



revista

remetallica

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

AÑO 37, Nº 15 JULIO 2007

SANTIAGO - CHILE

ISSN 0714-281X



Infiltración de carburo de silicio con cobre

Editorial

Saludamos afectuosamente a todos nuestros lectores con la entrega de este nuevo número de la revista Remetallica.

Para esta edición contamos con la colaboración de académicos y alumnos de nuestro departamento y de otras universidades de Chile y el extranjero.

Siguiendo con el objetivo principal de la revista de ser un órgano de difusión y divulgación en el área de la metalurgia y los materiales, presentamos en esta ocasión ocho interesantes artículos que van desde la metalurgia de la espada hasta la nanotecnología. Continuamos con Fick y sus contribuciones a las leyes de la difusión. Para todo Ingeniero, el tema de las unidades de medida es fundamental, presentamos una interesante artículo en este aspecto. Contribuciones en el ámbito de los aceros, aleaciones de cobre y de aluminio también forman parte de este número.

Aprovechamos esta ocasión para comentarles que nuestro departamento está abocado a la autoevaluación y acreditación de las carreras de pregrado y postgrado, por ello solicitamos a nuestros egresados y empleadores de los mismos su colaboración en esta tarea.

Finalmente reiteramos nuestra invitación a participar en nuestra revista, ya sea con artículos, notas breves o noticias de interés para el mundo de la metalurgia y los materiales.

ACEROS DUAL-PHASE, SU HISTORIA, FUNDAMENTOS Y POSIBILIDADES FUTURAS

A. Monsalve¹, A. Artigas¹, R. Colás² y Y. Houbaert³

¹Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago, e-mail: amonsalv@usach.cl, aartigas@usach.cl

²Profesor Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Nacional de Nuevo León, México, e-mail: rcolás@mail.uanl.mx

³Profesor Department of Metallurgy and Materials Science, Ghent University, Belgium

INTRODUCCIÓN

Una de las constantes en el mundo siderúrgico se refiere a la búsqueda de nuevos y mejores aceros. Esto se ve reflejado en la obtención de aceros con mejores prestaciones ya sea mecánicas o químicas (resistencia a la corrosión), sin descuidar los aspectos económicos. Desde mediados de la década del 70^[1-2] se viene estudiando una nueva familia de aceros, los denominados Dual-Phase (DP), que son aceros que se caracterizan por poseer un bajo valor de límite elástico y un alto valor del esfuerzo máximo a tracción (UTS), lo que se traduce en un alto valor del índice de endurecimiento por deformación y por ende un alto valor de la deformación uniforme. Estas son características que los hacen apropiados para una gran variedad de usos, particularmente aquellas aplicaciones en las que se necesita de una buena capacidad para ser deformados generando en la operación de conformado, un producto final de buena resistencia mecánica.

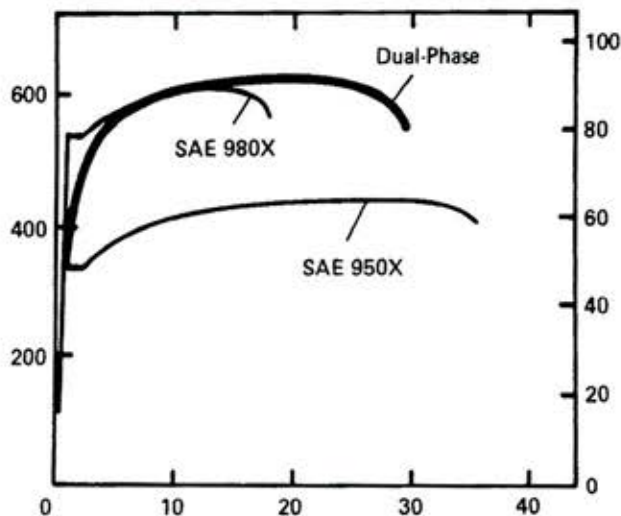


Figura 1.- Diagrama esfuerzo deformación para un acero Dual-Phase y comparación con aceros convencionales.

A manera de ejemplo, en la figura 1 se muestra una gráfica esfuerzo deformación para un acero Dual-Phase, comparándose con los aceros SAE 950X y 980X. La característica fundamental del acero Dual-Phase es la ausencia del fenómeno del punto de fluencia, es decir la presencia de una transición elasto-plástica suave. Además, el Acero Dual-Phase presenta el valor más alto de resistencia máxima a la tracción, además de un bajo límite elástico y un alto valor del índice de endurecimiento por deformación (alto valor de la deformación uniforme).

HISTORIA DE LOS ACEROS DUAL-PHASE

El origen de los aceros Dual-Phase se remonta al año 1937 en que Grabe archivó una patente para la producción de un nuevo tipo de acero enfriado desde la región intercrítica (bifásica) que contenía 0,5% de C, el que contenía una estructura ferrito-martensítica. En 1947, Herres y Lorig describieron los efectos de "austenitización incompleta" en un acero de alta aleación que producía la formación de islas de austenita y la transformación subsiguiente a martensita. Sin embargo, los años sesenta se perciben como el periodo de estudio fundamental de los aceros Dual Phase que fue iniciado por los investigadores Williams y Davies con el desarrollo de aceros que contenían ferrita y martensita como alternativa a los aceros refosforizados, para la producción de hojalata. El trabajo de Cairns y Charles también es citado como uno de las primeras investigaciones en este tipo de acero^[3]. Aún cuando en los años sesenta se comenzó el trabajo para desarrollar aceros DP, sólo en la década del setenta se comienza con la publicación de trabajos significativos en el tema.

Entre fines de los 70 y comienzo de los 80, las investigaciones en aceros DP estuvieron centradas en Japón, Canadá, Estados Unidos y Europa. En Japón, Tamura^[5] determinó la relación entre la resistencia del acero y la fracción en volumen de martensita. El grupo de Kawasaki Steel Corp. liderado por T. Tanaka y T. Kato^[6] orientó sus investigaciones al estudio de aceros DP laminados en caliente. T.

Furukawa⁽⁵⁾ (Nippon Steel Corp.) desarrollaron el estudio de aceros DP recocidos en continuo en el rango intercrítico. A. Okamoto y M. Takahashi⁽⁶⁾ de Sumimoto Metal Ind. estudiaron las características de embutibilidad de aceros DP recocidos batch a través del índice de anisotropía r . En Estados Unidos, G.R. Speich⁽⁷⁾ y su grupo (US Steel Corp.) estudiaron las propiedades de aceros ferrito-martensíticos abordando el estudio del revenido. S.S. Hansen y R.R. Prandhan⁽⁸⁾ (Bethlehem Steel) estudiaron la relación entre estructura y propiedades en aceros DP. M.S. Rashid⁽⁹⁾ de General Motors, estudió el revenido de aceros DP al vanadio. Los aspectos de revenido de aceros DP también fueron estudiados por R. G. Davies⁽¹⁰⁾ de Ford Motor. En Europa, P. Messien, J.C. Herman y T. Greday⁽¹¹⁾ (Univ. de Lieja) desarrollaron estudios relativos a las transformaciones de fases en aceros DP recocidos en el rango intercrítico. En Alemania, E. Hombogen y J. Becker⁽¹²⁾ de la Universidad de Ruhr fueron los primeros en dedicarse al estudio de los aceros DP, orientando sus primeras investigaciones al análisis microscópico de la formación de aceros DP y al análisis de aceros DP al Mo con adiciones de fósforo. En Canadá, A.F. Crawley et al⁽¹³⁾ (Physical Metallurgy Research Lab. Canadá) estudiaron las propiedades de aceros DP recocidos batch, en tanto que los estudios iniciales de J. J. Jonas⁽¹⁴⁾ (Univ. Mc Gill) se centraron en el efecto de la deformación en la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ de aceros DP. Otros estudios comenzaron a hacerse en la década de los setenta en las universidades de Mc. Master en Canadá y Colorado en Estados Unidos.

ACEROS DUAL PHASE, SUS FUNDAMENTOS

Las características de los aceros Dual-Phase es que están constituidos por una mezcla de ferrita y martensita. La alta dureza de la martensita eleva la resistencia máxima del acero y la ductilidad de la ferrita confiere al acero un bajo límite elástico y una buena ductilidad. La martensita en este tipo de aceros actúa como reforzamiento de la matriz. Para evaluar la resistencia máxima que puede experimentar el acero se puede plantear la siguiente relación⁽¹⁵⁾:

$$\sigma_{DP} = V_F \sigma_F + V_M \sigma_M$$

donde, V es la fracción volumétrica de las fases y σ es la resistencia. Los subíndices DP, F y M corresponden a Dual-Phase, ferrita y martensita respectivamente. Esta relación aún cuando es aproximada debido a que se plantea en un contexto de sólido continuo, puede considerarse suficientemente válida. Dado que la regla de mezclas ha sido planteada para ferrita y martensita, algunos autores han propuesto que el acero Dual-Phase sólo es posible en tanto contenga bainita⁽¹⁶⁻¹⁸⁾.

Dado que la martensita es una fase de alta resistencia, al aumentar su fracción en un acero dual phase, éste aumenta su resistencia, pero también disminuye su ductilidad. Es por eso que usualmente se trabaja con rangos de martensita entre 10 y 20% diseminadas uniformemente sobre la matriz de ferrita.

Para producir una microestructura Dual Phase, es necesario eliminar la generación de perlita y obtener martensita mediante un tratamiento térmico adecuado y mediante una composición química apropiada.

Existen muchos tipos de acero Dual Phase, pero los más utilizados en la industria metalmeccánica (automóviles, línea blanca etc.) son los aceros con Mn y Si. En la figura 2 se muestra una estructura típica de este tipo de aceros⁽¹⁶⁾. Los granos oscuros corresponden a ferrita y los claros a martensita.

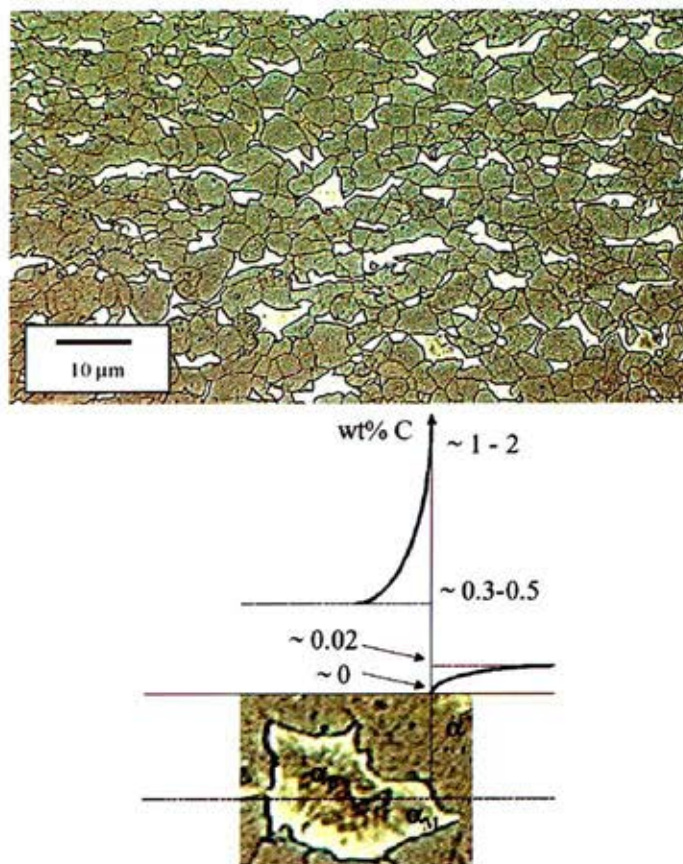


Figura 2. Aceros Dual Phase laminado en caliente⁽¹⁵⁾

En el diagrama de la derecha se muestra la variación en el contenido de carbono a lo largo de un grano, mostrándose el cambio que experimenta su concentración al pasar de ferrita (0,02%) a martensita y posteriormente a bainita⁽¹⁹⁾.

Durante el enfriamiento brusco para la transformación martensítica se produce una expansión del volumen. Esta expansión causa una pequeña deformación de la ferrita y en consecuencia se produce un aumento en la cantidad de dislocaciones en las cercanías de la martensita. Estas dislocaciones eliminan la fluencia heterogénea (fenómeno del punto de fluencia), la cual es indeseable debido a los problemas superficiales que pueden causar en los procesos de embutición. Así la matriz ferrítica confiere al acero bajos esfuerzos de fluencia sin experimentar fluencia heterogénea y la martensita incrementa notablemente el esfuerzo máximo^[20].

A continuación se realizará una revisión de este tipo de aceros en sus distintas etapas de fabricación:

ACEROS DUAL PHASE LAMINADOS EN CALIENTE

Para obtener un acero dual-phase es posible realizar dos caminos: el primero de ellos es terminar de laminar en caliente en austenita y enfriar bruscamente hasta la temperatura de bobinado a una temperatura del orden de 500°C; el segundo método es dejar enfriar lentamente hasta los 700°C (después de la laminación) y luego enfriar bruscamente hasta temperatura ambiente. En la figura 3 se muestra un esquema de los métodos planteados^[20].

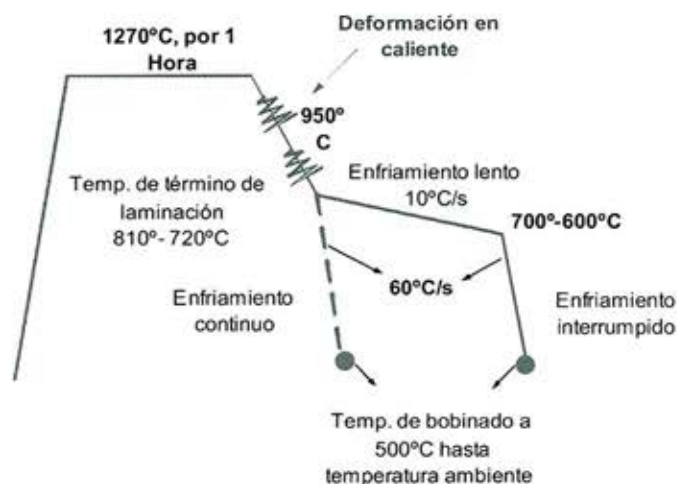


Figura 3. Proceso termomecánico de la laminación en caliente^[20]

El análisis del diagrama TTT de la figura 4 permite evaluar la influencia de los parámetros de laminación en caliente observándose las transformaciones de austenita a ferrita, bainita y martensita. De esta manera variando las distintas composiciones químicas y variables de proceso de laminación en caliente, se pueden producir aceros cantidades y distribuciones variables de martensita, bainita y ferrita, la que son a su vez necesarias para obtener las propiedades deseadas. Además con un manejo adecuado de la texturas en ferrita se pueden obtener resultados de embutición de mejores calidades^[6,21, 22]

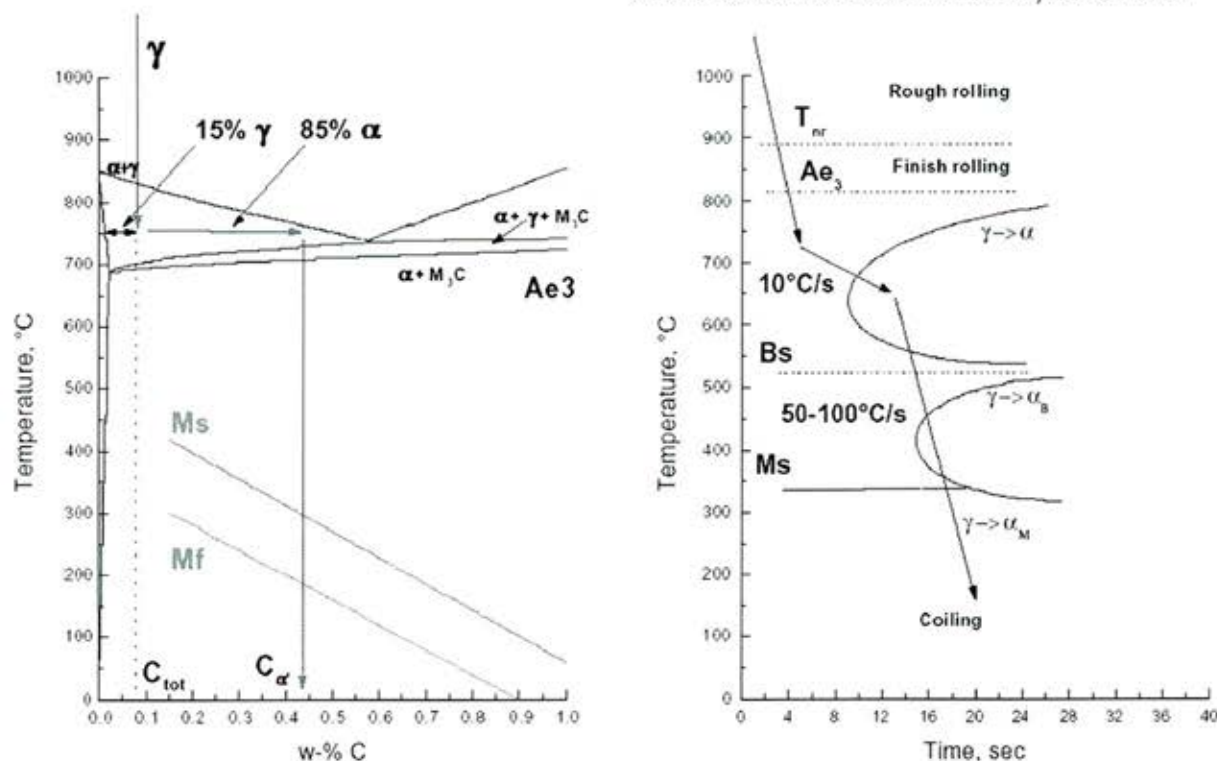


Figura 4. Diagramas de fases con su respectivo diagrama TTT con la curva de enfriamiento típica del proceso de laminación en caliente^[20]

Durante el enfriamiento de la bobina es muy importante conocer las curvas de enfriamiento de cada punto de la bobina, debido a que estas curvas son capaces de generar microestructuras distintas a lo largo de toda la bobina.

ACEROS DUAL-PHASE LAMINADOS EN FRÍO Y RECOCIDOS

Las condiciones de laminación en caliente de un acero Dual-Phase son importantes desde el punto de vista de la microestructura resultante y en consecuencia influyen en las propiedades mecánicas y en especial su textura, variable muy importante si se desea tener aceros con buenas calidades de embutición.

Para generar aceros Dual Phase en geometría plana y de bajo espesor es necesario realizar sucesivas laminaciones en frío con su posterior recocido. Sin embargo, para la obtención de aceros dual-phase no es necesario partir de un acero laminado en caliente que tenga estas características, pero sí con una composición química que pueda dar origen a una estructura Dual Phase.

En la laminación en frío propiamente tal el parámetro más importante a controlar es el porcentaje de reducción el cual se puede variar dependiendo del porcentaje de reducción en caliente y el espesor final del acero. Esta reducción en frío determina en gran medida el tamaño de grano final y además influye tanto en la recristalización como sobre las texturas.

En el recocido continuo existen muchas variables que pueden incidir en las propiedades finales de estos aceros, dentro de las que se pueden mencionar las siguientes (que aparecen esquematizadas en la figura 5, en donde además se muestra el diagrama TTT para este tipo de aceros):

- Velocidad de calentamiento
- Tiempo y temperatura de mantenimiento
- Velocidad de enfriamiento
- Posibilidad de overaging (sobre envejecimiento), tiempo, temperatura y velocidad de enfriamiento (segundo recocido a menor temperatura)

Se debe tomar en cuenta que todas estas variables pueden cambiar dependiendo de todas las condiciones anteriores de procesamiento.

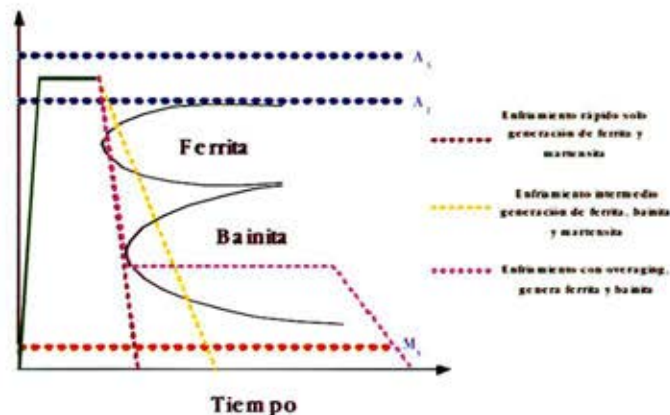


Figura 5. Esquema del diagrama TTT con ciclos de recocidos distintos

TENDENCIAS ACTUALES DE LOS ACEROS DUAL-PHASE

Pese a que en la actualidad se fabrican aceros Dual-Phase por recocido convencional^[23-27], el esfuerzo industrial actual apunta a producirlo a través de recocido continuo. Sin embargo, la influencia de las distintas variables de proceso con la calidad del producto final no está suficientemente estudiada. Esta es una línea abierta de investigación, como lo demuestran las últimas publicaciones aparecidas sobre el tema^[28,29]. En efecto, los estudios de evolución de las diferentes componentes de texturas realizados en aceros de bajo carbono, muestran la importancia que tiene un adecuado manejo de las variables de proceso en cuanto a mejorar las texturas y por ende sus propiedades de embutición. Esta idea es la que pretende aplicarse a los aceros Dual-Phase, es decir, mejorar su respuesta a embutición a través del conocimiento del efecto de las variables de proceso en las texturas. Otro aspecto importante lo constituye la composición química. Dickinson^[22] plantea que los aceros Dual-Phase orientados a la industria automotriz se pueden fabricar tanto por recocido continuo como por recocido convencional, pudiéndose variar de manera importante la composición química. El mismo autor plantea la necesidad de que estos aceros tengan una buena embutibilidad necesaria para realizar procesos de conformado complejos, lo que justifica desarrollar investigaciones orientadas a dar solución a este problema^[30]. Otros aspectos de las investigaciones que se realizan en torno a los aceros Dual-Phase se relaciona con aspectos de modelamiento de procesos termomecánicos y con estudios asociados al procesamiento a través de laminado en caliente y enfriamiento^[31-35]. Destacan también los estudios relacionados con aspectos asociados a la metalurgia física de los aceros Dual-Phase, tales como los de Garret et al^[36], el grupo del Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas de Madrid^[37] y trabajos orientados al estudio de las propiedades mecánicas de los aceros Dual-Phase^[38-40]. Zhang y colaboradores^[41] han desarrollado

incluso una formulación de aceros Dual-Phase resistentes a la intemperie, agregando Cu y otros elementos. El estudio de la evolución de las diversas componentes de texturas es un campo de permanente investigación debido a la influencia que ejercen dichas componentes en las propiedades mecánicas y metalúrgicas del producto final. Junto con los trabajos publicados por el equipo de la Universidad de Gante, merece mención el del equipo de la Universidad de Paris, liderado por Gardey^[42], quienes estudian las componentes de texturas que aparecen en aceros Dual-Phase sometidos a grandes deformaciones. Finalmente, el campo de la fractomecánica tampoco ha quedado al margen de las investigaciones realizadas en aceros Dual-Phase, ya que Sudhakar^[43] ha medido velocidad de crecimiento de grietas en un acero Dual-Phase martensítico sometido a fatiga en ambiente seco.

CONCLUSIONES

- 1.- Los aceros Dual-Phase son aceros que presentan un bajo límite elástico, un alto valor de UTS (ultimate tensile strength) y por tanto un alto índice de endurecimiento por deformación. Además presentan una alta ductilidad y la ausencia del fenómeno del punto de fluencia (límite elástico superior e inferior).
- 2.- Se admite que al generarse martensita en una matriz ferrítica, se genera una elevada densidad de dislocaciones que impedirían su entramamiento y por tanto, impedirían el fenómeno del punto de fluencia.
- 3.- Las propiedades extraordinarias que presentan estos aceros se deben a la presencia de una mezcla de dos fases: ferrita (80% ap.) y martensita (20%), aunque también puede existir bainita.
- 4.- Los aceros Dual-Phase pueden ser producidos a partir de un enfriamiento a partir del rango bifásico ($\alpha+\gamma$), enfriamiento que puede ser precedido por laminación en caliente. La velocidad de enfriamiento debe ser tal de lograr la transformación de la austenita en martensita u otro producto de baja temperatura.
- 5.- Los aceros Dual-Phase también pueden ser producidos mediante deformación en frío y recocido, ya sea batch o continuo. El recocido batch requiere de aceros con mayor contenido de elementos aleantes, debido a las bajas velocidades de enfriamiento asociadas, en tanto que por recocido continuo pueden ser tratados aceros con menor grado de elementos aleantes.
- 6.- Aún cuando los aceros Dual-Phase están siendo aplicados desde

los años 70 en la industria, preferencialmente en el sector automotriz, aún se investiga sobre sus propiedades mecánicas y aspectos microestructurales, así como también se estudian los procesos termomecánicos asociados a las operaciones industriales de fabricación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al proyecto FONDECYT 1030002 por el apoyo dado al desarrollo del estudio de aceros Dual-Phase.

REFERENCIAS

- 1.- Houbaert Y., Kestens L., Desarrollos recientes en aceros de embutición basados en estudios de textura cristalográfica, IV Jornada sobre Materiales en la industria de la automoción: conformado de chapa, Marzo, 2000, pp. 41-54.
- 2.- Llewellyn D. T., Steels: "Metallurgy & Applications", Butterworth-Heinemann Ltda., Oxford 1995.
- 3.- Llewellyn D.T. Hillis D. J., "Dual Phase Steels", Ironmaking and Steelmaking, Vol.23, No.6, 1996 . Pp. 471-478.
- 4.- Tanaka T., Nishida M., Hashigushi K. and Kato T. "Formation and properties of ferrite plus martensite dual-phase structures" Conf. Proc. Structure and properties of Dual-Phase steels, The Metallurgical Society of AIME , New Orleans, February 19-21, 1979. Pp. 221-241.
- 5.- Furukawa T., Tanino M., "Structure Formation and Mechanical properties of intercritically annealed or as-hot rolled dual phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 221-248.
- 6.- Okamoto A. and Takahashi M., "Control of strength and R-value in box-annealed dual phase steel sheet" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981.
- 7.- Speich G.R., Miller R.L., "Mechanical properties of ferrite-martensite steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 145-182.

- 8.- Hansen S.S., Prandhan R.R., "Structure/Property relationships and continuous yielding behaviour in Dual-Phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 113-145.
- 9.- Rashid M.S. and Rao B.V., "Tempering characteristics of a vanadium containing Dual-Phase steel" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 249-264.
- 10.- Davies R.G., "Tempering of Dual-Phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 265-278.
- 11.- Messien P., Herman J.C., Greday T., "Phase transformation and microstructures of intercritically annealed Dual-Phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 161-180.
- 12.- Hornbogen E., Becker J., "Microscopic analysis of the formation of Dual-Phase steels" Conf. Proc. Structure and properties of Dual-Phase steels, The Metallurgical Society of AIME , New Orleans, February 19-21, 1979. Pp. 20-39.
- 13.- Crawley A.F. et al, "Processing, properties and modelling of experimental batch-annealed Dual-Phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 181-198.
- 14.- Jonas J.J. et al, "Effect of deformation on the α transformation in two high silicon Dual-Phase steels" Conf. Proc. Fundamental of Dual-Phase Steels, The Metallurgical Society of AIME , Chicago, February 23-24, 1981. Pp. 95-112.
- 15.- A.J Trowsdale & S.B. Pritchard, "Fasteners without heat treatment" Technical Report CORUS 2002.
- 16.- T. Waterschoot, B.C. Cooman, D. Vanderschueren and B. Staelens "The influence of run-out table cooling patterns on the mechanical properties of high strength dual phase and ferrite bainite steels" In. Proc. Conf. Thermomechanical Processing of Steel, London 24-26 May, 2000.
- 17.- Heller T., et al, "Thermomechanical Rolling of Hot-Rolled Multiphase Steels" In. Proc. Conf Thermomechanical Processing of Steel, London 24-26 May, 2000.
- 18.- Vanderschueren D., "Ferrite-Bainite, Dual Phase an Trip Hot Rolling Grades of Sidmar", In. Proc. Conf Thermomechanical Processing of Steel, London 24-26 May, 2000.
- 19.- Waterschoot T., Kestens L., Vandeputte S., De Cooman B.C. "Development of the Texture in MnCr Hot Rolled Dual Phase Steel: Influence on the r-value", ISS, 43rd Mechanical Working and Steel Processing Conference, Charlotte 28-31/10/2001, Vol. XXXIX, 373-383.
- 20.- Waterschoot T., Kestens L., De Cooman B.C. "Hot Rolling Texture Development of the Texture in C MnCrSi Dual Phase", Mat. Met. Trans. A, 2002, Vol. 33, 1091-1102.
- 21.- Butrón-Guillén M.P., Jonas J.J., Ray R.K. "Effect of austenite pancaking on texture formation in a plain carbon and a Nb microalloyed steel", Acta Metall. Mater. Vol. 42, pp. 3615-3627, 1994.
- 22.- Dickinson D., Dual Phase Steels— From "Bumper Component Welding State-of-the-Art Survey" AISI Bumper Project Group, Dec 31, 2000.
- 23.- T. Irie, I. Takahashi, S. Sutoh, O. Hashimoto, K. Hashiguchi, "Characteristics of Formable Cold Rolling High strength Steel Sheets Automobile Use" Kawasaki Steel Technical Report N°2, 1981.
- 24.- Eng B. et al "Passenger Car Side Impact Beams Made of Multi-Phase Steels", Forum Tech. Mitt. Krupp, July 2000, (1), pp 9-12.
- 25.- Thomas G. "New Cold formable Fe/Al/C Dual Phase Steels", in Proc. Conf. HSLA Steels: Metallurgy and Applications , Beijing, 4-8 Nov, 1986.
- 26.- Gláucio Bortoli, da Cruz Rabelo "Usiminas: Retrospectiva y perspectivas de laminados en frío y revestidos" Congreso Latinoamericano de Siderurgia ILAFA-43, 20 al 23 de octubre 2002.
- 27.- Bleck, W.; "Mechanical Properties and Formability of Isotropic Steels", International Symposium of LC and ULC Sheet Steels, Aachen, vol.1 p.277-287, año 1998.

- 28.- Rocha R.O., Melo T.M., Pereloma E.V., Santos D.B., "Microstructural evolution at the initial stages of continuous annealing of cold-rolled dual-phase steel", *Mat. Sc. Eng. A* 391, 2005. Pp. 296-304.
- 29.- X. Liang, J. Li, Y. Peng, Effect of water quench process mechanical properties of cold rolled dual phase steel microalloyed with niobium, *Materials Letter*, aceptado en mayo 2007.
- 30.- Cheng P., Koc M., "Simulation of springback variation in forming of advanced high strength steels", *J. Mat. Proc. Tech.*, 90, 2007. Pp. 189-198.
- 31.- R.Padmanabhan, A.J. Baptista, M.C. Oliveira, L.F. Menezes, "Effect of anisotropy on the deep-drawing of mild steel and dual phase steel tailor-welded blank", *Journal of Material Processing Technology*, 184 (2007) 288-293.
- 32.- T. Heller, et al, "Thermomechanical rolling of hot-rolled multiphase steels" *Int. Proc. Conf Thermomechanical Processing of Steel*, London 24-26 May, 2000.
- 33.- J. Lis, A.K Lis, c. Kolan, "Processing and properties of C-Mn steel with dual phase microstructure", *Journal of Material Processing Technology*, 162-163 (2005) 350-354.
- 34.- M.R. Akbarpour, A.Ekrami, "Effect of temperature on flow and work hardening behavior of high bainite dual phase (HBDP) steels", *Materials Science & Engineering A*. Aceptado para su publicación en Abril de 2007.
- 35.- Grujicic M., Erturk T., Owen W.S., "A finite element analysis of the effect of the accommodation strains in the ferrite phase on the work hardening of a dual-phase steel", *Mat. Science and Eng.*, Vol. 82, 1986. Pp. 151-159.
- 36.- R.P. Garret, S. Xu, J.Lin, T.A. Dean, "A model for predicting austenite to bainite phase transformation in producing dual phase steels", *International Journal of Machine Tools & Manufacture* 44 (2004) 831-837.
- 37.- A. García-Juncela, F.G. Caballero, C. Capdevila and C.García de Andrés, "Determination of local carbon content in austenite during intercritical annealing of dual phase steels by PEELS analysis", *Scripta Materialia* 57 (2007) 89-92.
- 38.- M. Sarwar, E. Ahmad, K.A. Qureshi, T. Manzoor "Influence of epitaxial ferrite on tensile properties of dual phase steels", *Material and Design* 28 (2007) 335-340.
- 39.- T. Wasterschoot, A.K De, S. Vandeputte, and B.C De Cooman, "Static Aging Phenomena in Cold-Rolled Dual-Phase Steels", aceptada para publicación en *Metall. Transact.*
- 40.- T. Wasterschoot, B.C De Cooman, A.K De, S. Vandeputte, and Colon K., "Neutron Diffraction Study of the Low Temperature ageing of Martensite in Dual-Phase steel", en prensa.
- 41.- C. Zhang, B. Liao, D. Cai, T. Zhao Y. Fan, "Development of hot-rolled dual phase weathering steels Cu-P-Cr-Ni-Mo", *Material and Design* (artículo en prensa).
- 42.- B. Gardey, S. Bouvier, V Richard, B. Bacroix, "Texture and dislocation structures observation in a dual phase steel under strain-path changes at large deformation", *Materials Science and Engineering A* 400-401 (2005) 136-141.
- 43.- K. V. Sudhakar, E.S. Dwarakadasa, "A study on fatigue crack growth in dual phase martensitic steel in air environment", *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 23 N°3, june 2000, *Metallurgy of Continuous-Annealed Sheet Steel*, ed. B.L. Bramfitt and P.L. Manganon, The Metallurgical Society of AIME, 1982, pp. 193-199.

LA HISTORIA METALÚRGICA DE LA ESPADA

Bernd Schulz Eglin

Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, e-mail. bschulz@usach.cl

La espada siempre ha ejercido una fascinación sobre el hombre, como lo ilustran las virtudes míticas con que se cantan en las leyendas de las famosas espadas tales como como "La Tizona- del Cid, "Excalibur" del caballero del Rey Arturo, la espada especial forjada por por Wieland para Sigfrido y ya más terrenal, las glorias de los Samurais en el lejano Oriente y las espadas de Damasco con que los árabes se precipitaron sobre Europa.

Como vamos a ver, el seguimiento histórico del desarrollo de la espada nos permitirá conocer las extraordinarias habilidades de artífice que poseían los antiguos herreros, aquellos primeros metalurgistas y que sin exagerar podemos llamar los primeros especialistas técnicos de la civilización humana.

La primera espada fue una pieza plana que aparece en Egipto durante la 18ª. Dinastía (1600-1300 A.c.) correspondiente a la temprana edad del bronce y es de un bronce al arsénico (Cu-1.5 % As - 0.2 % Sn), fabricada como una pieza fundida pero que tiene signos de haber sido trabajada en caliente o en frío seguido de un recocido. La estructura recocida tiene una dureza de 57-90 HB mientras que la región del filo trabajada en frío, presenta una dureza de 112 HB.

