superficie de reacción, lográndose una extracción mayor. Cuando se aumenta el porcentaje de sólidos a 10%, se debiera aumentar la abrasión, pero, debido a la alta concentración de Fe(III) requerida para mantener la razón Fe(III)/Zn, se precipitan jarositas - que podrían precipitar incluso al interior de los poros de las partículas, que podrían inhibir la lixiviación de ZnS. Es por esto que se recomienda trabajar entre un porcentaje de sólidos entre 2,5 y 5%.



b) cadmio

Figura 11.- Efecto de la adición de agua oxigenada sobre la extracción en función del tiempo. %sólidos: 2,5%. Temperatura: 75 ° C. Sin agitación violenta.

En la figura 11a, se observa este efecto sobre la extracción de cobre, dónde queda de manifiesto que el agua oxigenada no ejerce ningún efecto sobre la disolución de la calcopirita, pese a que la reacción:



Adicionalmente se hicieron experiencias con remolienda y con agitación violenta a alto porcentaje de sólidos, con adición de agua oxigenada, pero, no se lograron efectos notorios sobre la extracción, en comparación a las experiencias sin agua oxigenada y sin remolienda.

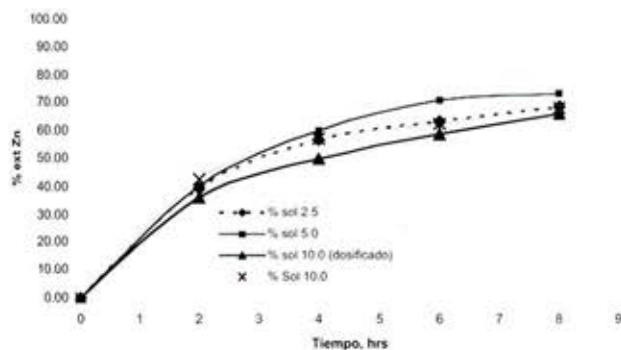


Figura 12.- Efecto del % de sólidos sobre la extracción de cinc, en función del tiempo. Razón Fe(III)/Zn: 4. Temperatura: 75 °C. Sin agitación violenta.

## COMENTARIOS GENERALES

Los metales tales como el oro, plata, plomo y hierro, prácticamente no se disuelven en el proceso y en la mayoría de los casos se observa un leve aumento en la ley de estos metales en los rípios, con respecto a la ley de cabeza.

Es notorio que la variable más influyente corresponde a la temperatura, donde aumentos de temperatura producen aumentos significativos en la extracción de cinc y cadmio.

En cuanto a la razón Fe(III)/Zn, los resultados indican que su influencia es marcada hasta razones de 4, pues a razones de 6,13 su efecto ya no es tan significativo en la extracción de cinc, sin embargo, si lo es en la extracción de cadmio.

En lo que respecta al porcentaje de sólidos, está limitado por la concentración de ión férrico: a 5% de sólidos se observa un efecto positivo en la extracción de cinc, pero, al trabajar a % de sólidos de 10%, debido a la alta concentración de ión férrico requerida, se precipitan jarositas que inhiben la lixiviación de cinc. Al adicionar agua oxigenada directamente al reactor, con la idea original de oxidar el ferroso formado por la reacción catódica, se observó que el agua oxigenada actúa principalmente como agente lixivante directo del ZnS y otras especies, en desmedro de la oxidación de ión ferroso. Las condiciones experimentales que reportaron las mejores respuestas en cuanto a extracción de cinc se refiere, se presentan en la tabla IV.

Tabla IV.- Resumen de mejores resultados obtenidos

Temperatura °C	Sólidos %	Razón Fe(III)/Zn	Agua Oxigenada	Extracción %			Concentraciones g/l		
				Zn	Cu	Cd	Zn	Cu	Cd
75,0	2,5	4,0	No	74,0	22,10	67,0	13,0	0,50	0,065
90,0	2,5	4,0	No	83,0	20,39	78,0	6,9	0,26	0,036
90,0	2,5	6,13	No	84,0	25,40	92,5	6,8	0,29	0,046

## CONCLUSIONES

La evidencia experimental permite establecer que es factible lixiviar ZnS utilizando Fe(III) como agente lixivante. Además se disuelve una fracción de cobre y una parte importante del cadmio.

El oro, la plata y el plomo presente en el concentrado, prácticamente no se disuelven con la presencia de Fe(III), aun cuando, se adicione agua oxigenada.

En general, el oro, la plata y el plomo se concentran con respecto a la cabeza.

Se verificó experimentalmente la presencia de azufre elemental producido por la reacción química.

Visualmente y experimentalmente se detectó la formación de jarositas. Estas se observaron en mayor cantidad, cuando mayor es la concentración de Fe(III) usada.

La temperatura es la variable más influyente en la cinética del proceso.

A una temperatura de 50 °C y 8 horas de lixiviación se alcanzaron extracciones de 28,5 % de Zn, 9,5% de Cu y 15% de Cd.

A 75°C y 8 horas de lixiviación se lograron extracciones entre 64 a 75% de Zn, 17 a 24% de Cu y 50 a 70% Cd.

A 90 °C y 8 horas de lixiviación las extracciones fueron de 57 a 84% de Zn, 18 a 25% Cu y 77 a 93% de Cd.

Un aumento en la razón Fe(III)/Zn, permite aumentar la ex-

tracción de cinc, pero su efecto se aminora para razones superiores a 4.

La extracción de cobre prácticamente no se ve afectada por cambios en la razón Fe(III)/Zn.

El exceso de Fe(III) (o razones mayores a 4) influyen notoriamente en la extracción de cadmio que aumenta significativamente.

El hecho de trabajar a porcentaje de sólidos altos, obliga a tener altas concentraciones de Fe(III), con la consiguiente precipitación de jarositas que anulan el efecto abrasivo positivo que se esperaba.

Trabajar a distintos % de sólidos no tiene efectos notorios sobre la extracción de cobre y cadmio.

El agua oxigenada agregada directamente en el reactor incide positivamente en la extracción, pero, se requieren altos consumos para obtener un efecto importante.

No se observaron efectos significativos en la extracción de especies al aplicar molienda o agitación violenta a altos porcentajes de sólidos.

Las mejores respuestas obtenidas son las siguientes:

Tabla V.- Resumen de mejores resultados obtenidos

Temperatura °C	Sólidos %	Razón Fe(III)/Zn	Agua Oxigenada	Extracción %			Concentraciones g/l		
				Zn	Cu	Cd	Zn	Cu	Cd
75,0	2,5	4,0	No	74,0	22,10	67,0	13,0	0,50	0,065
90,0	2,5	4,0	No	83,0	20,39	78,0	6,9	0,26	0,036
90,0	2,5	6,13	No	84,0	25,40	92,5	6,8	0,29	0,046

## RECOMENDACIONES

Se recomienda trabajar a 90 °C, a una razón Fe(III)/Zn de 4 y porcentaje de sólidos de 2,5%.

Se recomienda reproducir a un nivel mayor las condiciones experimentales mencionadas anteriormente.

## REFERENCIAS

- [1] Fathi Habashi, A Textbook of Hydrometallurgy, Department of Mining & Metallurgy, Laval University, Québec City, Canadá, G1K 7P4, 1993 by Fathi Habashi. All rights reserved.
- [2] Akretche D., Slimane S.K., Kerdjoudj H., Selective leaching of a polymetallic complex ore by sulphuric acid and thiourea mixed with sea water, Hydrometallurgy 38 (2), pp.189-204, 1995.
- [3] Harvey T.J., De Cuyper J., The recovery of copper and zinc from a sulphide concentrate using sulphate roasting, acid leaching and solution purification, International Journal of Mineral Processing, 35, pp. 225-238, 1992.
- [4] Houot R., Raveneau P., Activation of sphalerite in the presence of lead ions, International Journal of Mineral Processing, 34, pp. 253-271, 1992.
- [5] Selvi S.C., Modak J.M., Natarajam K.A.; Technical Note: Electrobioleaching of sphalerite flotation concentrate, Minerals Engineering, vol 11, N° 8, pp. 783-788, 1988
- [6] Carranza F., Iglesias N., Technical Note: Application of IBES process to a Zn sulphide concentrate: effect of Cu<sup>2+</sup> ion, Minerals Engineering, Vol 11, N° 4, pp. 385-390, 1988.

# ESTUDIO COMPARATIVO DE HERRAMIENTAS MANUALES DE ACERO

Paula Rojas Saperas

prsmet@hotmail.com

Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica

## RESUMEN

Una de las principales ventajas de las herramientas de procedencia asiática es su bajo costo, costo que por supuesto, es proporcional a las propiedades de dichas herramientas; sin embargo, su utilización se ha hecho cada vez más importante y representa un grave problema para los fabricantes de herramientas con calidades y costos más elevados.

Por lo anterior, en esta experiencia fueron estudiados dos martillos, uno de procedencia brasileña, y otro de procedencia china.

Los dos martillos fueron cortados y preparados para su análisis espectrográfico. El martillo brasileño resultó ser de un acero SAE 1060 y el chino no pudo ser analizado por este método. En un principio se asoció esta dificultad a la aparente porosidad del material. Posteriormente, mediante análisis metalográfico se determinó que contenía carbono en forma de grafito estallado. La presencia de grafito en este material promueve una seria dificultad en cuanto a su análisis mediante fluorescencia debido a la carencia de cristales analizadores adecuados para discriminar dicho elemento en nuestro laboratorio.

### 1. Fundiciones Maleables

Las fundiciones pertenecen al grupo de materiales metálicos denominado aleaciones ferrosas, y, a diferencia de los aceros, contienen entre 2 y 4% en peso de carbono. Normalmente las fundiciones se clasifican como aleaciones ternarias debido a la presencia del silicio, elemento que produce importantes modificaciones en el diagrama binario Fe-C y que frecuentemente se encuentra en estas aleaciones en cantidades que no superan el 3.5% en peso. Evidentemente estas aleaciones contienen otros elementos los cuales, al igual que el silicio, modifican no sólo el diagrama de fases sino también las propiedades de la fundición; los más importantes son manganeso, fósforo y azufre.

En general, las fundiciones eran conocidas por su baja resistencia al impacto y una ductilidad muy deficiente, lo que evidentemente había limitado de cierta manera sus aplicaciones; sin embargo, el desarrollo y las investigaciones realizadas sobre ellas, han dado lugar a materiales de características muy diversas, dependiendo no sólo de su composición, sino también de los tratamientos térmicos a que son sometidas. De esta forma, la familia de las fundiciones ha asegurado su permanencia como material de ingeniería, tanto en la actualidad como en el futuro.

Una de las características más relevantes de estas aleacio-

nes, además de su bajo costo, es la posibilidad de obtener piezas directamente de colada, con lo cual resulta evidente la importancia de desarrollar métodos que permitan estimar la calidad de las fundiciones antes de su colada, información con la cual sería posible alterar las características de la aleación, de forma tal que la calidad final fuese la deseada en cada caso.

