



revista

remetallica

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

AÑO 28, N° 16 AGOSTO 2008

SANTIAGO - CHILE

ISSN 0716 - 291X



Proyecto INNOVA CORFO desarrollado entre el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y la empresa Trefimet

Editorial

Nos complace presentar un nuevo número de la revista Remetallica y aprovechamos además de saludar a nuestro lectores.

Los materiales metálicos, cerámicos y los polímeros nuevamente están presentes en los artículos que presentamos y que son contribuciones de profesores y alumnos de nuestro departamento y de colegas de otras universidades y centros de investigación.

Coincide la edición de este número con el proceso de acreditación de nuestra Universidad. Esta actividad es de gran importancia no sólo para los académicos, administrativos y alumnos de la Universidad, sino que también para nuestros egresados.

En los próximos meses y ya finalizado el proceso de Autoevaluación de las carreras que dicta el Departamento de Ingeniería Metalúrgica, nos veremos enfrentados a un proceso similar de acreditación. Agradecemos desde ya a nuestros egresados y a los empleadores que participaron en esta etapa del proceso.

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.



CURRENT STATUS AND DEVELOPMENT OF FUEL FOR RESEARCH REACTORS IN CHILE

Jorge Marín, Jaime Lisboa, Mario Barrera, Luis Olivares, Gonzalo Torres

Department of Nuclear Materials
Chilean Commission for Nuclear Energy - CCHEN
Amunategui 95, Santiago 6500687, Chile
Author contact: jmarin@cchen.cl

Abstract

CCHEN has developed, fabricated, and qualified MTR type fuel since 20 years, all of them have been loaded in both Chilean research reactors. Recently, more than 48 LEU uranium silicide fuel assemblies have been delivered to the Chilean research reactor La Reina- RECH-1. New local development deals with U-Mo fuel where, several activities has been completed such as casting of U-Mo alloys, phase stabilization studies, techniques for powder production, interaction, interdiffusion and out of pile swelling studies of standard and modified UMo/Al system. In parallel, for fission Mo, UMo foil targets are under development in the framework of an IAEA's Coordinated Research Project, and some of the achievements are included in this paper.

1. Introduction

CCHEN has been involved in development of fuel for research reactors since 1980's. Actually 48 LEU high density dispersion fuel assemblies have been fabricated of U_3Si_2 LEU with a uranium density of 3.4 g/cm^3 for La Reina research reactor - RECH-1 (over 800 LEU fuel plates). The work was launched in 1987 when was necessary to disassemble and re-assemble 31 fuel elements for the other Chilean research reactor, RECH-2 at Lo Aguirre.

These task included inspection, X-ray examination of meat distribution, plates cold examination, redesign of some fuel parts, and re-assemble of fuel elements.

In 1998 new LEU fuel was designed for conversion of RECH-1, starting with loading in the reactor core four test fuel elements for irradiation behaviour surveillance. No fuel defects were observed and no performance problems were observed. Complementary, a Chilean test fuel element was fabricated for and irradiated in HFR, Petten, The Netherlands [1], achieving high burn up performance and an excellent PIE results.

CCHEN continues on the development of new fuel designs and new fuel technologies. In 2003 has started a programme for developing U-Mo compound. As a result of it, several activities have been carried out, [3], [4] such as casting of U-Mo alloys with Mo contents from 7 to 10wt%, phase transformations, gamma phase stabilization studies and several techniques for powder production, including cryogenic milling, high energy milling and grinding milling of machined chips. Particularly, interesting results from efficiency point of view, were obtained through hydration – milling – dehydration or HMD process applied to an UMo with special condition, deformed by cold rolling and crushed by impact. Also, they were carried out interaction, interdiffusion and out-of-pile swelling studies. Last year, UMo foil manufacturing, by means rolling, is under development. The final stage on this programme considers under irradiation evaluation of dispersed and monolithic miniplates.