Ya entrando en la era avanzada del bronce, una típica espada como la encontrada en el área de Luristan al sur-oeste de Irán al borde de la Mesopotamia, consistía en una hoja trabajada a golpes, de un bronce con menos de 5% Sn a la cual se le había agregado por fundición localizada, la empuñadura, colocando un bronce al 11.5% Sn en torno a la espiga. También en este caso el filo había sido endurecido por martillado en frío. En esta misma región se encontraron espadas de hierro forjado también con la empuñadura de bronce que datan de 1100 AC. Realmente un acero muy inhomogéneo, de bajo carbono, pero más duro que las espadas de bronce fundido y bastante más dúctiles.

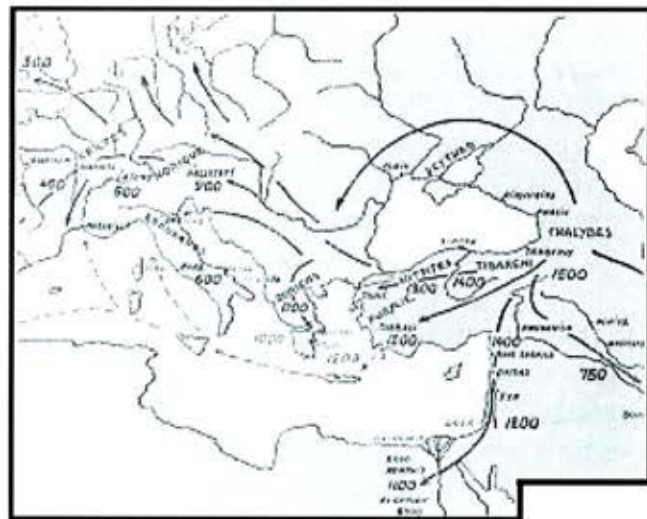


Figura 1

ERA DEL HIERRO

Cuando aparecieron las espadas con hojas de hierro las ventajas eran obvias, una espada que se dobla se puede enderezar pero una que se quiebra es inútil.

En general es aceptado que la edad de hierro comenzó en Asia menor y de allí se expandió hacia Europa y hacia China como lo ilustra el mapa de la fig. 1. Hay relatos de un acuerdo de paz entre los hititas y los egipcios, última gran civilización del bronce, en que estos últimos entregaron sus hijas en matrimonio a cambio de obtener los esclavos artesanos del hierro. En la Odisea de Homero se lee de los: "Viajes para trocar la carga de hierro forjado por el reluciente bronce".

Durante la edad de bronce los minerales de cobre se fundían con ayuda de fundentes ferrosos y así existiría la posibilidad de reducción de hierro al fondo del horno. Esto haría que los fondos de los hornos contengan bastante escoria junto a hierro dúctil. Este evento podía haber ocurrido en cualquier parte durante la era temprana del bronce y no parece haber razón, que los pueblos de Asia Menor debieran

haber sido los primeros a excepción del hecho que ellos tenían una mayor tradición en la fundición del cobre.

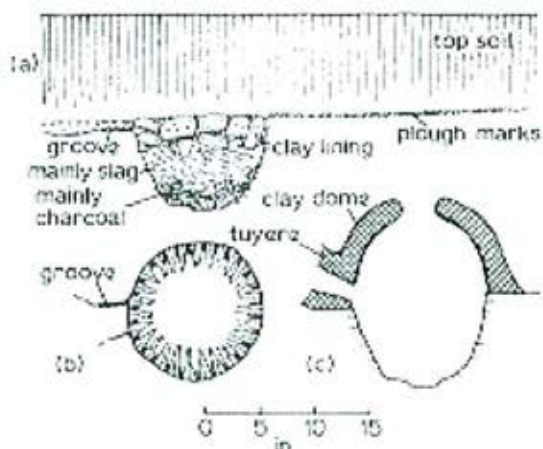


Figura 2: Ejemplo de horno de la temprana era del hierro

Sin embargo esta teoría es difícil de conciliar con el hecho que la técnica usada para la reducción del hierro fue más primitiva que la conocida por ejemplo por los chipriotas. Se usaba un horno tipo fuente que no es más que un hoyo en el suelo o roca al cual se insufla aire, con una pequeña superestructura en forma de cúpula hecha de arcilla (Fig. 2). Los pedazos de mineral de hierro y de carbón de madera ya sea mezclados o por capas, son cargados sobre un fuerte fuego de carbón de madera. La temperatura máxima alcanzada debe ser por lo menos 1150°C. Este tipo de horno no tiene salida para la escoria, ésta escurre hacia el fondo formando un queque. La masa metálica sólida se mantiene por encima de la escoria y una vez completado el proceso la bóveda de arcilla es destruida para liberar la masa metálica.

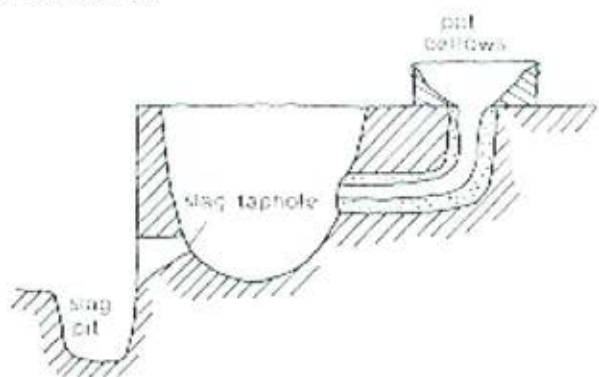


Figura 3: Antiguo Horno Chipriota para cobre.

Sin embargo, los hornos usados en la obtención del cobre (fig. 3) en ese tiempo ya tenían un orificio para la separación de la escoria. Esta es una evidencia, tal como ya se mencionó, que la reducción

del hierro parece no haber sido inventada por los fundidores de cobre más avanzados sino que por los más primitivos o aún por un grupo totalmente nuevo que ni siquiera conocía la técnica de la obtención del cobre a partir de sus minerales. Cualquiera que sea la explicación, el inicio de la época del hierro en Europa se caracterizó por un horno sin salida de escoria en forma de fuente o un horno tipo chimenea, como de usa aún hoy en día por algunas tribus primitivas en África (fig. 4).

El arte de extraer la escoria del horno fue recién introducida en Europa por los romanos (fig. 5).



Figura 4

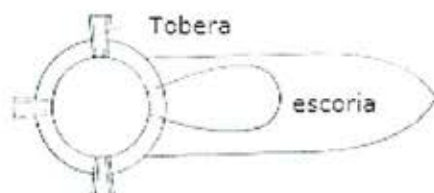


Figura 5: Horno desarrollado en el período romano

La masa metálica de hierro reducido, es una mezcla sólida de hierro, escoria y pedazos de carbón sin quemar que se distingue del resto del material por contener partes dúctiles que se aplanaban y estiraban durante el martillado. Distintos pedazos de este material podían ser soldados entre sí para formar piezas más grandes por calentamiento en una fragua, seguido de un martillado en caliente. Esto es muy distinto de la idea que uno pudiera tener de Tubal Caín mencionado en el Génesis, como artesano bíblico martillando sobre un yunque unas barras de hierro homogéneas previamente fundidas, ya que lo que hacían los herreros hasta el Renacimiento, era la de

dar forma a granallas aglomeradas, sustancialmente diferentes a la obtención de objetos fundidos o forjados de cobre o bronce que ya conocían los antiguos egipcios.

Si la razón de combustible a mineral es alta y el fuelle es eficiente, el hierro puede absorber tanto carbono que llegue a formar una fundición, que funde a 1150° C y se deposita en el fondo del horno. Estos queques pueden haberse quebrado y refundido en un crisol en una fragua y colados como se hace con el bronce. Al parecer en ese tiempo tanto en Asia Menor como en Europa ocasionalmente producían fundición por accidente, pero sólo los chinos llegaron a apreciar sus ventajas y lo producían en forma regular. Aún así, no cumplían con todas las aplicaciones del hierro. El hierro forjado tenía que ser hecho ya sea por conversión de la fundición en la fragua o en forma directa, a la manera Europea, con una razón baja de combustible/mineral.

En la Tabla se presentan los resultados del análisis químico efectuado sobre varias espadas proveniente del cercano oriente. Del análisis de su estructura metalúrgica se concluye que sus fabricantes no conocían la técnica de endurecerlas por temple pues todas eran trabajadas en frío y recocidas a bajas temperaturas (600-700°C), tal como lo practican aún en algunas regiones en África. La dureza no es mucho mayor que la del bronce.

Tabla : Análisis de hierro del cercano oriente

Elemento	espada Luristan	Punta de lanza Deve Hüyük (S. 500 DC)	espada Luristan (600 DC)	espada Filistina (1100 AC)
C	0,067	0-0,6	0,3	0-0,8
Mn	< 0,01	-	< 0,17	0,01
Ni	-	0,21	0,024	0,10
Cu	-	-	0,04	0,01
Cr	-	-	< 0,015	-
Si	0,23	-	-	0,01
P	0,04	-	óxido	0,01
S	0,002	-	P ₂ O ₅ = 0,8 (Sn = 0,015)	(As = 0,052)
Dureza HV		153-108		trabajado en frío.

La espada de Luristán del siglo VII A.C. consistía de varios trozos de hierro con 0,8% de C como promedio, que fueron enfriados al aire desde los 1000 °C y forjados entre 850 y 700 °C. Todos estos implementos muestran la estructura esperada de una forja muy primitiva, en uso hoy en día y también muestra la ausencia de cualquier estructura que podría haber sido consecuencia de un temple y revenido.

Es interesante, por esto mismo, que la primera evidencia de tratamiento térmico se haya encontrado en Egipto, una región considerada más bien atrasada en este aspecto. Se trata de un hacha de alrededor de 900 años A.C., que nunca fue usada ya que estaba aún cubierta de una delgada capa de magnetita, consecuencia del último calentamiento. El contenido de carbono varía desde cero en el centro a 0,9% en la región del filo. Toda el hacha fue templada desde la temperatura de 800-900° C, formando martensita dura en el filo. Este filo se revino por la conducción del calor desde la parte gruesa del hacha, que no se había enfriado hasta la temperatura ambiente, antes de sacarla del medio líquido de temple. Por esto, la dureza final variaba de 70BHN lejos del filo hasta 444BHN en el mismo filo. El resultado fue un hacha de primera, correctamente tratada térmicamente a la dureza adecuada. Esto indica que había herreros que conocían el arte de endurecer por temple, pero no era práctica extensa en el cercano oriente o europea en la era pre-romana.

HIERRO EN EL LEJANO ORIENTE

La extensión -de la era del hierro al oriente dejó importantes muestras tanto en la India como China y luego Japón. El famoso pilar de Delhi que data de 300 años D.C. (Fig. 6) muestra que el nivel de desarrollo tecnológico en la India era similar al de Asia Menor. Un desarrollo interesante indio, es la fusión de acero en crisol. El acero heterogéneo, producto de la reducción directa de minerales junto a carbón vegetal, se ponía en el crisol el cual se sellaba y calentaba por 4 horas en un horno con tiraje forzado. El producto, usualmente es un acero al carbono homogéneo con 1-1, 6% C conocido con el nombre de "wootz", que era exportado al occidente. La macrografía de la Fig.7 muestra las bien definidas dendritas consecuencia de la solidificación de un acero, antes totalmente fundido. Quizás sea sinónimo con el acero de Damasco, ya que entraba a Europa a través de esa ciudad.



Figura 6: Famoso pilar de hierro en Delhi

Como ya se mencionó los chinos aprendieron a aprovechar las ventajas del hierro fundido, razón por la cual se cree que su entrada a la era del hierro puede haber sido bastante independiente de Asia Menor. La mayoría de los procesos siderúrgicos usaban máquinas sopladoras, a pistón que en algunos casos eran impulsadas por corrientes de agua. Eran mucho más eficientes que los fuelles o sacos de cuero usados en el resto del mundo siderúrgico y parece que el éxito de los metalúrgicos chinos se debía a esta supremacía mecánica.



Figura 7: Metal Wootz

De la estructura de artefactos de los estados Warring y del período Han (475 A.C.-24 D.C.) se deduce, que fabricaban fundición blanca, mientras que un clavo de un ataúd del mismo período era de hierro forjado. Sorprendió el descubrimiento de una pala de fundición maleable de corazón negro que sin duda fue hecha por calentamiento de fundición blanca en una forja a 900-1000° C. Una espada del período Han (206 A.C. a 24 D. C.) tenía una estructura martensítica. Así, podemos asumir con seguridad, que la producción de hierro forjado y acero junto al endurecimiento por temple eran técnicas bien entendidas al año 24 D.C.

La metalurgia fue llevada al Japón desde la China junto con el traslado de este pueblo a las islas japonesas en el período estimado de 600 A.C. a 200 D.C. Previamente las islas estaban ocupadas por pueblos paleo- y neolíticos.

HIERRO DURANTE LA EPOCA ROMANA

La mayor contribución del imperio Romano a la tecnología mundial no fue de originalidad si no más bien una de organización. Las necesidades militares y civiles de la civilización Romana crearon una demanda considerable por hierro y metales no-ferrosos.

Mientras que la técnica del repetido doblado y forjado, al estilo de los pasteles mil-hojas, junto a la carburización superficial era usada extensamente, se empiezan a ocupar técnicas más complejas. Una de éstas, es la técnica de la soldadura decorativa, que solía confundirse con las espadas de damasco.

Esta soldadura decorativa consiste en soldar planchas y pequeños pedazos delgados de barras o alambres para hacer armas, con estructura compleja, pero fácilmente reconocible y que se podría designar como un "sello" (hallmark).

Esta técnica aparece primero en la región del Rin y en Schleswig-Holsteín a comienzos del siglo III DC. Usualmente un núcleo de material no-soldado entre dos placas soldadas, formaba un sandwich, y a veces, los cantos se añadían por soldadura. El diseño o dibujo se producía por imperfecciones en las líneas de soldadura, por escorias y óxidos atrapados, y en otros casos por piezas con diferentes concentraciones de carbono. (Fig. 8)

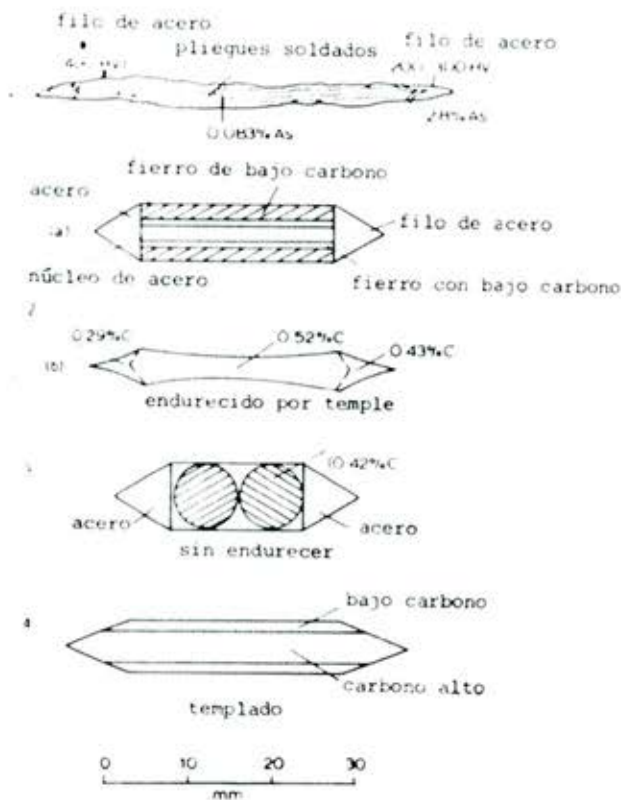


Figura 8: Secciones Transversales de espadas del periodo romano.

No hay ninguna certeza que las espadas hechas de esta manera fueran apreciablemente más resistentes que aquellas que se hacían por simples plegados sucesivos y forja, pero si se pulían bien, la estructura obviamente era hermosa en si misma y constituía una evidencia que se había requerido una buena cantidad de trabajo por un competente artífice. También a veces estas espadas se adornaban con inserciones no-ferrosas en la empuñadura y extremo de las hojas.

Las tres espadas de Nydam (2,3 y 4 de la Fig. 8) examinadas, tenían algunas partes endurecidas. El contenido de carbono se muestra en la Figura 8(2). Dos partes habían sido efectivamente endurecidas y en la Fig 8(4) se ve que solo el núcleo central tenía suficiente carbono como para endurecerse. La máxima dureza alcanzada de 700 HV, se encontró en uno de los filos con un contenido en carbono de 0,43%, similar a lo que se obtiene en un acero fabricado en la actualidad.

Algunas espadas tienen inscripciones estampadas en la hoja al extremo de la empuñadura, como ser CICOLLUS, RICCA -CUMA o RICCIM (ANU) esto último significa "hecho por Ricci".

El siglo séptimo vio el comienzo de las conquistas árabes y Damasco llegó a ser conocido en el mundo occidental, pudiendo decir que llegaron a conocer en "carne propia" la calidad superior y belleza de la espada damasquina (Fig. 10 a, b y c). Se cree que en

algún tiempo en la cronología medioeval, la ciudad de Damasco fue el lugar de entrada por el cual el acero oriental o hindú entraba al oeste. Este acero era probablemente el que más tarde se conoció con el nombre de "wootz".



Figura 9: Espadas de hierro de la era de Hallstatt.

Si pequeños lingotes de este acero son forjados para formar láminas delgadas, y a consecuencia de lo cual ocurre algo de decarburización, al soldar luego estas planchas a temperaturas lo suficientemente bajas para no permitir la difusión rápida del carbono (aprox. 700° C), el resultado será una estructura heterogénea muy parecida a la obtenida por la soldadura decorativa.



Figura 10a: Espadas de Damasco



Figura 10b: Hoja de la espada de Damasco

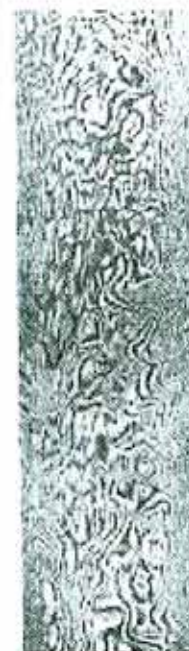


Figura 10c: Hoja de la espada de Damasco

Un método alternativo por el cual pudiera haberse obtenido, es por la segregación de fósforo en el lingote original, producto del enfriamiento lento en el crisol. Esto podría controlar la distribución del carbono durante el subsiguiente trabajo a baja temperatura. Una diferencia importante entre las espadas hechas por soldadura decorativa y las damasquinas es que en el primer caso se parte con un hierro de muy bajo carbono.

Tanto el proceso damasquino como el de soldadura decorativa fue diseñado para resolver el mismo problema, que es el de la fragilidad del acero con alto carbono que tendían a producir espadas resistentes que se quebraban o se doblaban si eran dúctiles.

En Japón los fabricantes de espadas se enfrentaron con el mismo problema y al término del siglo X DC llegaron a una técnica levemente distinta a la de la soldadura decorativa. Ellos usaban comparativamente pocas piezas de acero de diferente contenido de carbono soldadas entre sí para hacer una hoja compuesta, con filo a un solo lado que finalmente era tratada térmicamente (Fig. 12 a y b). El núcleo de acero con bajo carbono era encasillado por dos pedazos de acero relativamente homogéneos de alto carbono y estas piezas eran soldadas por forja al rojo. (Fig. 14). Esta hoja posteriormente se envolvía en arcilla y era calentada alrededor de 800°C, en la vecindad del filo la arcilla era rápidamente removida y esa parte era templada o permitida que se enfriara al aire (Fig. 12). La cubierta de arcilla permitía enfriar lentamente el núcleo y el extremo opuesto al filo de tal modo que se establecía un gradiente de dureza tal como el

que se observa en la Fig. 11b y también origina la filigrana observada en la Fig. 13 y Fig. 11a.

LA ESPADA MEDIOEVAL

Las espadas tales como las de los vikingos en Europa eran pesadas y relativamente homogéneas, de más alto contenido de carbono que las producidas por soldadura decorativa. Las noruegas han demostrado tener el carbono en el rango 0,4-0,75. Eran hechas de láminas plegadas de hierro carburizado a la alta temperatura de forja. La espada, a veces, tenía una inscripción incrustada con alambre en la hoja y la guarnición y el pomo decorado con plata y niello (aleación de cobre, plomo y sulfuro de plata que se usaba con el propósito decorativo como fondo negro).

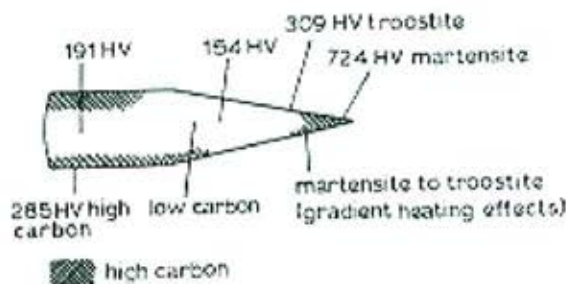
Algunas espadas del siglo XII muestran evidencias de pliegues de hasta 16 capas de material de bajo carbono en el centro, con una capa de acero con alto carbono en la superficie, que llega hasta 0,5%C en las espadas italianas, lo que implica haber usado una técnica similar a la de los japoneses. Sin embargo algunas espadas de los francos muestran que la cubierta de alto carbono se había obtenido por carburización superficial.

Desde el medioevo y hacia mediados del siglo XVII con el redescubrimiento en Inglaterra del acero en crisol por Hunstman (1784) se usaba como principal proceso de obtención de acero, el de cementación o carburización del hierro. Durante ese período, el proceso



Figura 11a: Espada Japonesa de 1362

66 *A history of metallurgy*



51 **Section through a Japanese sword of the 17th century (after O'Neill¹⁷)**

Figura 11b: Sección transversal de la espada japonesa

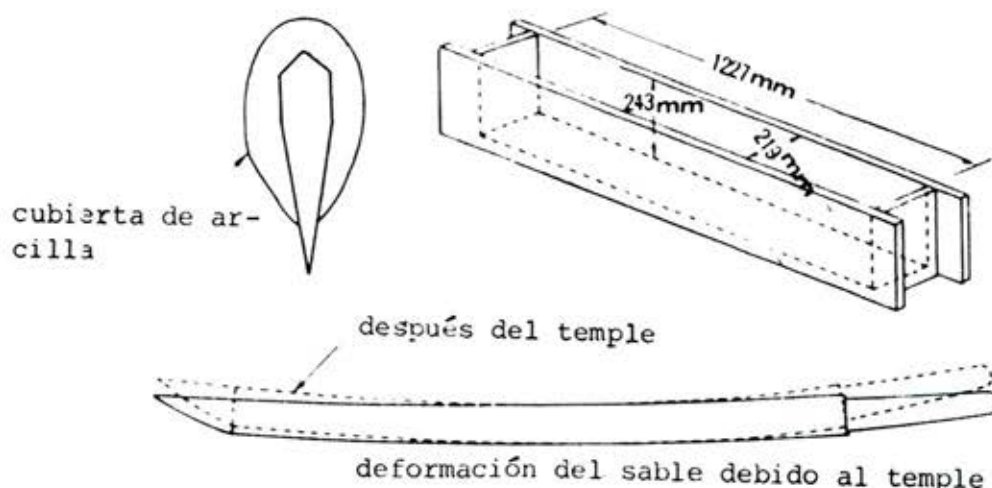


Figura 12: Endurecimiento de una hoja de sable.

evolució de la carburización local de herramienta individualmente en la fragua, a la producción de grandes cantidades de aceros en instalaciones especialmente diseñadas para ese propósito. El acero cementado resultaba heterogéneo y por su apariencia superficial recibía el nombre de "acero blister". Se forjaba por plegados, por lo menos 20, para una espada para disminuir el gradiente de carbono a través de la sección, luego de este proceso recibía el nombre de "acero para tijeras". Por ser demasiado frágil y caro se le usaba en forma de un sandwich con hierro forjado, al mismo estilo en uso antes. Esta era la técnica usada para la fabricación de las espadas en Toledo; dos barras de acero sueco (bajo en fósforo) soldado a un núcleo de hierro de Vizcaya.

En el siglo XVII se introdujeron técnicas de producción masiva. Probablemente de hierro forjado laminado, cementados o carburizados y templados en aceite. Muchas espadas requeridas en aquel tiempo eran para propósitos civiles; son más bien "espadas para vestir". Los artesanos de Solingen diseñaron una hoja liviana y triangular con caras cóncavas. Algunos de estos artesanos alemanes fueron llevados a Inglaterra en 1685 para fabricar estas hojas civiles en Shotley Bridge. No quedó claro si fuese para fabricar hojas civiles, pues la guerra con Irlanda los mantuvo bastante ocupados fabricando armas, situación que resultó un buen negocio.

Como puede verse las propiedades de las espadas de acero dependían mucho más del cuidado y arte en el procesamiento de extracción, forja y endurecimiento que de la composición, contrario al caso de las aleaciones no ferrosas. Aún más, cabe destacar que a pesar del avance tecnológico europeo en la industria del hierro, como ser, el uso del carbón y coque en el alto horno, el laminador,

energía hidráulica, obtención del hierro pudelado a partir del arrabio, redescubrimiento del acero en crisol, etc., siempre resultó un misterio el cómo lograr una hoja con la belleza de la espada de damasco.

Recién cuando las personas se empezaron a preocupar además de las propiedades de los aceros, de su estructura, empezaron a acercarse a desentrañar su misterio. Comenzó con el análisis detallado del meteorito Krasnojarsk, cuya estructura recibió el nombre de Widmannstätten según Alois von Widmannstätten, geólogo austriaco. Al mismo tiempo George Pearson estudiaba la estructura del "wootz" presentando un trabajo en la Real Sociedad de Londres (1795). Este material "wootz" llamó la atención de varios investigadores tal como David Mushet y Michael Faraday. Todos ellos sabían que de este material provenían las misteriosas espadas de damasco, pero nadie conocía como se obtenía su estructura a partir de la otra. Michael Faraday y James Stodart se acercaron a la verdad cuando dijeron que la estructura de damasco "es dependiente del desarrollo de la estructura cristalina que se estira y es confundida por la acción del martillo". Ellos trataron de preparar "wootz" mezclando varios metales y "tierras", pero sin éxito. Al mismo tiempo un trabajo similar inspirado en las espadas de damasco fue ejecutado por Bréant y otros en Francia (1823). Jean Bréant concluía "el arreglo de las moléculas" es más importante que su composición aunque estaba consciente que el carbono era importante.

Experimentos similares efectuados en Rusia sobre espadas de damasco, se hicieron por Anosoff en 1841 y descritos por Belaiew. Este trabajo condujo indirectamente al famoso estudio de Tschernoff sobre la estructura del lingote de acero. Belaiew seguía haciendo contribuciones sobre materia de las espadas de damasco en 1950.

Esto es un ejemplo, de como el interés y trabajo en un aspecto de una materia puede inducir consecuencias importantes en otra.

Así en aquella época, por fin, se estableció el modo de fabricar las hojas damasquinas, pero en ese tiempo la perfección de las armas de fuego, la invención del revólver, relegó a la espada a un objeto para ceremonias.

Anteriormente no fue posible reproducir las espadas de damasco pues no se entendía el concepto de microestructura, que sus originales fabricantes tampoco entendían, pero si conocían el arte de fabricarlas. Este arte no pudo ser transferido, pues no bastaba con conocer el objeto y un relato de viajeros. La tecnología sólo se podía haber transferido por un aprendizaje directo de maestros a discípulos.

La textura visible de una espada de Damasco era más que pura decoración superficial. Por muchos siglos daba al herrero una indicación a la vista que su proceso de fusión y forja había sido efectuado sin pérdida de carbono y garantizaba al comprador la calidad que deseaba adquirir. Era verdaderamente, una exacta analogía al control de la estructura metalográfica tal como se practica hoy en día.

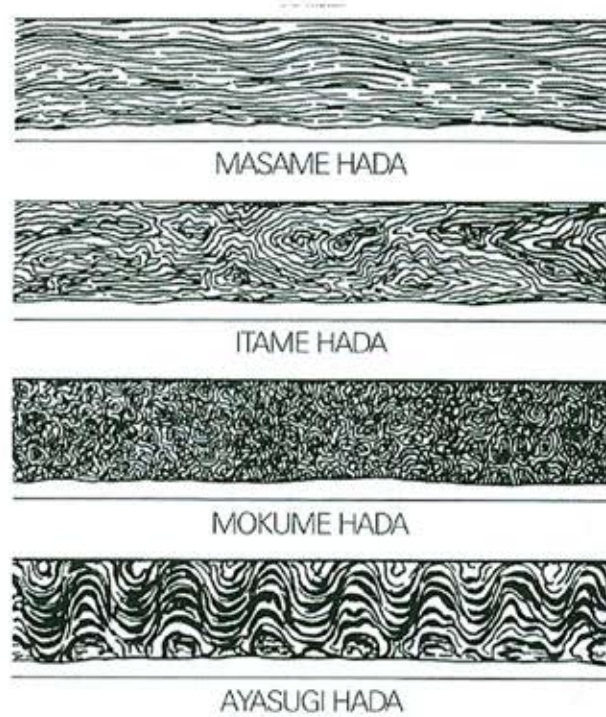


Figura 13: Varios Tipos de Estructura vista en la superficie pulida de la espada japonesa.

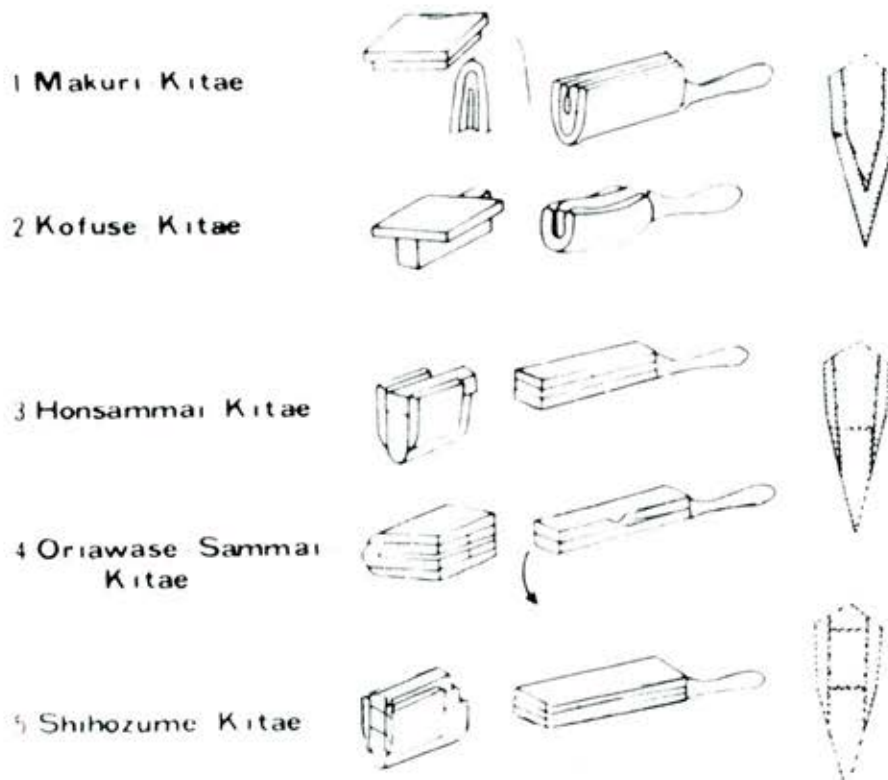


Figura 14: Varios métodos de fabricación de espadas japonesas

NANOMATERIALES Y NANOTECNOLOGIA

Claudio Aguilar Ramirez¹

Profesor Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama, e-mail: caguilar@uda.cl

INTRODUCCION

La nanotecnología se puede definir como el conjunto de técnicas y/o procesos necesarios para manipular la materia a escala atómica y molecular. Nano es un prefijo griego que indica una medida, no un objeto y corresponde a 10^{-9} m. Si consideramos la extensión de Chile (≈ 4000 km) equivalente a un metro, un nanómetro mediría sólo 4 centímetros.

La aplicación de la nanotecnología actualmente se encuentra en muchos ámbitos, desde medicina hasta viajes especiales. Los progresos de la nanotecnología se han debido a la nanociencia, la cual estudia los principios básicos para la manipulación de átomos y estructuras moleculares, para obtener los resultados deseados.

El primero en hablar de nanociencia y nanotecnología fue el premio novel de Física Richard Feynman, en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959 titulado "Al fondo hay espacio de sobra" (There's Plenty Room at the Bottom). Donde propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. En ese año escribió un artículo que analizaba cómo los ordenadores trabajando con átomos individuales podrían consumir muy poca energía y conseguir velocidades asombrosas.

Otro visionario de esta área fue Eric Drexler, quien predijo que la nanotecnología podría usarse para solucionar muchos de los problemas de la humanidad, pero también podría generar armas poderosísimas.

La ciencia e ingeniería de materiales no escapa a la nanociencia y nanotecnología. Es conocido que todo investigador en este campo su sueño es poder crear materiales controlando el tamaño de las estructuras necesarias para así, proveer las propiedades requeridas a una aplicación dada. Para muchos usos modernos, como por ejemplo los componentes electrónicos, se requieren materiales avanzados o de alta tecnología. Para ello corrientemente es necesario reducir el tamaño de la microestructura a órdenes de nanómetros o sub-na-

nómetros ($\approx 10^{-9}$ m). Cuando el tamaño de la microestructura es reducido a tales ordenes, muchas nuevas e insospechadas propiedades físicas pueden aparecer, las que no son aparentes en los órdenes de micrones [1]. Actualmente existe en literatura varios términos para referirse a los materiales que tienen una estructura del orden del nanómetro, algunas de las cuales son materiales nanométricos, materiales nanoestructurados, materiales nanocristalinos, etc. En el presente trabajo nos referiremos a ellos como materiales nanoestructurados (MNE). Un MNE se define como aquellos que poseen una estructura cuyo tamaño característico está entre 1-100 nm, al menos en una dimensión [2]. Los MNE son considerados materiales avanzados, debido a que son posibles de obtener por una síntesis sistemática, por medio de la cual, se controla la estructura cristalina y microestructura para obtener propiedades requeridas para una específica aplicación [3].

Hoy en día, dentro de los objetivos estratégicos para alcanzar el desarrollo de cada sociedad, se encuentra la investigación y el desarrollo de materiales avanzados tecnológicamente. En este aspecto, los países con mayor desarrollo tecnológico han invertido gran cantidad de esfuerzos económicos e intelectuales para desarrollar materiales nanométricos. Es así que, la inversión en nanotecnología en el mundo es del orden de \$ 9 billones de dólares al año. El sector público y privado aporta aproximadamente la mitad de esta cantidad, según un estudio de la empresa LuxResearch [4]. La figura 1 muestra la inversión en nanotecnología de USA, Europa, Asia y el resto del mundo, donde se puede apreciar que el país que más recursos invierte en ambos sectores es USA. En el sector público la inversión es aproximadamente equilibrada entre USA, Europa y Asia, pero en el sector privado, USA invierte cerca de la mitad del gasto realizado por el mundo. Este hecho es relevante, por cuanto, muestra el interés de las empresas por desarrollar este auspicioso campo. Finalmente, se observa un hecho desalentador para el resto del mundo, la inversión mostrada por él es prácticamente insignificante en ambos sectores. Sin lugar a duda, uno de los indicadores de progreso, desarrollo y bienestar social en el futuro cercano, estará estrechamente ligado a la capacidad de generar nanotecnología y nanomateriales.