Dentro de las fundiciones, y a diferencia de las fundiciones Grises y Nodulares, la Fundición Blanca presenta el carbono en forma de carburo de hierro y no como grafito. Microestructuralmente, una fundición blanca obtenida de colada contiene grandes cantidades de cementita en una matriz perlítica. Sin embargo, si estas aleaciones son tratadas térmicamente, la cementita formada durante la solidificación se descompone dando lugar a hierro más grafito, el cual adquiere una morfología nodular irregular. El principal atractivo de estas fundiciones es su ductilidad, con respecto a las fundiciones grises y blancas, la cual evidentemente aumenta cuando la matriz contiene elevados porcentajes de ferrita. Con respecto a las fundiciones dúctiles presentan la desventaja de requerir un tratamiento térmico, es decir, no pueden obtenerse mediante colada. En la Tabla 1 se presentan los rangos de composición química característicos para cada una de las fundiciones mencionadas, en la Tabla 2 se muestran algunas propiedades de fundiciones maleables y fundiciones dúctiles.

Tabla 1. Rangos de Composición Característicos en Fundiciones

Elemento	F. Gris	F. Blanca	F. Maleable	F. Dúctil
Carbono	2.5-4.0	1.8-3.6	2.0-2.6	3.0-4.0
Silicio	1.0-3.0	0.5-1.9	1.1-1.6	1.8-2.8
Magnesio	0.25-1.0	0.25-0.80	0.2-1.0	0.1-1.0
Azufre	0.02-0.25	0.06-0.20	0.04-0.18	0.03 máx
Fósforo	0.05-1.0	0.06-0.10	0.18 máx	0.10 máx

Tabla 2. Algunas Propiedades de algunas Fundiciones Maleables y Dúctiles

	Tratamiento	Resistencia a la Tracción ksi	Resistencia a la Fluencia ksi	Elongación %
EM Ferrítica	Recocido	50	32	10
EM. Perlítica	Recocido	65	45	8
EM. Martensítica	Temple	90	70	2
ED. Ferrítica	Recocido	60	40	18
ED. Perlítica	de Colada	80	55	6

En las siguientes figuras se muestran algunas microestructuras presentadas por fundiciones maleables y dúctiles.

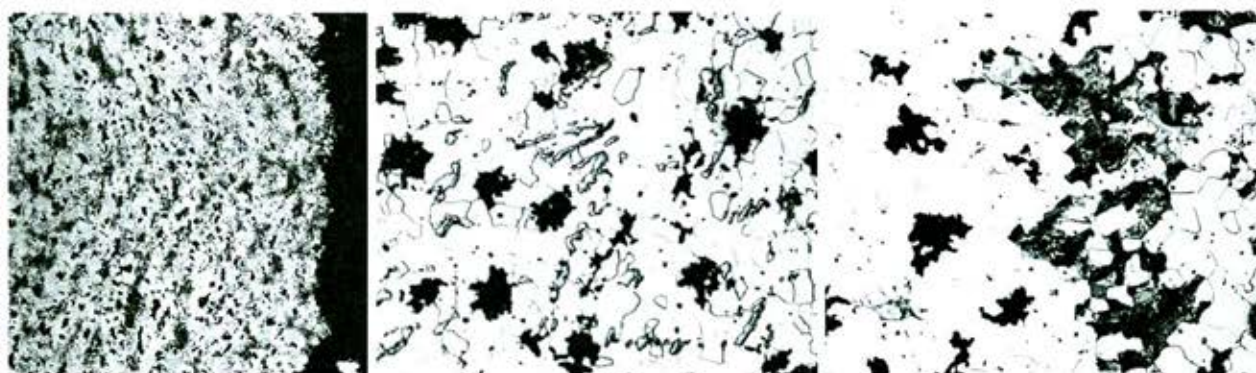


Figura 1. (a) Fundición Maleable perlítica, 50x, (b) Fundición maleable ferrítica, 100x (c) Fundición Maleable ferrítica con presencia de perlita fina, 100x <sup>(1)</sup>



Figura 2. Fundición Maleable perlítica, 500x <sup>(2)</sup>

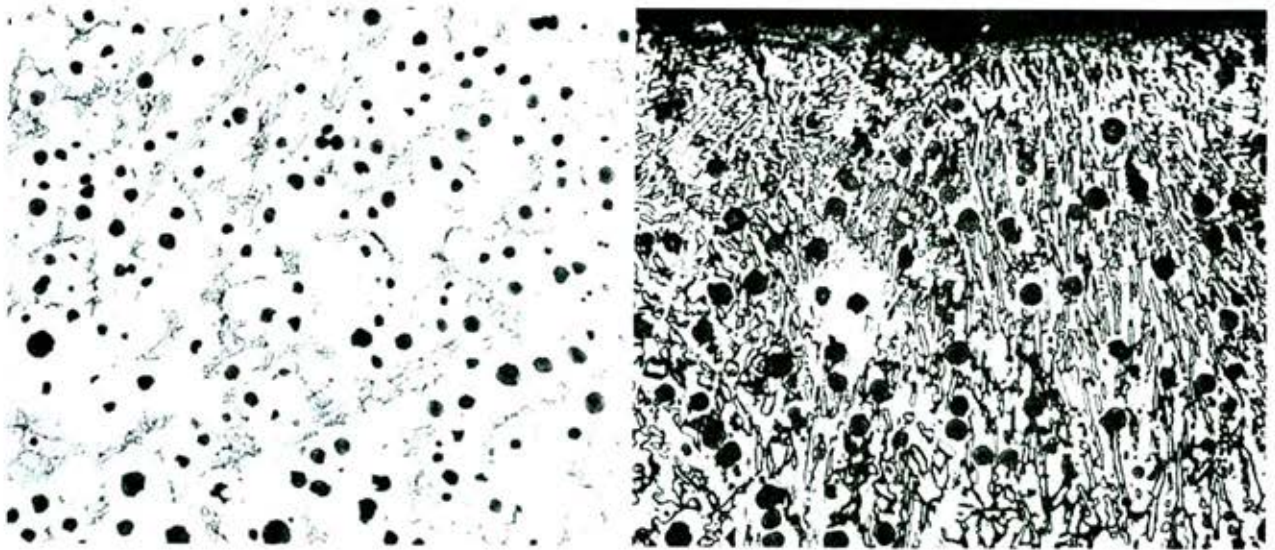


Figura 3. (a) Fundición Dúctil de colada, contiene nódulos de grafito y cementita columnar en una matriz ferrítica 100x. (b) Fundición dúctil de colada similar a la de la figura (a), pero con una mayor cantidad de cementita y sin cantidades apreciables de perlita, 250x, Nital.

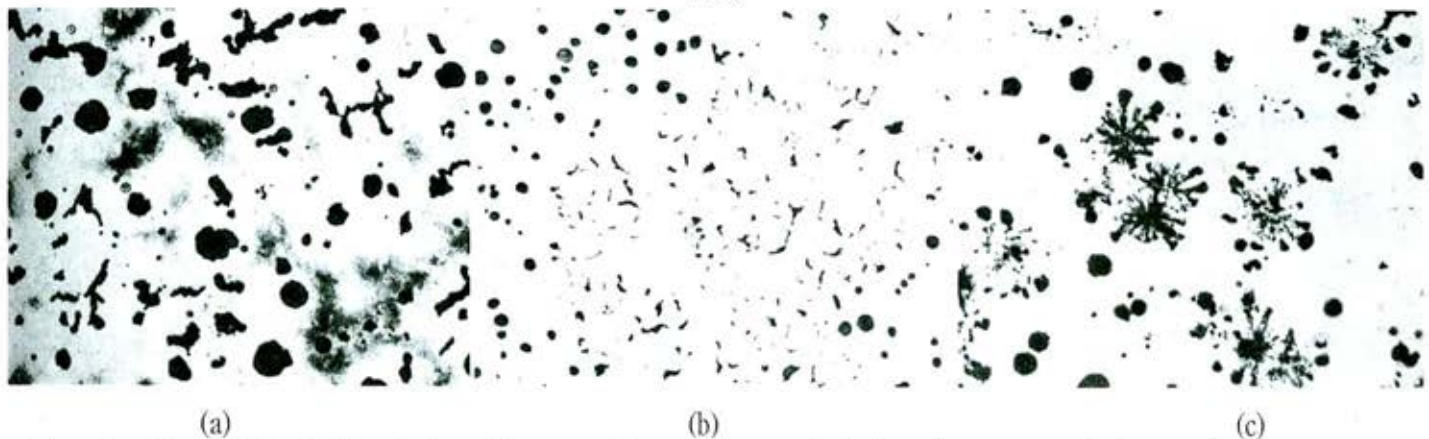


Figura 4. (a) Fundición Dúctil de colada, grafito tipo I y III, pequeñas cantidades de perlita en matriz ferrítica, inefectivo tratamiento con magnesio, 100x Picral 4%. (b) Fundición dúctil de colada, grafito tipo I y III, matriz ferrítica 50x, sin ataque (c) Fundición dúctil de colada con grafito tipo I y estallado, 100x, sin ataque. (1)

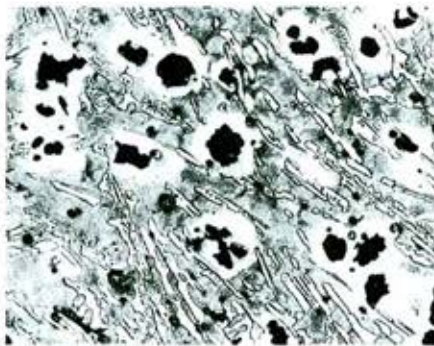


Figura 5. Fundición dúctil de colada con excesiva cantidad de carburos libres, 100x, Nital 2%. (1)

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 ANÁLISIS METALOGRAFICO DE MARTILLO CHINO

Después de una primera preparación metalográfica se pudo constatar que este martillo no era un acero con alta porosidad, como se había supuesto por el análisis macroscópico, sino que por el contrario se trataba de una fundición. Por esta razón, y debido a que deben tenerse otras precauciones en la preparación metalográfica de estas aleaciones se preparó nuevamente. Después de esta segunda preparación, la muestra fue analizada nuevamente y sus metalografías se presentan a continuación.

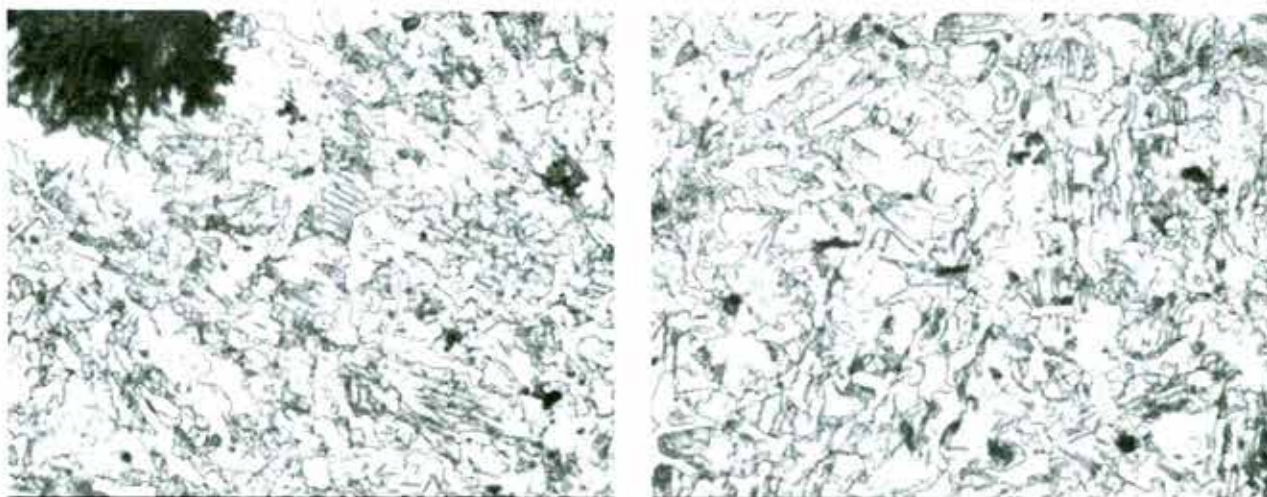


Figura 6. Micrografía de martillo chino, 500x, Nital.