Based on the irradiation results, is necessary to evaluate the different solutions aimed to stabilize an interaction layer zone produced by reactions of UMo fuel with standard Al matrix [5]. as it is generally accepted. Among the different options studied, in this paper is included an experimental evaluation of the effects of Si addition to Al matrix and/or addition of a third element (Si, Zr, and Ti) to the UMo fuel.

In the other hand, suppressing the Al matrix employing just monolithic UMo as fuel meat seems to be an promising alternative solution based on the hypothesis that this fuel type can solve the U-Al interaction problem. In monolithic fuel the entirety of the fuel meat is comprised of a single foil of the fuel alloy. This fuel configuration represents the optimum in fuel meat density. The highly reduced fuel surface/volume relation and the fact that fuel-aluminium interfaces are in the cooler region of the plates should minimize the fuel-aluminium reaction [6]. Following this trend, CCHEN has started the development of technologies to obtain UMo foil as the first stage of the final aim; to have their own methodology for UMo monolithic fuel plates.

2. Experimental activities

UMo ingots were produced using an induction furnace placed inside a multipurpose chamber with controlled atmosphere. Ingots were obtained by melting natural uranium and Mo metal inside a high density alumina crucible and poured into a graphite mould. After casting, the ingots were annealed at 950°C by 24 hours in vacuum atmosphere (10–5 Torr) and cooled in argon in order to induce micro structural homogenisation and residual alpha phase transformation for gamma phase stabilization.

For dispersion fuel and interaction studies, fuel grade fine powder was necessary. To produce these powders, four techniques have been evaluated: Hydration - Milling - Dehydration (HMD), cryogenic grinding and mechanical grinding using high speed rotating blades made of several materials.

Fuel/Matrix interaction tests and out of pile swelling studies required more than twenty test miniplates. These dispersion miniplates, of pure UMo or modified by third element addition dispersed in Al matrixes, pure or alloyed with silicon, were manufactured employing the powder metallurgy conventional method.

Interaction tests, which results have been reported previously [2]-[4], involved metallographic preparation and inspection of samples extracted through

punching of miniplates and annealed in quartz capsules vacuum sealed. After annealing for diffusion tests, the samples were analysed with SEM and EDS micro analyses of interaction layer (IL) regions formed by UMo particles surrounded by aluminium matrixes. Following the kinetics considerations given by the TTT curves of the U7Mo alloy, thermal annealing were performed to 550 °C for times up to 48 hours.

Based on interaction tests results and according to our experimental UMo program [7] the following step was to develop the swelling tests were performed. Taken into account that the swelling phenomenon produces thickness increasing, volume changes in miniplates can be assumed as thickness changes. Then, for these studies, out of pile tests were applied to dispersion miniplates. Air annealing carried out at 500°C followed by immersion density measurements were applied after each annealing treatment to all miniplates. This methodology permits leads to obtain global increasing trends for each fuel/matrix combination and it's comparisons with reference U_3Si_2 miniplates.

In relation to monolithic UMo fuel, foil manufacture starts with casting of U-7Mo ingot. This casting was performed employing an induction melting furnace using a gravity pour into a graphite closed mould. Prior to hot rolling, the ingot is removed from the mould and annealed in a vacuum atmosphere to homogenize the microstructure. Because the ingot has enough thickness, the surfaces were machined under water to remove casting defects and to improve the surface ruggedness. Finally, the ingot was divided in four sections to produce equal a certain number of coupons. UMo foils for the monolithic test plates were produced by hot rolling of these coupons, which were sealed in a plain low carbon steel can (A37-24ES) to isolate the UMo alloy from the atmosphere during processing. The coupon/steel assemblies were repeatedly heated to 680°C and rolled at this temperature to reduce the thickness of the fuel meat from 5,7 mm until an average value of 0,49 mm. In a previous rolling test the thickness of a UMo fuel alloy was reduced from 2,5 mm to 0,32 mm also using only hot rolling.