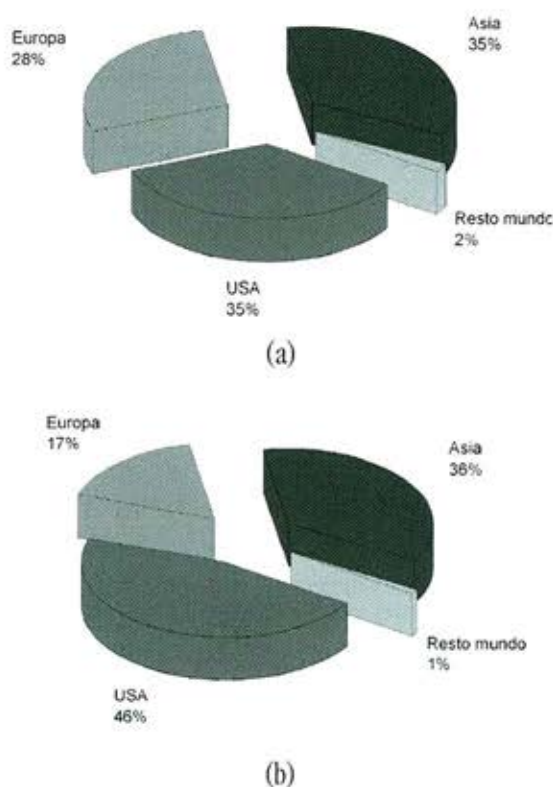


Figura 1. Distribución de la inversión en nanotecnología, (a) sector público, (b) sector privado [4].

Un ejemplo claro de la importancia de la nanotecnología lo ha mostrado Finlandia, a través de la creación de su programa denominado FinNano, que financiará investigaciones y aplicaciones en nanociencia y tecnología por un monto total cercano a los 110 millones de dólares. El objetivo es prospectar, investigar, desarrollar y comercializar los productos derivados de la nanotecnología [4].

Por otra parte, el programa federal de los Estados Unidos, National Nanotechnology Initiative (NNI) [5], cuyo objetivo es coordinar los esfuerzos de las diferentes agencias en nanociencia, ingeniería y tecnología, ha identificado 9 áreas relevantes que tienen altos impactos en la economía, gobierno y sociedad. Estas áreas son:

- 1) Diseño de materiales nanoestructurados
- 2) Fabricación a nanoescala
- 3) Protección y detección de explosivos químicos - biológicos - radiológicos
- 4) Instrumentación a nanoescala y metrología
- 5) Nanoelectrónica, fotónica y magnéticos
- 6) Diagnóstico, terapéutica y tratamiento sanitario
- 7) Almacenamiento, y conversión eficiente de la energía
- 8) Robótica y microaparatos

9) Mejora Medioambiental a través de procesos a nanoescala.

Por esto, en las áreas señaladas, es donde deben ir focalizados los esfuerzos en investigación, desarrollo, innovación y comercialización a futuro. En el presente artículo sólo se realizará una breve discusión técnica de los puntos (a) y (b).

Se debe mencionar que en este escenario, Chile, un país en desarrollo, con una economía vigorosa y abierta, con tratados de libre comercio con los mayores bloques económicos del planeta, debe invertir esfuerzos necesarios en desarrollar la nanociencia y nanotecnología y posesionarse como líder en la región de América de Sur. Considerando además que, como el mayor productor de cobre del mundo y poseedor de grandes reservas de este metal, se puede generar un valor agregado en áreas estratégicas tales como: diseño de materiales nanoestructurados, almacenamiento y conversión eficiente de la energía, mejora medioambiental a través de procesos a nanoescala, etc. Seguramente en esas áreas, aplicadas a minería, agricultura y cultivo de especies marinas, Chile podría hacer un gran aporte científico y tecnológico.

Tabla 1. Comparación de los riesgos en los tres hitos importantes del cobre [6].

	(a)	(b)	(c)
	4000-3000 AC a 1400 DC	1500 DC a presente	Presente a futuro
Inversión (US\$)	Mínima	1×10^{12}	0.05×10^{12}
Retorno (%)	Muy bajo	20	200
Gente	100-10.000 esclavos	4.000 personas	50 personas
Tiempo de evolución (años)	1000	100	10

Finalmente hay que mencionar que en un estudio de riesgo y productividad para cobre, se realizó una comparación de los tres hitos más importantes de este metal a través de la historia [6], (a) explotación y uso primitivo, (b) explotación y uso industrial y (c) explotación y uso tecnológico (micromáquina). La tabla 1 muestra una comparación en cuanto a inversión, retorno, trabajadores y tiempo de evolución. Desde ella, es posible observar que el futuro (y oportunidad país) para este metal, está en la investigación, desarrollo e innovación (I+D+I) para su uso tecnológico y no en la explotación y uso industrial. Claramente se observa en la tabla, que el retorno y tiempo de evolución, son valores altos y bajos, respectivamente para la opción (c) en comparación con las (a) y (b).

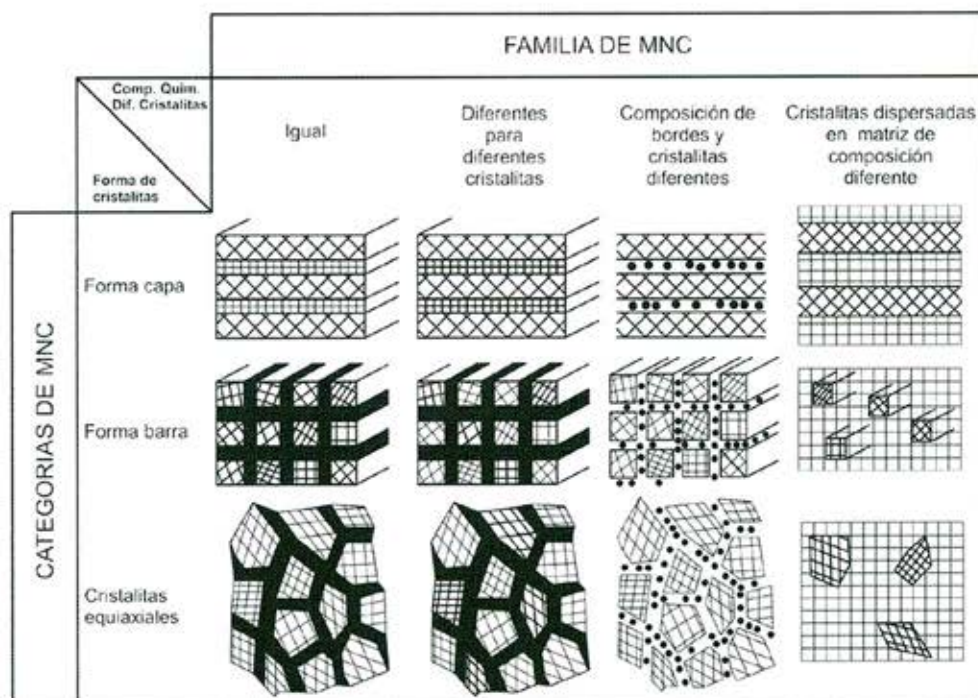


Figura 2. Esquema de clasificación de MNE [8].

2 METALURGIA DE LOS MNE

2.1 CLASIFICACIÓN

Los MNE son sólidos compuestos de elementos estructurales denominados *cristalitas*. Existen varios tipos de MNE que pueden ser clasificados de acuerdo a la composición química y forma de sus constituyentes [7].

Habitualmente los MNE pueden ser clasificados en las siguientes categorías, (a) estructuras laminares (layered or lamellar structures), (b) estructuras de filamentos (rod or filamentary structures) y (c) estructuras equiaxiales (equiaxed structures). Dependiendo de la composición química de la menor estructura (en MNE la menor estructura se denomina cristalitas), las tres categorías puede ser agrupadas en cuatro familias, como muestra la figura 2. Por ejemplo, la categoría (c) con una misma composición química, corresponden a polvos obtenidos a través de aleado mecánico (AM) y con diferente composición química, polvos de sistemas binarios, ternarios, ..., también obtenidos por AM.

2.2 MÉTODOS PARA OBTENER MNE

Existen muchos métodos para obtener MNE, pero existen dos principios donde se pueden agrupar todos ellos. (1) procesos basados en equilibrio o cerca del equilibrio termodinámico, denominados

auto-organización o auto-ensamblado. Cuando se utiliza métodos basados en este principio, las estructuras son formadas en arreglos periódicos, en 1, 2 o 3 dimensiones (punto a punto, línea a línea o capa a capa), para así, minimizar la energía libre del sistema. Una de las ventajas de la auto organización o ensamblaje es que se pueden formar un número alto de estructuras idénticas simultáneamente, sin mayor esfuerzo. Estas estructuras son muy estables térmicamente y (2) procesos de no equilibrio termodinámico, que incluyen crecimiento bajo condiciones de cinéticas limitadas y reacciones controladas. Del punto de vista metalúrgico, los procesos de no equilibrio termodinámico son los más usados e interesantes para la metalurgia, por esa razón y por supuesto para no extender el artículo, se discutirá a continuación sólo los MNE obtenidos usando este principio.

Los procesos pueden comenzar desde una fase gaseosa, líquida o sólida. Comúnmente estos procesos se han sub-divididos en, (i) top-down y (ii) bottom-up. El primero de ellos se utiliza para aquellos procesos donde el material convencional, con un tamaño de grano grueso, es tomado y se reduce su tamaño de grano al orden de nanómetros, y el segundo se usa para referirse a los procesos que toman pequeños clusters de material con dimensiones nanométricas y son consolidados para producir un material. Los métodos más utilizados actualmente son: condensación en gas inerte, aleado mecánico, electro-depositación, solidificación rápida, depositación de vapor, co-precipitación, procesos de sol-gel, deformación plástica

severa, plasma, auto-ignición, pirolisis hidro-térmica, templado biológico, etc. [2].

2.3 PROPIEDADES DE LOS MNE

Una de las principales características de los MNE, es que un volumen significativo de la microestructura se compone de interfases o bordes de granos, como se representa en la figura 3.

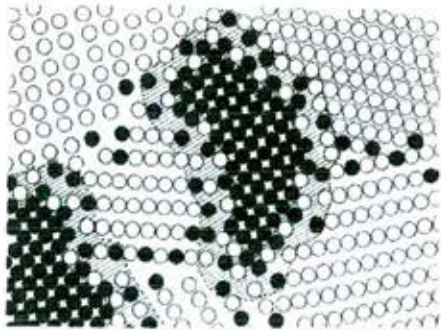


Figura 3. Representación esquemática de un metal nanoestructurado [7].

Suryanarayana et al. [9] calcularon la fracción del volumen de la microestructura en función del tamaño de grano, figura 4. En esta figura se puede observar claramente que cuando un material tiene, por ejemplo, un tamaño de grano de 10 nm (0.01 μm) posee una fracción de microestructura en borde de grano cercana a 0.2 (20%). Este hecho sin duda tiene una gran influencia sobre las propiedades de los MNE.

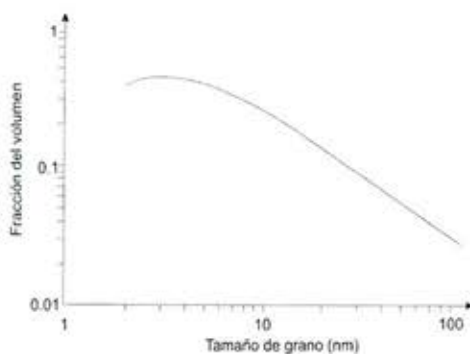


Figura 4. Fracción del volumen total de átomos que está en el borde de grano cuando disminuye el tamaño de grano [9].

Otro ejemplo fue aportado por Löffler et al. [10], quienes calcularon funciones de distribución atómica por medio de dispersión de rayos X en muestras de paladio nanocrystalino preparadas por condensación de gas inerte. Encontraron que el número de coordinación en paladio nanocrystalino es significativamente menor a

los calculados en paladio policristalino, con un tamaño de grano mayor, como se muestra la figura 5, en función del espaciamento interatómico.

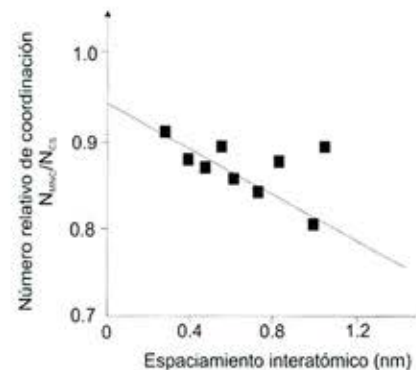


Figura 5. Número de coordinación relativo entre Pd nanocrystalino (N_{MNE}) y un cristal simple de Pd (N_{CS}) [10].

Finalmente, respecto al tamaño de grano se puede mencionar, como ha sido reportado por varios investigadores, que en MNE el tamaño de grano sigue un comportamiento log-normal [11,12], según la ecuación 1, donde x es el tamaño de cristalita, δ la varianza y m la mediana de la distribución.

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} x\delta} \exp\left\{-\frac{\left[\ln\frac{x}{m}\right]^2}{2\delta^2}\right\} \quad (1)$$

En la figura 6 se muestra un resultado interesante, ya que se compara el tamaño de grano para cobre, obtenidos mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM en su sigla en inglés) y por difracción de rayos X (XRD en su sigla en inglés). Para estructuras finas, los resultados obtenidos por TEM y XRD son concordantes como se desprende de la figura 6.

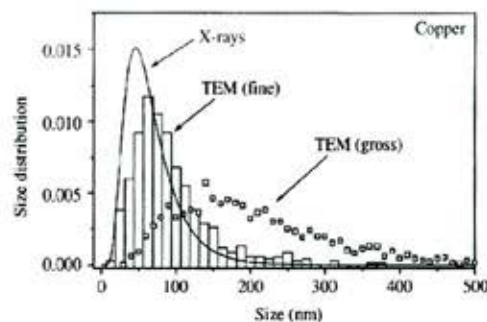


Figura 6. Distribuciones de tamaño de granos para cobre, determinados por difracción de rayos X y microscopía electrónica de transmisión [11].

Debido a su alta fracción de interfase y densidad de defectos cristalinos en los MNE, presentan elevadas cinéticas de difusión. La figura 7 muestra la difusividad en diferentes defectos cristalinos en función de la temperatura para materiales fcc, (S: superficie, B: borde de grano; D: dislocación; DP: dislocación parcial y C: cristal). Se observa claramente que la mayor difusión ocurre en la superficie, borde de grano y dislocaciones, ($D^S > D^B > D^D > D^{DP} > D^C$). Un punto interesante que se desprende de la figura 7, es que el valor de la difusividad en una dislocación (D^D) puede ser mayor que la difusión en superficie libre (D^S). Corrientemente los MNE se caracterizan por presentar elevados valores de densidad de dislocaciones. Por ejemplo en los MNE obtenidos por aleado mecánico, deformación plástica severa y otros, es común encontrar valores de densidad de dislocaciones del orden de 10^{16} m^{-3} [13, 14]. Por tanto, la difusión en dislocaciones se presenta como un fenómeno común en dichos materiales. En aleado mecánico se ha sugerido que la difusión en dislocaciones es importante para extender la solubilidad de sistemas con entalpía positiva de mezcla [15, 16]. La figura 8 muestra claramente como cambia la difusividad en el sistema Cu-Al cuando el tamaño de grano es disminuido. Se aprecia que para tamaños de granos menores a $0.5 \mu\text{m}$, la difusividad aumenta dramáticamente.

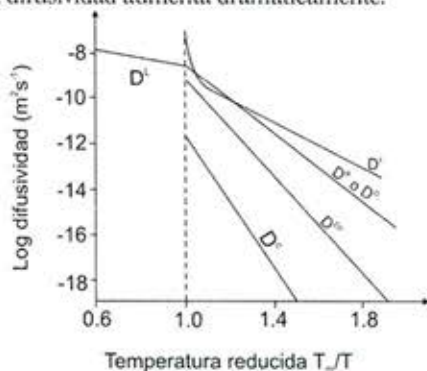


Figura 7. Valores característicos de difusividad en diferentes defectos cristalinos en materiales fcc. El eje x se entrega como temperatura recíproca reducida $(1/T)/(1/T_m) = T_m/T$; T_m : temperatura de fusión [17].

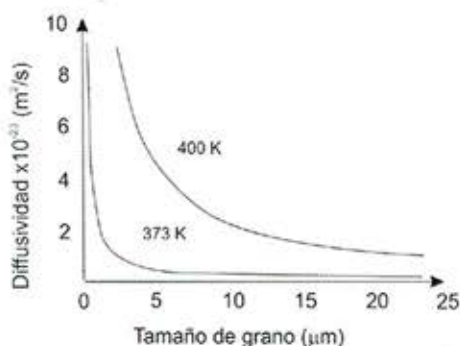


Figura 8. Cambio de difusividad en función del tamaño de grano para el sistema aluminio-cobre [18].

La dureza y resistencia mecánica también cambian en los MNE. Estos presentan un incremento en la dureza entre 4 a 5 veces mayor en comparación con su equivalente, con tamaño de grano del orden de micrones [19]. El incremento de dureza y resistencia es debido a una combinación de varios parámetros, dentro de los cuales, uno de los más importantes, es el tamaño de grano. Aplicando la relación de Hall-Petch (HP), ecuación 2, donde, σ es el esfuerzo, H la dureza, d el tamaño de grano y σ_0 y H_0 constantes, se ha reportado un incremento de la dureza o resistencia en MNE, como muestra la figura 9 para Fe [20], Nb_3Sn , Ti-24Al-11Nb [21], γ -TiAl [22] y aleaciones Ni_3Al con dispersión de óxidos.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (2)$$

$$H = H_0 + kd^{-1/2}$$

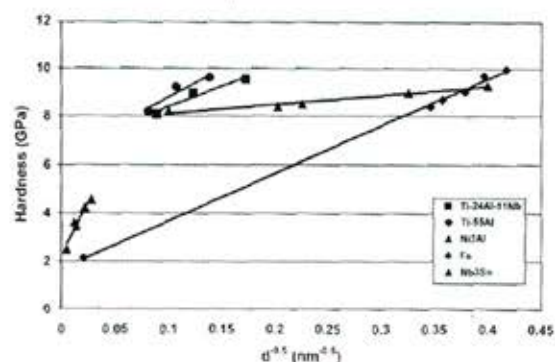


Figura 9. Variación de la dureza en función de $d^{-1/2}$ para varios MNE [2].

Nieh and Wadsworth [23] y otros autores [2] han reportado un comportamiento inverso de la relación de Hall-Petch. La figura 10 muestra lo mencionado para nanocristales de Cu, Pb. Este hecho se explica debido a que, cuando el tamaño de grano disminuye más de un cierto valor crítico, se activan procesos de relajación en el borde de grano, disminuyendo la resistencia. Para la relación de HP existe un límite que está debajo del valor teórico, debido a que el mecanismo de endurecimiento en metales está basado en la interacción de dislocaciones con obstáculos, tales como partículas de segunda fase y límites de granos, principalmente. Cuando el tamaño de grano se aproxima a cero, el material básicamente es amorfo y el efecto de endurecimiento debido a los bordes de granos desaparece, como muestra la figura 11.

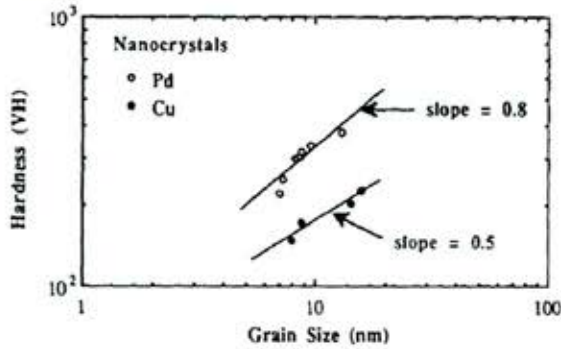


Figura 10. Dureza en función del tamaño de grano para nanocristales de Pd y Cu, ambos materiales exhiben un comportamiento inverso de la relación Hall-Petch [23].

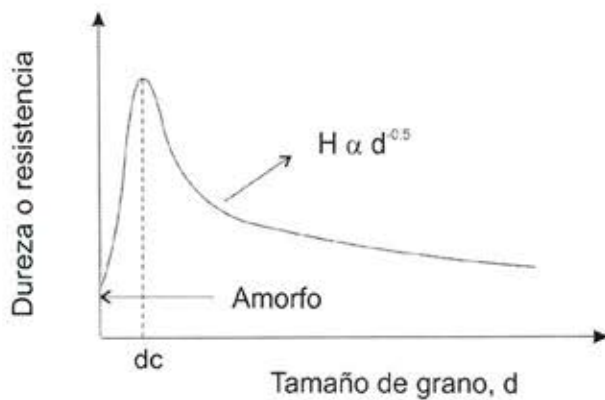


Figura 11. Diagrama esquemático de la variación de la dureza o resistencia en función del tamaño de grano. La dureza o resistencia máxima es alcanzada a un valor crítico d_c de tamaño de grano [23].

Por ejemplo, el amorfo del Al_2O_3 es más blando que el $Al_2O_3-\gamma$ y $Al_2O_3-\alpha$ policristalinos [24]. Desde la figura se observa que los MNE alcanzan un valor máximo de dureza o resistencia a un tamaño de grano crítico, d_c . Si se considera que el límite menor de una fuerza repulsiva por unidad de largo entre dos dislocaciones de borde, ver figura 12, esta dada por la ecuación 3.

$$f = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{\lambda} \quad (3)$$

Donde G ; es el modulo de corte, b el vector de Burger, ν la razón de Poisson y λ la distancia entre las dislocaciones. Esas dos dislocaciones se moverán a su posición de equilibrio cuando la fuerza repulsiva entre ellas sea cancelada por la fuerza externa aplicada $\sigma_{app} b$, donde σ_{app} es el esfuerzo aplicado.

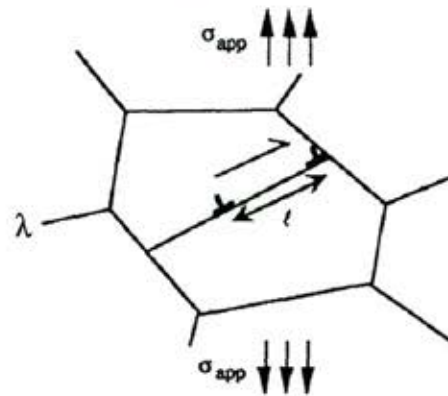


Figura 12. Apilamiento de dislocaciones en límites de grano [23] ($l=$

Finalmente desde la ecuación 3, y asumiendo que la dureza es alrededor de $3\sigma_{app}$ y $\tau_{app} \sim (\sigma_{app}/2)$, entonces se puede demostrar que la distancia de equilibrio d_c entre las dos dislocaciones es:

$$d_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (4)$$

Esta expresión muestra que en principio, cuando el tamaño de grano d , es menor que d_c , no habrá apilamiento de dislocaciones y la relación HP no se cumplirá. Algunos valores de d_c calculados por medio de la ecuación 4, para algunos metales se entregan en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de tamaño crítico d_c .

	G (GPa)	b (nm)	ν	H (GPa)	d_c (nm)	d' mín
Cu	77	0.256	0.34	15	19.3	7 [25]
Pd	51	0.275	0.52	25	11.2	7[26]
Fe	81	0.248	0.29	8.0	3.4	3[27]
Ni	76	0.249	0.31	10.5	2.5	7.5[28]

d' tamaño de grano mínimo reportado

Por otra parte, desde el punto de vista de la ductilidad, se ha establecido que la disminución del tamaño de grano, decrece la temperatura de transición dúctil-frágil (TTDF), por tanto, los MNE presentan menores valores de TTDF que sus contrapartes con granos gruesos. Otro aspecto interesante, dice relación con la razón de deformación (ϵ) durante el creep. La expresión 5 expresa la razón de deformación en función de varios parámetros. Donde, σ es el esfuerzo aplicado, Ω el volumen atómico, Δ el ancho del borde de grano, D_b la difusividad en el borde de grano, d el tamaño de grano, k la constante de Boltzmann, T la temperatura y B una constante. La expresión 5 muestra que la razón de deformación es fuertemente dependiente del tamaño de grano.

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{B\sigma \Omega \Delta D_b}{d^3 kT} \quad (5)$$

Inspeccionando la ecuación se puede ver que si el tamaño de grano disminuye, por ejemplo, desde 10 μm a 10 nm, la razón del creep incrementa nueve órdenes de magnitud. Este fenómeno ha permitido observar deformación plástica en compresión de cerámicos a bajas temperaturas, tales como CaFe_2 (80°C) y TiO_2 (180°) [29].

En resumen se puede decir que algunos de los rasgos característicos de los MNE son: a) la cantidad de átomos en bordes de grano y/o interfases es significativo, b) la densidad de defectos cristalinos es elevada, c) existen efectos cuánticos que dominan las propiedades electrónicas, d) las propiedades magnéticas son completamente diferentes de sus similares con tamaños de granos gruesos, e) el comportamiento dinámico de los átomos dentro de las nanoestructuras es diferente, resultando la estabilidad térmica un rasgo importante.

2.2 BREVES ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE MNE

Uno de los principios básicos utilizados para la obtención de MNE es usar procesos que permitan sacar y alejar los materiales del equilibrio termodinámico. Como se mencionó en párrafos anteriores, existen varios métodos al respecto. La tabla 3 muestra los cálculos realizados por Froes et al. [30], donde se compara el máximo alejamiento del equilibrio que pueden realizar algunos procesos normalmente usados. Si se comparan los valores dados en esta tabla, con los datos de entalpía estándar de fusión y vaporización pertenecientes a algunos metales, ver figura 13, se observa claramente que todos los procesos, excepto el trabajo en frío, entregan en promedio una energía similar a la entalpía estándar de fusión y sólo el proceso de condensación desde la fase vapor, entrega valores de energía cercanos a la entalpía estándar de vaporización. Analizando brevemente la figura 13 queda claro que los procesos de no-equilibrio pueden elevar la energía libre de Gibbs de una fase sólida a valores que poseen su fase líquida mediante cambio de temperatura, presión o energía mecánica, como se muestra en la figura 14.

Tabla 3. Comparación del máximo alejamiento del equilibrio de diferentes procesos [30].

Proceso	Razón efectiva de enfriamiento (K/s)	Máximo alejamiento del equilibrio (kJ/mol)
Temple al estado sólido	103	16
Solidificación rápida	105-108	24
Aleado Mecánico		30
Trabajo en frío		1
Irradiación/implantación de iones	1012	30
Condensación desde vapor	1012	160

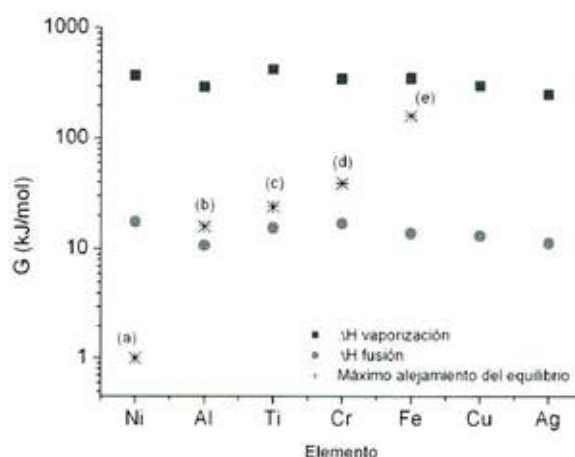


Figura 13. Comparación de entalpías estándar de fusión y vaporización con la máxima energía de alejamiento del equilibrio entregada por la tabla 3, (a) trabajo en frío, (b) temple al estado sólido, (c) solidificación rápida, (d) aleado mecánico e implantaciones de iones y (e) condensación desde vapor.

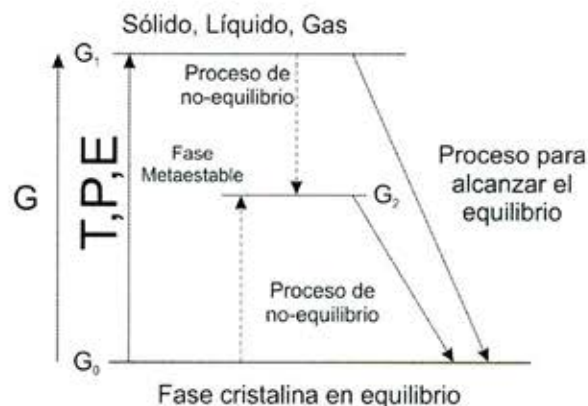


Figura 14. Esquema del cambio de energía libre de Gibbs debido a la aplicación de procesos de no-equilibrios [2].

Para estimar el alejamiento del equilibrio en algunos procesos y el aumento de energía libre de Gibbs se pueden usar algunas de las siguientes relaciones.

a) Vapor sobreenfriado:

$$\Delta G = RT \ln \left(\frac{p}{p_e} \right) \quad (6)$$

$$p_e = A e^{-\frac{\Delta H_b}{RT}} \quad (7)$$

Donde, p_e es la presión de equilibrio, p la presión actual y ΔH_b entalpía de ebullición.

b) Líquido sobre-enfriado:

$$\Delta G = \Delta H_f \left(1 - \frac{T}{T_f} \right) \quad (8)$$

$$\Delta H_f = RT_f \quad (9)$$

Donde, ΔH_f es la entalpía estándar de fusión y T_f la temperatura de fusión.

c) Alta densidad de dislocaciones:

$$\Delta G = \xi \rho v \quad (10)$$

Donde, ξ es la energía elástica de la dislocación por unidad de largo, ρ la densidad de dislocaciones y v el volumen molar.

d) Disminución de tamaño de grano:

$$\Delta G = \gamma \left(\frac{A}{V} \right) v \quad (11)$$

Donde, γ es la energía de superficie, A área total, V volumen total y v el volumen molar

Un ejemplo del efecto de la energía almacenada en bordes de granos y dislocaciones fue entregado por Aguilar et al. [13], usando las ecuaciones 10 y 11. Ellos reportaron un aumento de solubilidad de 8% en peso de Cr en Cu, por medio de aleado mecánico. Este hecho es importante, si se considera que el sistema Cu-Cr posee una entalpía positiva de mezcla, en otras palabras, presentan inmiscibilidad al estado sólido. Estos autores mostraron que por medio de aleado mecánico se logra aumentar la energía libre de Gibbs en el sistema Cu-Cr por sobre la necesaria para formar una solución sólida Cu-3 y 8 % en peso de Cr. La fuerza motriz para obtener el aumento de

solubilidad, es producto de la energía almacenada en bordes de granos y dislocaciones, principalmente. A 50 horas de molienda, el tamaño de grano o tamaño de cristalita y la densidad de dislocaciones calculados fueron alrededor de 8 nm y $8 \times 10^{16} \text{ m}^2/\text{m}^3$, lo que significa un aumento de energía libre de Gibbs alrededor de 6.5 y 1.5 kJ/mol, respectivamente. La suma entrega un valor aproximado de 8 kJ/mol, y al ser comparado con los datos para Cu, mostrado por la figura 13, queda demostrado que las aleaciones señaladas han aumentado su energía libre de Gibbs a valores cercanos a cobre líquido, como fue mencionado en párrafos anteriores.

La figura 14 muestra un esquema de la, energía libre de Gibbs versus composición, que explica la extensión de la solubilidad del sistema mencionado. Los procesos de no-equilibrio como el aleado mecánico introducen defectos cristalinos que aumentan las curvas de energía libre de Gibbs, y ello sirve de fuerza motriz para cambiar la solubilidad de Cr en Cu.

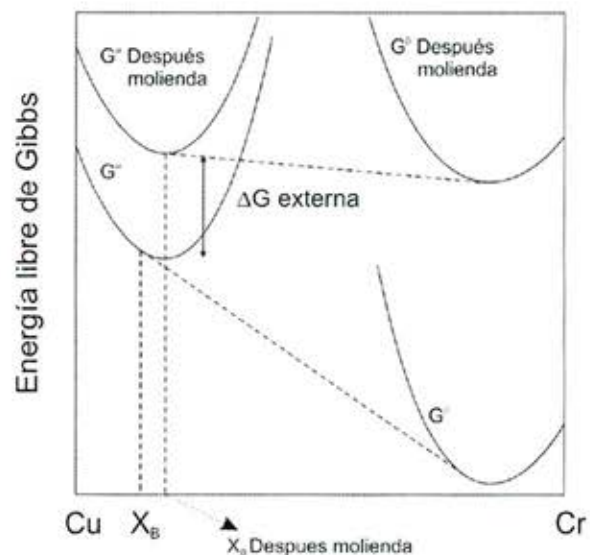


Figura 14. Cambio de las curvas de energía libre de Gibbs debido a la presencia de defectos cristalinos en los polvos de cobre, cromo y molibdeno [13].

Recientemente se ha sugerido que existe una relación lineal de la diferencia de entalpía entre un líquido sobre-enfriado (fase nanocristalina o amorfa) y la del metal policristalino (ΔH^{l-c}). La diferencia entre la entalpía de cristalización (ΔH^{cris}) y ΔH^{l-c} es la entalpía de exceso, ΔH^{c-nc} , la cual puede ser expresada como:

$$\Delta H^{c-nc} = \Delta H^{cris} - \Delta H^{l-c} \quad (12)$$

Si se considera que la entalpía de exceso en MNE es debido a bordes de grano y dislocaciones, ΔH^{c-nc} , puede ser expresada, consi-

derando las ecuaciones 10 y 11, como:

$$\Delta H^{c-nc} = 2\gamma \frac{v}{d} + \xi \rho v \quad (13)$$

Al graficar ΔH^{c-nc} en función de $1/d$ y ρ se obtiene un plano, si se extrapola el plano a $\Delta H^{c-nc} = \Delta H^{c-a}$, donde ΔH^{c-a} es la diferencia entre la entalpía de la fase amorfa y la fase policristalina. Así la entalpía para formar MNE será igual a la del estado amorfo, donde el límite termodinámico estará dado por el tamaño de grano límite.

3) APLICACIONES TECNOLÓGICAS

Sin lugar a dudas que los MNE tienen una amplia gama de aplicaciones. MNE con precipitación de pequeñas partículas desde soluciones sobresaturadas, es probablemente el más eficiente método para generar materiales con alta resistencia mecánica y tenacidad. Para interfases incoherentes varias nuevas aplicaciones han surgido en MNE equiaxiales. Con MNE se ha logrado obtener materiales más duros y resistentes, tales como WC-Co, vidrios metálicos parcialmente cristalizados (FINEMET) con excelentes propiedades ferromagnéticas, MNE magnéticos con una alta densidad de grabación de información que consisten en capas nanométricas de hierro alternadas con delgadas capas de amorfos con composiciones tales como, Fe/FeCrB, NiFe, FeC, FeAl/SiN [31], nanocompositos con partículas ferromagnéticas dispersas en una matriz no magnética para enfriamiento magneto-calórico [32], cerámicas nanoestructuradas para catalizadoras [33], piezas para magnetorresistencias compuestas de cristales nanométricos de Co en una matriz de Cu [34], almacenadores de hidrógeno [35], materiales generadores de potencia termoelectrónica [36], biomateriales con buenas propiedades fisiológicas y biocompatibles con los requerimientos necesarios [37].