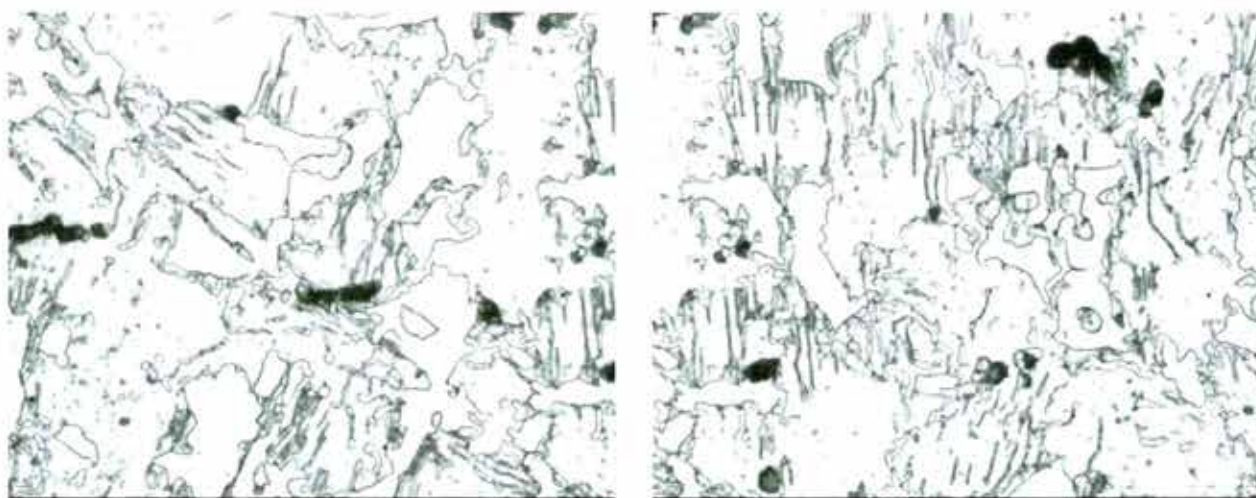


Figura 7. Micrografías de martillo chino, 500x, Nital.

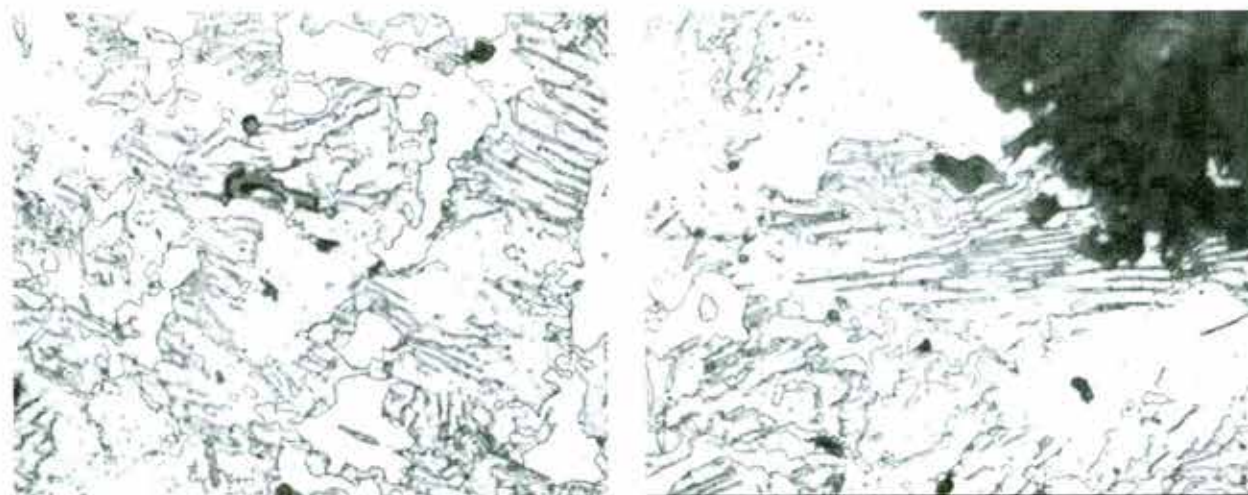


Figura 8. Micrografías de martillo chino, 500x, Nital.

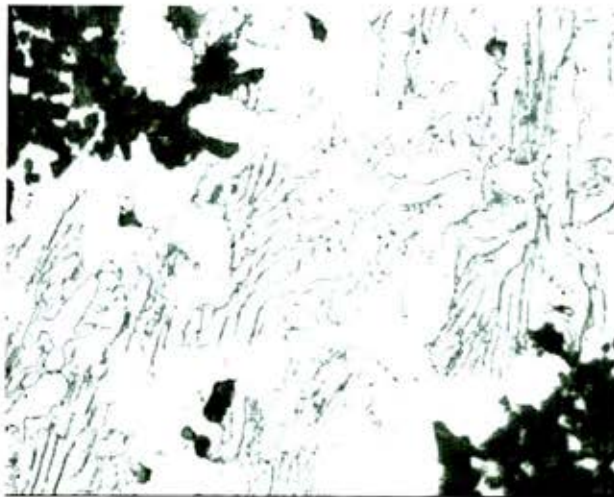


Figura 9. Micrografías de martillo chino, 500x, Nital.

Como puede apreciarse en las metalografías, el martillo presenta una microestructura bastante especial, dentro de la cual el grafito presenta la morfología característica de las fundiciones maleables, la cementita se encuentra libre, en forma de agregados masivos a partir de los cuales crecen columnas y en forma esférica de muy pequeño tamaño, figuras 6 a 9. La matriz es ferrítica. Lo que se aprecia sin lugar a dudas es que el eutectoide se encuentra divorciado pues el crecimiento entre la cementita y la ferrita no fue cooperativo, por lo cual no se aprecia ninguna zona en la cual pueda distinguirse perlita (compárese, por ejemplo, con la figura 2).

### 3.2 COMPOSICIÓN

Lamentablemente el análisis de la muestra enviada a fluorescencia no fue satisfactorio. Debido a esto la composición del martillo no pudo ser determinada ni por espectroscopía ni por fluorescencia.

La única alternativa para estimar la composición del material fue la comparación con micrografías de otras fundiciones. Mediante esta comparación se trataría de una fundición maleable, cuyos rangos de composición se encuentran en la Tabla 1. Esta conclusión resulta un tanto confusa debido a que no tendría mucho sentido encarecer la obtención de la pieza mediante un tratamiento térmico; sin embargo, tampoco tiene sentido fabricar un martillo con una fundición.

La alternativa de que se tratase de una fundición dúctil obtenida de colada también presenta problemas debido a la morfología

del grafito. Las variaciones en la morfología del grafito podrían encontrar explicación en un tratamiento de nodulización inadecuado, sin embargo, nuevamente se plantea la limitante de la composición para poder ratificar esta alternativa.

Finalmente, lo que sí queda completamente claro, es que en la fabricación de este material no se tuvo ninguna precaución que promoviese la obtención de una microestructura adecuada para su uso como herramienta sometida a impacto, lo que se evidencia por la presencia de enormes cantidades de cementita.

### 3.3 MARTILLO STANLEY

#### 3.3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA

La composición química de este martillo se determinó mediante espectroscopía, los resultados se muestran en la Tabla 3. Comparando esta composición con la de otros aceros, el material corresponde a una SAE 1060.

Este acero, como se aprecia en la curva Jominy de la figura 11, posee una baja templabilidad, alcanzando como máximo 65 Rc después del temple. Según el diagrama presentado en la figura 11, la velocidad crítica de temple es bastante elevada y como consecuencia de ello, para obtener el máximo de dureza en una pieza de este acero, el medio de temple deberá ser severo.

Tabla 3. Composición química del martillo Stanley

Porcentaje en peso de elementos				
C	Si	Mn	P	S
0.635	0.238	0.595	0.0242	0.0234

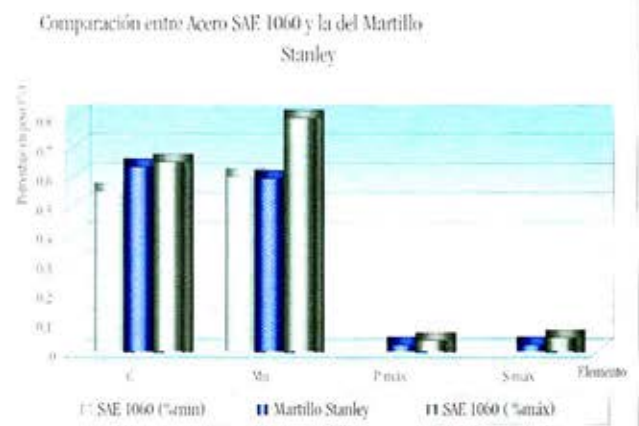


Figura 10. Composiciones de acero SAE 1060 y la obtenida en el martillo Stanley. (3)

### 3.3.2 ANÁLISIS METALGRÁFICO

Para realizar el análisis se procedió al corte de una sección circular del martillo similar a la extraída para el análisis de composición. Posteriormente esta muestra se dividió en dos y se preparó para su observación. Como se esquematiza en la figura 13, después del ataque, la muestra presentó variaciones en su coloración que manifiestan una diferencia en la velocidad del ataque. Efectivamente, y como se demostrará con las metalografías, este material es en su superficie martensítico pero hacia el interior la cantidad de martensita disminuye notablemente, aumentando la cantidad de perlita.

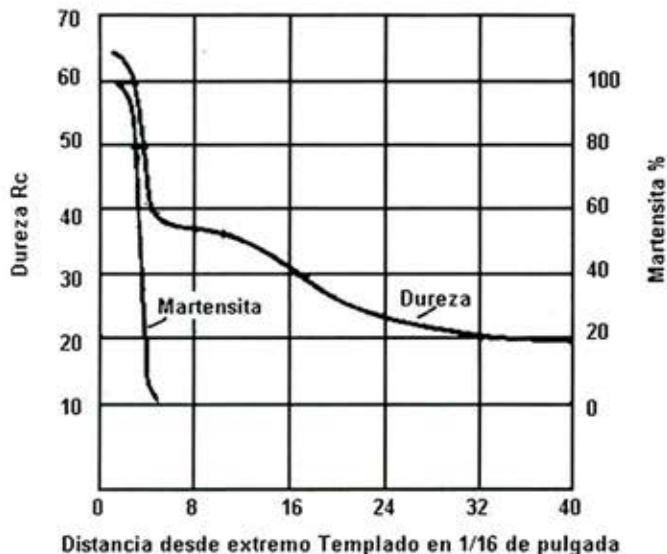


Figura 11. Curva Jominy de acero SAE 1060 (3).