3. Results and Discussion

3.1 Casting and microstructure homogenisation of U-7% wt Mo alloy

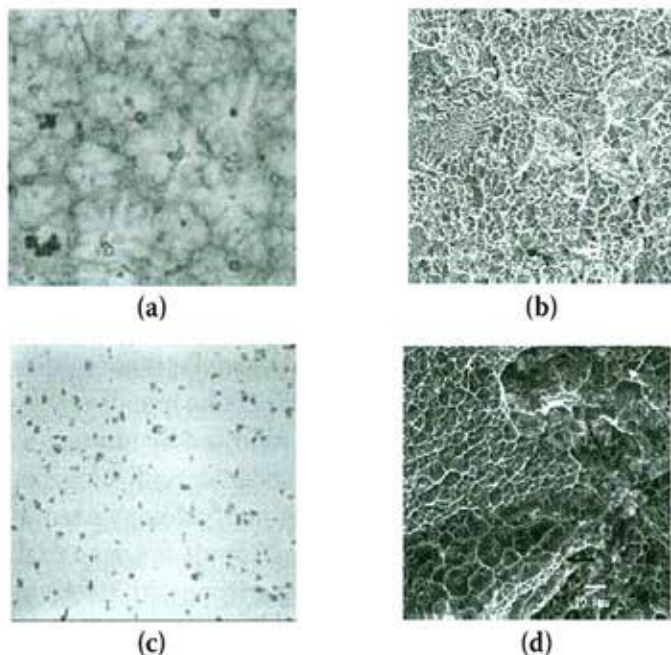


Figure 1. Optical microscopy and SEM fracture surfaces (at room temperature) of U - 7% wt Mo alloy (a), (b) As cast, (c), (d) homogenised by vacuum annealing.

In a cast alloy, Fig. 1(a), the presence of two phases, a light matrix of gamma phase and a second phase, darker, precipitated in the gamma grain boundaries is observed and accordingly to X-RD analyses, it corresponds to alpha phase. In 1(c) image, the presence of the second phase is very few, product of its dissolution during the thermal treatment. Related to fractography analyses of images (b) and (d) of as cast and annealed samples respectively, the predominant fracture mechanisms corresponding to transgranular ductile fracture via micro void coalescence combined with minor evidences of cleavage along crystallographic planes (brittle fracture). According to Charpy tests carried out from -120 and $+20^{\circ}\text{C}$, U-7% Mo alloy shows a brittle-ductile transition temperature in the range of 10 to 15 $^{\circ}\text{C}$. Any mechanic method for powder production could overcome easily this temperature, promoting ductile fracture conditions.