Finalmente se puede decir que la nanotecnología y los nanomateriales tienen amplio campo de desarrollo, con interesantes desafíos y un auspicioso futuro.

4) REFERENCIAS

1. T.T. Tsong, *Mater. Sci. Eng. A*, 286 (2000) 87-90.
2. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and mill*, Marcell Dekker. Primera edición., USA, 2004.
3. D. Bloor, R. J. Brook, M. C. Flemings, S. Majan. Editors. *The Encyclopedia of Advanced Materials*. Oxford: Pergamon Press, 1994.
4. www.LuxResearch.com (diciembre de 2006)
5. www.nano.gov (abril de 2007)

6. A. Gutiérrez, Reducción de riesgo en innovación, USM 3 Conference, Technology Business Network, Sep., 2005, Valparaíso, Chile
7. H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2000) 1-29.
8. H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 3-15.
9. C. Suryanarayana, D. Mukhopadhyay, S.N. Patankar, F.H.J. Froes, *Mater. Res. Soc.* 7 (1992) 2114-2119.
10. J. Löffler, J. Weissmüller, H. Gleiter, *Nanostruct. Mater.* 6 (1995) 567-570.
11. T. Ungár, J. Gubicza, G. Ribárik, A. Borbély, *J. App. Crys.* 34 (2001) 298-310.
12. C.E. Krill, R. Birringer, *Philos. Mag. A* 77 (1998) 621-640.
13. C. Aguilar, V. Martínez, J.M. Palacios, S. Ordoñez, O. Pavez, *Scrip. Mater.* In press.
14. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov, *Progress Mater. Sci.* 45 (2000) 103-189.
15. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Jonson, *J. App. Phys.* 73 (1993) 131-41.
16. R.B. Schwarz, 269 (1998) 665-674.
17. R.W. Balluffi, S.M. Allen, W.C. Carter, *Kinetics of Materials*, A John Wiley & Sons, INC., Publication, USA, 2005.
18. L., Lai M.O., *Mechanical alloying*, Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
19. C. Suryanarayana, *Int. J. Non-Eqm. Process*, 11 (1988) 325-345.
20. Y.S. Cho, C.C. Koch, *Mater. Sci. Eng. A* 141 (1991) 139-148.
21. C. Suryanarayana, G.E. Korth, F.H. Froes, *Metall. Mater. Trans. A* 28 (1997) 293-302.
22. J.S.C. Jang, C.C. Koch, *Scrip. Metall.* 22 (1988) 677-682.
23. T.G. Nieh, J. Wadsworth, *Scrip. Metall et Mater.*, 25 (1991) 955-958.
24. J.E. Sundgren, H.T.G. Hentzell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 4 (1986) 2259-2263.
25. C. Aguilar, Estudio de la evolución estructural NC en el AM de los sistemas Cu-Cr y Cu-Mo, tesis doctoral, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, USACH, 2006, Santiago, Chile.
26. J. Eckert, J.C. Holzer, C.E. Krill III, W.L. Johnson, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 1980-1983.
27. Z. Caamaño, G. Pérez, L.E. Zamora, S. Suriñach, J.S. Muñoz, M.D. Baró, *J. Non-Cryst. Solids* 287 (2001) 15-19.
28. M. Schneider, K. Pischang, H. Worch, G. Fritsche, P. Klimanek, *Mater. Sci. For.* 343 (2000) 873-879.
29. J. Karch, R. Birringer, H. Gleiter, *Nature* 330 (1987) 556-558.
30. Froes F.H., Suryanarayana C., Russell K.C. Ward M. *Proceeding of Symposium held at Materials Week. The Minerals, Metals &*

- Materials Society (TMS) and the Materials Information Society (ASM International), 1994, pp. 1-21.
31. H.J. de Witt, C.H.M Wittmer, F.W.A. Dime, Adv. Mater, 3 (1991) 356-361.
32. R.D. McMichael, R.D. Shull, L.H. Bennett, C.D. Fuerst, J.F. Herbst, Nanostruct Mater. 2 (1993) 277-283.
33. A. Tschöpe, J. Ying, Nanostruct. Mater. 4 (1994) 617-623.
34. A.E. Berkowitz, J.R. Mitchell, M.J. Cared, A.P. Young, S. Zhang, F.E. Spada, F.T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, Phys. Rev. Lett. 68 (1992) 3745-3748.
35. D.D. Beck, R.W. Siegel, J. Mater. Res. 7 (1992) 2840-2845.
36. M. Umemoto, S. Shiga, K. Raviprasad, I. Okane, Mater. Sci. For. 179 (1995) 165-170.
37. W. Kim, Q. Zhang, F. Saito, J. Mater. Sci. 35 (2000) 5401-5405.



INCOMETAL S.A
FUNDICIÓN Y MAESTRANZA

*Incometal S.A. Producción, Distribución
y Comercialización de Productos Fundidos
de Alta Calidad*

Caupólican 8999 - Quilicura - Santiago - Chile
Fono: (2) 6238116 - Fax: (2) 623 8131
E-mail: incometal@incometal.cl - www.incometal.cl

TÉCNICAS OXIDATIVAS, ESTADO DEL ARTE

Carmen Herrera C.¹, Gerardo Cifuentes M.²

¹Estudiante de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Santiago de Chile

²Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, e-mail: gcifuent@usach.cl

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad es de vital importancia solucionar los problemas de la contaminación proveniente de los procesos industriales. En décadas pasadas las aguas residuales se vertían a las aguas superficiales sin tratamiento, dando como resultado un deterioro gradual del ecosistema.

Las regulaciones medioambientales son cada vez más exigentes lo que ha llevado a la búsqueda y desarrollo de nuevas técnicas de purificación.

Los efluentes provenientes de la minería, contienen una gran cantidad de materiales orgánicos, como por ejemplo, los reactivos agregados en el proceso de flotación para mejorar las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas de las partículas, así como de las etapas de separación sólido líquido como la filtración y sedimentación.

Uno de los métodos oxidativos de alta eficiencia en el tratamiento de compuestos orgánicos es la oxidación avanzada^[1], también denominados AOP's (Advanced Oxidation Process). En estos procesos se generan radicales hidroxilos, los cuales tienen un alto potencial de oxidación. Estos radicales son capaces de degradar casi la totalidad de los compuestos orgánicos presentes, es decir, obtienen una transformación de la materia orgánica inicial a dióxido de carbono (CO₂) y agua o en productos intermedios no tóxicos.

2. ANTECEDENTES PREVIOS

En 1987 Glaze, Kang y Chapin^[2] describieron el proceso de oxidación avanzada, AOP's como **proceso de oxidación de sistemas acuosos a temperatura ambiente que involucran la generación in situ de radicales libres, fundamentalmente los radicales HO•**.

La oxidación avanzada abarca tecnologías que implican la generación de oxirradicales muy reactivos, principalmente el radical hidroxilo de potencial de oxidación (E= 2.8V) mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales, como se observa en la tabla I.

Tabla I. Potenciales redox de algunos agentes oxidantes

Especie	E° (V/ENH)
Flúor	2,87
Radical hidroxilo	2,80
Ozono	2,07
Peróxido de hidrógeno	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de Cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Yodo	0,54

Estas tecnologías emplean oxidantes fuertes tales como ozono, peróxido de hidrógeno, fotones, electrones, etc., así como una combinación de ellos (O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV, H₂O₂/UV, entre otros). Para iniciar el proceso de oxidación, es común también la adición de agentes catalíticos semiconductores del tipo ZnO, TiO₂, etc^[3], para mejorar la velocidad de la reacción de oxidación. Se utilizan semiconductores debido a la existencia de la banda prohibitiva, la cual se puede romper, de una manera externa permitiendo que el electrón salte aumentando la conductividad, generando vacíos ávidos por electrones. En los semiconductores los estados electrónicos excitados (e⁻ en la banda de conducción y h⁺ en la banda de valencia) tienen un tiempo de vida lo suficientemente largo para permitir la reacción de h⁺ y/o e⁻ con sistemas redox del electrolito.

El óxido de titanio es un semiconductor de banda de energía prohibitiva grande, al igual que el óxido de zinc. Aunque las energías de los dos semiconductores son similares, la diferencia en morfología, las interacciones en la superficie y la dinámica en la transferencia de carga puede influir en la velocidad de degradación.

La figura 1 muestra un esquema básico del proceso de fotocatalisis para una partícula de óxido de Titanio en disolución acuosa y en presencia de oxígeno y un reductor (contaminante).

La degradación de orgánicos involucra la destrucción de los enlaces de las moléculas orgánicas presentes, por ejemplo: si se

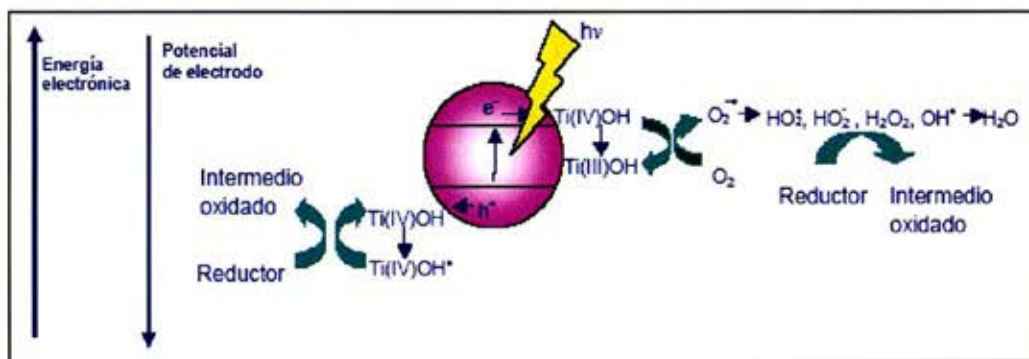


Fig.1: Esquema proceso de catálisis de TiO_2 en presencia de O_2 y un reductor^[5]

utiliza UV, las longitudes de onda generadas por la fuente, son capaces de romperlos o la excitación de alguno de los electrones que participa en estos enlaces, origina un compuesto más sensible a las reacciones, y además, la especie oxidante agregada: O_3 , O_2 , H_2O_2 , al ser irradiada por luz UV es capaz de generar un radical más oxidante que la especie original.

Al agregar un oxidante se producirá una descomposición casi total de los orgánicos residuales presentes en la solución.^[5]

Diversos investigadores, (Glaze, Beltrán, Andreozzi, Elovitz),^[7-9] describen las características de la oxidación avanzada como:

- Alta reactividad y poca selectividad con un gran número de compuestos orgánicos, elevando la biodegradabilidad de los mismos.
- Capacidad potencial para llevar a cabo una profunda mineralización de los
- Elevado costo de reactivos en algunos de los AOP's (O_3 , H_2O_2 , UV) y necesidad de equipamiento especializado.
- Dificultad de medición directa de las concentraciones de radicales libres en las condiciones de reacción.

SISTEMA O_3

El ozono es uno de los oxidantes más fuertes que se conocen, es capaz de descomponer numerosas sustancias orgánicas presentes en el agua. Además, neutraliza cianuro, amoníaco, nitritos y urea. Todo esto lo hace muy apropiado para el tratamiento de todo tipo de aguas por oxidación química. Los microbios son destruidos por el ozono, los coloides son desestabilizados por neutralización y los materiales orgánicos disueltos son parcialmente oxidados.

La alta reactividad química del ozono se relaciona con el hecho de que posee una configuración electrónica estable que le impulsa

a buscar electrones de otras moléculas. Durante su reacción con otras moléculas el ozono se destruye. Los productos finales de esta oxidación de moléculas orgánicas con ozono son dióxido de carbono y agua.

El ozono es escasamente soluble en agua a 20°C , la solubilidad del ozono es solamente $570 \text{ mg/L}^{[10]}$. Aunque el ozono es más soluble que el oxígeno, el cloro es 12 veces más soluble que el ozono. Las concentraciones del ozono usadas en el tratamiento de aguas típicamente están por debajo del 14 por ciento, lo que limita la fuerza impulsora de la transferencia total del ozono gaseoso en el agua. Por lo tanto, las concentraciones típicas del ozono que se encuentran durante el tratamiento de aguas es de < 0.1 a 1 mg/L , aunque concentraciones más altas se pueden lograr bajo condiciones óptimas. Varios investigadores,^[10-11] han demostrado que el ozono se descompone espontáneamente durante el tratamiento de aguas por un mecanismo complejo que implica la generación de los radicales libres, hidroxilos. Los radicales libres, hidroxilos son agentes fuertemente oxidantes, con rangos de reacción del orden de $10^{10} - 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, a través de la energía de activación se puede inferir que el control es difusional para los solutos tales como hidrocarburos aromáticos, compuestos no saturados, alcoholes alifáticos, y ácido fórmico^[12]. Por otra parte, el período de los radicales libres, hidroxilos es del orden de microsegundos, por lo tanto las concentraciones de los radicales libres, hidroxilos nunca pueden alcanzar niveles sobre $10 - 12 \text{ M}^{[14]}$

La oxidación se produce de manera directa o indirecta.

A continuación, en la figura 2 se presenta un esquema de oxidación directa/indirecta

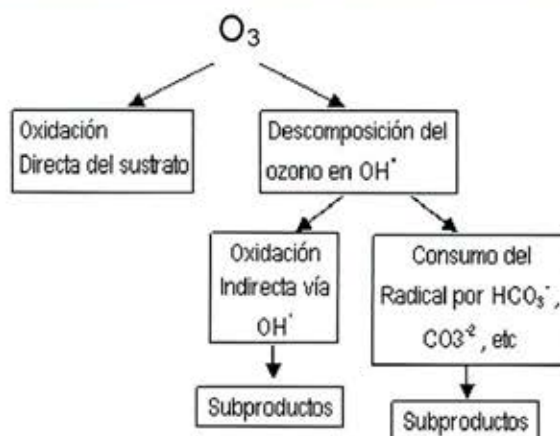
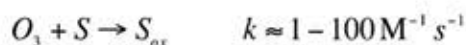


Fig. 2 Reacciones de oxidación de los compuestos durante la ozonización del agua.

La **oxidación directa** del ozono resulta por la acción de un átomo de oxígeno, que se da en primera instancia como resultado de su elevado índice de reacción. Esta reacción es lenta y selectiva.



Esta reacción es de importancia en medios ácidos y para solutos que reaccionan muy rápido con el ozono, como por ejemplo: compuestos orgánicos no saturados, con grupos cromofóricos o con grupos aminos.

En la reacción de **oxidación indirecta** del ozono, la molécula del ozono se descompone en forma de radicales libres, hidroxilos ($OH\cdot$), que reaccionan rápidamente oxidando los compuestos orgánicos e inorgánicos, este tipo de oxidación es menos selectiva que la oxidación directa, pues las especies oxidadas tienen gran capacidad oxidante.

La oxidación indirecta ocurre según las siguientes fases ^[15]:

1. Activación
2. Reacciones en cadena de radicales
3. Término

Activación: Sucede con la descomposición acelerada del ozono en contacto con un activador

- a) $O_3 + OH^- \rightarrow O_2\cdot^- + HO_2\cdot$
- b) $HO_2\cdot \rightarrow O_2\cdot^- + H^+$ ($pK_a = 4,8$)

Reacciones en cadena de radicales

En este punto ocurren las reacciones en cadena que forman el radical OH

- c) $O_3 + O_2\cdot^- \rightarrow O_3\cdot^- + O_2$
- d) $O_3\cdot^- + H^+ \rightarrow HO_3\cdot$ ($pH < \approx 8$)

Los radicales formados OH reaccionan con ozono según el siguiente mecanismo de la reacción:

- e) $OH\cdot + O_3 \rightarrow HO_4\cdot$
- f) $HO_4\cdot \rightarrow O_2 + HO_2\cdot$

En la última reacción (f), se forman los radicales $HO_2\cdot$, que pueden comenzar la reacción de nuevo (reacción b). Por lo tanto, se desarrolla una reacción en cadena, mantenida por los promotores o promovedores.

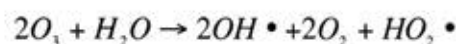
Los promovedores son sustancias que transforman el radical $OH\cdot$ en radicales súper óxidos. Varias sustancias pueden convertirse en promovedores, como por ejemplo:

Tabla II: Ejemplos de activadores, promotores e inhibidores

Activadores	Promovedores	Inhibidores
$OH\cdot$	Ácido Humico	HCO_3^-/CO_3^{2-}
H_2O_2	Aryl-r	PO_3^{4-}
Fe^{2+}	Alcoli primario y secundario	Aril-R
		Alcoli de Tert-butil (TBA)

OZONIZACIÓN EN MEDIO ALCALINO ^[17]

El ozono en un medio alcalino presenta la siguiente reacción de destrucción del ozono:



La reacción puede iniciarse con diferentes especies como: $HO\cdot$, $HO_2\cdot$, $HCOO\cdot$, Fe^{2+} o sustancias húmicas. La figura 3 muestra un esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.

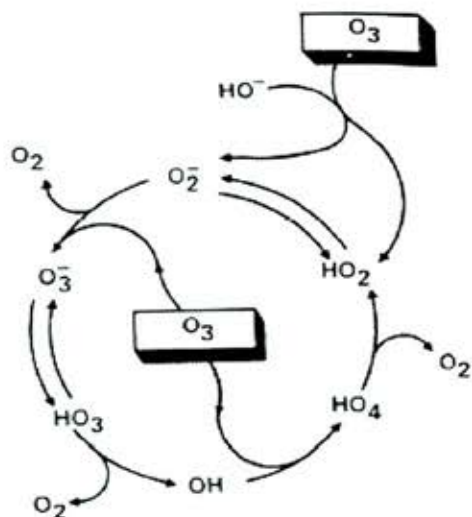


Fig. 3 Esquema de las principales especies de la descomposición de ozono en agua pura iniciada por iones hidróxido.^[2]

TECNOLOGÍAS FOTOQUÍMICAS

El uso de la luz proporciona algunas ventajas en el tratamiento de efluentes como:

- En algunos casos es factible el uso de procesos fotolíticos directos sin necesidad de agregar reactivos químicos.
- Evita o reduce el uso de ozono, con lo cual se disminuyen los costos, los problemas de salud y seguridad ambiental
- Evita cambios drásticos de pH, (no requiere pH altos como la ozonización alcalina)
- Aumenta la velocidad de reacción en comparación con la misma técnica en ausencia de luz. Esto evita la utilización de grandes reactores.
- Aumenta la flexibilidad del sistema ya que permite el uso de una gran variedad de oxidantes y condiciones de operabilidad
- Reducción de costos operativos debido a un menor consumo de potencia para la generación de HO•

La eficiencia de estas tecnologías puede alterarse notoriamente en función del diseño del reactor, lo que repercute en el consumo de energía eléctrica y costos. Las tecnologías fotoquímicas no son apropiadas para el tratamiento de mezclas de sustancias de elevada absorptividad o con altos tenores de sólidos en suspensión, pues la eficiencia cuántica disminuye por pérdida de luz, por dispersión y/o absorción competitiva.

SISTEMA O₃ / UV

En este sistema la irradiación del ozono en agua produce peróxido de hidrógeno en forma cuantitativa. El peróxido de hidrógeno así generado se fotoliza a su vez generando radicales HO• (ver reacción 2, iniciación).

El sistema O₃ + UV presenta las siguientes reacciones^[18]:

1. $O_3 \xrightarrow{h\nu} O(^1D) + O_2$ $O(^1D) + H_2O \longrightarrow H_2O_2$ $O_3 + H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O_2$	FOTOLISIS DIRECTA
2. $H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} HO + HO$	INICIACION
3. $O_3 + HO \longrightarrow HO_2 + O_2$	
4. $HO_2 + O_3 \longrightarrow O_3 + HO_2$	

Se observa que el sistema presenta formación de H₂O₂ en bajas concentraciones.

Existe una limitación en la transferencia y baja solubilidad del O₃.

Este método es una combinación de UV/H₂O₂ y O₃/H₂O₂, con la ventaja de que el ozono posee una absorptividad molar mayor que el peróxido de hidrógeno, la cual puede utilizarse para el tratamiento de aguas con alto fondo de absorción de UV.

Este método se ha utilizado en:

- Potabilización de aguas,
- Desinfección,
- Decoloración de aguas en la industria de papel
- Tratamiento de aguas residuales altamente contaminadas
- Degradación de hidrocarburos alifáticos clorados.

SISTEMA UV / H₂O₂

Este sistema es uno de los más antiguos dentro de las AOP's. El oxidante utilizado es estable térmicamente, de fácil acceso comercial y muy soluble en agua. No existen problemas de transferencia de masa asociados a gases, como el ozono.

El proceso UV/H₂O₂ implica la fotólisis del peróxido de hidrógeno. El mecanismo más aceptado para la fotólisis del H₂O₂ es la ruptura

del enlace de O-O por la acción de la luz ultravioleta que forma dos radicales hidróxilos.



La fotólisis del H_2O_2 se realiza casi siempre utilizando lámparas de vapor de mercurio de baja o media presión, donde casi el 50% del consumo energético se pierde en forma de calor o de emisiones por debajo de 185nm, que son absorbidas por la camisa de cuarzo. En general se utilizan lámparas de 254 nm, pero como la absorción del H_2O_2 es máxima a 220nm, es recomendable la utilización de lámparas de Xe/Hg que emiten en el rango 210-240 nm.

La radiación Ultravioleta se clasifica según la longitud de onda de emisión de la radiación según:

Tabla III: Tipo de radiación ultravioleta con su longitud de onda correspondiente

Tipo de radiación	Longitud de onda (nm)
UV Tipo A	315 – 400
UV Tipo B	280 – 315
UV Tipo C	200 – 280

El agua oxigenada absorbe radiación electromagnética del tipo UV C. Esta fotorreacción activa la molécula de H_2O_2 dividiéndola en dos radicales hidróxilos, el que con potenciales de oxidación del orden de $+2.85 V_{ENH}$ es una de las especies más oxidantes que se conocen.

Algunas dificultades prácticas del proceso son:

- Se requiere baja longitud de onda (bajo 200-400 nm) para hacer eficiente el proceso^[10]
- Las aguas turbias contienen absorbentes fuertes de UV, como compuestos orgánicos aromáticos que requieren una concentración un poco más alta, lo que aumenta el costo del proceso.
- No es aplicable al tratamiento In-Situ

Los productos químicos que se pueden tratar con esta técnica incluyen los hidrocarburos aromáticos, los fenoles, los éteres, y las cetonas aromáticas sustituidos, en sus formas sustituidas y no sustituidas.

FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA SOBRE CATALIZADORES

La fotocatalisis heterogénea es un proceso basado en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido (normalmente un semiconductor de banda ancha). Se utiliza un semiconductor como material catalizador, el cual se activa por la luz para formar reacciones que puedan modificar químicamente los contaminantes, convirtiéndolos en sustancias más biodegradables o logrando la mineralización completa de éstos.

El semiconductor más utilizado es la forma cristalina Anatasa del dióxido de titanio (TiO_2), ya que, además de ser el más activo para la fotocatalisis, es un material económico, inerte y resistente a la fotocorrosión.

El modo de acción más aceptado para explicar la destrucción de contaminantes orgánicos en soluciones acuosas es representado en la figura 4. Allí se puede notar que al iluminar el TiO_2 con luz ultravioleta, un electrón de la banda de valencia (BV) es promovido hacia la banda de conducción (BC), dejando un "hueco" positivo en la primera.

Este hueco reacciona con agua o iones hidróxido, produciendo el radical OH^\bullet que se encarga de oxidar la materia orgánica (R) o las bacterias presentes en el agua.

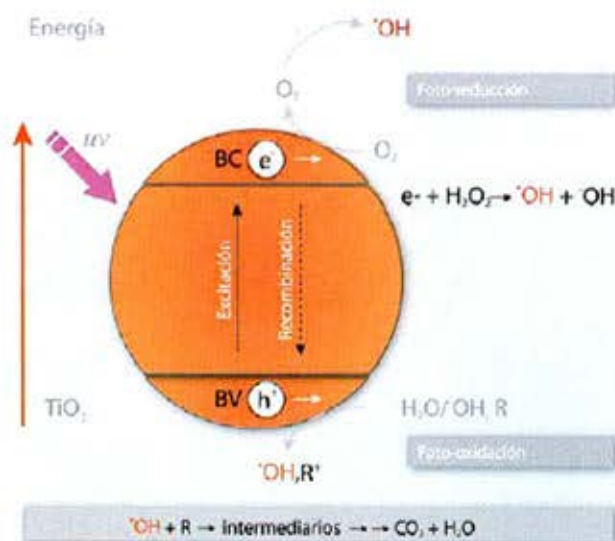


Fig. 4 Esquema del proceso fotocatalítico sobre una partícula semiconductor de TiO_2 ^[10]

3. REFERENCIAS

1. Las aplicaciones de la oxidación avanzada para el tratamiento de riles; www.ecoamerica.cl, Revista Nº 45, Marzo 2005
2. Glaze, W.H., J.-W. Kang, y D.H. Chapin. *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Ozone Sci. Eng. 9:335-352, 1987
3. Cifuentes G, Kammel R, Landau U, Tepe H; *Fotooxidación de aguas residuales cianuradas en la minería*; 49º Congreso Anual ABM, Palácio convenções do Anhembi São Paulo, Brasil 9-20, Oct 1994
4. Proyecto FONDEF D02i1101 "Influencia de gases oxidantes en la flotación de minerales y en el agua de proceso". Director: Cifuentes, G., Subdirector.; Simpson, J.
5. Roberto Gómez. Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Electroquímica, UNIVERSIDAD DE ALICANTE, España
6. Ríos P; *Fotooxidación de un ril modelo con un colorante utilizado en plantas textiles*; Tesis Ingeniería Ejecución Química, USACH, 1998
7. W.H. Glaze, F. Beltran, T. Tuhkanen, and J.W. Kang, Chemical Models of Advanced Oxidation Processes, Water Poll. Research. J. Canada, 27:1:23-42, 1992.
8. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, Catalysis Today 53, pp. 51-59, 1999
9. Elovitz, M. S.; von Gunten, U., Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The Ret concept. Ozone: Sci. Eng. 1999, 21, 239-260
10. Kinman, R.N. 1975., Water and Wastewater Disinfection with Ozone: A Critical Review. Crit.Rev. Environ. Contr. 5:141-152.
11. Hoigné J., and H. Bader. Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water - I. Non-dissociating Organic Compounds. Water Res. 17:1983a, 173-183.
12. Hoigné J., and H. Bader. Rate Constants of Reaction of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water - II. Dissociating Organic Compounds ". Water Res. 17: 1983b, 185-194.
13. Shitara M, Iguchi M, Takano K, Tamamori T, Shitara H, Maruyama T; *Processing of refractory organic waste water using ozone and novel agitation method*; MATERIALS TRANSACTIONS 44 (12): 2456-2460, DIC 2003
14. Glaze, W.H., and J.W. Kang. 1988. Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated with TCE and PCE: Laboratory Studies. J. AWWA. 88(5):57- 63.
15. EPA Guidance Manual 1999, Alternative Disinfectants and Oxidants, Cap. 3
16. <http://www.lennotech.com/italiano/ozono/ozono-meccanismo-reazione.htm>
17. Domenech X, Jardim W, Litter M; *Procesos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*, Red CYTED 2003, 3-26
18. Hernández C; Informe técnico Centro Nacional Investigación Científica de Cuba, Instituto del Ozono, 2005.
19. <http://ciencias.uniandes.edu.co/pdf/oxida06.pdf>

www.huachipato.cl

Sólida Presencia en la Minería

PRODUCTOS

CAP

LA ELECTROMETALURGIA Y CORROSIÓN: UNA VISIÓN HISTÓRICA

Dr. Gerardo Cifuentes Molina¹

¹Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile. e-mail: gcifuent@usach.cl

La Electricidad: Ya en la Grecia antigua sus filósofos tenían conciencia de la existencia de la fuerza magnética (producida por ciertos trozos de roca que llamaron *magnetita*, por la localidad de Magnesia, en Asia Menor, donde se la podía encontrar) y de la fuerza de electricidad estática (Thales de Mileto, 600 A.C., registró que al frotar *ámbar* con una piel éste atraía objetos livianos), sin poder discriminar su diferencia, ya que las atribuían al mismo fenómeno que denominaron "*magnetismo*". Teofrasto, 300 A.C., afirmaba en sus escritos que existían otras sustancias que poseían igual propiedad.

Recién en el siglo XVI, el inglés William Gilbert, médico de la Reina Isabel I, de Inglaterra, publicó el primer libro científico sobre la electricidad y estableció las distinciones entre ambos fenómenos de atracción, nominando por primera vez las fuerzas de electricidad estática con el nombre de "*elektron*", que significa *ámbar* en griego.

El físico alemán Otto von Guericke, describe en 1672 la primera máquina que produce carga eléctrica (formada por una esfera de azufre movida manualmente por una manivela, se inducía una carga cuando se apoyaba la mano sobre ella). El investigador francés Charles François de Cisternay Du Fay fue el primero en distinguir claramente las cargas eléctricas positiva y negativa. En el año 1746 el holandés Pieter van Musschenbroek desarrolla su famosa botella (conocida como botella de Leyden, en honor a la Universidad de esa ciudad holandesa), el condensador más antiguo señalado hasta la fecha. Esta botella consistía en un recipiente con un tapón al cual se le atraviesa una varilla metálica sumergida en el líquido. La varilla tiene una forma de gancho en la parte superior al cual se le acerca un conductor cargado eléctricamente. Durante la experiencia un asistente separó el conductor y recibió una fuerte descarga al aproximarse su mano a la varilla. Mejoras posteriores consistieron en recubrir externamente la botella de vidrio con una lámina de papel de estaño y reemplazar el agua del interior de la botella también por láminas de ese mismo metal. Este descubrimiento fue realizado en forma simultánea por el alemán Ewald Georg von Kleist compartiendo la paternidad de este descubrimiento.

El estadounidense Benjamín Franklin en 1752, con su famoso experimento del cometa, demostró que la electricidad atmosférica que provoca los fenómenos del relámpago y el trueno, es de la misma naturaleza que la carga electrostática producida en la botella de Leyden. De sus experimentos nació su invento el pararrayos.

El químico británico Joseph Priestley en 1766 demostró experimentalmente la ley de que la fuerza entre cargas es inversamente proporcional a la distancia de separación de éstas, así como también, que la carga eléctrica se distribuye en forma uniforme sobre la superficie de una esfera metálica hueca y que en su interior no existen cargas ni campos eléctricos. El francés Charles de Coulomb en 1776 con su invento de la balanza de torsión, que permite medir con precisión la fuerza que se ejerce entre las cargas eléctricas, ayudó a confirmar las observaciones de Priestley y paralelamente demostró, que la fuerza entre dos cargas es proporcional al producto de las cargas individuales e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia que las separa.

El francés André-Marie Ampère en 1823, llega a la conclusión que la *fuerza electromotriz* es el resultado de dos efectos: la tensión y la corriente eléctrica, estableciendo los principios de la electrodinámica, descubre que dos cables conductores se atraen cuando las corrientes fluyen en la misma dirección, y se repelen cuando fluyen en sentido contrario una respecto de la otra. El físico alemán Georg Simon Ohm en 1826 por su parte, establece con exactitud la ley, que lleva su nombre, entre la corriente y la tensión eléctrica.

Al escocés James Clerk Maxwell se le debe el desarrollo en el campo de la electricidad y magnetismo, en su obra de 1873 "*Treatise on Electricity and Magnetism*" introdujo el concepto de onda electromagnética, que permite una descripción matemática adecuada de la interacción entre electricidad y magnetismo mediante sus célebres ecuaciones que describen y cuantifican los campos de estas fuerzas, las que ya habían sido enunciadas cualitativamente por Faraday. Son también conocidos sus aportes a la termodinámica con sus famosas relaciones de igualdad entre las diferentes derivadas parciales de las funciones termodinámicas, las llamadas Ecuaciones de Maxwell.

La Electroquímica: A fines del siglo XVIII se suele citar como el origen de la electroquímica, con el descubrimiento del italiano Luigi Galvani, que observó los movimientos de ancas de ranas en contacto con dos hilos metálicos diferentes (hierro y bronce) unidos entre sí, experimento este que se encuentra en los anales de la historia, este experimento fue interpretado por su compatriota Volta, más tarde. Paralelamente en esta época, se establecía claramente la diferencia entre cuerpos conductores de la electricidad, como los metales, que conducen la corriente y aquellos cuerpos no conductores o aislantes (azufre y sales, por ejemplo) que no la conducen. En 1800 Alessandro Volta, constituye la primera pila electroquímica usando dos metales, a partir de la cual él pudo generar electricidad. Además, estudió y descubrió la serie electromotriz de los metales, estableciendo la secuencia en que ellos se ordenan y se constató que al paso de la corriente no existe transformación química en los conductores, sólo desprendimiento de calor. Se considera que el descubrimiento de la pila voltaica constituye **el nacimiento de la electroquímica**, ya que posibilitó el uso moderno de la energía eléctrica.

Sin embargo, la estructuración de esta disciplina como ciencia les correspondió a los investigadores ingleses Humphry Davy, Michael Faraday y John Daniell, y al alemán Johann Hittorf. Le siguieron en el transcurso del último cuarto del siglo XIX y a comienzos del siglo XX otros científicos como los alemanes: Friedrich Ostwald, Hermann von Helmholtz, Friedrich Kohlrausch y Walter Nernst, los franceses: Henry Le Chatelier y Pierre Duhem, el sueco Svante Arrhenius, el holandés Jacobus Van't Hoff y el norteamericano Josiah W. Gibbs, los que supieron interpretar y sistematizar los conceptos conducentes al desarrollo de las teorías en la que descansa la electroquímica. Posteriormente, numerosos investigadores de renombre fueron realizando importantes aportes al creciente conocimiento de esta tecnología.

El aporte más relevante para la **Metalurgia Extractiva** fue del químico inglés Humphry Davy (creador del término **electroquímica**) quien en 1807, usando una enorme pila voltaica, pudo descomponer potasa cáustica y luego sosa cáustica para producir potasio y sodio metálicos, respectivamente, esta aplicación es considerada como la primera aplicación de la **Electrometalurgia**, Michael Faraday, su ayudante, continuó el trabajo de Davy y estableció, a inicios de los años 1830, las relaciones entre la carga por unidad de tiempo o corriente usada y la cantidad de metal depositado, estableciendo las leyes de Faraday. Así mismo, Faraday fue el introductor de la nomenclatura en uso hasta hoy para ion, catión, anión, electrodo, electrolito, etc. Cabe señalar que los fenómenos magnéticos, inherentes al paso de la corriente, sólo se descubrieron alrededor de 1825.