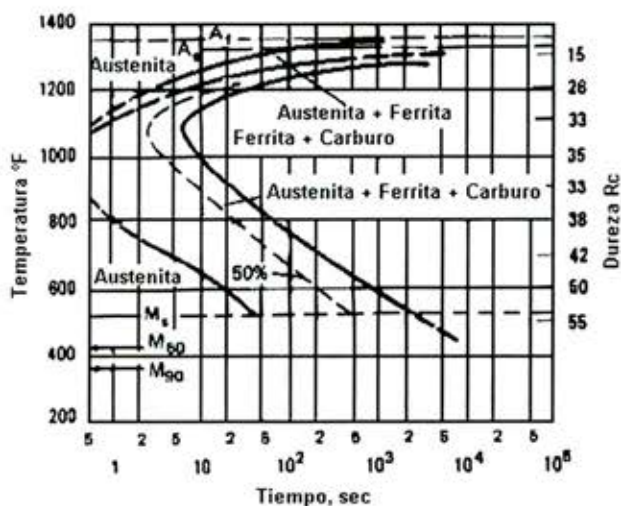


Figura 12. Diagrama de transformación isotérmico para un acero de 0.63 C y 0.87 Mn con tamaño de grano 5. (3)

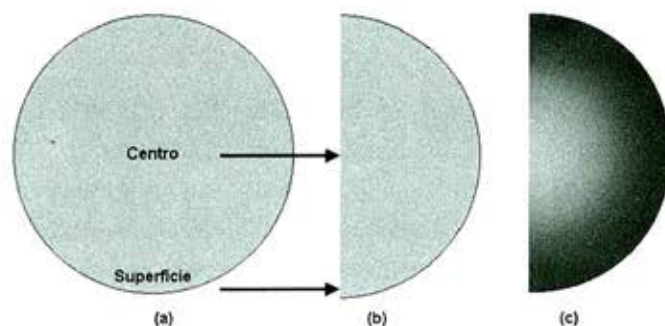


Figura 13. Esquema de probeta utilizada para análisis metalográfico, (a) Muestra circular del martillo (b) corte de sección anterior (b) misma sección donde se esquematiza el efecto del ataque con nital.

Una visión general de la microestructura del martillo es la mostrada en la figura 14, en ella se presenta una secuencia de metalografías tomadas desde un extremo que representa el centro de la sección circular, hasta el otro extremo de la muestra, que representa la superficie. Con estas metalografías se comprueba que efectivamente la microestructura de este material cambia desde la superficie hacia el centro.

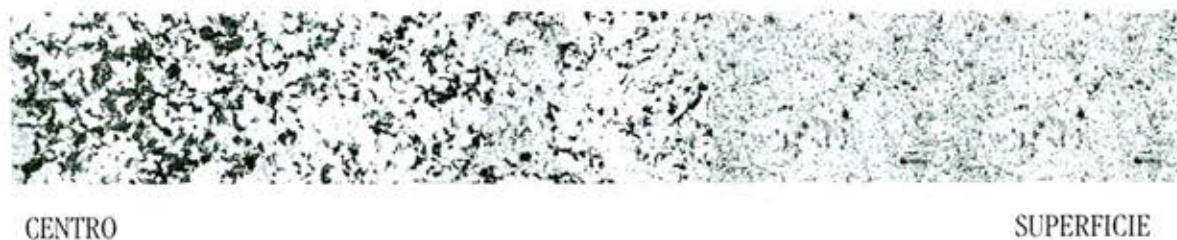


Figura 14. Montaje de metalografías tomadas a 500x desde centro de la sección circular (izquierda) hacia la superficie (derecha).

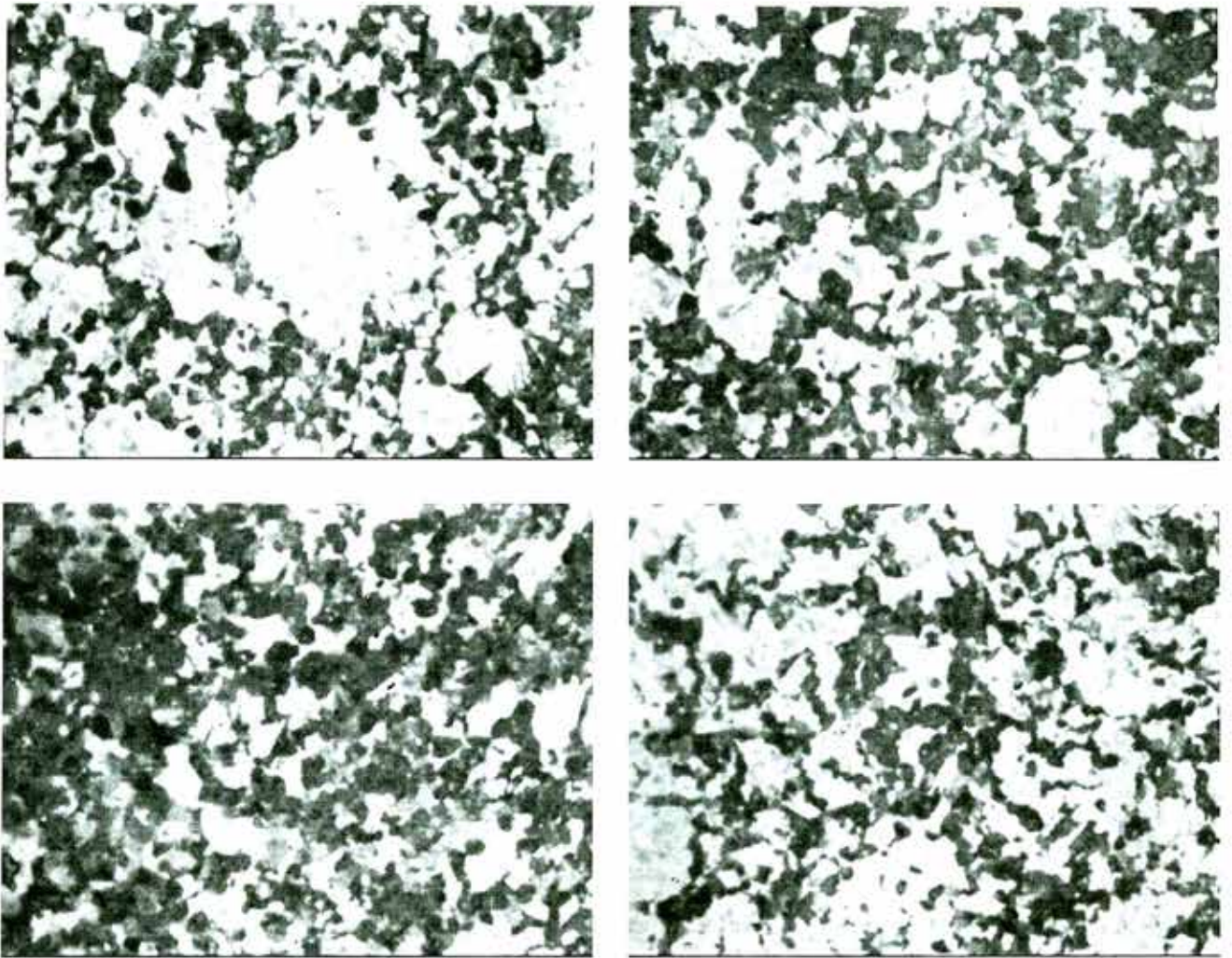
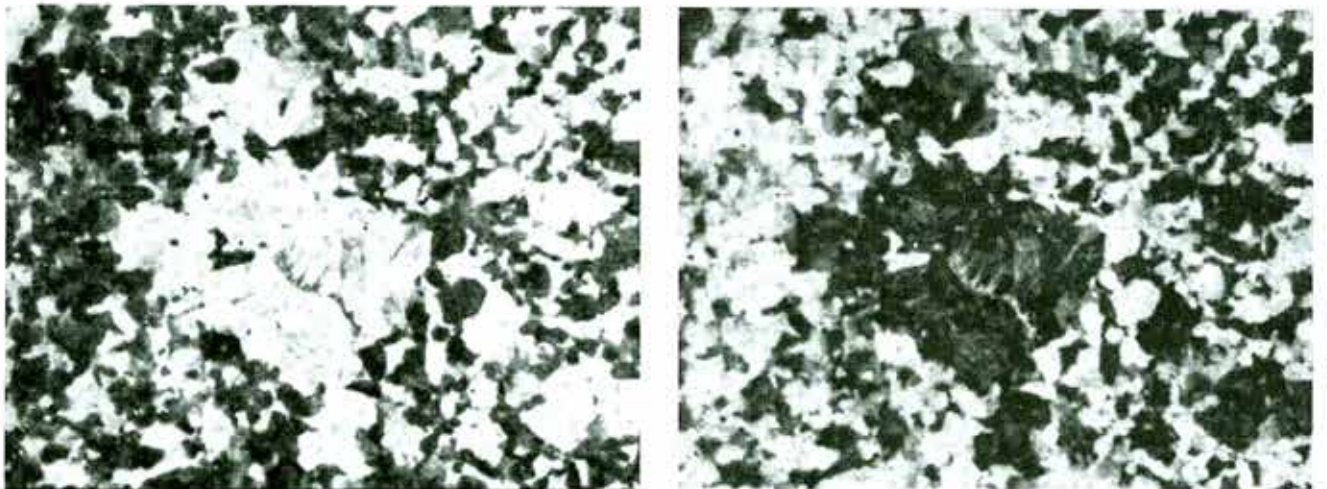


Figura 15. Metalografías tomadas en el centro de la muestra, presentan perlita muy fina y martensita. 500 x



(a)

(b)

Figura 16. (a) Metalografía tomada en zona central de la muestra, en el centro de esta micrografía se puede apreciar ferrita, delineando lo que previamente debió ser un borde de grano austenítico, 500x. (b) Misma metalografía pero en negativo, para realzar las diferentes fases.