2.2. Powder production

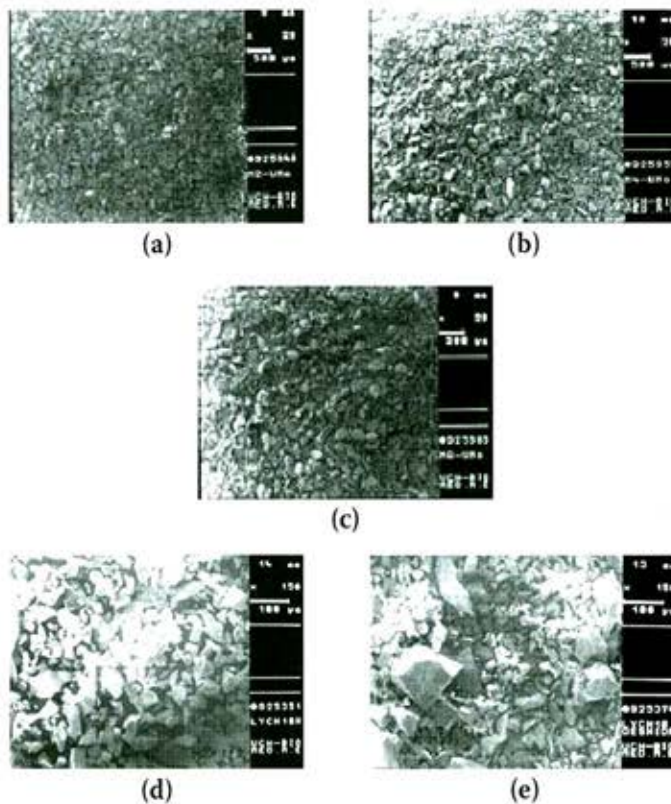


Figure 3. SEM images of powder produced by several methodologies from U7Mo previously homogenised by annealing, cold rolled and crushed (R&C): (a) U7Mo-CTT-R&C cryogenic grinding, (b) U7Mo-CTT-R&C grinded by Ti blades, (c) U7Mo-CTT-R&C grinded by WC blades, (d) U7Mo-CTT-R&C Hydrated and (e) U7Mo-CTT-R&C Hydrated and Dehydrated.

In general terms, all grinding methods for powder production results with very low efficiency and in grinding with WC blades, small amounts of Co contamination was detected in powders. In the other hand, HMD process shown be efficient, specialty applied to cold rolled and crushed UMo alloy. Anyway, in order to produce UMo powder for subsequent dispersion test miniplates, enough amounts of UMo alloy were produced by means mechanical grinding using Ti blades. The next stage will be powder production and characterization of UMo-Ti and UMo-Zr alloys in R&C condition using HMD method.

3.3. Interaction tests in dispersion fuel miniplates

Figure 4. Morphology of Interaction Layers after 48 hours/550°C annealing. Comparison between UMo/Al (a) and modified UMo+Si/Al (b).

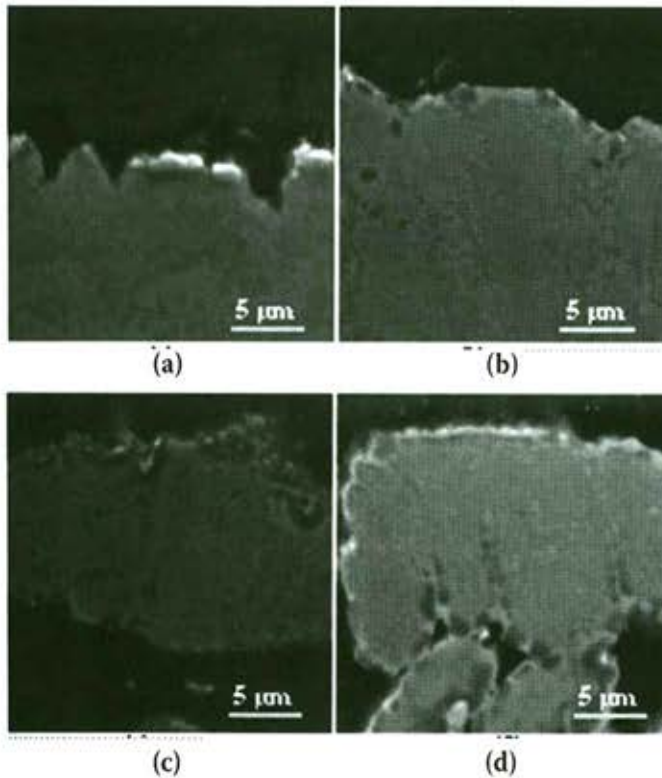
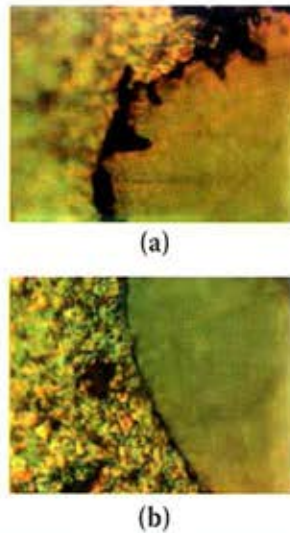


Figure 5. SEM images of (a) UMo, (b) UMo+Si, (c) UMo+Ti y (d) UMo+Zr particles dispersed in Al matrixes after 48 hours/500°C (vacuum) annealing.