Los descubrimientos de Davy y de Faraday permitieron en breve plazo la recuperación de numerosas sustancias imposible de obtener hasta entonces: bario, calcio, magnesio, estroncio y aluminio. Este último fue recuperado en 1841, mediante electrólisis en un baño de sales fundidas, por el francés Henry Sainte-Calire Deville, en París.

Por lo tanto en esa misma época se genera la división de la electroquímica en dos áreas bien definidas: la electroquímica de **electrolito fundido** o electroquímica ígnea, y la electroquímica de **electrolito disuelto** o electroquímica acuosa.

John Daniell, por su parte en 1836, construye la pila que lleva su nombre, artefacto este de mejor calidad y rendimiento que las pilas existentes hasta ese tiempo, consistió en unir dos compartimentos electródicos separados, uno de cinc metálico inmerso en sus iones (medio sulfato) con otro de cobre metálico también inmerso en sus iones (también medio sulfato), por medio de un puente salino, cerrando de esta manera el circuito iónico, la diferencia de potencial generado entre los bornes metálicos de cinc y cobre metálico era capaz de generar electricidad al conectar una carga entre ellos. Esta pila constituyó, por entonces, el primer medio confiable de corriente eléctrica para profundizar en el estudio de los fenómenos eléctricos por entonces.

El aporte de Hermann von Helmholtz en su publicación de 1847 (*Über die Erhaltung der Kraft*) demuestra que en varias situaciones donde la energía parece desaparecer, ésta solo se transforma en energía calórica y que este principio (de conservación de la energía) también era aplicable a los fenómenos galvánicos. Son además, conocidos sus trabajos en sistemas de interfases con sus aplicaciones a la sedimentación. En 1882 publica "Thermodynamik chemischer Vorgänge", una de las publicaciones precursoras de la Termodinámica Química, junto con Gibbs son considerados los fundadores de esta disciplina.

La profundización en el conocimiento de la conductividad iónica, midiendo la movilidad de los iones sometidos a la acción de un campo eléctrico, por medio de un tubo que lleva su nombre (precursor del tubo Crookes) para determinar el número de transporte de los iones, así como la separación de sales complejas por acción de la corriente eléctrica, le correspondió a Johann Hittorf entre los años 1853 a 1859.

En el año 1875 Friedrich Ostwald comienza sus estudios experimentales sobre la ley de acción de masas en medio acuoso, dentro de ese campo de estudio formuló la ley (ley de Ostwald) que rige los

fenómenos de la disociación en medios electrolíticos. Un aspecto no menos importante es el hecho de haber formado a pupilos de la talla de: Arrhenius (premio Nobel 1903), Van't Hoff (premio Nobel 1901) y Nernst (premio Nobel 1920), entre otros. Ostwald fundó y dirigió, junto con J. H. Van't Hoff, la revista "*Zeitschrift für physikalischen Chemie*", revista activa desde 1887.

Friedrich Kohlrausch entre los años 1874-1879 demuestra las propiedades resistivas de los electrolitos, determina la ley de migración independiente de los iones, afirmando que cada tipo de ión que migra posee una resistencia eléctrica específica. Su trabajo en cierta medida es la concretización experimental de conceptos ya divulgados por otros "*ionistas*" de la época como: Arrhenius, Ostwald y van't Hoff.

En 1884 Svante Arrhenius desarrolla la teoría del ión, ya predicho por Faraday con anterioridad, en su tesis "*Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes*", concluye que los electrolitos cuando se disuelven en agua, adquieren diferentes grados de disociación respecto de sus cargas iónicas, y que este grado de disociación depende de la naturaleza de la sustancia como de su concentración en solución. En 1889 descubre que la velocidad de las reacciones químicas aumenta con la temperatura, en una relación proporcional con la concentración de las moléculas existentes. En su honor se bautizó Ecuación de Arrhenius a la expresión matemática formulada por Van't Hoff que describe este fenómeno.

Jacobus Van't Hoff es considerado uno de los precursores de la estereoquímica, en su tesis doctoral, "*Bijdrage tot de Kennis van Cyanazijnzuren en Malonzuur*", 1874, al mismo tiempo que A. Le Bel, propuso la hipótesis del carbono tetraédrico asimétrico a fin de explicar las dos formas isómeras del ácido tartárico y otros casos de isomerismo óptico. Posteriormente llevó a cabo estudios sobre afinidad química y sobre cinética de las reacciones. Mediante la aplicación de conceptos termodinámicos al estudio de los equilibrios químicos, determinó la relación entre constante de equilibrio y temperatura absoluta (ecuación o isocora de Van't Hoff). De esta manera Van't Hoff consolida que las leyes de la termodinámica no son solo válidas para los gases sino que también son válidas para soluciones diluidas. El efecto de la presión en el comportamiento de los electrolitos le dan validez a la teoría de disociación electrolítica de Arrhenius (1884-1887), e introdujo el concepto de presión osmótica.

Josiah Willard Gibbs recibe su doctorado en ingeniería en 1863, el primero dado por la Universidad de Yale, USA. Durante sus estudios en París, Berlín y Heidelberg, 1866-1889, es influenciado por los es-

tudios en química de Kirchhof y Helmholtz. Sus trabajos publicados más importantes en 1873 fueron: "Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids", en donde aparece $dU = T \cdot dS - P \cdot dV$ y "A Method of Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces", en donde aparecen los clásicos diagramas que relacionan las propiedades termodinámicas con la composición y la temperatura. En 1876 Gibbs publica la primera parte de uno de sus trabajos más famosos "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances", la segunda parte se publica en 1878, en esta segunda parte incorpora la gráfica tridimensional en la representación de las propiedades termodinámicas. Dichas publicaciones aparecieron en un medio poco conocido: *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*, un journal editado en USA por su cuñado. A partir de las traducciones de los trabajos de Gibbs al idioma alemán (por entonces el idioma líder en publicaciones de química) por Ostwald en 1892, y al francés por Le Châtelier en 1899 (el cual compara el trabajo de Gibbs a la altura de los de Lavoisier), sus trabajos reciben el reconocimiento universal merecido. Max Planck por su parte comenta respecto de Gibbs: "... will ever be reckoned among the most renowned theoretical physicists of all times ...". La importancia de este trabajo publicado en 1878 fué inmediatamente reconocida por el físico escocés James Clerk Maxwell, quién con sus propias manos construye el modelo tridimensional propuesto por Gibbs y se lo envía de regalo. H. A. Bumstead y R. G. van Name, 1961, en su libro "The Scientific paper of J Willard Gibbs" sentencian: "It is universally recognised that its publication was an event of the first importance in the history of chemistry...". Algunos de los aspectos importantes en equilibrios heterogéneos cubiertos en las publicaciones de Gibbs, a modo de resumen, incluyen: El concepto de Potencial Químico y Energía Libre, el Conjunto de Gibbs Ideal, fundamento de la mecánica estadística y la Regla de las fases de Gibbs, entre otros. Por sus aportes termodinámicos se menciona a Gibbs como uno de los fundadores de la Termodinámica Química junto a Helmholtz como se mencionó anteriormente. Gibbs no recibió el Premio Nobel, que lo tendría bien merecido, ya que falleció al poco tiempo de haberse instaurado este galardón, por todo lo desarrollado por Gibbs, éste es reclamado como matemático por sus aportaciones al análisis vectorial, físico por su interpretación estadística de los fenómenos termodinámicos y químico por considerarse fundador de la Termodinámica Química.

Henry le Châtelier, ingeniero de profesión, conocido principalmente por el Principio del Equilibrio Químico (Principio de le Châtelier) y por sus estudios de la variación de la solubilidad de sales en una solución ideal, publicando alrededor de treinta trabajos entre los años 1884 a 1914 relativos a estos temas, dió las bases

para comprender los sistemas de equilibrio iónicos necesarios para fundamentar la naciente termodinámica de electrolitos. También, desarrolla actividades en metalurgia estudiando sistemas de aleaciones, en la cual participa un conocido investigador en materiales, Georges Charpy. Le Châtelier fue uno de los fundadores de la revista técnica "La revue de Métallurgie" vigente hasta el día de hoy. Charpy le rinde un tributo póstumo a Le Châtelier publicando en la revista antes mencionada "Henry Le Châtelier et la metallurgie" en 1937.

Una importante contribución a la termodinámica, la físico-química en especial, y al magnetismo fue la que realizó Pierre Duhem, algunos de sus principales trabajos en esta área fueron publicados en revistas: "*Étude sur les travaux thermodynamiques de J Willard Gibbs (1887)*", de donde se desprende la famosa relación termodinámica de Gibbs-Duhem, otra publicación en este mismo aspecto es: "*Commentaire aux principes de la thermodynamique (1892)*". También fueron famosos sus tres mayores tratados: "*Thermodynamique et chimie (1902)*", y los dos volúmenes de "*Recherches sur l'hydrodynamique (1903-4)*" y "*Recherches sur l'élasticité (1906)*". Lejos eso sí, Duhem sobrepasa con sus aportes a la filosofía de las ciencias uno de sus mejores trabajos en esa área es: "*La Théorie physique, son objet et sa structure (1906)*", donde expone sus tesis de que: "la mecánica y la física de la que los tiempos modernos están comprensiblemente orgullosos, proceden, mediante una ininterrumpida serie de mejoras apenas perceptibles, de las doctrinas proferidas en el corazón de las escuelas medievales", conclusiones éstas contrastantes respecto de lo generalmente aceptado de que el medioevo fue una época oscurantista y carente de desarrollo en las ciencias.

Walter Nernst en 1905 desarrolló el llamado "teorema del calor", según el cual la entropía de una materia tiende a anularse cuando su temperatura se aproxima al cero absoluto, y que conocemos como "la tercera ley de la termodinámica". Por sus trabajos en termoquímica recibe el Premio Nobel en 1920. Sus contribuciones a la electroquímica son numerosas, entre otras: aplica los principios termoquímicos a celdas electroquímicas, desarrolla una teoría osmótica para explicar y determinar el potencial de los electrodos de una pila de concentración y formuló la ley de distribución de una materia entre dos fases dadas, matemáticamente expresada para sistemas electrolíticos por la famosa Ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln \left(\frac{Ox}{Red} \right)$$

Un aspecto un poco alejado de la electroquímica como disciplina pero indicativo de lo gravitante de la persona de Nernst y sus estudios, además de la electroquímica misma, es que éste concibe y organiza en 1911 en Bruselas el Primer Congreso Solvay, tras convencer al químico belga Ernest Solvay para financiarlo, el cual se había enriquecido mediante un procedimiento para obtener bicarbonato de sodio, desarrollado por él. Hasta el día de hoy se recuerda dicho congreso por ser el escenario del encuentro de gigantes de la física: Albert Einstein, Niels Bohr y Werner Heisenberg, eran los años del nacimiento de la teoría cuántica. Otros participantes, en ese congreso, de igual tenor fueron: Max Planck, Ernest Rutherford, Marie Curie, Henry Poincaré, Jean Perrin y el propio Nernst, entre otros científicos de renombre.

La Electrometalurgia: Las primeras patentes para **Electrorefinación de metales (ER)** fueron para el cobre, concedidas en Inglaterra entre 1865 y 1869 a James B. Elkington. La primera refinería para cobre fue la de Norddeutsche Affinerie, en Hamburgo, Alemania, en 1876 y la segunda en 1883 en Newark, USA, de la Balbach Smelting and Refining Company. A partir de ese momento, la disponibilidad de cobre electrolítico, usado como conductor, hizo posible la rápida expansión de la industria eléctrica. En 1878, la misma compañía alemana introdujo la primera refinería para el oro, usando el proceso químico del alemán Emil Wohwill. En 1884, el metalurgista alemán Bernhard Moebius desarrolló la celda para refinación electrolítica de plata que lleva su nombre.

En 1886, Paul Héroult, en Francia, y Charles Hall, en EEUU, descubrieron casi simultáneamente un nuevo proceso para producir aluminio a través de la electrólisis de alúmina, Al_2O_3 , utilizando como medio conductor de corriente (electrolito) un baño de sales fundidas. Este descubrimiento fue aplicado comercialmente en 1887, reemplazando el antiguo proceso de Sainte-Calire Deville. Su aplicación coincidió con el descubrimiento de la producción de alúmina pura, a partir de bauxita, realizado por Karl Josef Bayer. Desde entonces, ambos procesos constituyen la base de la industria moderna del aluminio.

Posteriormente el interés se centra particularmente en la electroquímica acuosa donde Arrhenius en 1887 contribuye notablemente con su teoría de la predisociación. De esta forma la electroquímica pasa, en forma paulatina, a constituir una rama bien definida de la físico-química.

La aplicación industrial masiva de la electricidad para la recuperación de metales no ferrosos por electro-obtención (EW) se inició a comienzos del siglo XX, entre 1912 y 1915 se desarrolló para **cobre**, en Chuquicamata, y en 1915 para zinc, en Great Falls, Montana, por Anaconda, y en Trail, Canadá, por parte de Cominco. Rápidamente la técnica se extendió y aplicó a otros metales, como níquel, cobalto, antimonio, manganeso, cadmio, plata, oro, paladio, etc.

Por otra parte, en 1957, INCO, de Canadá, desarrolló el proceso de **disolución anódica y refinación electrolítica de sulfuros metálicos** a partir de un ánodo constituido de mata de níquel. El proceso se ha aplicado en la refinera de Thompson, Amnitoaba, y también fue usado en Rusia y Japón. En realidad, se trata de la combinación del proceso de lixiviación de sulfuros y del proceso de recuperación electrolítica de níquel. El azufre se recupera como subproducto en la forma de azufre elemental.

Finalmente, en 1968, por primera vez se aplica en la mina Bluebird, de Ranchers Corp., Arizona, la combinación de **lixiviación de minerales, extracción por solventes y recuperación electrolítica** de cátodos de cobre (LX-SX-EW), técnica que en la actualidad se ha difundido con gran éxito. En Chile en la actualidad, es condición sine qua non, para el tratamiento de recursos minerales oxidados de cobre de importancia la implementación de la vía **lixiviación-extracción por solventes-electro obtención**, la cual está consolidada como la alternativa de tratamiento por excelencia. Posee bajos niveles de inversión, sus costos operacionales son también bajos y el producto catódico obtenido alcanza calidad grado "A" para los mercados cada día más exigentes.

En resumen, la electroquímica, y por ende la electrometalurgia en particular, constituye hoy en día un cuerpo de doctrina importante, fundada sobre bases termodinámicas y cinéticas sólidas y con relevante importancia de sus aplicaciones en la realidad económica mundial y de Chile en especial.

La corrosión metálica: En 1898 el suizo Julius Tafel publica su primer trabajo en electroquímica, orientado a la electrocatálisis siendo uno de sus pioneros. Sobresale eso si por su famosa formulación publicada en 1905 "Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung" en donde aparece la ecuación que lleva su nombre, Ecuación de Tafel, que relaciona el sobrepotencial sobre un electrodo con la densidad de corriente resultante, relación conocida hoy en día como: $\eta = a + b \cdot \log(i)$, correlación matemática ampliamente utilizada en estudios cinéticos de corrosión como en otros sistemas electroquímicos. Tafel también enuncia la problemática

de la fragilización por hidrógeno, fenómeno corroborado por otros investigadores muchos años después.

La corrosión como disciplina, fundamenta su termodinámica y cinética en la electroquímica, en este contexto, recibe uno de los más grandes aportes por medio de los trabajos del inglés Ulick Richardson. Evans que comenzaron a aparecer publicados en 1923 y en especial su libro "Corrosion of Metals", editado en 1924, en donde se sientan las bases de esta área de desarrollo de la electroquímica, que pretende comprender el deterioro de los metales y su protección en el medio en el que son usados. En el día de hoy, la corrosión como disciplina abarca todo tipo de materiales y medios existentes dando una visión no sólo electroquímica de la problemática corrosión-protección. Por sus importantes aportes Evans es considerado como el padre de la ciencia moderna de la corrosión.

Otro investigador que hizo escuela fue el belga nacido en Rusia Marcel Pourbaix, quién en 1939 diserta su tesis doctoral "Thermodynamique des solutés dilués: Représentation graphique du rôle du pH et du potentiel", trabajo este de gran influencia en el estudio de la corrosión que a petición de Evans es traducido al inglés en 1949. En 1963 publica su famoso "Atlas des équilibres électrochimique" traducido mas tarde en 1966 al idioma inglés, publicación mundialmente conocida como "Atlas de Pourbaix", en donde se esquematizan los equilibrios de los metales en medio acuoso teniendo como variables principales la tensión y el pH de la solución, y la concentración de las especies como variables secundarias. Estos diagramas nacen como una necesidad de agrupar las variables, hasta entonces dispersas, a modo de clarificar el comportamiento de los metales en medio acuoso. No existe trabajo en corrosión que no fundamente sus resultados en estos diagramas, incluso han expandido su campo de acción hacia otros medios electrolíticos, abarcando incluso un área importante en **Metalurgia Extractiva** con aplicaciones en lixiviación de minerales así como en la posterior precipitación del metal de interés. Pourbaix, además, introduce el concepto de potencial de protección contra la corrosión localizada.

Mis palabras finales a estos hombres, y otros que quedaron en el tintero, no por omisión o descuido, sino en beneficio de no aburrir al lector y por tratar a la vez de acotar de alguna forma los grandes aportes que dieron base y sustentación a esta disciplina madre, **La Electroquímica**, que ha tenido descendientes prolijos como: **La Electrometalurgia y La Corrosión**.

LOS PIONEROS DE LA ELECTROQUÍMICA:



Luigi Galvani
(1737-1798)



Alessandro Volta
(1745-1827)



Humphry Davy
(1778-1829)



Svante Arrhenius
(1859-1927)



Jacobus van't Hoff
(1852-1911)



Josiah Gibbs
(1839-1903)



Michael Faraday
(1791-1867)



John Daniell
(1790-1845)



Johann Hittorf
(1824-1914)



Friedrich Ostwald
(1853-1932)



Hermann von Helmholtz
(1821-1894)



Walter Nernst
(1894-1941)



Friedrich Kohlrausch
(1848-1910)



Henry Le Chatelier
(1850-1936)



Pierre Duhem
(1861-1916)

REFERENCIAS

- G. Cifuentes, J. Simpson, C. Vargas, L. Briones. Principios Teóricos y Prácticos en Electrometalurgia. Sello Editorial Universidad de Santiago de Chile. En Preparación.
- G. Cifuentes, J. Simpson, C. Vargas. Fundamentos de Corrosión y Protección de Materiales. ISBN 956-303-021-4. Sello Editorial Universidad de Santiago de Chile. Santiago, 2007.
- www.wikipedia.com
- www-history.mcs.st-andrews.ac.uk
- www.scienceworld.wolfram.com
- www.thgweb.de
- <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl>
- www.schlauweb.de
- <http://scientists.incredible-people.com>
- www.astrocosmo.cl
- www.portalmundos.com
- <http://nobelprize.org>
- www.biografiasyvidas.com
- www.biografica.info
- www.wilhelm-ostwald.de
- www.hometown.aol.de
- www.anales.org/archives
- Corrosion Science, Vol. 47-12, December 2005

ORIGEN DE LAS UNIDADES EN INGENIERIA

Jorge Manriquez Fica¹

Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile

Adaptado desde "An Introduction to Transport Phenomena in Materials Engineering" de D. Gaskell

e-mail: jmanriqu@lauca.usach.cl

Los estándares de pesos y medidas fueron desarrollados originalmente para propósitos de comercio. Las medidas lineares fueron relacionadas con las dimensiones del cuerpo humano y los pesos fueron determinados por lo que podría llevar un ser humano o un animal; y las medidas mas antiguas de peso y longitud fueron ideadas en el año 3000 A.C. en Babilonia y Egipto. La unidad babilónica de la masa era el mina (que varió en la gama de 700 a 900 g), y el shekel, más familiar, como la moneda y la masa estándares hebreas bíblicas, era originalmente una unidad babilónica. La unidad egipcia de la longitud era el cubit, que es la longitud de un brazo del codo a las yemas del dedo extendidas. El cubit fue estandarizado como el cubit principal real (1 cubit = 0.523 m) y contenía 28 dígitos, el dígito es el ancho de un dedo. El cubit tenía un sistema maravilloso de subunidades como sigue:

- 4 dígitos = 1 palma
- 5 dígitos = 1 mano
- 12 dígitos = 1 palma pequeña
- 14 dígitos = 1 palma grande
- 16 dígitos = 1 t'ser
- 24 dígitos = 1 codo pequeño
- 28 dígitos = 1 codo real



Figura 1

Un palillo de cubit fue dividido en 28 dígitos, las décimo cuartas de cuales fue subdividido en 16 longitudes iguales, las décimo quintas de cuales fue subdividida en 15 longitudes iguales, etcétera hasta las veinte octavas, que fue subdividida en 2 longitudes iguales. La unidad babilónica de la longitud era el kus, aproximadamente 0.530 m, también conocido como el cubit babilónico, y la unidad babilónica de la medida líquida fue el ka, el volumen de un cubo del ancho de la mano. El cubo, sin embargo, tenía que contener una masa de 1 gran mina de agua.

1/2 >	1/3 /	2/3 T	1/4 X	1/5 4
1/6 3	1/7 2	1/8 =	1/9 3	1/10 1
1/11 1	1/12 4	1/13 3	1/14 -	1/15 1
1/16 3	1/17 2	1/18 =	1/19 3	1/20 1
1/21 1	1/22 4	1/23 3	1/24 -	1/25 1
1/26 3	1/27 2	1/28 =	1/29 3	1/30 1

Figura 2

Con el paso del tiempo, la definición de las unidades de pesos y las medidas pasaron de los Babilónicos y Egipcios a los Hititas, Asirios, Fenicios, y Hebreos, y de ellos a los Griegos y de los Griegos al Romanos. La unidad griega de la longitud era el dedo (0.0193 m), con 16 dedos iguales a 1 pie y 24 dedos igualando a 1 cubit olímpico. La unidad Romana de longitud era la pulgada, con 12 pulgadas por pie, 5 pies por paso, y 1000 pasos por la milla romana. Aunque el paso Romano ha desaparecido, la milla ha sobrevivido. La unidad Romana de la masa era el libra, que ha conservado su identidad como la libra (libra) en el sistema Británico.

El sistema de unidades británico se desarrolló de una manera casual de las unidades Romanas y de improvisaciones durante la

Edad Media. Aunque las unidades de libras, pies, y galones fueron utilizadas extensamente, sus valores variaron con tiempo y la localidad. Las tentativas en la estandarización por la monarquía condujeron al desarrollo del sistema de unidades del Imperio Británico, que fue utilizado oficialmente en el mundo de habla inglesa hasta 1965. En el siglo X, el Rey Edgar estableció el estándar de Winchester, nombrado con la capital antigua de Inglaterra, y manteniendo la medida real del celemín. En siglo XIV fue definida la yarda en términos de la circunferencia del Rey, y ésta condujo a las definiciones de 3 pies por yarda y 12 pulgadas por pie. Una pulgada era la longitud de tres granos de cebada. En el siglo XVI la Reina Elizabeth definió la barra como 5.5 yardas, siendo la longitud de los pies izquierdos de 16 hombres alineados que se inclinan para tocar con la punta del pie mientras salen de la iglesia. En el siglo XVII el acre, que se basa en el área que un hombre y un caballo podrían arar en un día, fue definido como 4840 yardas cuadradas, el furlong (surco largo) fueron establecidas como 660 pies, y los varios libras comerciales en uso fueron disminuidas a dos: la libra troy (o apothecary) para pesar los metales preciosos, joyas, y drogas, con el sistema de pesos americano de la libra usado para todo vendido por el peso. En 1824 el galón imperial fue definido como el volumen de 10 libras del sistema de pesos americano de agua destilada a 62°F y una presión barométrica de 30 pulg., y éste substituyó para diferenciar los galones usados para el vino, cerveza inglesa, y maíz.

Irónicamente, mientras que los Británicos reformaban sus pesos y medidas durante el siglo XIX, los Americanos estaban en el proceso de adoptar las unidades que habían sido desechadas en Gran Bretaña por un acto parlamentario en 1824. Por lo tanto, el galón de U.S.A., que se basa en el galón del vino de la Reina Anne de 231 pulgadas cúbicas de volumen, es un 17% más pequeño que el galón imperial Británico, y el celemín de U.S.A., de 2150.42 pulgadas cúbicas de volumen, que se basa en el abandonado celemín de Winchester, es aproximadamente un 3% más pequeño que el celemín Imperial Británico. En los Estados Unidos cientos de pesos son 100 libras, que hace una tonelada corta contenga 2000 libras, y en el sistema Imperial Británico cientos de pesos son 112 libras, que hace que una tonelada larga contenga 2240 libras. Para confundir aun más, una tonelada métrica, que son 1000 kilogramos, contiene 2200 libras.

El sistema métrico, que fue adoptado en 1959 en las naciones de habla inglesa principales en el mundo, tiene sus orígenes en la revolución francesa. En 1670, Gabriel Monton, que era el vicario de la iglesia del St. Paul en Lyon, sugirió que la unidad de la longitud esté definida como el arco de 1 minuto de la longitud, y, en 1790, después de la Revolución Francesa, cuando el clima político era

favorable, la Academia Francesa de ciencias definió el metro como 1 diez millonésimo de la longitud del meridiano desde el Polo Norte a París. El gramo fue definido como la masa de 1 centímetro cúbico de agua a 4°C, el litro fue definido como el volumen de un cubo de 10 centímetros de longitud, y un cilindro de platino fue fabricado y declarado como el estándar para 1000 gramos, o 1 kilogramo. El uso extenso del sistema métrico en Europa fue un resultado directo de la potencia y influencia militar de Napoleón.

La fuerza, que es cualquier acción que tienda a cambiar la posición o la forma de un cuerpo, fue examinado experimentalmente por Galileo y teóricamente por sir Isaac Newton en el siglo XVII. Galileo, que introdujo el método experimental a la ciencia física, dejando caer objetos desde la torre inclinada de Pisa, midió la aceleración debido a la gravedad siendo aproximadamente 980 centímetros por segundo por segundo. Newton, quien comenzó a pensar en la gravitación cuando una manzana cayó en su cabeza, explicó la acción de la fuerza en sus famosas tres leyes de la acción y estableció la teoría clásica de la fuerza gravitacional en su *Principia*, que fue publicado en 1687. La gravitación es una fuerza universal de atracción que actúa entre cualesquiera dos cuerpos, y, en la tierra, el peso de un cuerpo hacia abajo es su fuerza de gravedad, que es igual al producto de su masa y de la aceleración debido a la gravedad. Una fuente de confusión en cuanto a la distinción entre la masa y el peso fue introducida en el sistema de unidades imperial británico por la selección de la libra (lb_m) como la unidad de la masa y como la unidad de la fuerza, la fuerza de la libra (lb_f). Cuando una fuerza de 1 lb_f se aplica a una masa de 1 lb_m , causa una aceleración de 32.17 pies por segundo por segundo y así una masa de 1 lb_m , tiene un peso de 32.17 lb_f en un campo gravitacional estándar. La confusión no fue disminuida por la definición del slug como una masa de 32.17 lb_m , o la definición del poundal como la fuerza que cuando se aplica a una masa de 1 lb_m causa una aceleración de 1 pie por segundo por segundo.

También, el peso es realmente una masa. La presión, que es fuerza por área de unidad, tiene probablemente más definición de unidades que cualquier otro fenómeno físico, éstos incluyen la atmósfera estándar (atmósfera), Pascal (Pa), libras por pulgada cuadrada absolutas (psia), libras por pulgada cuadrada relativas (psig), milímetros del mercurio (mm Hg), pulgadas del mercurio, pies de agua, torr, bar, y la cuál es posiblemente la más ridícula de todas las unidades definidas, el electrón - voltio por angstrom cúbico.

El concepto de la energía se desarrolló muy lentamente en las ciencias físicas y, de hecho, la disciplina de mecánicas clásicos fue desarrollada sin el uso de la noción de la energía. La energía, como

la capacidad de hacer el trabajo, fue reconocida en el siglo XVII por Galileo, que observó que cuando una masa es levantada por un sistema de la polea, el producto de la fuerza aplicada a la polea y a la distancia a través de la cual se mueve la polea son iguales al producto del peso de la masa levantada y la distancia a través de los cuales se levanta. En el sistema de unidades imperial británico la unidad de la energía es la fuerza libra - pie; la cantidad de trabajo hecha cuando una fuerza de 1 lb_f se mueve a través de una distancia de 1 pie, y en el sistema internacional de unidades actualmente usado (SI) la unidad de la energía es el Joule, que es el trabajo hecho cuando 1 Newton de fuerza se mueve a través de una distancia de 1 metro. La noción del calor como una forma de energía no fue reconocida hasta el siglo XVIII y no fue probada hasta el siglo XIX, los filósofos griegos consideraban el calor como un fluido invisible que podría residir dentro de materia. La temperatura de un cuerpo fue determinada por la presión del fluido, calor, que contenía, y la transferencia de calor entre los cuerpos a distintas temperaturas era causado por el flujo de calor del cuerpo más caliente (que contiene calor a la presión más alta) al cuerpo más frío (que contiene calor a la presión más baja) hasta que se alcance la igualación de las presiones. En 1798, durante la supervisión del taladro del cañón en el arsenal militar de Munich, Benjamin Thompson, Count von Rumford, notaron que el aumento en la temperatura del cañón era proporcional a la cantidad de trabajo realizada durante el taladro y proveyeron el primer equivalente numérico entre el calor y el trabajo. La equivalencia exacta fue determinada finalmente en 1840 por James Joule, que realizó el trabajo por una variedad de medios en una cantidad de agua contenida adiabáticamente y notó que el aumento en la temperatura del agua era directamente proporcional a la cantidad de trabajo realizada. Él determinó la equivalencia como la fuerza de 778 libras - pie de energía mecánica por unidad termal británica de la energía térmica, donde la unidad termal británica (BTU) es la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de 1 libra de agua de 60°F a 61°F.

Una definición de una unidad de potencia, es la tasa a la cual se realiza trabajo, que llegó a ser necesaria en el siglo XVIII cuando los motores de vapor substituyeron los caballos para el bombeo de agua de minas profundas del carbón y de mineral en Gran Bretaña. James Watt, que había inventado el primer motor de vapor eficiente en 1763, llevo a cabo experimentos con fuertes caballos de tiro y definió la unidad de potencia como caballos de fuerza, siendo 1 caballo de fuerza (hp) el trabajo realizado a la tasa de de 33.000 libras fuerza - pie por hora. La definición del Watt es realmente un 50% más que la tasa a la cual un caballo medio puede realizar trabajo durante un día. La unidad del SI de la potencia es el Watt, que es trabajo hecho

a la tasa de 1 Joule por segundo, y en uso corriente, las unidades de caballos de fuerza y Watt son utilizados confortablemente en diversos usos por una persona común que no sabe la definición de cualquier unidad. Por ejemplo, el lector de una revista de automóvil no sería sorprendido con que el motor de un automóvil de cuatro cilindros, 24 válvulas y doble eje leva son capaces de entregar 190 hp 190, pero puede confundirse por la información que el motor puede entregar 140 kilowatts (kW). Similarmente, una persona, que compra cómoda una ampolla de lámpara de 100 Watt puede ser confundida si la etiqueta en la ampolla esta clasificada en 0.0134 hp.

Las escalas de la temperatura fueron definidas en el siglo XVIII por el astrónomo Anders Celsius y el físico Daniel Fahrenheit. En la escala Celsius (centígrada) los puntos de referencia son las temperaturas normales de congelación y ebullición del agua, y la escala entre estos puntos se divide en 100 grados centígrados o Celsius, siendo 0°C la temperatura de congelación normal del agua y 100°C la temperatura de ebullición normal. En la escala Fahrenheit los puntos de referencia son el eutéctico del sistema H₂O - NaCl y la temperatura del cuerpo de un caballo sano, y la escala entre estos dos puntos se divide en 100 grados Fahrenheit. La temperatura eutéctica del sistema del agua salada es 0°F y un caballo sano tiene una temperatura corporal de 100°F. Un ser humano sano, que esta levemente mas frío que un caballo sano, tiene una temperatura corporal de 98.6°F. Igual que con las unidades de potencia, las unidades de temperatura se utilizan diferentemente en diversos usos. ¿Por ejemplo, podría una persona que esta cómoda con el termostato de un cuarto fijado en 75°F estar cómoda si la temperatura en el cuarto es 45°C, y ¿es la temperatura eutéctica del sistema Cu - Ag, leída del diagrama de fase como 780°C, mayor o menor que 1400°F?

En 1802, José Lussac Gay observó que el coeficiente de expansión térmica de lo que él llamó los "gases permanentes" tenía un valor constante de 1/267. El coeficiente de expansión térmica se define como el aumento fraccional, con el aumento de temperatura a presión constante, del volumen del gas a 0°C, y por lo tanto, si, al enfriarse, un gas permanente no condensara ni sublimara, su volumen disminuiría a cero a una temperatura de -267°C. Esta observación indicó que existe un cero absoluto de la temperatura y conduce a la definición de una escala de temperatura absoluta llamada la escala de temperatura del gas ideal. Una medida mas refinada del coeficiente de expansión térmica de gases permanentes, hecha por Regnault en 1847, dio un valor de 1/273, y por lo tanto el cero absoluto de la temperatura es -273°C. En 1848, William Thomson, Lord Kelvin, demostraron que la escala de temperatura del gas ideal es idéntica a la escala termodinámica de la temperatura derivada al

FORJADORES DE UNA NUEVA CIENCIA DISCURSO DE FICK SOBRE LAS LEYES DE DIFUSIÓN¹

Iª PARTE

Linton Carvajal Ortega¹, T.W. Patzek²

Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, versión en castellano, licarvaj@usach.cl
Department of Civil and Environmental Engineering, University of California at Berkeley, versión en inglés, Patzek@patzek.berkeley.edu

1 Sección 1, Física Molecular, Capítulo 2, en *Die medizinische Physik* (Física Médica), Partes I y II, por **Dr. Adolf Fick**, profesor de Anatomía en Zurich, Printing Press and Publishing Company of Friedrich Vieweg and Son, Braunschweig, 1856.