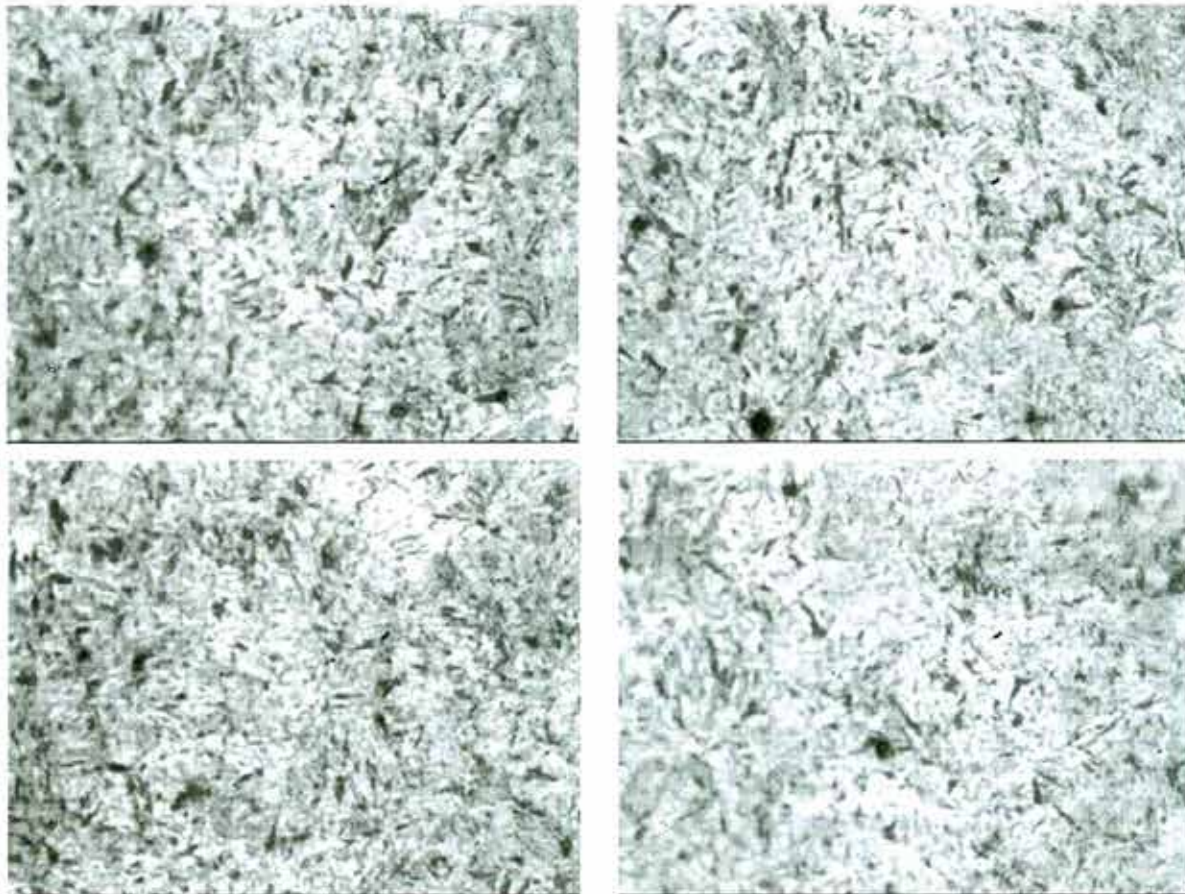


Figura 17. Metalografías tomadas en la superficie de la muestra, presentan martensita y pequeñas cantidades de austenita retenida, 500x.

#### 4. CONCLUSIONES Y DISCUSIONES

La obtención de un material para una determinada aplicación normalmente comenzaría con un análisis de las condiciones a las cuales será sometido. De esta forma se acotarían los posibles materiales adecuados y los probables procesos de obtención. Sin lugar a dudas, los aceros presentan una gran gama de posibilidades en lo que respecta a aplicaciones en las que la resistencia mecánica sea una variable importante, sin embargo, la aplicación y los costos involucrados limitarán enormemente este espectro.

Tratándose de herramientas como martillos, sus aplicaciones por lo general manifiestan solicitudes de resistencia alcanzables con un acero de baja aleación como un SAE 1060. Debido a ello, la composición del martillo Stanley es predecible al igual que las microestructuras obtenidas. Caso completamente distinto fue el encontrado en el martillo, sin marca, de procedencia china.

Este último representa la máxima expresión de hasta donde se puede llegar para conseguir los costos más competitivos en una herramienta. De acuerdo a los resultados obtenidos, que fueron sólo

metalográficos, el material con el cual fue fabricado este martillo sería uno de los primeros en ser descartados para esta aplicación según una primera selección de acuerdo a propiedades. No sólo se trata de una fundición, material atractivo por su costo, sino que además contiene cementita. No sólo la presencia de cementita es llamativa en esta muestra, también su morfología es muy peculiar pues representa una especie de red discontinua sobre la matriz que generará aún más deficiencias en cuanto a su resistencia, comparada con cementita esferoidizada. Indiscutiblemente, salvo por los costos en su fabricación, la microestructura de este material no presenta ninguna ventaja en una aplicación, por el contrario, garantiza que el martillo tendrá una vida muy corta, razón por la cual estos martillos reciben el apelativo de "martillo de tres golpes".

#### REFERENCIAS

1. Metals Handbook.
2. Introducción a la Metalurgia Física, S. Avner, Segunda Edición, 1980
3. Heat Treater's Guide, Standard Practices and Procedures for Steel, ASM, 1989.

# LAS TÉCNICAS DE CONTROL NO DESTRUCTIVO (CDN) APLICADAS A LOS MATERIALES COMPUESTOS

Ricardo Sáez Soto, Ingeniero Aeronáutico FACH.

## I. INTRODUCCIÓN.

Los materiales compuestos poseen cualidades físicas que se traducen en una serie de ventajas respecto los materiales estructurales utilizados tradicionalmente, entre ellas podemos nombrar: bajo peso, excelente resistencia mecánica y química, mantenimiento simple, libertad de formas, etc. La utilización de materiales compuestos durante las últimas décadas, ha contribuido al aumento de la seguridad en equipamientos críticos, gracias a la creación de materiales resistentes al impacto y al fuego. Asimismo, otros desarrollos han logrado ofrecer mejoras en las capacidades de aislamiento térmico y fónico. La concepción de nuevos materiales compuestos ha enriquecido las posibilidades de diseño, permitiendo el desarrollo de formas complejas, aptas para soportar diversas cargas y aumentando la vida útil de diversos equipos. En cada una de sus áreas de aplicación, estas características destacables han sido el origen de soluciones tecnológicas innovadoras, en particular, dentro del mercado aeronáutico.

Los controles no destructivos (CND), llamados también "ensayos" o inspecciones" son las técnicas de control preventivas que se realizan sobre los materiales, sin ocasionar daños físicos sobre los especímenes inspeccionados.

El hecho de asegurar la calidad en cuanto a la ausencia de defectos es, hoy en día, un imperativo primordial. Para ciertas aplicaciones específicas, como por ejemplo, en la aeronáutica, la explotación y distribución de gas y la energía nuclear, una cantidad importante de piezas y partes deben encontrarse en perfectas condiciones. Los CND permiten controlar este tipo de condiciones críticas, y por ello su aplicación debe ejecutarse desde la creación misma de la pieza, antes de su puesta en servicio y hasta el término de su vida útil.

La utilización de materiales compuestos para la industria aeronáutica exige garantías de calidad a la altura de las performances

esperadas. Es por ello que las técnicas de ensayos no destructivos han adquirido una importancia fundamental, tanto en la fabricación de los componentes como en el proceso de inspecciones programadas de las aeronaves.

Un ejemplo que representa muy bien las nuevas tendencias, es el diseño del avión de combate francés "Rafale", el cual se caracteriza por la introducción masiva de materiales desarrollados a partir de nuevas tecnologías. En esta aeronave la proporción de materiales compuestos representa un 24% de la masa total y un 70% de la superficie, destacando los materiales de titanio SPFDB (super plastic forming and difusión bonding), aluminio SPF (super plastic forming) y aquellos utilizados para obtener las características de furtividad deseadas.

Para todos estos nuevos materiales, ha sido necesario adaptar o bien, desarrollar nuevos métodos de control no destructivos, con el propósito de garantizar el buen estado de las piezas durante su ciclo final de fabricación. Los métodos de control por ultrasonido son los más empleados para estos efectos. Paralelamente se ha visto un desarrollo importante de los métodos de control por termografía infrarroja y por interferometría óptica.

En este reporte se expondrán los defectos que pueden encontrarse en los materiales compuestos, como también las principales técnicas desarrolladas para llevar a cabo los CND para detectarlos, en particular, los controles por ultrasonido sin contacto, los cuales permiten identificar una serie de defectos en forma rápida y efectiva.

## II. MECANISMOS DE RUPTURA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS.

Existen diversos mecanismos de ruptura de materiales compuestos, dado que estos materiales son anisotrópicos, un número significativo de parámetros intervienen en sus mecanismos de ruptura, ellos son:

- Resistencia y módulos de los constituyentes
- Estratificación empleada
- Número de defectos esperados y su distribución
- Cargas residuales
- Propagación compleja de la ruptura

Teniendo en cuenta lo anterior, la predicción de los mecanismos de ruptura de un elemento fabricado en material compuesto parece un problema insoluble. Sin embargo, la interacción de estos parámetros puede ser definida experimentalmente. Es aquí donde los CND juegan un rol fundamental, y es así que ello ha generado una nueva filosofía de control.

El CND permite definir un modelo de ruptura, colaborando en el desarrollo más eficiente de materiales destinados a tareas específicas, ello se logra a través de:

- Utilización de técnicas de control en tiempo real (ultrasonido, emisiones acústicas, holografía).
- Utilización de técnicas de control para diferentes estados de ruptura de una estructura.

Por otro lado, dado que los defectos encontrados no siempre ejercen una influencia directa sobre la ruptura, los CND deben orientarse hacia la caracterización de los efectos integrales del daño sobre el material, relacionando la condición real de la pieza con aquellos esfuerzos que deben ser soportados por la estructura o durante su vida útil a fatiga, tarea que corresponde al CND cuantitativo.

### III. RANGO DE OPERACIÓN DE LOS CND.

Los CND consideran un rango de operaciones completo, desde la obtención de las materias primas, pasando por los procesos de fabricación hasta las inspecciones periódicas durante la vida en servicio de los elementos estructurales. Algunas de las áreas de interés en la ingeniería de diseño son las siguientes:

#### a.- Durante la fabricación:

- Control del fraguado
- Control de la tasa de porosidad
- Control de la tasa de fibras
- Control de calidad del enlace fibra-matriz
- Control del alineamiento de fibras
- Detección de inclusiones
- Detección de fisuras incipientes

#### b.- Control del daño:

Los CND permiten controlar el daño de los materiales compuestos después de haber sido expuestos a los siguientes efectos:

- Fatiga
- Impacto
- Sobrecarga estática
- Atmosferas agresivas
  - Humedad
  - Ciclos térmicos
  - Corrosión química
- Vibraciones

#### c.- Mantenimiento de piezas durante su servicio:

Las técnicas de CND son utilizadas para estimar la importancia relativa de un defecto o daño, con el fin de determinar su posible reparación.

## IV. DEFECTOS ENCONTRADOS EN MATERIALES COMPUESTOS.

Los defectos más comunes que aparecen en un elemento estructural en material compuesto son los siguientes (según la norma MIL-HDBK-793, complementada por el "Handbook of Composites"):

- Inclusiones: Presencia de partículas extrañas dentro de la estructura.
- Ruptura de fibras: Presencia de filamentos quebrados del material de refuerzo dentro de la estructura.
- Delaminación: La separación de capas dentro de un laminado, esto puede derivar en efectos catastróficos debido a la pérdida de resistencia al cizalle interlaminar. Los criterios típicos de aceptación rechazan estos defectos cuando su longitud es superior a 6,4 mm.
- Variaciones en la densidad: La presencia de sectores de densidad heterogénea, ello se debe a la variación de la concentración de resina, a las porosidades, o bien a la presencia de vacíos al interior del material.
- Alineamiento defectuoso: Corresponde a la desorientación de los filamentos o a la desviación de la dirección predeterminada de las fibras por causa de un flujo excesivo de resina.
- Líneas de flujo: Presencia de ondas sobre la superficie del material, debido a la desorientación de fibras, o bien por una tem-

peratura defectuosa durante el proceso de moldeo.