SEM combined with EDS concentration profiles analyses applied to UMo samples shown in figure 5 reveal the occurrence of mechanisms of interdiffusion of U

and Mo atoms from the fuel particles toward UMo/Al interlayer zone. Evidences of Al atoms migration from the matrix toward the outlying areas of UMo particles, where combines with U to form binary aluminides (UAl_x) or ternary compound U-Mo- Al_x were detected. Towards the centre of the fuel particles, also the presence of Al was detected in UMo+Si sample (b), which confirms the occurrence of the interdiffusion phenomenon in the interlayer zone. The addition of a third element allows to delay the interdiffusion phenomenon or at least to have some influence on the kinetics of growth of the interface region. These effects are evident when observing the thickness and morphology of the interface regions. (Figure 4). These results confirm the hypothesis outlined in previous works [2] in the sense that the second phase formed by the addition of the third element, and it's preferable location in grain boundaries of UMO, it could constitute barriers to diffusion or atomic migration of the UMo/Al system. Compositions analyses verify the spontaneous migration of atoms of Si present in the Al-6061 cladding (0,6% wt%) toward the particles of UMO where, probably it form compounds with U and/or Mo. For the UMo with Si addition, this diffusive phenomenon is also verified but the presence of Si in the fuel particles makes less strong the concentration gradient and the interdiffusion of this element, appears in some grade, controlled. In consequence, if silicon atoms are presents in the UMo particles and Al matrix, it's mobility appears slowed, thus they can constitute diffusion barriers by themselves. Other authors suggest that the addition of Si just has effect in the Al matrix [8]-[9], while the outlined hypothesis is coherent with other authors [10] in the sense that the addition of Si to the fuel phase (UMo) can help to avoid or limit the interdiffusion due to the action of precipitates (second phase) and also as effect of decreasing of the silicon concentration gradients. On the other hand, the Zr addition produces a very fine and homogeneous dispersion of this element in the entire UMo microstructure, without preferential location or segregations. By means of this mechanism the Zr could be causing restrictions to movement of dislocations and vacancies and/or formation of precipitated in the grain boundaries, all mechanisms that constitute barriers to the diffusion. Titanium act in very similar form inside the UMo particles, with the difference that Ti experienced preferential location in the interface, probably, for their

affinity with the Al. The mechanisms for which the third element is capable to control the thickness and the composition of the reaction layer are relatively clear and keep certain relationship with disincensive, for some mechanism, the atomic mobility.

3.4. Out-of-Pile swelling tests applied to dispersion fuel miniplates

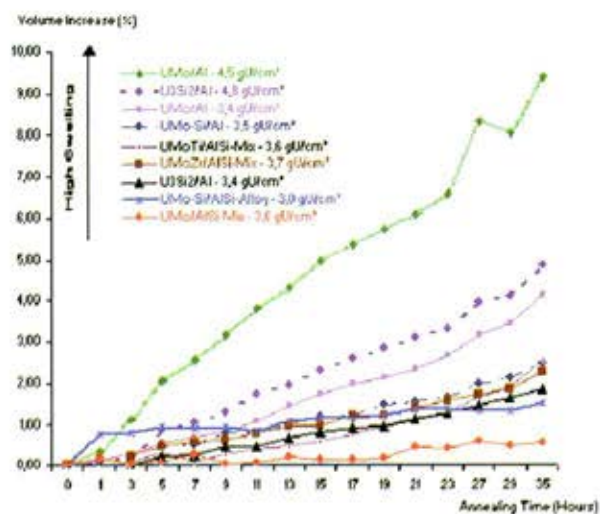


Figure 6. Volume increase v/s annealing time for UMo-Me alloy dispersed in Al matrixes Summarized result for 500°C

According to the swelling test results, the volume changes are directly related with the uranium density, and in general, third element additions result in improvements in swelling behaviours. Comparatively, the best result was obtained for dispersed miniplates made of UMo/AlSi-Mix followed by UMoSi/AlSi alloy, both slightly better than U_3Si_2 for similar range of uranium density.