En la búsqueda en la Web sobre la vida y obra de Adolf Fick, para el artículo publicado en el número anterior (Remetallica, julio 2006, n° 14, pp. 39-44), me encontré con el interesante artículo "Fick's Difusión Experiments Revisited", escrito por T.W. Patzek (<http://petroleum.berkeley.edu/papers/patzek/Fick%20Revisited%20V2.pdf>), en donde su autor revisa los experimentos originales de Fick sobre difusión, llegando a la conclusión de que éstos eran sorprendentemente exactos, a pesar de las propias declaraciones de Fick en contrario. Patzek cuenta que durante la búsqueda de los artículos originales, uno de sus estudiantes encontró en la Web a un vendedor de libros antiguos que tenía la rara primera edición de la monografía de tres volúmenes de Fick sobre "Física Médica" (*Die medizinische Physik*) publicada en 1856, un año después de su artículo "Sobre Difusión" (*Ueber Diffusion*). Luego de adquirirlo, Patzek recurrió a la ayuda de su vecina de origen alemán, Karin Mumford, para traducir la porción del libro correspondiente al discurso de Fick sobre las leyes de difusión en mezclas líquidas en contacto directo y mezclas líquidas separadas por membranas permeables (Artículos 23 al 39), traducción que incorporó como Apéndice A de su publicación. En relación al libro de Fick, Patzek señala: "Fue escrito como un compendio sobre física aplicable a medicina y aporta interesantes ideas acerca de su forma de pensar sobre difusión y osmosis. La sección sobre difusión en líquidos es más personal y algo diferente de su famosa publicación del año anterior. El libro fue escrito en caracteres góticos, tal como se muestra en la figura con la portada original. Las frases penosamente largas y compuestas de Fick hicieron la traducción bastante dificultosa en varios momentos, y fue necesario separar las monstruosas frases de Fick para hacerlas digeribles a los lectores contemporáneos". A pesar de esto, el texto en inglés resulta bastante complejo, lo que me motivó, con la autorización del profesor Patzek, a publicar en esta revista una versión en castellano de



este histórico documento, la que, debido a su extensión, será entregada en dos números consecutivos. Coincidentemente, yo he contado también con la valiosa y desinteresada ayuda de mi vecino Juan Pinto (juan.pinto.a@terra.cl), traductor e intérprete profesional, para lograr traducir algunas frases extremadamente complejas y refinar mi versión inicial. Así como en la versión en inglés, se ha mantenido aquí la numeración de artículos y figuras existente en el libro de Fick.

23 Ahora todo lo que queda son esos movimientos moleculares que ocurren al contactarse líquidos heterogéneos¹. La esencia de esto recibe el nombre de difusión líquida. A estas alturas se debe recordar el hecho ampliamente conocido de que a diferencia de los gases, en cada caso de contacto de agregados moleculares heterogéneos ocurren corrientes de difusión, a pesar del equilibrio hidrostático. La difusión líquida actúa en líquidos mucho más heterogéneos, los que en contacto son absolutamente neutros entre sí, de modo que en ningún lugar ocurre flujo² cuando cada uno de los líquidos por sí mismo se encuentra en un estado de equilibrio hidrostático. Ejemplos de estas características neutras son combinaciones de aceites grasos con agua, o mercurio con la mayoría de los demás líquidos. Para explicar esto, no se puede suponer que las moléculas heterogéneas en cuestión se rechazan completamente entre sí, sino más bien que es suficiente suponer que la atracción entre cada par de moléculas heterogéneas es inferior a aquella que ocurre entre dos homogéneas tanto de uno como del otro agregado. Si la atracción entre las moléculas heterogéneas es más fuerte que entre un par de moléculas homogéneas, inmediatamente ocurre un movimiento molecular en la interfaz, el cual desarrolla la corriente de difusión en una manera análoga al proceso del gas. Por consiguiente,

1 NT: entiéndase heterogeneidad como diferencia en composición.

2 NT: no hay convección de líquidos.

ambos procesos tienen en común que ninguno de ellos queda en reposo ni alcanza el equilibrio final hasta que se produzca una distribución uniforme de equilibrio en el espacio completo que es ocupado por ambas sustancias que difunden, es decir, hasta que en cada parte de este espacio se obtenga la misma condición para cada una de las sustancias.

24 En la actual aún inadecuada comprensión de la estructura de las moléculas, sería inútil tratar de demostrar este curso de eventos. Debemos restringirnos a simplemente demostrar aquí las leyes conocidas desde nuestra experiencia. Hasta ahora, de todos los casos posibles, sólo han sido sujetos a ensayos específicos aquellos donde se encuentran en contacto soluciones líquidas del mismo sólido en el mismo solvente, difiriendo sólo en sus concentraciones. Ésta es nuestra razón para comenzar este caso con la ley gobernante, pero no sin mencionar inmediatamente que otros casos con una probabilidad cercana a la certeza están sujetos a esta misma ley, si sólo se interpretan o modifican términos de su descripción matemática. Para evitar una notación innecesaria y al mismo tiempo tratar con conceptos fijos, simplemente nombraremos la sal sólida disuelta y el agua solvente. La ley gobernante para la propagación de la sal en una masa de agua es, para decirlo muy brevemente, la misma que regula la propagación de calor en un cuerpo conductor de calor, sobre la cual Fourier basó su famosa teoría matemática del calor, y que fue extendida por Ohm, como sabemos con gran éxito, al flujo de electricidad en un conductor. Para evitar el lenguaje abreviado del análisis matemático debemos expresar lo mismo como se indica a continuación. Hay que pensar en dos capas superpuestas de solvente, horizontales y muy delgadas; la inferior contiene más sal y su concentración es k ; en la superior supondremos la concentración menor k' . Si ahora la separación de ambas capas es d , todas estas cantidades de alguna manera retendrán los mismos valores durante un cierto intervalo de tiempo ϑ . La corriente de difusión, causada por la heterogeneidad (diferencia de concentración) entre ambas capas durante el intervalo de tiempo imaginado, transporta una cantidad de sal a través del área unitaria de la superficie divisora desde la capa inferior concentrada a la superior más aguada que es $C \frac{k - k'}{d} \vartheta$.

Aquí, C es una cantidad dependiente sólo de la naturaleza química de la sal relevante y de la temperatura, y por lo tanto para el caso actual se considera constante. Si Q fuese el área superficial total de ambas capas, la cantidad total de sal transportada a la superior sería $CQ \frac{k - k'}{d} \vartheta$. Al mismo tiempo, una masa de agua se añade desde la capa superior a la capa inferior, la que ocupa el mismo volumen, de modo que los volúmenes de ambas capas en conjunto no se alteran durante el proceso. La suposición especial de capas horizontales con concentración constante fue necesaria debido a que sólo en este caso permanece un equilibrio hidrostático en la masa líquida. También tuvo que suponerse, como acabamos de hacerlo ahora, que el cambio de la

concentración de una capa horizontal a la otra sólo ocurre si la capa superior es más diluida que la capa inferior. Sólo entonces, es decir, siempre cuando una capa menos densa descansa sobre una más pesada, se estabiliza el equilibrio hidrostático. También se debe cumplir el equilibrio hidrostático en la masa líquida si se ha de alcanzar la corriente de difusión no alterada por corrientes hidrodinámicas³. Mediante integración de la ley recién formulada que representa directamente el proceso elemental, se puede deducir cómo cambiarán las concentraciones en una masa finita después de transcurrido un tiempo finito, si éstas estaban inicialmente distribuidas de una manera dada. Al comparar los resultados así alcanzados con observaciones, se puede reconocer la exactitud o inexactitud de la ley gobernante supuesta.

25 A continuación, discutiremos en más detalle un caso que puede ser percibido sin aplicación del análisis anterior. Pensemos específicamente en un cilindro lleno de líquido, cuya densidad desde el fondo hasta la parte superior, en elevación desde el suelo, se reduce proporcionalmente de forma que si uno considerase la concentración de una capa dada como ordenada de una curva, cuya abscisa fuese la altura de la misma por sobre la superficie del extremo inferior, esta curva trazaría una línea recta. En esta geometría, por supuesto, la diferencia de concentración dada de dos capas seleccionadas arbitrariamente siempre es proporcional a su distancia, y la proporción constante de estas dos cantidades puede ser expresada específicamente por la proporción de la diferencia en concentración entre la sección transversal del extremo inferior y del superior sobre la longitud del cilindro completo. La figura 7 clarifica gráficamente esta afirmación. AB es la longitud del cilindro completo y CB es una línea, cuyas ordenadas

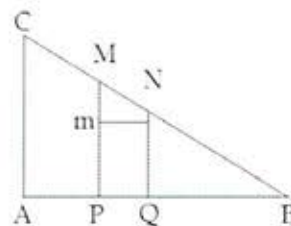


Fig. 7

denotan las concentraciones de las capas, de modo que, por ejemplo, sobre una distancia AP desde la sección transversal del extremo inferior ocurre la concentración PM . En comparación, en Q se localiza la concentración QN . Al examinar la figura, se reconoce inmediatamente que $PM - QN$ o Mm guarda una proporción constante con la distancia de las capas PQ o mn . Esta distancia es arbitraria, y específicamente la última proporción, es la misma que la proporción entre la diferencia de concentraciones A (AC) y B (cero es el valor supuesto de la concentración del líquido en el extremo superior del cilindro) y la longitud total del cilindro, por tanto $= \frac{AC}{AB}$. La misma proporción debe ser válida entre las diferencias infinitesimales de concentraciones de dos capas inmediata-

3 Texto subrayado por TWP.

mente adyacentes y la igualmente infinitesimal distancia entre ellas. Se puede tomar la misma proporción en cualquier sección del cilindro que se escoja. En lo que se refiere a cómo desde esta proporción el intercambio de sal y agua entre capas consecutivas depende de la ley gobernante supuesta, este intercambio es igual de intenso en todos los puntos del cilindro. Esto significa que cada capa recibe tanta sal desde la previa durante un pequeño intervalo de tiempo dado, como la que distribuye a la siguiente. Así, la concentración (en cada capa) permanece la misma. Si, entonces, pudiesen ser mantenidas constantes por cualquier medio la concentración AC de la sección transversal del extremo inferior y la concentración cero del extremo superior durante un intervalo de tiempo finito, la concentración en todo el cilindro permanecería constante durante todo el tiempo. De esta manera, se forma una corriente de difusión estacionaria, la cual mueve la misma cantidad de sal desde el fondo a la superficie en cada instante de tiempo a través de todas las secciones transversales, lo que de acuerdo a nuestra ley tiene que ser $= CQ \frac{AC}{AB}$. A su debido tiempo, se desarrolla la distribución estacionaria de la concentración en el cilindro; pudiendo ésta haber sido al principio o no sólo se necesita mantener constante la concentración de las dos secciones transversales extremas. Esta condición puede lograrse fácilmente en un experimento. Se mantiene la sección transversal del extremo inferior del cilindro temporalmente llena con cualquier solución saturada en contacto con sal sólida, mientras que la sección superior está en contacto con agua (fresca). De esta manera, la capa inferior siempre mantiene saturación total al ser constantemente capaz de disolver sal; la superior constantemente entrega, de inmediato, cada trazo de sal que recibe desde el fondo por medio de difusión al agua circundante, y su concentración permanece constante = cero.

De hecho, se realizaron experimentos⁴ en parte para probar la ley, y en parte para determinar la constante C. Hasta ahora, sin embargo, sólo están listos experimentos con sal de cocina y agua. El montaje experimental fue el siguiente. Un cilindro lleno con una solución salina fue cementado a un depósito de sal, y toda la unidad fue sumergida en un gran contenedor de agua. La misma cantidad de sal que atravesaba cada sección transversal del cilindro después de la consecución de la condición estacionaria, también tenía que pasar a través de la sección transversal final y hacia el contenedor de agua. La diferencia en la densidad de ambas secciones transversales extremas fue el valor de la saturación total como sustrando, la concentración en el extremo superior era = cero. Si el cilindro, cuya longitud era asimismo conocida, aportaba una cantidad de sal m durante el intervalo de tiempo dado, todas las demás cantidades eran conocidas en la ecuación $m = CQ \frac{AC}{AB}$, de modo que se

4 "Ueber Diffusion", von Dr. Adolph Fick, Annalen der Physik und Chemie, Herausgegeben zu Berlin von J.C. Pogendorff, Vol. CXIV (Vier und Neunzigster Band), Leipzig, 1855, pages 59-86.

podía obtener C a partir de ella. Los resultados numéricos para la combinación de sal de cocina y agua están compilados en la tabla siguiente. Observamos que cada vez se montaron al mismo tiempo 3 tubos de diferentes longitudes y se calculó C a partir de la sal entregada en cada uno. Los tres valores de C tenían, por supuesto, que ser idénticos y de hecho corresponden tan perfectamente como ha de esperarse en experimentos similares dondequiera.

Temperatura durante los procesos ⁵	C calculado desde la cantidad de sal entregada		
	El tubo más largo	El tubo medio	El tubo más corto
15,8-14,8	9,67	9,7	9,30
15,5-16		9,57	
16-16,5		9,94	
17,5-18,5	10,79		
18-19	10,71	11,08	10,50
20	11,14		11,02
19-22	11,44	11,33	
20-21	11,89		11,12

⁵ En centígrados

Las bases de consideración para estas unidades son: el tiempo, un día (24 horas); la longitud, 1^{mm}; el área, un círculo de radio 10^{mm}; y la concentración, saturación completa. La tabla anterior indica también que la cantidad C queda definida a partir de ahora como la cantidad de sal que se mueve a través de la sección transversal unitaria durante el intervalo de tiempo unitario en una corriente de difusión estacionaria. Esta corriente debe su existencia a una disminución uniforme de concentración, la cual, expandida sobre la longitud total, reducirá la concentración desde 1 a cero bajo un aumento de temperatura controlado.

La constante C es la única constante verdadera para una combinación dada de sólido y temperatura, que puede ser confortablemente extraída de experimentos en el orden recién descrito. Es independiente de todas las otras condiciones, y se puede denominar apropiadamente como "la regla de la difusividad de la combinación sólida dada a la temperatura dada". Graham⁵, en su trabajo generalmente bien conocido sobre el tema con que estamos tratando aquí, no procedió al análisis del proceso. Él dedujo la medida de la difusividad directamente de diferentes experimentos que tuvieron lugar de la manera siguiente: llenó hasta el cuello (con un radio de 1,25 pulgadas inglesas) dos botellas del mismo tamaño y forma con las soluciones del sólido a ser ensayado. El cuello en sí se llenó sin turbulencias con agua limpia y entonces el receptáculo completo fue sumergido en un contenedor de agua; determinó la cantidad del sólido removido, que en el curso de un cierto tiempo difundió desde la botella hacia el agua del contenedor. Estaba convencido de que en esta fórmula

5 Annalen b. Chem. U. Pharm., Vol. 77, p. 56

había descubierto la medida de la difusividad. Si nos guiamos por estas avanzadas discusiones, en ningún caso se puede esperar que estos números sean proporcionales a nuestra C. En el cuello de la botella obviamente no se desarrolla una corriente de difusión estacionaria; en su lugar, un proceso que sería muy difícil discutir analíticamente. No obstante, estos números son muy interesantes, puesto que al menos crecen simultáneamente con la difusividad, aunque no proporcionalmente, de modo que en los experimentos de Graham un sólido descrito por un número mayor es más difusivo que uno descrito por uno menor. En consecuencia, a continuación entrego una lista de los resultados numéricos de Graham, particularmente porque aún no se ha alcanzado en una forma diferente una visión global comparable de sólidos distintos.

Solución de 20 partes de sal deshidratada por 100 partes de agua	Gravedad específica de la solución	Cantidad difundida durante 8 días en Granos
Cloruro de sodio	1,1265	58,5
Sulfato de magnesio	1,1265	58,87
Sulfato de sodio	1,185	27,42
Ácido sulfúrico acuoso	1,120	52,1
	1,120	51,02
	1,108	68,79
	1,108	69,86
	1,070	27,74
Azúcar de caña	1,066	26,21
Azúcar de almidón	1,061	26,94
Jarabe de azúcar de caña	1,069	32,55
Goma árabe	1,060	13,24
Albúmina	1,053	3,08

Para todos los experimentos, la temperatura fue mantenida entre los límites de 15.5 y 17 grados Celsius. La capacidad de difusión de albúmina se incrementa por la adición de ácido acético. La adición de clara de huevo no reduce la difusividad de las sales, así como tampoco afecta mucho a la de la urea, que casualmente se encuentra muy cercana al cloruro de sodio.

27 Graham también condujo experimentos muy notables con combinaciones de diferentes soluciones salinas, las cuales llenó en sus botellas, conservando todos los otros arreglos, y las dejó difundir. Encontró que con la presencia simultánea de la otra sal, se redujo la difusividad de la menos soluble. Si se llenaba la botella con potasa en ácido sulfúrico, no sólo esa sal difundía hacia el exterior, sino que también ácido sulfúrico libre, de modo que, por consiguiente, una parte de esta sal se descomponía durante la difusión. En estas circunstancias, también se descompone parcialmente el alumbre, aunque difunde más potasa en ácido sulfúrico hacia el agua circundante que lo que aumenta el alumbre por la difusión simultánea

de óxido de aluminio en ácido sulfúrico. Si Graham mezclaba potasa en ácido sulfúrico (en una solución muy diluida para no desarrollar un gradiente de concentración inmediato), cloruro de potasio o cloruro de sodio con agua con calcio y dejaba que la mezcla difundiera contra agua con calcio, el álcali liberado difundiría y el ácido se combinaría con el calcio, el cual precipitaría si estaba en ácido sulfúrico.

28 También parece derivarse de los experimentos de Graham que corrientes débiles de difusión pueden atravesarse entre sí sin ninguna perturbación, porque se encontró que la difusión de una solución de 4% de carbonato de sodio ocurría en la misma manera ya fuese que el líquido circundante fuese agua pura o una solución de 4% de cloruro de sodio. Además, con otras varias combinaciones de dos sales se observó el mismo comportamiento.

29 Al igual que los gases, los líquidos heterogéneos también alcanzan el equilibrio si es que están separados por una pared de partición porosa de composición adecuada, y con ésta ocurren fenómenos muy extraños, que se conocen bajo los nombres de "endósmosis"⁶ y "exosmosis". Sin duda la membrana no es la razón para el equilibrio, o aquí las fuerzas motrices son las mismas que en el caso más simple de difusión sin una membrana; el efecto sólo es modificado por las condiciones físicas de las moléculas del líquido en la membrana. En consecuencia, éstas deben recibir toda la atención si el motivo es descubrir la difusión de líquidos a través de membranas. Ello significa que se debe examinar principalmente la forma en que los líquidos penetran en esos cuerpos, que usados como una pared de partición pueden causar difusión. En realidad, la idea de que una sustancia penetre en un espacio que está ocupado por otra sustancia no puede crear ningún problema para nosotros. Suponemos desde el punto de vista atómico que cada espacio ocupado por una sustancia densa aun deja espacio vacío suficiente para dar sitio a los átomos de otra sustancia, los que se almacenarán entre los átomos de la primera. Sin embargo, la penetración de un líquido en ciertos sólidos, conocida con el nombre de "imbibición" también puede pensarse de una manera considerablemente diferente. Se puede, 1) imaginar que las moléculas del líquido embebido están distribuidas de la misma manera en los intersticios moleculares uniformes del cuerpo sólido. Si esta opinión fuese correcta, entonces compresiblemente se podrían suponer diferencias muy radicales entre la constitución de cuerpos "embebibles" y cuerpos no embebibles; no

6 El término general *osmose* (ahora osmosis) fue introducido en 1854 por el químico británico Thomas Graham. Aquí se usa el término moderno endósmosis, que es sinónimo a movimiento a través, pasaje, transmisión; penetración, interpenetración; infiltración. Endósmosis: en osmosis, la difusión más rápida hacia adentro del fluido menos denso a través de la membrana permeable para mezclarse con el más denso; opuesto a exosmosis. Exosmosis: en osmosis, la difusión más lenta hacia afuera del fluido más denso a través de la membrana permeable para mezclarse con el menos denso; opuesto a endósmosis.

obstante, la misma sustancia química (por ejemplo, arcilla) puede tener en un momento una característica y en otro, la otra, dependiendo de la formación mecánica de sus partículas pequeñas (no las más pequeñas). Ciertamente, la imbibición de una muestra de arcilla porosa puede ser diferente en naturaleza de aquella en una muestra de proteína coagulada. La diferencia se hace evidente de inmediato si uno cambia la expresión y dice "hinchazón" en vez de "imbibición". De una muestra de arcilla no se puede decir que se hincha. 2) También se puede pensar que un cuerpo capaz de embeberse es similar a una red o a un tejido esponjoso que además de los intersticios moleculares tiene también otras cavidades que en un sentido mecánico distan considerablemente de los intersticios, es decir, las superan notoriamente en tamaño. Se podría pensar entonces que estas cavidades se llenan durante la hinchazón con el líquido embebido, en tanto que ningún átomo penetra en el espacio entre las moléculas que constituyen la parte sólida de la red. Esta idea ofrece la inmensa conveniencia formal de que, si se la toma como una base para la explicación de las apariciones de hinchazón, así como para la difusión a través de paredes separadoras, se obtiene independencia de cualquier hipótesis molecular.

De hecho, la mayoría de los investigadores en estos campos han adoptado más o menos explícitamente la segunda teoría recién discutida. A propósito, se debe considerar aun que estas dos teorías no son mutuamente excluyentes. En particular Ludwig tiende a conectarlas cuando afirma: "Aunque nos encontramos en la oscuridad sobre el tipo especial de fusión (de la sustancia sólida y de las partículas de líquido embebidas), todavía podemos aseverar que en la mayoría de las sustancias hinchadas los líquidos absorbidos están parcialmente presentes en poros mayores, los cuales existen entre pilas más o menos grandes de moléculas, pero parcialmente están anidados entre las propias moléculas".

30 La aparición de la hinchazón en sí es ahora esencialmente una cuestión de que una sustancia susceptible absorbe una cierta cantidad desde el líquido circundante durante un periodo más o menos prolongado. Cuando esto ocurre, el proceso alcanza el equilibrio, y ninguna otra molécula de líquido lo penetra, sin importar si el contenido de líquido es mucho o poco. Por medio de la comparación de la cantidad de sustancia sólida y el máximo líquido absorbido (o en el equilibrio después de la conclusión del proceso), se obtiene la tasa de hinchazón. Ésta obviamente depende de la naturaleza del cuerpo sólido así como del líquido, de modo que el mismo cuerpo sólido puede absorber diferentes cantidades de líquidos diferentes, y que diferentes cantidades del mismo líquido penetran en sólidos diferentes. Además, la tasa de hinchazón varía también con la temperatura. Ninguna serie de experimentos cuantitativos extensos está disponible aun sobre todos estos aspectos.

Particularmente importante para nuestros propósitos es la imbibición de soluciones salinas. Primero, se ha demostrado que en lo que concierne a la imbibición en el cuerpo sujeto a hinchazón, esto es la razón de hinchazón, regularmente menos líquido es embebido desde la solución salina que desde agua pura, y, desde diferentes soluciones de las mismas sales menos aun cuanto más concentradas sean. Según Liebig, por ejemplo, 100 partes en peso de vejiga deshidratada de buey absorben 310 partes en peso de agua pura, 288 partes de una solución de cloruro de sodio al 9%, 235 partes de una al 13.5%, y 219 partes de solución al 18%. Según Cloetta⁸, la razón de hinchazón (el peso embebido de líquido dividido por el peso del cuerpo sujeto a hinchazón) de la bolsa de corazón de buey es 1.35 para una solución salina de 5.4 % y 1.01 para 24.3 %; es 1.15 para una solución de 3.5% de sal de Glauber⁹, y 0.86 para una solución de 11.7% de la misma sal.

Mucho más notable, sin embargo, es la diferencia en la concentración de la solución embebida en el cuerpo sujeto a hinchazón y aquella del líquido circundante que la originó. Bruecke, basándose en otras experiencias, de las cuales pronto habremos de saber, ha propuesto la hipótesis de que una sustancia que puede causar difusión de una cierta solución salina y consecuentemente es capaz de hincharse con la misma, ejercería una mayor atracción a las moléculas de agua que hacia aquellas de la sal disuelta. Si este supuesto fuese correcto, en cada uno de los poros en que el líquido embebido está contenido, habría una solución menos concentrada en contacto con las paredes que en el centro, por lo cual la atracción predominante de las moléculas de la pared hacia el agua, simplemente en la proximidad de la misma, tiene que atraer más agua. Ludwig, basado en este pensamiento, y también considerando que aun en la parte más central del poro no podría ocurrir una mayor concentración que en el líquido circundante, supuso que la concentración en todo el líquido embebido debería ser menor que aquella en el líquido circundante del cual se obtiene el embebido. Tenía que ser un resultado promedio de las concentraciones menores en las capas de la pared y las concentraciones mayores en las capas del centro, la última de las cuales a lo más puede igualar a la concentración del líquido circundante. Se entiende, por tanto, en una palabra como la concentración del líquido embebido al número que expresa a la proporción de la cantidad de sal embebida sobre la masa del total de líquido embebido, independientemente de cómo el agua y la sal estén distribuidas en los poros del cuerpo sólido. Ludwig vio confirmada su teoría por medio de experimentos irrefutables. Si, por ejemplo, ponía una vejiga de buey en una solución salina de sal de Glauber al 7.2%, embebía un líquido que contenía sólo 4.4% de sal. Si ponía la misma sustancia en una solución de sal de cocina al 19%, embebía un 16.5% de solución en sus poros. Cloetta, quien continuó esta línea de experimentos,

7 *Lehrbuch der Physiologie*, Vol. I, p 60.

8 Experimentos con difusión a través de membranas con dos sales, 1851.

9 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – sulfato de sodio hidratado cristalino.

Contenido porcentual del líquido circundante	Contenido porcentual de solución dentro del sólido hinchado	Tiempo del experimento en horas	Temperatura en grados Reaumur	Densidad del líquido central sobre densidad del líquido perimetral
Experimentos con sal de cocina:				
24,002	20,022	76	10-14	0,83
24,288	20,427	78	12-15	0,84
6,005	4,679	48	9-14	0,77
5,540	4,545	76	9-15	0,82
5,493	4,512	76	10-15	0,82
Experimentos con sal de Glauber:				
11,692	4,623	70	8-13	0,39
6,500	3,578	70	10-16	0,55
4,831	2,744	48	10-13	0,56
4,803	2,755	48	8-12	0,57

descubrió que la razón de las densidades de líquidos embebidos en los cuerpos capaces de hinchazón (membrana animal) sobre las de los que los circundan es constante para la sal de cocina, de hecho = 0,84:1, para la sal de Glauber, sin embargo, depende de la densidad de solución del líquido circundante.

En los experimentos de Cloetta con sal de cocina, la densidad del líquido circundante fluctuaba entre 24 y 5 por ciento y siempre resultó en la misma proporción. Presento aquí varios resultados numéricos de la investigación de Cloetta, de modo que el lector pueda hacerse su propia opinión sobre el grado de exactitud. Si se exprime el líquido embebido, tanto como sea posible, se recibe de acuerdo a los experimentos de Ludwig, no una solución de concentración promedio de la solución que estaba contenida en los poros, sino que se recibe aquella que corresponde a la densidad del líquido original circundante. Por lo tanto, si el cuerpo se hinchaba sumergiéndolo en una solución de sal de cocina al 10%, también se

exprime una solución de sal de cocina al 10%, aunque si se usa una manera diferente para determinar el contenido de sal de cocina en el líquido contenido en los poros, resulta menos que 10%. Este resultado a primera vista muy sorprendente no es ilógico en lo absoluto si sólo se recuerda que al exprimir el líquido central, sólo se puede remover masa de aquellos poros en los cuales la concentración concuerda con la solución circundante, mientras que las capas de la pared con menor

concentración son firmemente retenidas por la fuerza de atracción de las moléculas de la pared, de modo que no pueden ser removidas por la fuerza compresiva mecánica.

31 Si se embebe una solución que contiene dos sales, la presencia de una modifica notablemente la capacidad de embeber la otra sal. En particular, Cloetta descubrió que un trozo de pericardio de buey tiene menos capacidad de embeber sal de Glauber si al mismo tiempo la solución contiene sal de cocina, y cuanto más sal de cocina contenga menos sal de Glauber absorbe. La siguiente tabla contiene las evidencias numéricas de acuerdo a los experimentos de Cloetta.

Agradecimientos: A Francisca Salas, secretaria docente de nuestro Departamento, por su paciente transcripción de la traducción grabada en cinta.

Contenido porcentual del líquido externo	Contenido porcentual del líquido interior	Duración del experimento	Temperatura en grados Reaumur	Gravedad específica del líquido interno (externo=1)	NaS sobre NaCl embebidas NaCl=100
10,81	7,708	72	10-13	0,71	38
7,838 NaCl 2,972 NaS					
10,817	7,856	72	10-15	0,7	38
7,832 NaCl 2,985 NaS					
15,636	10,904	48	11-14	0,69	48
10,514 NaCl 5,122 NaS					
10,799	7,03	48	9-12	0,65	85
5,813 NaCl 4,968 NaS					
9,93	6,275	46	10-13	0,63	86
5,312 NaCl 4,618 NaS					
10,026	6,51	48	9-13	0,64	88
5,326 NaCl 4,700 NaS					

peso) y Pb (0,1% peso). Como formador de fases intermedias en sistemas binarios, el litio se combina prácticamente con todos los no metales, sin embargo como se muestra en el esquema de la Figura 1, de los 36 elementos con los cuales forma compuestos, sólo 8 son metales de transición.

Gracias a su comportamiento con el Al, elemento en el cual el litio es soluble y además con el cual reacciona para formar el compuesto Al_3Li [1], el litio ha alcanzado un importante lugar entre los elementos empleado para el desarrollo de aleaciones ligeras. Así por ejemplo, las aleaciones de la serie 8000, se caracterizan por su baja densidad (1% Li reduce la densidad de la aleación un 1%) y elevado módulo elástico (10% Li otorga un incremento de 20% en el módulo de Young), ambas propiedades muy relevantes en estructuras de aeronaves [2-3]. Hasta la fecha se realizan numerosas investigaciones que buscan comprender la naturaleza exacta de las transformaciones que ocurren durante los tratamientos térmicos y su impacto sobre las propiedades mecánicas y químicas de estas aleaciones [4-15].

Además de las propiedades que han promovido su empleo en aleaciones base aluminio, el litio posee otras propiedades que lo hacen único en otras aplicaciones. En este sentido, hace poco más de veinte años se ha propuesto el empleo de litio como material para recubrir las superficies de componentes estructurales en dispositivos de la fusión por confinamiento magnético [16]. En estas aplicaciones, el bajo número atómico del litio es la propiedad que lo hace un elemento atractivo para recubrir las superficies expuestas al plasma y de esta forma reducir la contaminación por erosión. Debido a que los componentes estructurales de estos dispositivos están expuestos además a solicitudes mecánicas y térmicas, es necesario el uso de recubrimientos depositados en sustratos de materiales estructurales, lo que generalmente induce a nuevos problemas asociados con la vida útil de los recubrimientos. Para resolver este problema, Rehn y col. propusieron el uso de recubrimientos de bajo número atómico [16]. Por esta razón, Krauss y Gruen [17-21] investigaron en la producción de películas auto sustentables de monocapas de metales alcalinos diluidos en aleaciones metal-metal alcalino, empleando cobre como solvente y litio como soluto. Baretzky y colaboradores [22-24] han desarrollado un extenso trabajo en el estudio del comportamiento de las aleaciones Cu-Li bajo las condiciones a las que estarían sometidas en estas aplicaciones. Sus resultados apuntan a continuar con la investigación en estas aleaciones y a extender el campo de estudio hacia aleaciones ternarias que podrían resolver algunos problemas aún no resueltos.

La información disponible con respecto a los sistemas binarios con litio, no es extensa. Como se señalan Smith y col. [25], el problema en la obtención de datos termodinámicos en estos sistemas proviene del hecho de que muchos de ellos exhiben inmiscibilidad extensa o completa en los estados líquido y sólido. En este sentido, el sistema Cu-Li no representa una excepción y consecuentemente la mayoría de los trabajos publicados corresponden a datos extraídos en forma experimental [26-35] o bien, una combinación de datos calculados y experimentales [36].

Como consecuencia de las diferencias entre el litio y el cobre en términos de tamaño atómico, electronegatividades, concentraciones electrónicas y estructuras cristalinas, Tabla 1, estos elementos no presentan solubilidad extendida en estado sólido, por el contrario, la máxima solubilidad de Li en Cu sólo es de 2,7% en peso, valor que equivale a aproximadamente un 18% atómico a 180°C. Adicionalmente, las diferencias extremas entre las temperaturas de fusión y las densidades de estos dos elementos complican notablemente la fabricación de aleaciones binarias a través de técnicas convencionales de fusión, lo que ha motivado la búsqueda de procesos alternativos para su fabricación.

Tabla 1. Datos de los elementos cobre y litio.

Elemento	Configuración electrónica	Estados Oxidación	Radio Atómico Å	Estructura cristalina	Fusión °C	Ebullición °C
Li	[He] 2 s ¹	+1	1,55	BCC	180,54	1,342
Cu	[Ar] 3d ¹⁰ 4 s ¹	+2, +1	1,28	FCC	1.084,62	2.927

En los últimos años se han desarrollado trabajos tendientes a desarrollar aleaciones Cu-Li mediante procesos que no involucren dentro de sus etapas la fusión. En este sentido, Peñaloza y col [29-33] han trabajado desde hace unos años en la obtención de estas aleaciones mediante el proceso de Electrodeposición. De acuerdo a los resultados informados por estos investigadores, mediante este proceso ha sido posible fabricar aleaciones con un contenido de atómico de litio cercano al máximo en equilibrio a temperatura ambiente, sin embargo el procedimiento es complicado debido a los requerimientos del control de atmósfera, la que además es altamente corrosiva. Por lo anterior, en el presente trabajo se ha estudiado la alternativa de producir estas aleaciones mediante el proceso de Aleado Mecánico (AM). Una de las principales ventajas para la producción de este tipo de aleaciones mediante AM es que las reacciones involucradas se realizan en estado sólido, lo que permite evitar los problemas asociados a las fases líquidas y mejora el control de elementos altamente reactivos [37-40].

De acuerdo a los antecedentes investigados [37, 41-42] no existe un estudio sistemático de la respuesta de la mezcla cobre - litio frente a la molienda de alta energía, sin embargo, efectivamente ha sido reportado que aleaciones con elementos que presentan una solubilidad en estado sólido limitada en el cobre, incluso varias con $\delta H_{mezcla} \geq 0$, pueden ser fabricadas mediante este proceso con un rango de solubilidad más amplio comparado con respecto a métodos convencionales [43]. A pesar de que los mecanismos mediante los cuales se desarrollan las soluciones sólidas sobresaturadas no se encuentran claramente establecidos, existen factores microestructurales que comprobadamente promueven este fenómeno [37].

La posibilidad de incorporar una mayor cantidad de litio en solución sólida dentro del cobre otorgaría una serie cambios en las propiedades de la aleación final que aún no han sido evaluados. Uno de los cambios de mayor interés para ampliar el rango de aplicación de estas aleaciones es el que se produciría en la densidad del material final en función de sus propiedades físicas y mecánicas. Por estas razones, este trabajo representa el comienzo de una investigación relativa a optimizar los parámetros más importantes del proceso de aleación mecánica con el objetivo de incorporar la mayor cantidad posible de litio en solución dentro del cobre.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El proceso de aleado mecánico fue realizado en un molino SPEX 8000D empleando como medios moledores bolas de acero del mismo diámetro (5 mm). Estas bolas más los polvos empleados en cada prueba fueron introducidas dentro de los contenedores del molino al interior de una cámara de guantes donde la atmósfera fue argón. Los polvos iniciales de cada muestra consistieron en mezclas de contenidos variables de cobre en polvo (pureza 99.7% y tamaño de partícula $< 65 \mu\text{m}$) y limaduras de litio (pureza $>99\%$), ambos marca Merck. La temperatura durante la molienda se mantuvo estabilizada mediante el empleo de ventilación forzada. Esta medida permitió mantener la temperatura exterior del vial en un rango estable entre 30 y 35°C durante las moliendas. Como medida de control adicional para evitar el sobrecalentamiento del sistema, y después de cada hora de molienda se realizó una detención de 15 minutos. Durante las moliendas no fueron empleados agentes de control debido a la posibilidad de reacciones secundarias entre estos compuestos y el litio. Las experiencias realizadas se dividieron en dos grupos a los que se les asignó una nomenclatura específica dependiendo de las condiciones en estudio, Tabla 2.