- Acumulación de humedad: Humedad excesiva o fuera de parámetros dentro de la resina o en el material de refuerzo.
- Porosidad: Corresponde a la acumulación de burbujas macroscópicas, abiertas o cerradas, su presencia degrada las propiedades del material: una porosidad de 1% implica una reducción de un 5% de la resistencia a los esfuerzos y una disminución de un 50% de la vida útil a fatiga.
- Variaciones de fracción de resina: Es la presencia de sectores donde el contenido de resina se encuentra fuera de parámetros, ya sea de forma excesiva como deficiente. Esto se debe a la purga defectuosa de resina durante el fragüe al vacío, o por una variación del flujo dentro del molde.
- Marcas de fregadero: Presencia de trazas sobre la superficie de la estructura, debidas a la contracción desigual de la pieza dentro de las semi-partes del molde a causa de diferencias de temperatura entre ellas, o a la presión insuficiente durante el proceso de moldeo.
- Variaciones de espesor: Este fenómeno es ligado normalmente a variaciones en el contenido de resina de un laminado. A menudo es inherente a los procesos de moldeo abiertos.
- Defectos de adherencia: Corresponde a la separación de las juntas adhesivas para los revestimientos de las almas de estructuras sándwich.
- Vacíos: Se establecen por la presencia de aire o de otros elementos volátiles dentro del sistema resina. Ellos pueden ser microscópicos o macroscópicos, se distribuyen de cualquier forma dentro de un laminado.
- Arrastre: Contracción desigual de la pieza durante el proceso de moldeo, ello se debe a la presencia de diferenciales de temperatura al interior del molde, o bien a causa de la orientación inducida por el flujo de resina al interior del molde.
- Lavado: Desplazamiento anormal de las fibras durante el moldeo, puede deberse al flujo excesivo de resina.
- Daño por impacto: Pérdida de la resistencia a compresión estática debido al impacto de un proyectil.
- Grietas de superficie: Ellas pueden conducir a una reducción de un 50% de la resistencia a los esfuerzos. Sin embargo, su presencia no es grave cuando sus dimensiones no sobrepasan los límites aceptados en servicio.
- Sobre-exposición térmica: Daño y reducción de la rigidez, pudiendo llegar a la pérdida total de la integridad estructural.
- Intersticios de capas: Los efectos de la presencia de agujeros dentro de las capas, dependen de la orientación y localización de la capa dañada. En el caso de un laminado con una configuración [0 45 90 -45]2S, la resistencia se reduce en un 9%

si los agujeros se encuentran en la capa a 0°, y en un 17% si se encuentran en la capa a 90°.

- Ondulaciones de las capas: Para un compuesto laminado en configuración [0 45 90 -45]2S, la reducción de la resistencia a los esfuerzos estáticos varía entre un 10 y un 30% según las características de la ondulación. La vida a fatiga se reduce al menos en un factor 10.

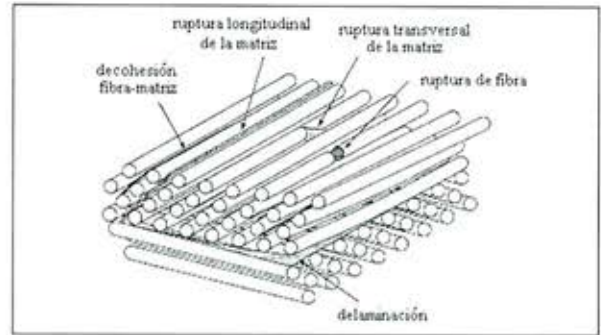


FIGURA 1: Algunos defectos producidos en los materiales compuestos  
(Fuente: Guide Pratique des Matériaux Composites, M. GEIER, D. DUEDAL).

Cabe destacar que el Ingeniero de producción y el Ingeniero de CND, deben juntos determinar la importancia de cada defecto en función de: frecuencia de aparición, localización, talla y, efectos negativos que pueden desarrollarse sobre las propiedades del material afectado.

Sólo los defectos que influyen directamente y de manera negativa sobre las performances del elemento estructural, deben ser considerados como "inaceptables". Es por ello que los criterios de aceptación dependen a priori, de un análisis profundo de los defectos y de sus modos de propagación.

Por otro lado, un criterio de calidad demasiado exigente puede derivar en un gasto excesivo de dinero, sin incrementar necesariamente, la fiabilidad, duración o mantenimiento del elemento en cuestión.

## V. TÉCNICAS DE CND APLICABLES A MATERIALES COMPUESTOS.

De acuerdo a la especificación MIL-HDBK-793, los CND utilizados para la evaluación de defectos y daños en materiales compuestos, se pueden clasificar dentro de los siguientes grupos:

- Visual
  - o Líquidos no penetrantes
  - o Mediante aplicación superficial de nitrato de plata
- Óptico
  - o Microscopia
  - o Holografía

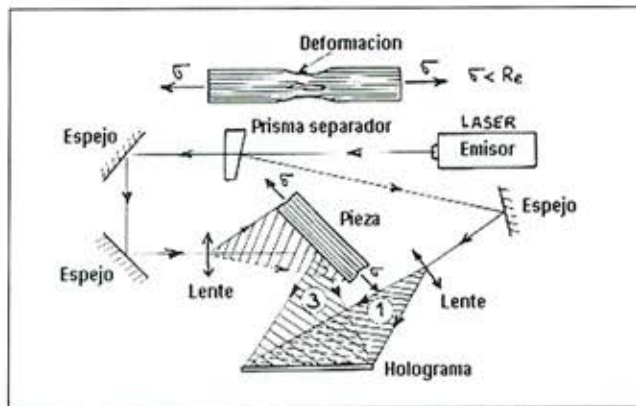


FIGURA 2: CND por holografía, el elemento es sometido a tensión, provocando su deformación. Las deformaciones de superficie son aumentadas en la zona defectuosa. Las anomalías locales de superficie son detectadas en relieve, a través del holograma proyectado. (Fuente: Guide Pratique des Matériaux Composites, M. GEIER, D. DUEDAL).

- Ultrasonico
- Acústico
  - o Emisiones acústicas
- Radiográfico
  - o Radiografía X
  - o Radioscopia (fluoroscopia)
  - o Neutrografía
  - o Radiografía gama
  - o Tomografía (Scanner)
- Térmico
  - o Termografía
- Mecánico
  - o Por golpeteo
  - o Impedancia mecánica
- Eléctrico
  - o Corrientes de Eddie
  - o Potenciómetro

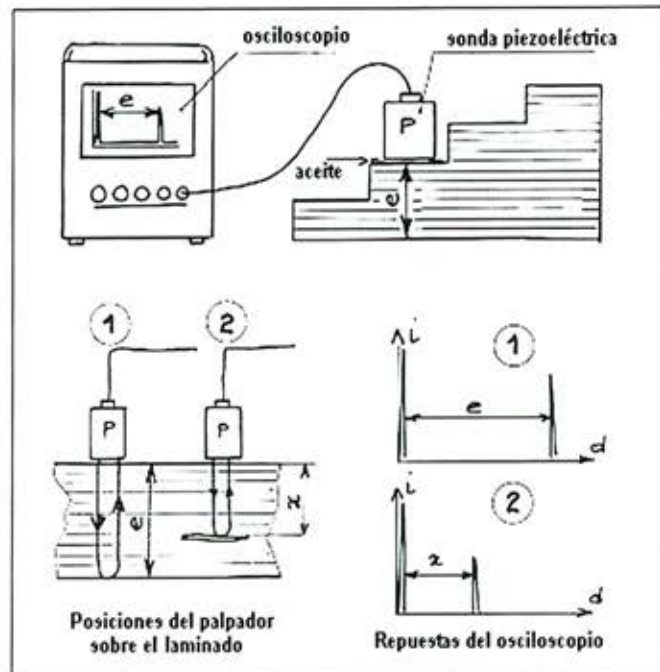


FIGURA 3: Control Ultrasonico realizado por contacto, la señal indica la presencia de un defecto en « d » (Fuente: Guide Pratique des Matériaux Composites, M. GEIER, D. DUEDAL).

Asimismo, el desarrollo de nuevas tecnologías ha significado la creación de nuevas técnicas de CND, entre las más utilizadas, podemos señalar las siguientes:

- Imagen de dispersión de rayos x reflectados (X ray backscatter imaging)
- Ultrasonidos sin contacto
- Ondas Lambda
- Shearografía

En muchas circunstancias, es recomendable realizar la inspección de materiales compuestos sin efectuar un contacto directo con el elemento estructural, ya sea porque el acceso a la zona a controlar no es factible, o bien, para evitar que el gel utilizado en los CND ultrasónicos pueda degradar la superficie. Es por ello que se ha desarrollado una técnica de ultrasonido que cumple con esta condición, el equipo emplea el aire como acoplamiento o transmisor de las señales ultrasónicas y puede ser utilizado para la inspección de toda clase de estructuras en material compuesto.

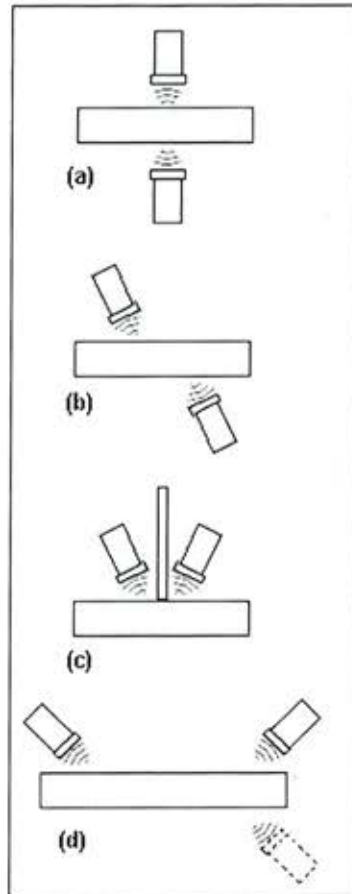


FIGURA 4: Principio del sistema de CND ultrasonico sin contacto: (a) Por transmisión, (b) Inclinado, (c) Por detección de la pendiente y (d) Por onda guiada. (Referencia: Handbook of Composites).

El examen se realiza empleando frecuencias entre 50 KHz y 5 MHz. A pesar que la atenuación de ultrasonidos de alta frecuencia en el aire es importante (100 dB/m a 1MHz), la influencia más significativa para el transductor-receptor es la enorme diferencia en la impedancia acústica que se produce en las interfases del material.

Es necesario destacar que la transmisión de ultrasonidos desde un compuesto carbono-resina hacia el aire es de un 0,017%, mientras que hacia el agua es de un 93%. Esta diferencia impone características especiales para el equipo sin contacto en comparación con los equipos de ultrasonido convencionales. Los materiales de baja densidad presentan normalmente bajas impedancias acústicas, y son especialmente aptos para este tipo de inspección (por ejemplo, una

estructura sándwich). Para el caso de materiales más densos, se requiere el empleo de transductores de gran sensibilidad.

Este método requiere del empleo de transductores del tipo MEM (micro electro-mecánico), estos elementos presentan una impedancia menor que los transductores piezoeléctricos, y también, una mejor performance para esta aplicación.

La siguiente tabla esquematiza, de manera general, las técnicas CND más utilizadas y los defectos que pueden ser detectados bajo su empleo.