The volume increase for unmodified UMo/Al system achieves levels almost three fold higher than those achieved with U_3Si_2 ; however for system UMo/AlSi mix, these undesired behaviour was reduced to values equivalent or slightly lower than for U_3Si_2 .

2.5. Development of monolithic U-Mo fuel

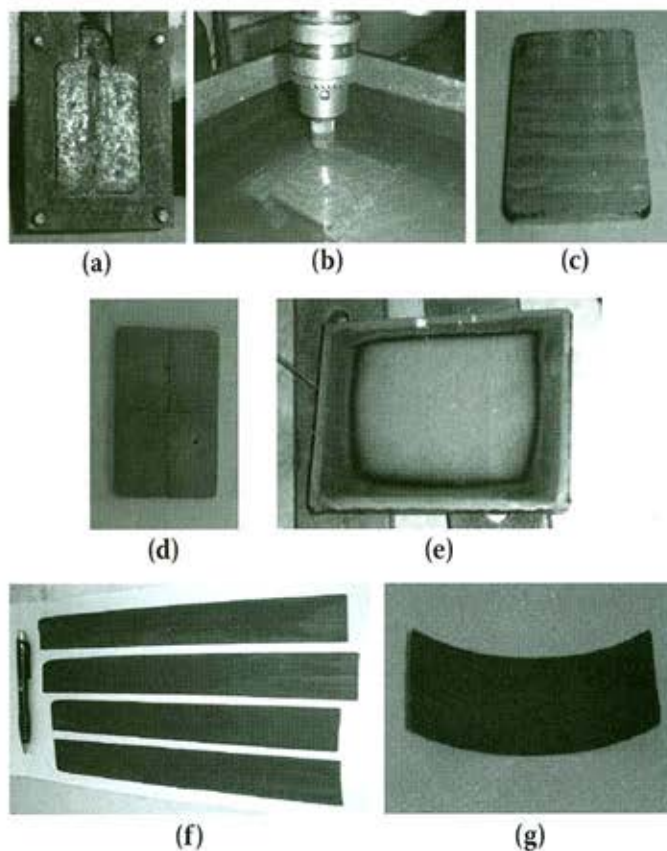


Figure 7. Sequence of UMo foil manufacture in CCHEN. (a) Ingot casting, (b) underwater machining of ingot surfaces, (c) UMo ingot, (d) ingot divided in four coupons, (e) UMo coupon sealed in steel assembly for hot rolling, (f) foils manufactured by hot rolling (0,49 mm thickness) and (g) exploratory test of cold rolling (0,32 mm thickness).

In figure 7, the sequence to obtain UMo foils includes ingot casting, machined and cutting in four sections or coupons, which were encapsulated in steel assemblies. The coupons are hot rolled and, after several rolling steps, the thickness was reduced from 5,7 to 0,49 mm (91,4%). In a previous test, an UMo foil with thickness of 320 μm was achieved by hot rolling, with total reduction of 86,9%. For the next step, new steel cans will be required to continues hot rolling until reduce foil thickness to about 180-220 μm . Finally, limited cold rolling (5% or less) would be applied to UMo foils just to improve the surface finish and stiffness increasing. The following step would be UMo-10wt% alloy foil manufacture and, finally with the

U7Mo and U10Mo foils, to select a suitable UMo/Al6061 bonding methods in order to begin the manufacture of monolithic fuel plate.