Tabla 2. Nomenclatura de experiencias realizadas.

Prueba	RBP	% peso Li inicial	Tiempo de molienda (h)	Prueba	RBP	% peso Li inicial	Tiempo de molienda (h)
Variable en estudio: Razón Bolas Polvo				Variable en estudio: Tiempo de molienda			
A05-2	5:1	2,5	12	B-06	10:1	2,5	6
A10-2	10:1	2,5	12	B12	10:1	2,5	12
A15-2	15:1	2,5	12	B-18	10:1	2,5	18
Variable en estudio: % peso inicial de Li				B-24	10:1	2,5	24
A20-2	20:1	2,5	12	B-30	10:1	2,5	30
A20-5	20:1	5,0	12				
A20-7	20:1	7,5	12				

Para estudiar el efecto de las diferentes variables en estudio se realizaron diversos análisis. Las muestras procedentes de las diferentes experiencias fueron analizadas a través de difracción de rayos X empleando un difractómetro Siemens 5000 con radiación $K\alpha$ de cobre. Paralelamente se realizó un análisis del contenido de litio en las muestras, el que se llevo a cabo en un realizó en un espectro fotómetro de absorción atómica GBS 905. Las observaciones a nivel microestructural fueron realizadas en un microscopio Philips, XL 30. Adicionalmente y con el objetivo de completar la información obtenida en las pruebas con los mayores contenidos de litio tras la molienda, se realizaron mediciones de dureza. Para la obtención de los datos de dureza de los polvos, estos fueron montados en acrílico, pulidos y luego se les procedió a medir la dureza en un micro durómetro Vickers, obteniéndose el número suficiente de datos para la realización de un análisis estadístico de los resultados.

3. RESULTADOS

3.1 EFECTO DE LA RAZÓN BOLAS : POLVO.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

En la Figura 2 se muestran los difractogramas obtenidos en las moliendas de 12 horas realizadas con mezcla de Cu y Li con un contenido inicial de 2,5% en peso de Li y bajo diferentes razones bolas polvo (5:1, 10:1, 15:1 y 20:1). En estos difractogramas se detectó sólo la fase cobre. La ausencia de difracción de planos correspondientes al litio en los difractogramas fue considerada como una primera evidencia de la formación de una solución sólida de litio en cobre.

En los difractogramas obtenidos, el efecto de la variable razón bolas polvo (RBP) se constató mediante tres características: Pérdida de intensidad de los picos de difracción, ensanchamiento de los mis-

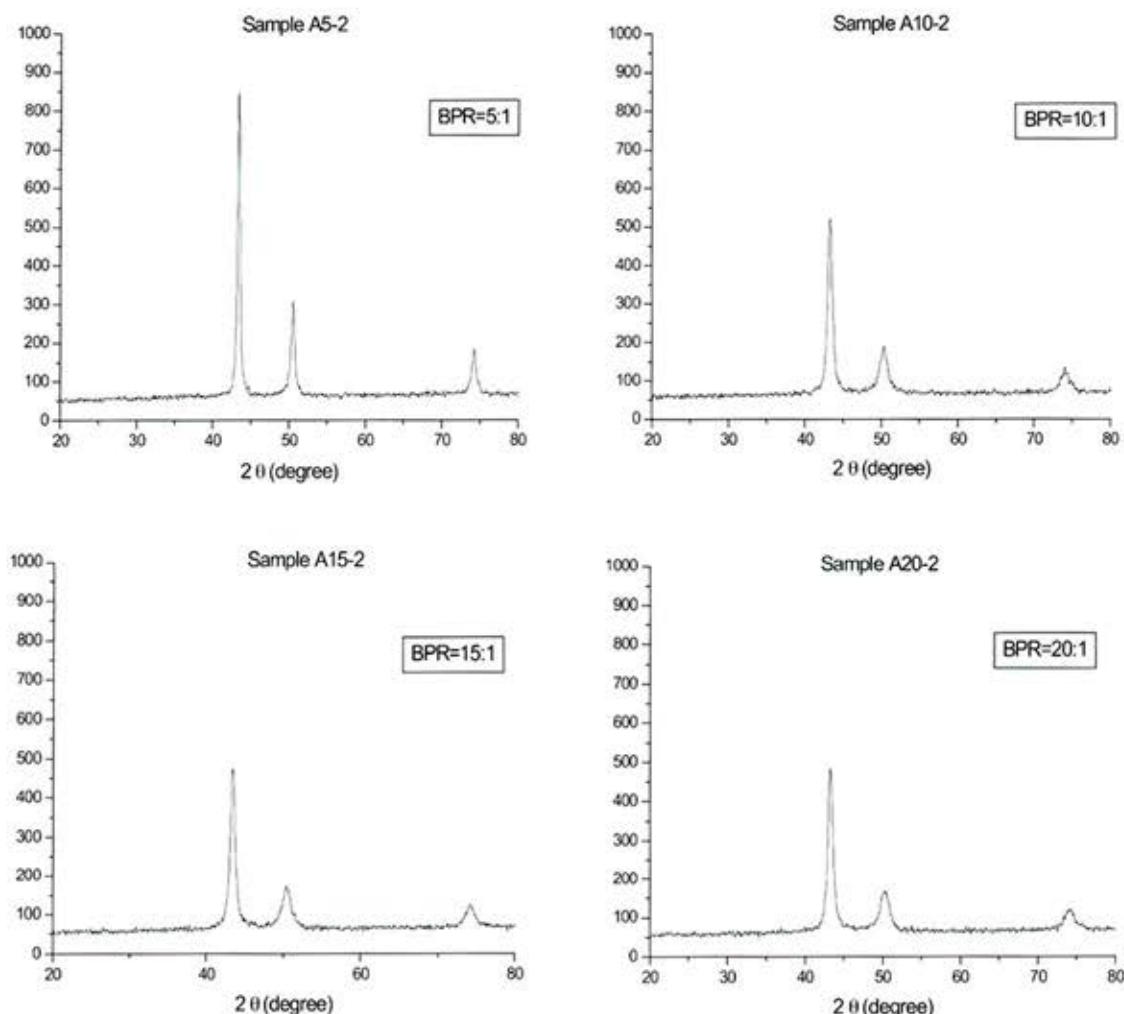


Figura 2. Difractogramas de muestras sometidas a 12 horas de molienda, con un contenido inicial de 2,5% en peso de litio y distinta razón bolas polvo.

mos y cambios en la posición de los haces difractados por los planos del cobre, los valores obtenidos a partir de cada difractograma se presentan en la Tabla 3. Como se aprecia en éstos valores, al duplicar la RBP desde 5:1 a 10:1, el ensanchamiento de los picos de difracción se incrementa en forma considerable, efecto particularmente importante en la respuesta del plano (200) del cobre. El ensanchamiento y la pérdida de intensidad de los picos de difracción son consecuencia del refinamiento microestructural y las microtensiones generadas por la intensa deformación plástica a la que fueron sometidos los elementos iniciales. Estos efectos se solapan en los picos de difracción razón por la cual, para la determinación del tamaño de cristalita se emplearon las gráficas de Warren – Averbach. Como consecuencia del ensanchamiento de los picos de difracción, los tamaños de cristalita mostraron una reducción particularmente notoria al duplicar la RBP desde 5:1 a 10:1 y a razones mayores, 10:1, 15:1 y 20:1, el tamaño de cristalita calculado fue prácticamente constante, Tabla 4.

Tabla 3. Posición de los haces difractados por los planos (111) y (200) del cobre y ancho de los mismos picos de difracción en función de la razón bolas polvo empleada en la molienda.

Muestra	RBP	Plano (111)		Plano (200)	
		2θ °	w °	2θ °	w °
Cu puro	0	43,348	0,1814	50,481	0,2339
A05-2	5:1	43,347	0,3659	50,478	0,5144
A10-2	10:1	43,262	0,6639	50,267	1,0881
A15-2	15:1	43,327	0,7358	50,360	1,1873
A20-2	20:1	43,241	0,7149	50,267	1,0881

Por otro lado, en los difractogramas se detectó un desplazamiento en las posiciones de los haces difractados que evidencia un cambio en el parámetro de red del cobre, el cual podría ser producido por la incorporación de litio en solución sólida. Los resultados obtenidos de los cálculos realizados para determinar el parámetro de red del

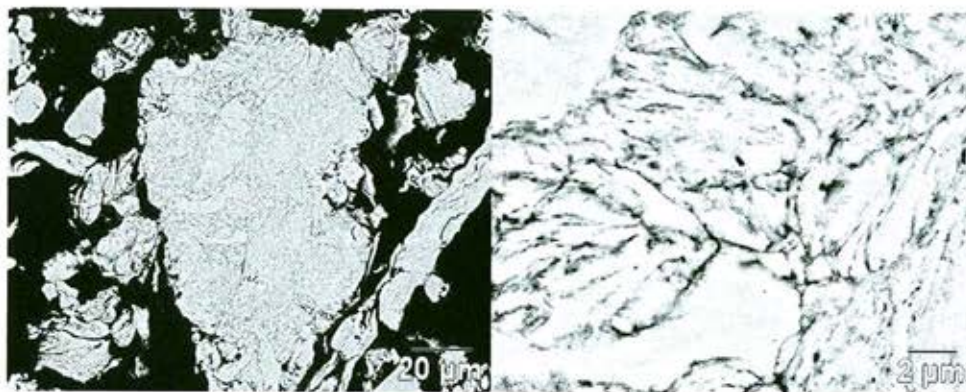


Figura 3. Micrografías obtenidas en muestra A05-2, molida por 12 horas con una RBP de 5:1.

cobre se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Tamaño de cristalita, parámetro de red calculados y porcentajes de litio en las muestras.

Muestra	RBP	Tamaño de cristalita (nm)	Parámetro de red (nm)	% peso Litio	% atómico Litio
A5-2	5:1	50	0,3613	1,08	9,09
A10-2	10:1	17	0,3622	1,8	14,37
A15-2	15:1	15	0,3616	1,87	14,93
A20-2	20:1	15	0,3621	1,92	15,17

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

De acuerdo a los resultados de los análisis realizados, en todas las muestras procedentes del proceso de aleación mecánica se detectó litio. Los valores obtenidos en cada una de ellas se muestran en la Tabla 4. Este resultado es de particular interés pues demuestra que sólo con el análisis de los resultados de difracción de rayos X no es posible caracterizar adecuadamente las muestras. Los valores encontrados en todas las muestras analizadas son superiores al máximo de solubilidad de litio en cobre de acuerdo a las condiciones de equilibrio a temperatura ambiente e inferiores al máximo de 2,7%

en peso a 180°C.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La observación de las muestras sometidas a molienda durante 12 horas con el mismo contenido inicial de litio, 2,5% peso, permitió constatar las diferencias microestructurales promovidas por la variable razón bolas polvo. La microestructura de las partículas que conformaron la muestra con menor RBP, 5:1, exhibieron características propias de los materiales dúctiles en las primeras etapas del aleado mecánico, Figura 3. Estas partículas están formadas por hojuelas en las que se aprecia deformación plástica sin embargo la soldadura no ha sido desarrollada extensamente. Estas observaciones son consistentes con los resultados de difracción de rayos X y espectroscopía de absorción atómica, y demuestran que esta RBP es aún baja para lograr un óptimo en la incorporación del litio en el cobre debido a que aún las condiciones favorables para que este proceso se complete, no se han alcanzado. El litio que no alcanzó a reaccionar durante el proceso no fue detectado debido a que fue eliminado en el proceso de lavado.

Aumentando la RBP, se observó un mayor grado de homogeneidad en las partículas, tanto química como morfológica. Como

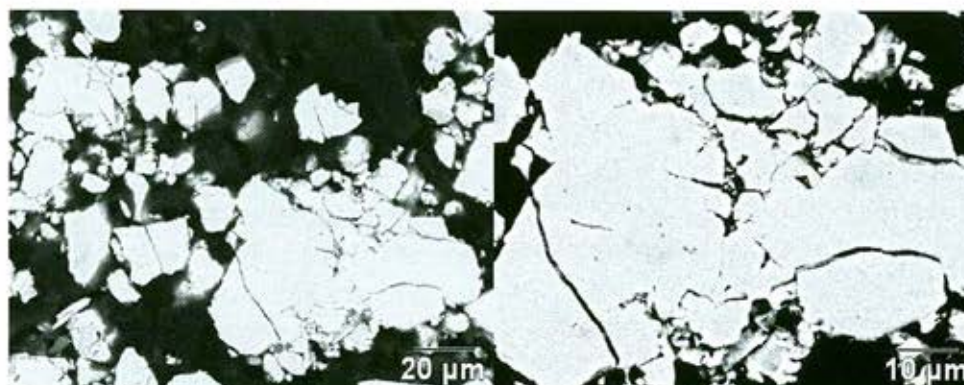


Figura 4. Micrografías ampliaciones de muestra A20-2, molida por 12 horas con una RBP de 20:1.

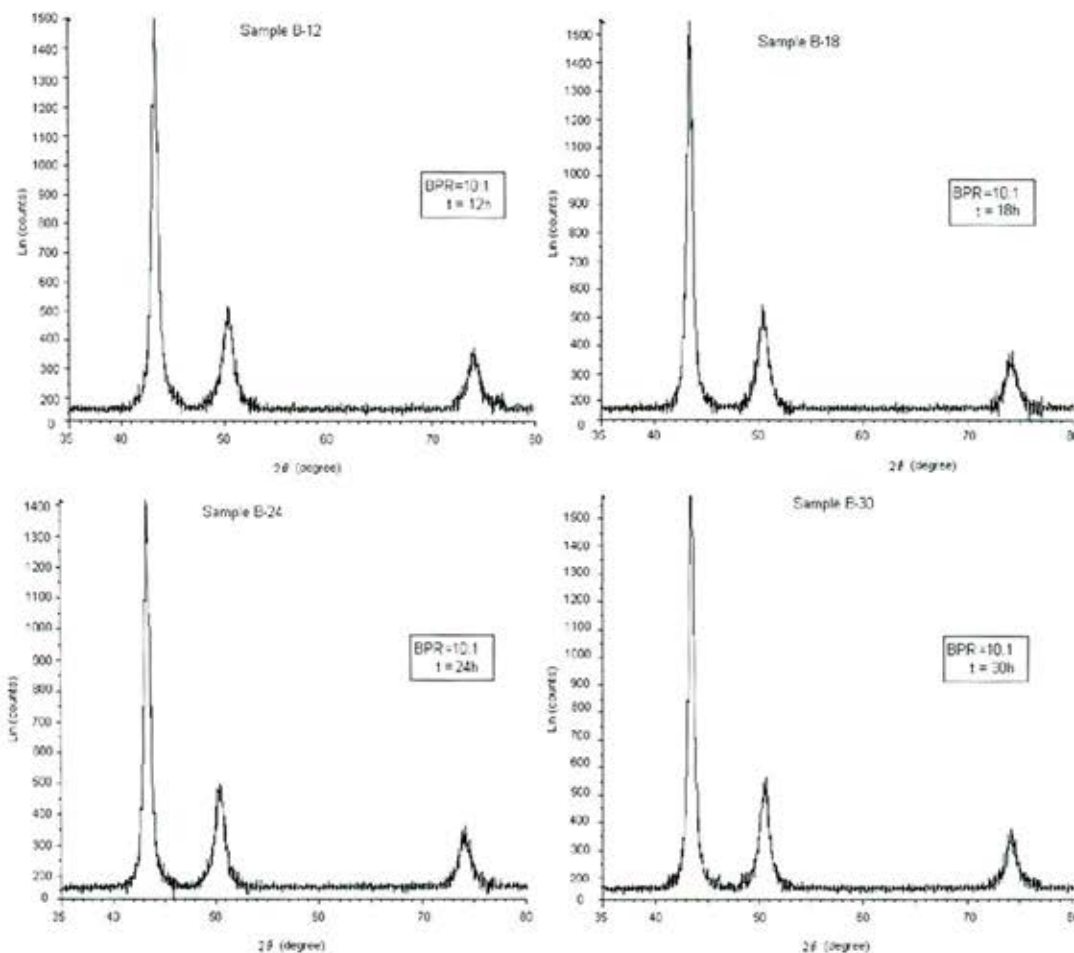


Figura 5. Difractogramas de muestras molidas con un 2,5% en peso Li, RBP de 10:1 y tiempos desde 12 a 30h.

consecuencia de la elevada RBP las partículas mostraron un incremento notable en cuanto a las evidencias de los procesos de soldadura y fractura, Figura 4. El elevado grado de fractura observado en estas partículas aporta un antecedente significativo pues éste es acompañado por un incremento de nuevas superficies propensas a oxidación, por ende, el uso de una RBP elevada, otorga condiciones más favorables para la oxidación del litio que para su disolución en el cobre.

3.2 EFECTO DEL CONTENIDO DE LITIO INICIAL.

Como se muestra en la Tabla 5, la respuesta en pruebas con un mayor contenido inicial de litio (5 y 7% peso) no mostró un cambio significativo en la recuperación de litio debido a que la cantidad detectada después de la molienda no fue proporcionalmente mayor a la encontrada con un contenido inicial de 2,5% en peso.

Tabla 5. Porcentajes de litio en muestras después de 12h de molienda con RBP = 20:1.

Prueba	% peso inicial de litio	% peso final de litio
A20-2	2,5	1,92
A20-5	5,0	1,14
A20-7	7,5	1,98

3.3 EFECTO DEL TIEMPO DE MOLIENDA. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los difractogramas obtenidos de las muestras molidas con un 2,5% inicial de Li, una razón bolas polvo de 10:1 y por diferentes tiempos de molienda, se presentan en la Figura 5. Nuevamente, al igual que en los resultados mostrados en la Figura 2, la única fase detectada en estas muestras fue cobre, sin embargo, a diferencia de los éstos, los cambios en cuanto a ensanchamiento e intensidad, son mucho menos pronunciados. Los valores de los desplazamientos de los picos de difracción y el ensanchamiento obtenidos a partir de los difractogramas, se presentan en la Tabla 6. De acuerdo a éstos resultados, al aumentar el tiempo de molienda se produjo un despla-

zamiento de los picos de difracción hacia ángulos menores hasta las 24 horas de molienda, efecto que de acuerdo a los resultados de los análisis químicos realizados, está asociado a un mayor contenido de Li en las muestras. Al incrementar el tiempo de molienda a 30 horas de molienda, la posición de los picos de difracción se desplazó hacia la derecha, es decir, más cerca de la posición correspondiente al cobre en estado puro, para este tiempo se detectó también una reducción en el contenido de litio en esta muestra.

Tabla 6. Datos extraídos de los difractogramas de muestras con 2,5% Li inicial y diferentes tiempo de molienda.

Muestra	Tiempo (h)	Plano (111)		Plano (200)	
		2 θ °	w °	2 θ °	w °
B-06	6	43,337	0,712	50,364	1,271
B-12	12	43,205	0,660	50,353	1,204
B-18	18	43,218	0,641	50,242	1,213
B-24	24	43,186	0,641	50,202	1,175
B-30	30	43,313	0,598	50,362	1,060

Por otro lado, como se muestra con los valores de la Tabla 6, los ensanchamiento de los picos de difracción de los planos (111), (200) y (220) del cobre, mostraron cambios menos pronunciados frente a la variable tiempo de molienda (entre 6 y 30 horas) que los obtenidos al evaluar la variable razón bolas polvo en moliendas de 12 horas (5:1, 10:1, 15:1 y 20:1). De acuerdo los valores calculados a partir de estos ensanchamientos,

Tabla 7, el cobre alcanzó rápidamente dimensiones nanocristalinas con esta RBP y el tamaño de cristalita prácticamente no mostró variaciones después de la décimo segunda hora de molienda.

Tabla 7. Resultados pruebas B, Tamaño de cristalita y parámetro de red calculados, % de Li y dureza.

Muestra	Tiempo (h)	Tamaño calculado de cristalita (nm)	Parámetro de red (nm)	% peso Li	% at. Li	Dureza Vickers
B-06	6	12	0,3621	2,05	16,08	257
B-12	12	13	0,3623	2,06	16,15	321
B-18	18	13	0,3624	2,11	16,49	362
B-24	24	13	0,3625	2,06	16,15	257
B-30	30	15	0,3618	2,01	15,81	257

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA.

Los resultados obtenidos a partir de las muestras sometidas a molienda con un porcentaje inicial en peso de 2,5% de Li, RBP de 10:1 y tiempos variables, se presentan en la Tabla 7. Estos resultados muestran que, para una misma RBP, la cantidad de litio en las muestras aumenta con el tiempo de molienda hasta alcanzar un valor máximo después de 18 horas.

MICRODUREZA.

Los resultados de las mediciones realizadas sobre las muestras sometidas a molienda con tiempo variable y RBP=10:1 se presentan en la Tabla 7. En la Figura 6 se muestra una comparación entre los resultados obtenidos en las mediciones de dureza y los análisis del contenido de litio de las muestras. Los valores de dureza obtenidos muestran que este parámetro es máximo en los polvos obtenidos tras 18 horas de molienda, estos polvos también presentaron el mayor contenido de litio por consiguiente y dado que la dureza posteriormente se reduce, estos resultados apuntan hacia un endurecimiento promovido por la presencia de litio en solución sólida.

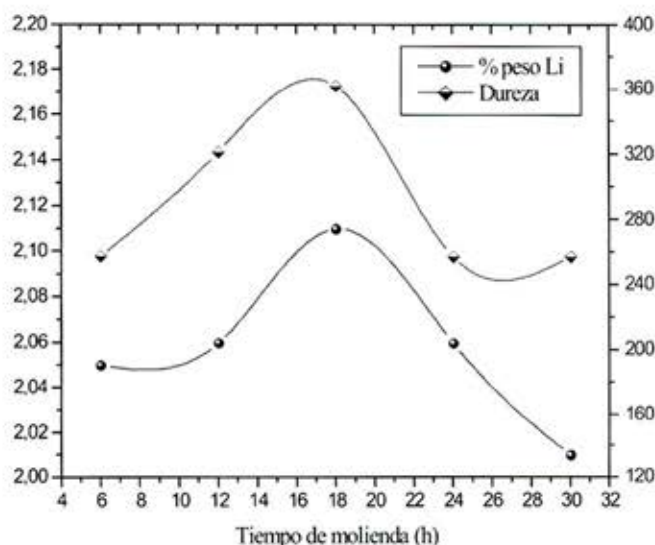


Figura 6. Comparación de resultados obtenidos en mediciones de dureza y análisis de composición química en función del tiempo de aleado mecánico.

4. DISCUSION

Los nuevos métodos de fabricación de materiales que hacen posible la extensión de la solubilidad en estado sólido, generan consecuencias morfológicas, composicionales y estructurales que otorgan a las fases obtenidas una mayor cantidad de energía libre almacenada comparada con la que tendrían de haber sido fabricadas bajo

condiciones de equilibrio termodinámico. En el caso del cobre como soluto, las aleaciones sustitucionales con elementos como Ag, Co, Fe y Nb, todas con $\Delta H_m > 0$, han mostrado un incremento considerable en su límite de solubilidad sólida al ser obtenidas mediante aleado mecánico y/o solidificación rápida [47-55]. Pese a lo anterior, ni los límites de solubilidad ni los mecanismos de formación que conllevan a la extensión de la solubilidad se encuentran bien establecidos en la actualidad. Como se ejemplifica con los valores de solubilidad en cobre reportados por Wu, Huang y sus colaboradores [55-56], el límite de solubilidad en soluciones sólidas producidas mediante procesos fuera de equilibrio, como aleado mecánico y solidificación rápida, es función tanto del sistema de aleación como del proceso. Por lo anterior fue que en este trabajo se intentó reconocer el rol de dos de estas variables en el proceso de aleado mecánico (Razón bolas polvo y tiempo de molienda), junto con el efecto del contenido inicial de soluto en la solubilidad del litio en cobre. Los resultados obtenidos son discutidos a continuación.

4.2.1 RAZÓN BOLAS POLVO (RBP).

Esta relación es de extrema relevancia en Aleado Mecánico y su importancia radica en que, el número de colisiones por unidad de tiempo crece a medida que se aumenta el número de bolas. Generando un mayor número de colisiones por unidad de tiempo, la deformación plástica será más severa en un menor periodo de tiempo y de esta manera el refinamiento microestructural de las fases presentes se desarrollará con mayor rapidez. Lo anterior fue ratificado en las primeras experiencias realizadas en este trabajo, en las que se evaluó el efecto de emplear razones bolas polvo de 5:1, 10:1, 15:1 y 20:1. Como se mostró en los resultados de los análisis realizados mediante DRX, Figura 2, los picos de difracción correspondientes a los planos (111), (200) y (220) del cobre perdieron intensidad y se ensacharon en función del aumento de la razón bolas: polvo. Estas alteraciones en los patrones de difracción se deben esencialmente a dos efectos generados por la intensa deformación plástica promovida por la molienda: refinamiento microestructural y microdeformaciones.

Desde la publicación del trabajo de Thompson y Politis [57], es sabido que como consecuencia del proceso de AM, el tamaño de grano de las fases originales se reduce promoviendo lo que se conoce como refinamiento microestructural [37]. De acuerdo a numerosas investigaciones se ha logrado establecer que el grado de refinamiento que alcance una u otra fase no depende exclusivamente de los parámetros de la molienda debido a que se ha comprobado que existe una marcada dependencia con la estructura cristalina de las fases iniciales y consecuentemente del tipo de enlace atómico de

las mismas [37, 43]. A pesar de no estar completamente definidas las etapas que conducen a la obtención de un material nanocristalino, se ha establecido que en muchos materiales existe un tamaño mínimo de cristalita sobre el cual el refinamiento no continua. De acuerdo a varios autores [37,43], el tamaño mínimo de cristalita alcanzado durante la molienda está determinado por una competencia entre la deformación plástica vía movimiento de dislocaciones, la recuperación y la recristalización del material. Por lo anterior, cada elemento o compuesto, deberá presentar tamaños mínimos particulares y a los cuales serán alcanzados a diferentes velocidades, dependiendo de las variables de proceso que promueven la deformación. De acuerdo a los resultados encontrados en este trabajo, tras la molienda de alta energía, el cobre alcanza un valor mínimo de 15 nm después de 12 horas de molienda con una RBP de 10:1. Este tamaño ha sido reportado por otros investigadores [37, 51-53] y parece ser efectivamente el valor mínimo alcanzado para el cobre sometido a este proceso, independientemente del tiempo de molienda y la razón bolas polvo. Lo que si varía en función de los parámetros del AM es la velocidad de deformación y con ella la velocidad con la que se alcanza un determinado tamaño de cristalita, debido a que dichos parámetros definen la cantidad de deformación producida por unidad de tiempo. Específicamente con la variable RBP se altera directamente el número de colisiones por unidad de tiempo y de esta forma, controla la deformación plástica por unidad de tiempo. Un material sometido a las condiciones que establece el proceso de aleado mecánico, esta siendo enfrentado a condiciones de deformación que podríamos denominar como "poco convencionales" y por lo tanto sus respuestas también son "poco convencionales" ejemplo de ellos es la gran cantidad de defectos cristalinos generados. Lo interesante es que, bajo las condiciones otorgadas por la molienda, algunos de estos defectos operan a través de mecanismos que no han sido bien esclarecidos pero si generan efectos que han identificados mediante DRX. Uno de estos efectos es el ensanchamiento anómalo producido en metales compactos. Este efecto puede estar asociado con la intensa deformación plástica la que promueve la formación de fallas de apilamiento, las que en metales FCC como el cobre, se manifiestan causando ensanchamientos anómalos en los planos (111), lo que explicaría la diferencia entre los ensanchamientos en función de la RBP de los planos (111) con respecto a los de los planos (200) mostrados en la Tabla 3. Algunos autores han señalado este efecto en metales HCP, en los que el mismo fenómeno produce ensanchamientos anómalos en los planos (0001) [37].

En cuanto al efecto de la RBP sobre el contenido de litio, los resultados obtenidos demostraron que después de 12 horas de molienda y empleando razones superiores a 5:1, el contenido de litio

alcanza un valor máximo de 1,9% en peso, valor que representa cerca de un 15% atómico. Este resultado coincide con la obtención del mínimo tamaño del soluto, cobre, calculado mediante DRX y discutido en el apartado anterior. Esta correspondencia entre dos resultados de técnicas independientes es relevante pues da cuenta de una relación entre el tamaño de grano del solvente y la cantidad de soluto que puede ser incorporado en la solución. De acuerdo a los resultados obtenidos, bajo las condiciones en que se realizaron estas moliendas, la mayor solubilidad de litio se alcanza cuando el cobre posee el menor tamaño de cristalita. Efectivamente, cuando el grado de refinamiento alcanza estos niveles, la elevada cantidad de átomos en borde de grano establece una condición favorable para la difusión atómica y consecuentemente para la formación de una solución sólida homogénea. Resultados similares han sido informados por otros investigadores en otros sistemas, lo que establece que efectivamente el tamaño nanocrystalino del solvente es un factor que promueve la formación de la solución sólida [56-58]. De esta manera entonces, existe una relación entre la RBP y la cantidad de soluto en solución en el sentido que, al aumentar la RBP se reduce el tamaño de cristalita del solvente y esto conduce a una mayor incorporación de soluto en la aleación resultante, como se ilustra en la Figura 7. Además de lo anterior, entre los resultados se detectó otra relación. Comparando los resultados de los análisis químicos con los obtenidos mediante difracción de rayos X, Figura 8, se observó la existencia de una relación entre el %Li y los cambios en la posición de los haces difractados en función de la RBP, particularmente en el caso de los planos (111). De esta manera se constató que el desplazamiento en la posición de los haces difractados del cobre fue consecuente con el incremento de litio en las muestras, aspecto que

refuerza la hipótesis de que efectivamente éste elemento se encuentra en solución sólida en el cobre pues el desplazamiento en la posición de los haces difractados es una cuantificación del tamaño de la celda del cobre, tamaño que se altera por la incorporación de átomos en solución sólida.

4.2.2 CONTENIDO INICIAL DE LITIO.

Más que una variable del AM, el contenido inicial de soluto es una variable en todos los procesos que se pueden emplear para la obtención de soluciones sólidas extendidas. En este sentido, algunos autores han señalado que incrementando la cantidad inicial de soluto, es posible que el límite de solubilidad sea también extendido [37], sin embargo no existe un respaldo teórico que avale esta hipótesis.

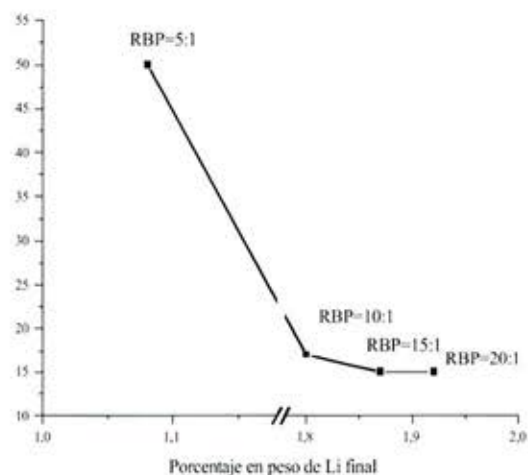


Figura 7. Efecto de la RBP sobre el tamaño de cristalita del cobre y el porcentaje final de litio de las muestras.

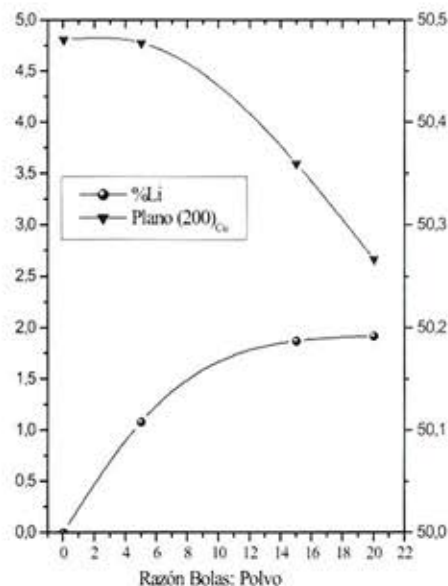
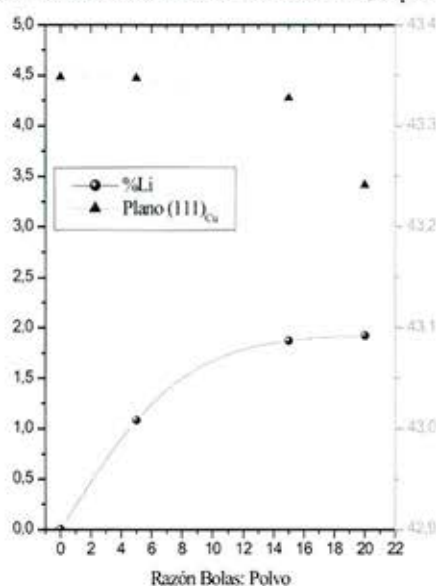


Figura 8. Comparación entre resultados obtenidos en función de la RBP de espectroscopía de absorción atómica y de DRX (a) Plano (111) y (b) Plano (200) de cobre.

En el caso del presente estudio, las experiencias realizadas con contenidos de litio inicial de 5 y 7,5% en peso fueron realizadas con el objetivo de acotar el rango dentro del cual es posible trabajar con este elemento, bajo las condiciones señaladas en el desarrollo experimental, sin promover la formación de otras fases, fundamentalmente óxidos. Como se demostró con los resultados mostrados en la Tabla 5, aún empleando estrictas condiciones de control de atmósfera, trabajando con contenidos de 7% en peso y una razón bolas : polvo de 20:1, la formación de óxidos fue inevitable. Además de la formación de óxidos de litio, bajo estas condiciones también se detectó óxido de cobre, lo que evidencia que el polvo ha alcanzado un tamaño de partícula que lo hace extremadamente reactivo, por esta razón las experiencias posteriores fueron desarrolladas con una razón bolas polvo menor y con un contenido de litio inicial también menor.

4.2.3 Tiempo de molienda.

El tiempo de molienda es una variable crítica para el proceso de AM. Su importancia radica en que a medida que el tiempo de molienda aumenta, lo hace también el nivel de impurezas. Por lo anterior, es de importancia fundamental optimizar las demás variables de proceso en función de reducir al mínimo el tiempo de molienda. Como se desprende de los difractogramas presentados en las Figura 5 y Figura 2, el sistema analizado, conformado por los elementos cobre y litio, tuvo una respuesta diferente al variar la RBP y mantener el tiempo en 12h (Pruebas A) que al variar el tiempo de molienda y mantener la RBP en 10 (Pruebas B). Como se señaló anteriormente, las respuestas más notorias fueron obtenidas

al variar la RBP, particularmente de 5:1 a 10:1 y por esta razón se seleccionó 10:1 como la razón para las pruebas de razón constante. Las respuestas en las Pruebas B fueron menos notorias, pero aún así otorgaron información la que será discutida a continuación.