TECNICA \ DEFECTO	DELAMINACION	ADHERENCIA	FISURAS	INCLUSIONES	CONDICION DE PARTES INTERNAS
RADIOGRAFIA			X	X	X
ULTRASONIDO	X	X			X
EMISIONES ACUSTICAS	X	X	X		
IMPEDANCIA MECANICA	X	X		X	X
TERMOGRAFIA	X	X	X		

Técnicas de CND para la detección de defectos específicos.  
(Referencia MIL-HDBK-793)

## VI. CONCLUSIÓN.

Los materiales compuestos han sido el origen de una verdadera revolución tecnológica a partir de los años 60, ellos han tomado poco a poco un sitio de privilegio en los sectores industriales donde las características estructurales marcan la diferencia, en particular, en el campo aeroespacial y automovilístico de alta performance.

Por lo anterior, junto con el desarrollo de dichos materiales, se han implementado nuevas técnicas de control no destructivo, capaces de asegurar la detección fácil, rápida y efectiva de defectos estructurales generados en la fase productiva, y de daños superficiales e internos causados en los elementos por su puesta en servicio.

Actualmente, el empleo de equipos de ultrasonido con transductores sin contacto, ofrece una solución efectiva y económica en la detección de defectos estructurales en materiales compuestos, optimizando así su fase productiva y de mantenimiento. Sin duda que el futuro nos señalará los nuevos desafíos a enfrentar, dada la creación de nuevos materiales y su empleo en estructuras cada vez más críticas, sensibles y complejas.

# ZONA AFECTADA TÉRMICAMENTE

Mauricio Ibarra Echeverría  
email: mibarra@indura.net

## RESUMEN

La zona afectada térmicamente o ZAT es de gran interés en la Ingeniería de Soldadura y sus aplicaciones, por ello existen numerosos trabajos de investigación sobre esta pequeña área para poder explicar y prevenir sus nefastas consecuencias. Bajo este contexto, los procedimientos de soldadura controlan las variables esenciales que influyen en la zat, específicamente el aporte calórico expresado en kilo joules por milimetro (KJ/mm). Este artículo habla sobre su estructura, especialmente el tamaño de grano que tiene gran influencia en las propiedades mecánicas.

## 1. INTRODUCCIÓN

La zona afectada térmicamente conocida en forma simplificada como ZAT o ZAC, corresponde a una zona de mucha importancia en la metalurgia del acero, por ello es importante dar a conocer como influyen los cambios en esta área en diferentes propiedades del acero. Sin lugar a duda es una de las áreas más estudiada en la ingeniería de soldadura por la importancia relativa que posee en el buen éxito de una junta soldada y por ende en la calificación de un procedimiento de soldadura.

## 2. ESTRUCTURA

El metal adyacente al depósito de soldadura experimenta cambios de acuerdo al máximo de temperatura y velocidad de enfriamiento experimentado en cada región. Cercano a la línea de fusión el máximo de temperatura será lo suficientemente alto para causar una transformación completa a austenita y por supuesto con algún crecimiento de grano. Si observamos una zona un poco más retirada de la línea de fusión el máximo de temperatura es insuficiente para causar cambios microestructurales aunque pueden ocurrir otros efectos. La figura N° 1 ilustra varias zonas adyacentes al metal de soldadura.

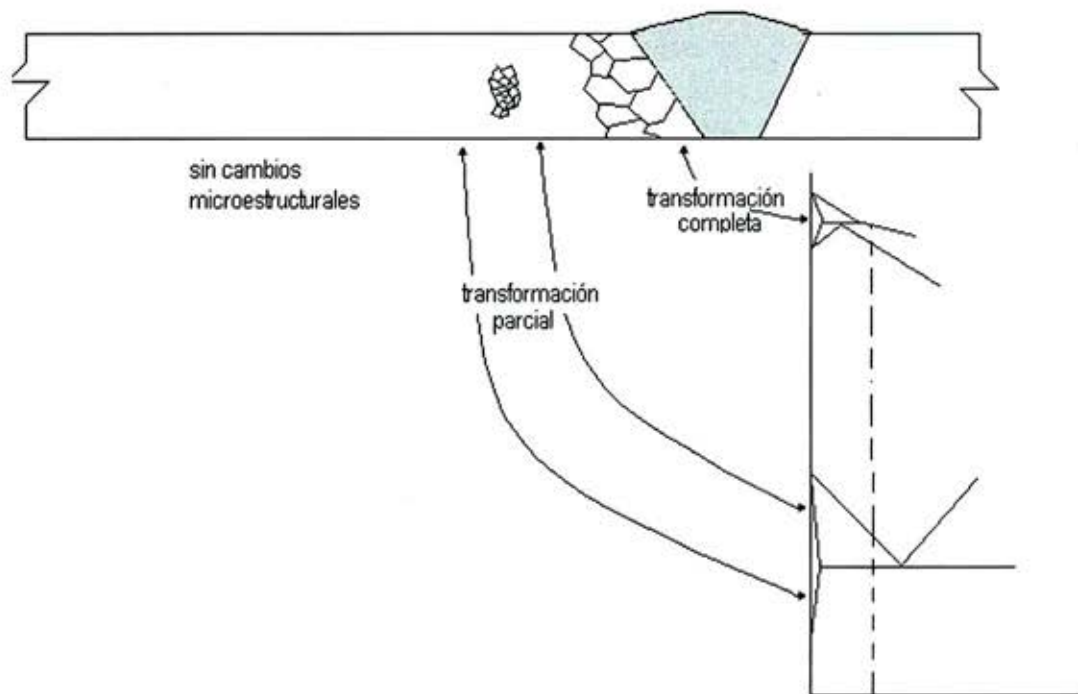


Figura N° 1. Zonas importantes en un cordón de soldadura

### 3. TAMAÑO DE GRANO EN LA ZAT

El tamaño de grano en zat es controlado principalmente por el aporte térmico, pero también es influenciado por la forma de la línea de fusión. El efecto del aporte térmico en el tamaño de grano austenítico en la ZAT se muestra en la figura N° 2. Por ejemplo si tomamos un alto aporte térmico, tal como puede ser el arco sumergido o electroescoria, este resultará en una zat bastante ancha. El aporte térmico afecta el tiempo que permanece el máximo de temperatura y también el gradiente de temperatura en la ZAT.

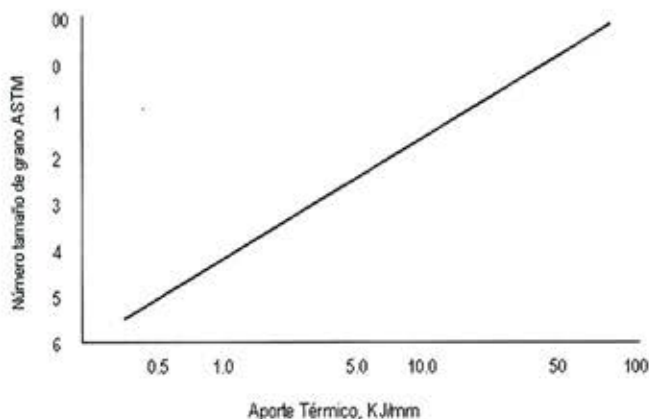


Figura N° 2. Efecto del aporte térmico sobre el tamaño de grano austenítico.

El tamaño de grano austenítico es afectado por la composición del acero, un acero con grano grueso tiene una región de austenita más gruesa en la ZAT comparado con un acero de grano fino. Excepto en los aceros que presentan titanio, en este caso el tamaño de grano adyacente a la línea de fusión será el mismo. En este tipo de acero tenemos la presencia de un nitruro de titanio muy estable y que previene el engrosamiento del grano.

Adyacente a la zona completamente austenítica de la ZAT, ocurre una transformación parcial de la austenita. Algunas veces y particularmente en pequeñas soldaduras de aceros con alto contenido en carbono que se enfrían rápidamente se genera la estructura martensítica, la cual es muy dura y susceptible al agrietamiento.

En el enfriamiento, la región austenítica de la ZAT se transforma a una estructura dependiente en la velocidad de enfriamiento y templabilidad del acero. Los diagramas de transformación de enfriamiento continuo prestan una valiosa ayuda en determinar los tipos de microestructuras y durezas que se pueden generar durante el enfriamiento. En casos donde sólo la dureza es de interés, se pueden utilizar las curvas estándares de endurecimientos determinados directamente de las muestras de soldadura soldados a diferentes aportes térmicos. La figura N° 3 muestra dos ejemplos de estas curvas

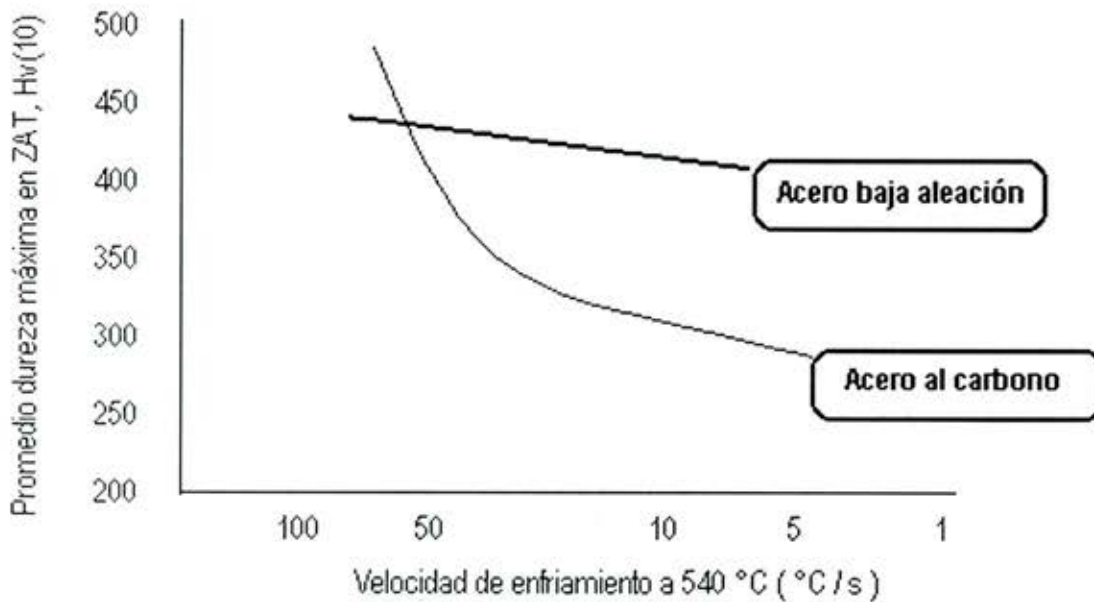


Figura N°3. Efecto de la velocidad de enfriamiento.

vas, una para aceros al carbono y la otra para un acero baja aleación templado y revenido. En la primera de ellas se ve una transición de una microestructura de alta dureza como es la martensita a una de baja dureza asociada a la estructura perlítica. En el segundo caso, se tiene que la excelente templabilidad del acero baja aleación permite obtener una alta dureza a cualquiera velocidad de enfriamiento alcanzada.

Los estudios de fractura frágil en estructuras soldadas muestran que los sitios de inicio de la fractura frecuentemente parten de la ZAT. Esta región generalmente es un punto de concentración de esfuerzo, está sujeto a altos esfuerzos residuales, microestructuras susceptibles y pueden contener defectos. Si sumamos a lo anterior que la tenacidad es baja, nos podemos explicar el porque las fallas frágiles se inicia en esta región. La tenacidad de la ZAT es muy difícil de cuantificar debido a que ésta es muy pequeña.

Examinando las curvas de endurecimiento de un acero típico, éstas indican que a velocidades de enfriamientos rápidos la ZAT se transforma en una estructura martensítica siendo la dureza controlada por el contenido en carbono. Para aceros mayores que 0.2%, la dureza excede los 450Hv en la ZAT obtenida por enfriamientos rápidos, esto sin duda se traducirá que la tenacidad será inaceptable para muchas aplicaciones.

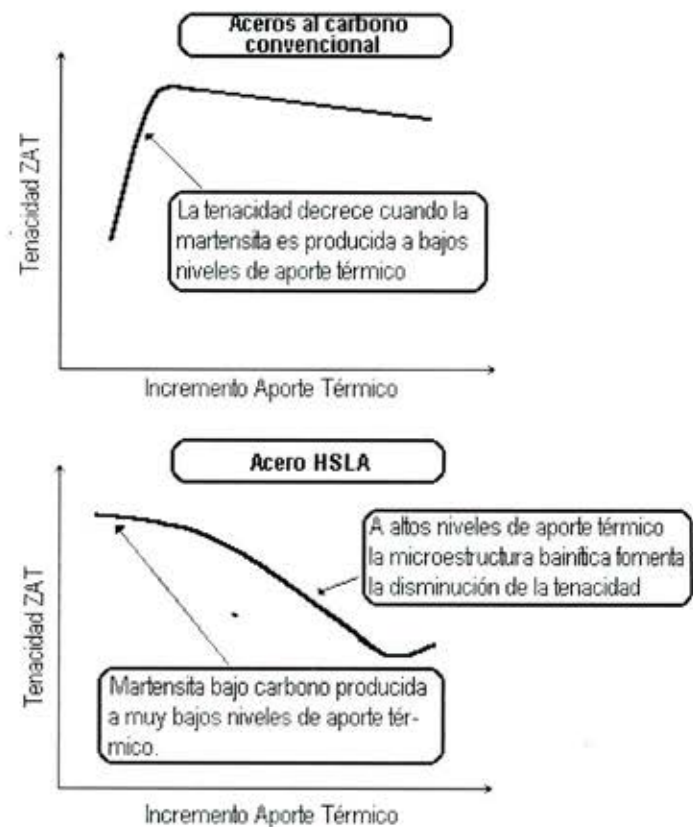


Figura N° 4. Tenacidad en la zat.

Las velocidades de enfriamiento rápidos se encuentran en los inicios de arcos, pinchazos (soldaduras temporales) y pequeños cordones cosméticos, los cuales pueden inducir fragilidad en la ZAT. Como resultados de esto los estándares de soldaduras, tal como API 1104 especifican, por ejemplo que los inicios de arco deben ser reparados o removidos.

Para evitar la presencia de una estructura dura y frágil como es la martensita en la ZAT, se deben seleccionar aportes térmicos y temperatura de precalentamiento adecuados para promover una velocidad de enfriamiento lenta. La figura N° 4 muestra la tendencia general que experimenta la tenacidad de la ZAT con el aporte térmico.

#### 4. EFECTO DEL TAMAÑO DE GRANO

Las investigaciones no han avanzado lo suficiente para proporcionar reglas que puedan predecir la tenacidad de la ZAT, pero si son conocidos ciertos factores que influyen en ella. Uno de los más importantes corresponde al tamaño de grano austenítico, siendo la relación típica que a mayor tamaño de grano en la ZAT mayor probabilidad que exista un detrimento en la tenacidad. El tamaño de grano queda determinado por el aporte térmico y puede ser necesario restringirlo para obtener una buena tenacidad. En términos prácticos, las restricciones pueden significar evitar ciertos procesos de soldadura, como es el caso del arco sumergido, utilizar una temperatura de interfase máxima y evitar cordones anchos producidos por electrodo de arco manual. La figura N° 5 muestra el efecto del aporte térmico sobre la tenacidad a la fractura.

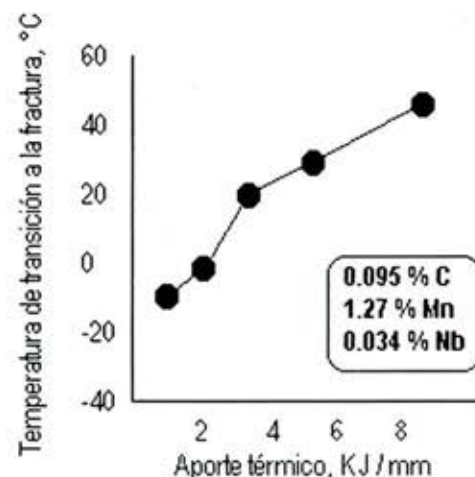


Figura N° 5. Efecto del aporte térmico sobre la temperatura de transición.

#### 5. ENDURECIMIENTO POR PRECIPITACIÓN

El endurecimiento por precipitación debido a la presencia de micro aleantes en el acero pueden bajar la tenacidad a la fractura en ZAT. Nuevamente la precipitación es estimulada por los altos aportes térmicos debido a los largos periodos de tiempos a elevadas temperaturas y bajas velocidades de enfriamiento. Un tratamiento térmico post soldadura, tal como el alivio de tensiones puede causar una considerable precipitación con una substancial disminución de la tenacidad en ZAT, como muestra la figura N° 6. Por su parte la

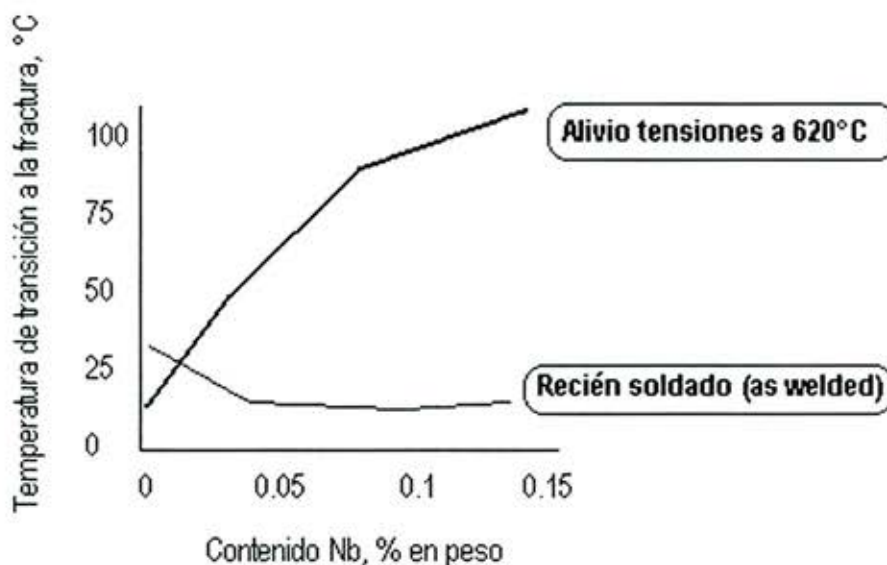


Figura N° 6. Efecto del tratamiento térmico de alivio de tensiones sobre la temperatura de transición.

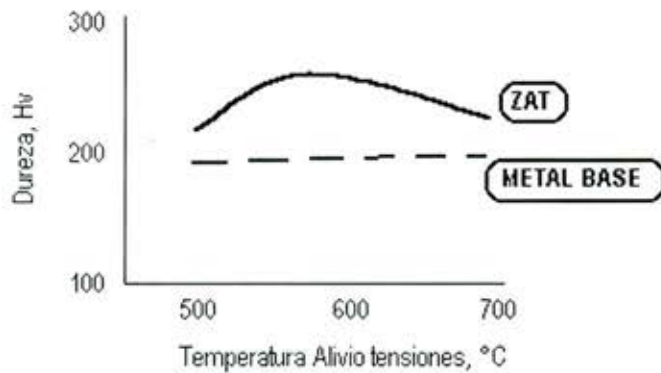


Figura N° 7. Efecto de la temperatura de tratamiento en la dureza.

figura N° 7 muestra el efecto de la temperatura del tratamiento térmico post soldadura en la dureza de la ZAT en un acero Nb-V.

## 6. AGRIETAMIENTO POR HIDRÓGENO EN LA ZAT

La martensita formada en ZAT es altamente susceptible al agrietamiento por hidrógeno. En aceros al carbono o carbono-manganeso esta formación de la microestructura puede ser evitada bajo ciertas condiciones de procedimiento de soldadura. Sin embargo, en los aceros baja aleación no se puede evitar la formación de ella, pero si se puede disminuir sus efectos sobre el agrietamiento mediante el uso adecuado de temperatura de precalentamiento. La figura N°8 muestra cuan efectivo es el uso de precalentamiento en remover el hidrógeno.

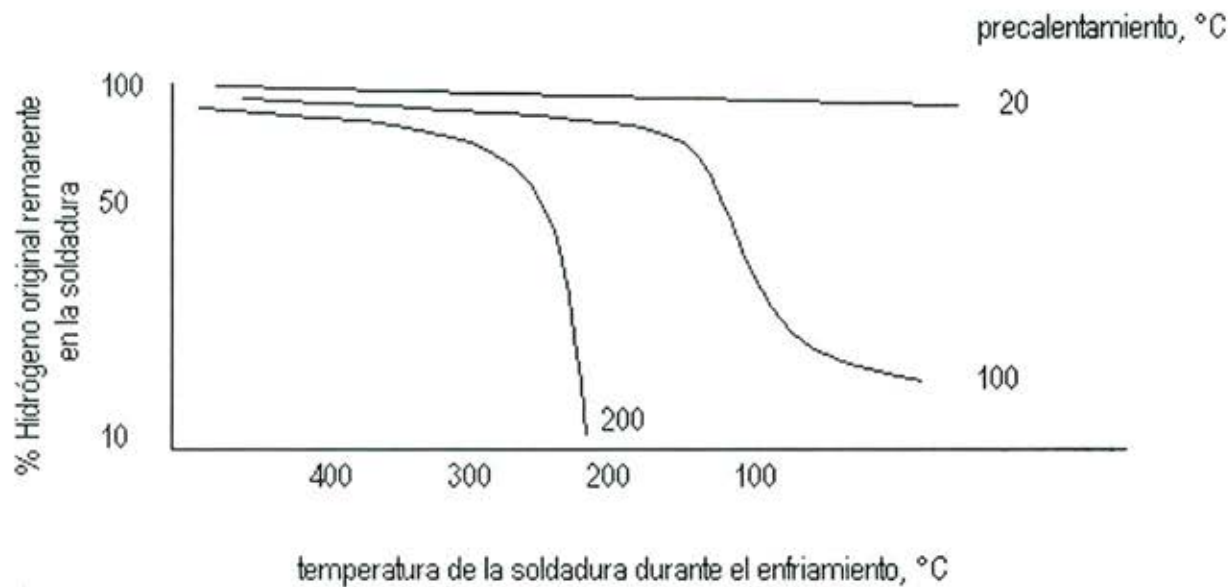


Figura N° 8. Efecto de la temperatura de precalentamiento en la cantidad de hidrógeno en la soldadura.