Mediante el análisis por DRX, tanto en los resultados de las Pruebas A como en los de las B, sólo se detectó la fase cobre. Considerando que inicialmente se tenían dos elementos cristalinos, podría suponerse como prueba definitiva de que todo el litio que se detectó en las muestras se encuentra formando solución sólida con el cobre, el hecho de que no hay evidencias de difracción de ningún plano correspondiente al litio en ninguno de los resultados obtenidos. Sin embargo y como se ha señalado anteriormente, los efectos estructurales promovidos por el proceso de aleado mecánico pueden llegar a ocultarse dentro de los resultados de DRX y por esta razón deben complementados con otros análisis. Estos efectos, como por ejemplo el producido por las microdeformaciones y el refinamiento microestructural, conllevan al ensanchamiento y pérdida de intensidad de los picos de difracción lo que dificulta el análisis de los patrones de difracción de rayos X [37]. Como complicación adicional a la anterior, dos elementos sometidos juntos a AM presentan un comportamiento distinto frente a las mismas condiciones de molienda y por consiguiente el que sea más afectado por estas condiciones mostrará cambios más pronunciados en el ensanchamiento y pérdida de intensidad. En este sentido, la respuesta en términos de propiedades mecánicas de los elementos contribuye a dificultar el análisis de los patrones de DRX de muestras sometidas a AM.

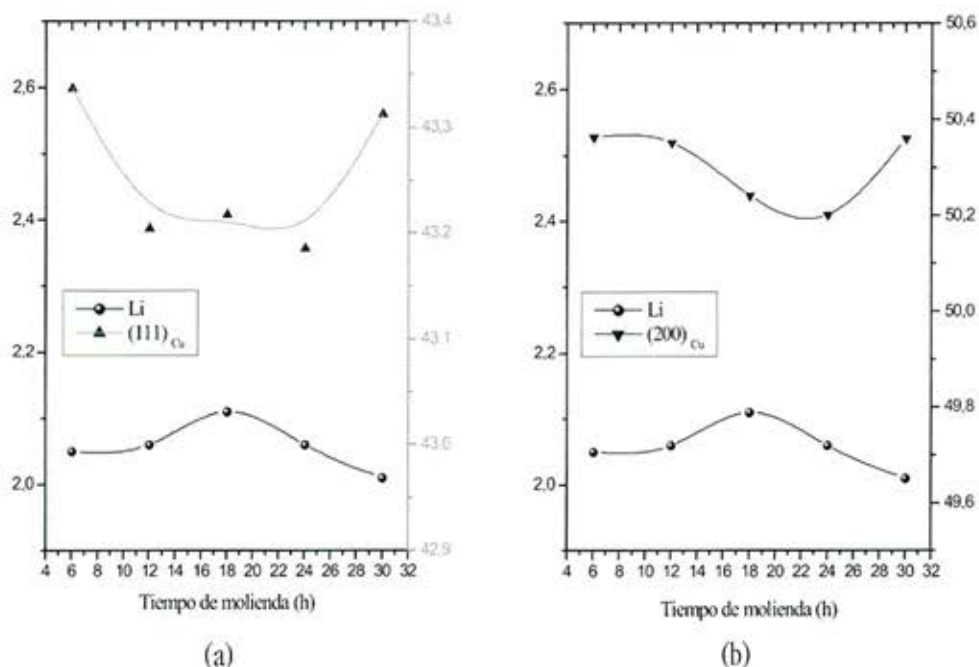


Figura 9. Comparación de resultados obtenidos mediante (a) difracción de rayos X y (b) espectroscopía de absorción atómica.

Para estudiar la posible formación de una solución sólida de litio en cobre y en ausencia de los planos de difracción del litio, en este trabajo se consideró buscar una relación entre el desplazamiento de los planos de difracción del cobre y la composición de las muestras. Este supuesto se encuentra libre de las dificultades discutidas en el apartado anterior y será discutido a continuación. Los cambios encontrados en la posición de difracción de los planos del cobre son consistentes con la incorporación de átomos de soluto en un solvente debido a que, a medida que se incrementa el tiempo, los valores se desplazan hacia ángulos menores. Sin embargo, después de 24 horas se detectó que la posición de los planos de difracción del cobre se localizó en ángulos de difracción muy próximos a los correspondientes al cobre puro. Este comportamiento podría ser una evidencia de que el litio en solución ya no se encuentra en ese estado, lo que además se comprobó con dos resultados independientes del análisis de DRX, la composición química y la microdureza de los polvos. Lo anterior es relevante pues demuestra que, pese a los inconvenientes asociados al análisis de la solubilidad en estado sólido mediante DRX de materiales fuertemente deformados y refinados microestructuralmente, los resultados generados a partir de estos análisis son completamente consecuentes con los desarrollados por otras técnicas. Al comparar los resultados de DRX con los de espectroscopía, se aprecia claramente que existe una relación entre el desplazamiento de los picos de difracción del cobre y el contenido final de Li en las muestras, Figura 9.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo estudiaron las principales variables de proceso en la fabricación de soluciones sólidas con solubilidad extendida de litio en cobre mediante Aleado Mecánico. Las dos variables en estudio fueron la razón bolas : polvo y el tiempo de molienda. Los efectos de estas variables fueron analizados mediante difracción de rayos X, espectroscopía de absorción atómica y microscopía electrónica de barrido, las principales conclusiones obtenidas fueron las siguientes:

- De acuerdo a los resultados obtenidos la solubilidad del litio en cobre puede ser extendida al someter a aleado mecánico cobre y litio puros.
- La formación de soluciones sólidas de este tipo fue asociada con refinamiento microestructural del cobre -hasta niveles nanocristalinos- aspecto que sumado a la gran cantidad de defectos y zonas de microdeformaciones generados por la deformación plástica, favorecen la difusión atómica y promueven la formación de la aleación.
- El límite de solubilidad alcanzado empleando una razón bolas

polvo de 10:1 se obtuvo con 18 horas y fue de 2, 1% en peso, valor que corresponde a un 17 % atómico valor que excede el de equilibrio a temperatura ambiente y que es muy cercano al de equilibrio a 180°C (2,7% peso).

6. AGRADECIMIENTOS

La autora desea expresar su agradecimiento al PBCT, Proyecto PSD06 y a la DI de la PUCV.

7. REFERENCIAS

1. G. Lagos, "The lithium, a new resource for Chile", Universidad de Chile, First Edition, Chile, 1986.
2. R.J.H. Wanhill, *Fatigue* Volume 16 Number 1, (1994), pp. 3-20.
3. M.A. Floriano, A. Triolo, E. Caponetti, R. Triolo, *Journal of Molecular Structure* 383 (1996), pp. 277-282.
4. Eckhard Nembach, *Scripta Materialia*, Vol. 36, No. 12, (1997), pp. 1409-1413.
5. K.V. Jata , A.K. Vasudevan, *Materials Science and Engineering A24*,1 (1998), pp. 104-113.
6. Bi-Ping Huang Zi-Qiao Zheng, *Scripta Materialia*, Vol 38, n°3 (1998), pp.357-362.
7. M. Eddahbi, C. B. Thomson , F. Carreño , O. A. Ruano, *Materials Science and Engineering A284* (2000), pp. 292-300.
8. Eckhard Nembach, *Progress in Materials Science* 45 (2000), pp. 275-338.
9. J. Pérez Landazábal, M. Nó, G. Madariaga, V. Recarte J. San Juan, *Acta mater.* 48 (2000), pp. 1283-1296.
10. B.P. Kashyap, M.C. Chaturvedi, *Materials Science and Engineering A281* (2000), pp. 88-95.
11. Jianguo Cui , Yonghui Fu , Nian Li , Jun Sun , Jiawen He , Yao Dai, *Materials Science and Engineering A281* (2000), pp. 126-131.
12. D.C. Lin, G.-X. Wang , T.S. Srivatsan, *Materials Science and Engineering A351* (2003), pp. 304-309.
13. Vijaya Singh , K. Satya Prasad, Amol A. Gokhale, *Scripta Materialia* 50 (2004), pp. 903-908.
14. Zhiguo Chen , Ziqiao Zheng, *Scripta Materialia* 50 (2004), pp. 1067-1071.
15. B. Davó, J.J. de Damborenea, *Electrochimica Acta* 49 (2004), pp. 4957-4965.
16. L. E. Rehn, P. R. Okamoto, D. I. Potter and H. Wiedersich, *Journal of Nuclear Materials* 85/86 (1979), p. 1139
17. D. M. Gruen, A. R. Krauss, M-H. Mendelsohn and S. Susman, *Journal of Nuclear Materials* 111 & 112 (1982) pp. 831-838.
18. A. R. Krauss, D. M. Gruen and A. B. DeWald, *Journal of Nuclear Materials* 121 (1984), pp. 398-403.

19. A. R. Krauss, D. M. Gruen and M. Venugopalan, *Journal of Nuclear Materials* 122 & 123 (1984), pp. 1425-1430.
20. A. R. Krauss, D. M. Gruen, N. Q. Lam and A. B. DeWald, *Journal of Nuclear Materials* 128 & 129 (1984), pp. 570-576.
21. A. R. Krauss, D. M. Gruen, M-H. Mendelsohn, R. W. Conn, D. M. Goebel, Y. Hirooka and W. K. Leung, *Journal of Nuclear Materials* 145-147 (1987), pp. 401-407.
22. B. Baretzky, E. Taglauer, W. Woller and R.P. Schorn, *Journal of Nuclear Materials* 162-164 (1989), pp. 920-923.
23. R. P. Schorn, E. Hintz, B. Baretzky, J. Bohdansky, W. Eckstein, J. Roth and E. Taglauer, *Journal of Nuclear Materials* 162-164 (1989), pp. 924-931.
24. B. Baretzky, R. P. Schorn and W. Eckstein, *Journal of Nuclear Materials* 224 (1995), pp. 50-70.
25. J. F. Smith and Z. Moser, *Journal of Nuclear Materials* 29 (1976), pp. 158-174.
26. C. Old and P. Trevena, *Metal Science* 15, (1981), pp. 281-285.
27. M-H. Mendelsohn, D. M. Gruen and A. R. Krauss, *Journal of Nuclear Materials* 141-143 (1986), pp. 184-187.
28. H. K. Schmidt, L. R. Anderson and J. A. Schultz, A. R. Krauss, D. M. Gruen, N. Shamir and M. Mintz, *Journal Vac. Sci. Technol. A* 6(3) 1988, pp. 2073-2076.
29. A. Peñaloza, M. Ortiz and C. Wörner, *Journal of Materials Letter*, 14, (1995), pp. 511-513.
30. O. Lambri, A. Peñaloza, A. V. Morón, M. Ortiz and F. Luca, *Materials Science and Engineering A212*, (1996), pp. 108-118.
31. O. Lambri, A.V. Morón, G. Lambri, A. Peñaloza, M. Ortiz, C. Wörner, and E. Bocanegra, *Materials Transactions, JIM*, Vol. 40, n°1(1999), pp. 72-77.
32. O. A. Lambri, J.I. Pérez-Landazábal, A. Peñaloza, O. Herreo, V. Recarte, M. Ortiz and C. H. Wörner, *Materials Research Bulletin* 35, (2000), pp. 1023-1033.
33. J. I. Pérez-Landazábal, O. Lambri, A. Peñaloza, V. Recarte, J. Campo, L. M. Salvatierra, O. Herreo, M. Ortiz, L. M. Milani and C. H. Wörner, *Materials Letters* 56, (2002), pp. 709-715.
34. C. Camuri, M. Ortiz and C. Carrasco, *Materials Characterization*, 5, (2003), pp. 171-176.
35. J. Zhang, S. Xie, X. Wei, Y. J. Xiang and C. H. Chen, *Journal of Powder Sources* 137 (2004), pp. 88-92.
36. A. Van del Walle, Z. Moser and W. Gasior, *Archives of Metallurgy and Materials*, Vol 49, 3 (2004), pp. 535-544.
37. C. Suryanarayana, *Progress in Materials Science* 46 (2001), pp. 1-184.
38. S. Ordoñez, P. Rojas, A. San Martín, D. Serafini and O. Bustos, *Materials Science Forum*, Vols. 416-418, (2003), pp. 138-143.
39. S. Ordoñez, P. Rojas, O. Bustos, V. Martínez, D. Serafini and A. San Martín, *Journal Materials Science Letters* 22, (2003), pp. 717-720.
40. P. Rojas, S. Ordoñez, D. Serafini, A. Zúñiga and E. Lavernia, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 391, Issues 1-2, (2005), pp. 267-276.
41. L. Lu and M-O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers, USA, 1998.
42. P. R. Soni, "Mechanical Alloying", Cambridge International Science Publishing, UK, 2000.
43. R. Cahn and P. Haasen, "Physical Metallurgy", Vol I, Elsevier Science, The Netherlands, 1996.
47. S. Zghal, R. Twesten, Fang Wu b, P. Bellon, *Acta Materialia* 50 (2002) pp. 4711-4726
48. H.W. Sheng, G. Wilde, E.Ma, *Acta Materialia* 50 (2002) pp. 475-488.
49. H. Ino, K. Hayashi, T. Otsuka, D. Isobe, K. Tokumitsu, K. Oda, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001) pp. 972-974.
50. Yuanzheng Yang, Youlan Zhu, Qiaoshen Li, Xueming Ma, Yuanda Dong, Genmiao Wang, Shiqiang Wei, *Physica B* 293 (2001) pp. 249-259.
51. T. Raghu, R. Sundaresan, P. Ramakrishnan, T.R. Rama Mohan, *Materials Science and Engineering A304-306* (2001) pp. 438-441.
52. E. Botcharova, M. Heilmaier, J. Freudenberger, G. Drew, D. Kudashov, U. Martin, L. Schultz, *Journal of Alloys and Compounds* 351 (2003), pp. 119-125.
53. E. Botcharova, J. Freudenberger, L. Schultz, *Journal of Alloys and Compounds* 365 (2004) pp.157-163.
54. E. Ma, *Progress in Materials Science* 50 (2005), pp 413-509.
55. F. Wu, P. Bellon, A. J. Melded, T. A. Lusby, *Acta mater.* 49 (2001) 453-461.
56. Velt G., Scholz B, Kunze Z, Johnson WL, *Metalurgical Transaction A21* (1990), pp. 2333-2337.
57. Thompson J. R and Politis C, *Europhys Letter*, 1987, 3- pp 199-205.

ESTUDIOS DE SOLIDIFICACION DE MONOBLOQUES DE ALUMINIO

Andrés Rodríguez¹, José Talamantes¹, Salvador Valtierra¹ y Rafael Colás²

¹Nemak S.A. de C.V. Libramiento Arco Vial km 3.8, 66000 García, N.L., México

²Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León
A.P. 149-F, 66451 San Nicolás de los Garza, N.L., México

RESUMEN

En este estudio se presentan los resultados del estudio de la cinética de solidificación en diversas zonas de monobloques de aluminio llenados a baja presión por medio de la inserción de termopares. Se estudió el efecto del calentamiento de las camisas por medio de inducción. Los puntos críticos de transformación se detectaron por medio de técnicas de análisis térmico. Se documentó la formación de dendritas primarias de aluminio y la solidificación de los eutécticos binario Al-Si y complejo Al-Si-Al₅Mg₈Cu₂Si₆. Esta última reacción se presenta a temperaturas inferiores a 500°C, lo que puede afectar el ciclo de tratamiento térmico de la pieza. Se encontró que las reacciones son afectadas por el uso del calentamiento por inducción y por la presencia de las camisas y una templadera de hierro gris localizada en la posición del cigüeñal.

INTRODUCCIÓN

La industria automotriz lleva a cabo estudios para mejorar el comportamiento y propiedades de los diversos materiales que contribuyan en la reducción del peso de los automóviles y, de esta forma, incrementar su desempeño y disminuir el consumo de combustible sin afectar la seguridad de los ocupantes. Entre estas acciones destaca el impacto en el diseño y fabricación de los diversos componentes que forman parte de los motores de combustión interna, que han incrementado su eficiencia y disminuido su peso por el uso extensivo de aleaciones de aluminio. Estas características se obtienen gracias a la menor densidad y a la mayor conductividad térmica del aluminio, que permite extraer el calor de la cámara de combustión en forma más eficiente [1,2].

La sustitución de los hierros vaciados por aleaciones de aluminio no ha sido fácil para la industria, ya que estas últimas están sometidas a condiciones más severas que las de hierro, pues han de soportar temperaturas más elevadas en la cámara de combustión, para incre-

mentar la eficiencia térmica del motor, lo que reduce las propiedades mecánicas del material y favorece la fatiga térmica [3,4].

La mayor parte de las aleaciones de vaciado usadas por la industria automotriz son del tipo hipoeutécticas y, algunas de ellas, como es la tipo 319, se fabrican a partir de chatarra para reducir el costo de la aleación. La microestructura está constituida por dendritas de aluminio rodeadas por la mezcla del eutéctico Al-Si, precipitados del tipo Al₂Cu de morfología variable, así como por diversas fases intermetálicas generadas por los elementos residuales de la chatarra. El hierro promueve la formación de varias de estas fases, las más comunes son del tipo Al₃FeSi y Al₁₅(Mn,Fe)₃Si₂, la primera de ellas es dañina por su dureza, fragilidad y su morfología del tipo placa. El magnesio se añade en ciertas aleaciones de aluminio para endurecer por precipitación de del Mg₂Si, sin embargo, su contenido se limita en aleaciones endurecibles por partículas de Al₂Cu, como es la 319, dada su tendencia a formar un eutéctico complejo (Al-Si-Al₅Mg₈Cu₂Si₆) que solidifica por debajo de los 500°C [3,5-8].

El objetivo de este trabajo es el de presentar los resultados de estudios llevados a cabo en monobloques fabricados a partir de una aleación termotratable de aluminio, con la finalidad de mejorar tanto su procesamiento, como sus características y propiedades.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los estudios se llevaron a cabo en monobloques de configuración V8, Fig. 1, llenados con una aleación tipo 319 por el método de baja presión en moldes de arena sílica [8]. Las pruebas se llevaron a cabo con bloques fabricados con metal inoculado con titanio, para refinar el tamaño de grano, y con Sr, para modificar el aspecto de la mezcla eutéctica Al-Si [3,7,8]. La composición química se presenta en la Tabla I. La cinética de solidificación se estudió mediante la inserción de termopares tipo K (cromel-alúmel).

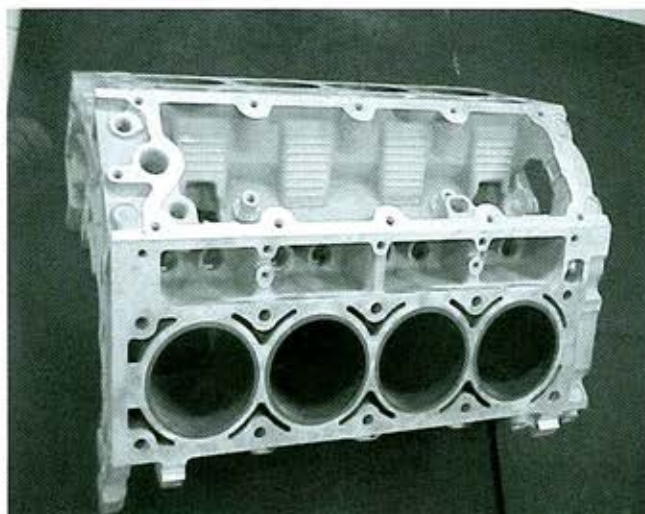


Figura 1. Bloque de aluminio tipo V-8 fabricado a partir de una aleación de aluminio.

Tabla I. Composición química del material.

Si	Cu	Fe	Mn	Mg	Ti	Sr
7.45	3.32	0.52	0.39	0.31	0.18	180.0

Valores en % peso para todos los elementos excepto el Sr que se da en ppm.

En la Fig. 2 se presenta un diagrama esquemático en que se muestra la posición en la que se colocaron los termopares, así como la presencia de una templadera de hierro gris, cuya función consiste en refinar la estructura de vaciado en la región cercana a

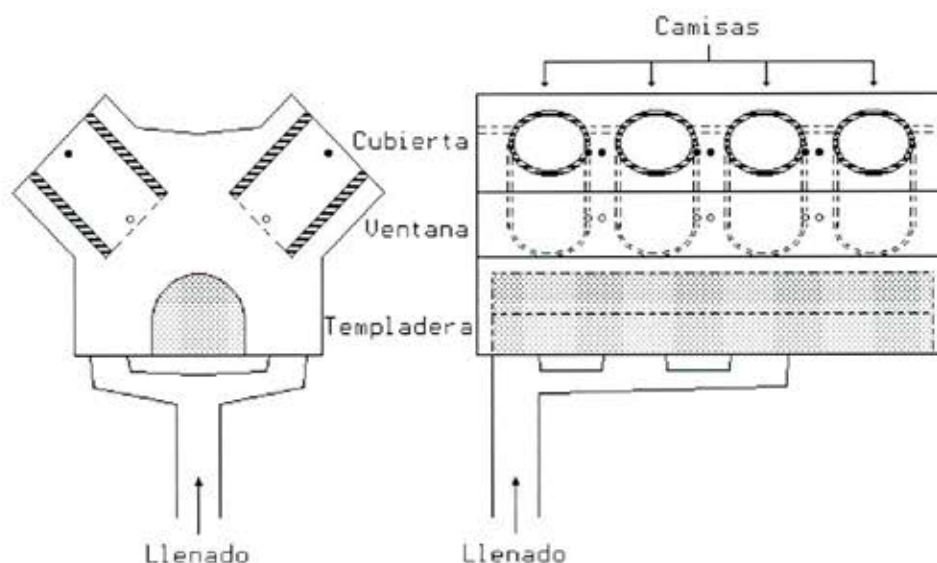


Figura 2. Diagrama de un bloque llenado por baja presión en el que se indican las posiciones en que se colocaron los termopares.

la que se encontrará el cigüeñal mediante el aumento en la tasa de solidificación y así incrementar las propiedades mecánicas de la pieza [3,9,10]. Se estudiaron las condiciones de llenado de los bloques después de haber calentado las camisas por medio de inducción, así como sin este calentamiento. Se tuvo especial cuidado de localizar los termopares en dos posiciones o alturas diferentes en las camisas de hierro gris y en los puentes entre camisas, la denominada superior o cubierta se encuentra cercana a las mazarotas (no indicadas en el diagrama de la Fig. 2 y cuya función es asegurar la alimentación de metal líquido que contrarreste la contracción volumétrica del cambio de fase líquida a sólida) y en la posición inferior o ventana, que es una región afectada por la templadera de hierro gris.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 3 se muestran las curvas de enfriamiento registradas por los termopares localizados ya sea en la posición superior de la camisa (cubierta) o inferior (ventana) en bloques llenados con y sin el calentamiento por inducción. Se debe mencionar la importancia de las condiciones de solidificación en la región correspondiente a los puentes entre cilindros, pues ésta es la última porción del bloque en ser alimentada por el metal líquido y se pueden tener problemas de congelación por el efecto que produce la masa térmica de las camisas.

Las curvas de enfriamiento, Fig. 3, se derivaron numéricamente para obtener los puntos críticos de transformación [11]. En la Fig. 4 se muestra el análisis correspondiente a un termopar localizado en la porción superior del puente entre cilindros 1 y 3. En

esta figura se grafican la curva de enfriamiento ($T-t$) y el cambio de la derivada instantánea en función del tiempo ($dT/dt-t$) y de la temperatura ($dT/dt-T$). Este tipo de análisis permite identificar con precisión los tiempos y temperaturas a los que se detectan la solidificación dendrítica, Fig. 5, así como formación de los eutécticos Al-Si, Fig. 6, y Al-Si-Al₅Mg₈Cu₂Si₆, Fig. 7. En las Figs. 5 y 6 se identifica la recaescencia causada por la evolución térmica producto de la solidificación del aluminio primario, Fig. 5, y del eutéctico Al-Si, Fig. 6. En la Fig. 7 se indica el inicio (T_s) y fin (T_f) de la solidificación del eutéctico Al-Si-Al₅Mg₈Cu₂Si₆. En las Figs. 5 a 7 se puede apreciar que el calentamiento por las bobinas de inducción reduce la tasa de solidificación y magnifica la recaescencia.

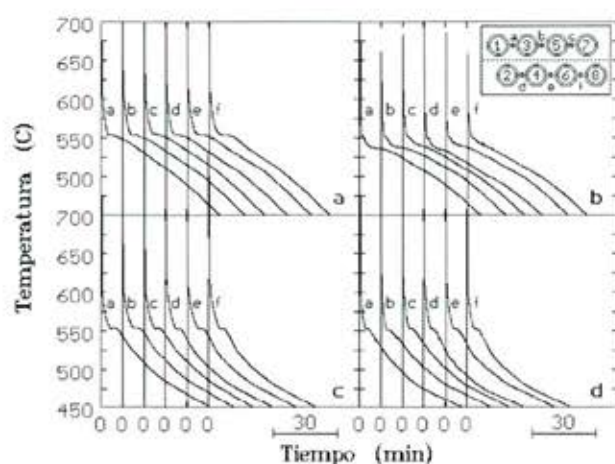


Figura 3. Curvas de enfriamiento registradas por los termopares localizados en los puentes entre cilindros en las partes superior (a y b) e inferior (c y d) en bloques calentados con (a y c) y sin (b y d) inducción.

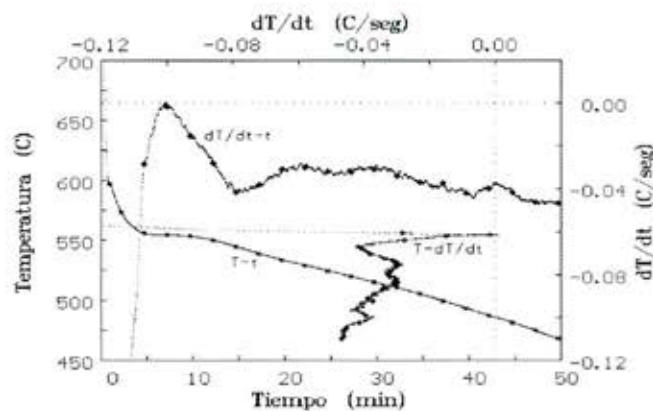


Figura 4. Curvas de enfriamiento y derivadas para la posición de cubierta del puente entre cilindros 1 y 3 del bloque calentado por inducción

Las microestructuras presentes en el bloque calentado con inducción según se encuentre en la posición superior (a) o inferior (b) del puente entre cilindros 5 y 7 se muestran en la Fig. 8. La diferencia en la morfología y espaciamento entre los diversos componentes microestructurales se debe al efecto templadera que proporciona el inserto de hierro [3]. El tiempo total de solidificación en la posición superior, la más caliente, del bloque llenado sin el uso de inducción varía de 45 a 48 min, en tanto que el llenado después de calentar las camisas es de 47 a 49 min.

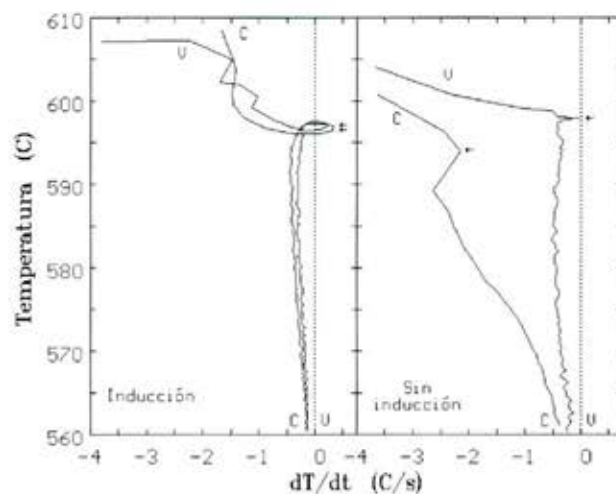


Figura 5. Curvas $T-dT/dt$ en las que se aprecia la reacción exotérmica producto de la solidificación dendrítica del aluminio. Curvas correspondientes a los termopares colocados en el puente entre cilindros 6 y 8 en cubierta (C) y ventana (V).

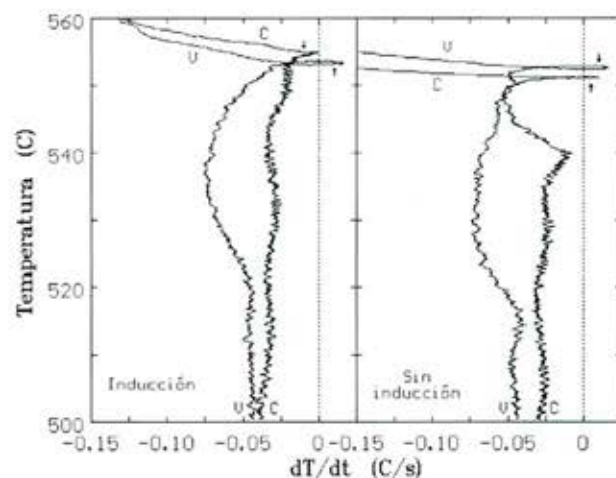


Figura 6. Curvas $T-dT/dt$ en las que se aprecia la solidificación del eutéctico Al-Si. Curvas de los termopares colocados en el puente entre cilindros 6 y 8 en cubierta (C) y ventana (V).

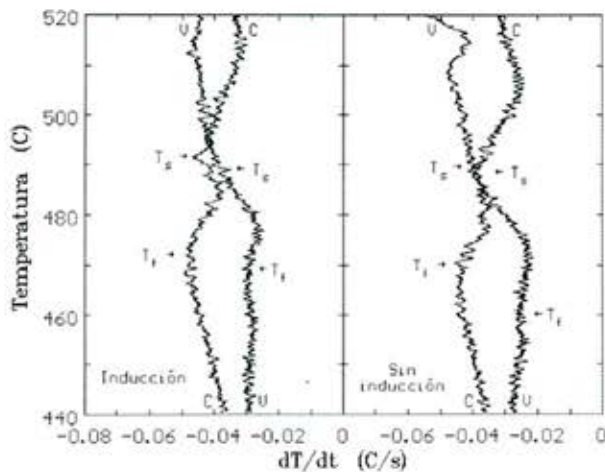


Figura 7. Curvas $T-dT/dt$ en las que se aprecia la solidificación del eutéctico Al-Si-Cu-Mg. Curvas de los termopares colocados en el puente entre cilindros 6 y 8 en cubierta (C) y ventana (V).

CONCLUSIONES

La solidificación de piezas masivas, como son los monobloques llenados por la técnica de baja presión, es afectada por los elementos mecánicos que se utilizan como templaderas. La disposición de estos elementos permite afectar la microestructura para mejorar las propiedades mecánicas de la pieza, como es el caso del material localizado cercana de la templadera de hierro gris, que afecta la región en que ha de girar el cigüeñal. La porción que solidifica al último es la cercana a las camisas de pistones por la alimentación de metal líquido proveniente de las mazarotas.

REFERENCIAS

1. Heywood, J.B., Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, New York, 1989.
2. Norris, P.M., Hastings, M.C. y Wepfer, W.J., An experimental investigation of liquid coolant heat transfer in a diesel engine, *J. Exp. Heat Trans.*, **7**, 43-51, 1994.
3. Campbell, J., Castings, 2ª Ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003.
4. Gundlach, R.B., Ross, B., Hetke, A., Valtierra, S. y Mojica, J.F., Thermal fatigue resistance of hypoeutectic aluminum-silicon castings, *Trans. AFS*, **104**, 205-211, 1994.
5. Polmear, I.J., Light Alloys, Metallurgy of the Light Metals, Arnold, Londres, 1980.
6. Armbert, L., Bäckerud, L. y Chai, G., Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 3: Dendritic Coherency, AFS, Des Plains, 1996.
7. Bäckerud, L., Chai, G. y Tamminen, J., Solidification Characteristics of Aluminum Alloys, Vol. 2: Foundry Alloys, AFS/Skanaluminium, Des Plains, 1990.
8. Colás, R., Velasco, E. y Valtierra, S., Castings, Handbook of Aluminum, Vol. 1: Physical Metallurgy and Processes, G.E. Totten y D.S. MacKenzie (eds.), M. Dekker, Nva. York, 591-641, 2003.
9. Cáceres, C.H., A rationale for the quality index of Al-Si-Mg casting alloys, *Int. J. Cast Met. Res.*, **10**, 293-299, 1998.
10. Cáceres, C.H., A phenomenological approach to the quality index of Al-Si-Mg casting alloys, *Int. J. Cast Met. Res.*, **12**, 367-375, 2000.
11. Velasco, E., Talamantes, J., Cano, S., Valtierra, S., Mojica, J.F. y Colás, R., Casting-chill interface heat transfer during solidification of an aluminum alloy, *Metall. Mater. Trans. B*, **30B**, 773-778, 1999.

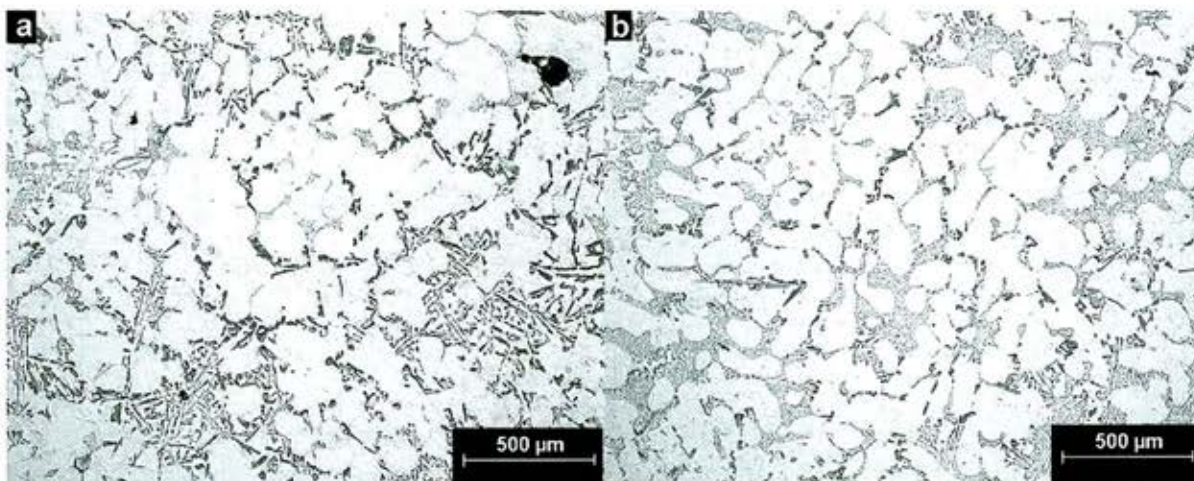


Figura 8. Microestructuras en la cubierta (a) y ventana (b) del puente entre cilindros 6 y 8 del bloque llenado después de usar inducción.