4. Conclusions

Based on results of characterization and testing described above for dispersion fuel miniplates and monolithic fuel, the following conclusions can be drawn:

The volume changes are directly related with the uranium density and for similar annealing condition, the unmodified UMo/Al system exhibited swelling levels almost three times higher than those achieved with U_3Si_2 . However for the system UMo/AlSi mix, this undesired behaviour was reduced to values equivalent or slightly lower than for U_3Si_2 .

Out of pile swelling results indicates that the modification by silicon addition is more effective in the matrix than in the fuel alloy.

Manufacture of UMo foil for monolithic fuel has been achieved successfully.

5. Acknowledgements

The authors are grateful for the support received from CCHEN through it's Nuclear Materials Department and specially from technical staff members of Fuel Element Plant – PEC.

6. References

[1] P. M. Thijssen, J. Marin, J. Lisboa, L. Olivares, F. J. Wijtsma, R. H. J. Schuring and K. Bakker "Irradiation Qualification of a Chilean Test Fuel Element." Proceedings of the 10th International Meeting on Research Reactor Fuel Management, RRFM, Sofia, Bulgaria, April 2006

[2] Luis Olivares, Mario Barrera, Jaime Lisboa, Jorge Marin, Klass Bakker, Fred Wijtsma, "Results for the recent activities of reduced enrichment program for research reactors in Chile" International Meeting on

Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR, Cape Town, South Africa, 30 Oct-2 Nov, 2006.

[3] D. Fernández, L. Olivares, J. Lisboa, J. Marin, "Fragilización y Obtención de Polvos de Aleación U-7Mo Mediante Hidruración-Molienda-Deshidruración" Jornadas SAM/CONAMET 2005, MEMAT 2005, Mar del Plata, Argentina, October 2005

[4] C. Pozo, J. Lisboa, L. Olivares, and J. Marin, "Molienda Mecánica de Aleación UMo. Interacción del Sistema UMo/Al" 4º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, Santiago, Chile 28 Nov – 1 December 2006

[5] D. M. Wachs, R. G. Ambrosek, G. S. Chang, M. K. Meyer "Design and Status of RERTR Irradiation tests in the Advanced Test Reactor". International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR, Cape Town, South Africa, 30 Oct-2 Nov, 2006.

[6] C. R. Clark, G. C. Knighton, M. K. Meyer, G. L. Hofman. "Monolithic Fuel Plate Development at Argonne National Laboratory" International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR, Chicago, Illinois, USA, October 5-10, 2003

[7] J. Marin, J. Lisboa, L. Olivares, M.A.C. van Kranenburg and F.J. Wijtsma, "Under Irradiation Qualification of a Chilean Test Fuel" Proceedings of the XXVII International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Boston, Massachusetts, USA, 6-11 November 2005.

[8] G. L. Hofman, Yeon Soo Kim, Ho Jin Ryu, M. R. Finlay, D. M. Wachs, "Improved Irradiation behaviour of uranium/molybdenum dispersion fuel". Proceedings del 11th International Topical Meeting of Research Reactor Fuel Management, RRFM, Lyon, France, 11-15 March 2007.

[9]. C. Komar Varela, M. Mirandou, S. Aricó, S. Balart, L. Gribaudo "The reaction zone in the system U-Mo/Al6061 related with the decomposition of γ U-Mo". Proceedings del 11th International Topical Meeting of Research Reactor Fuel Management, RRFM, Lyon, France, 11-15 March 2007.

[10]. D. M. Wachs, R. G. Ambrosek, G. S. Chang, M. K. Meyer "Design and Status of RERTR Irradiation tests in the Advanced Test Reactor". Proceedings del International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, RERTR, Cape Town, South Africa, 30 Oct-2 Nov, 2006.

LA IMPORTANCIA DEL ENVASE METALICO EN LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS

Oscar Pérez de Arce P¹. y Alberto Monsalve G².

¹Estudiante de Ingeniería Civil en Metalurgia, Universidad de Santiago de Chile

²Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, amonsalv@usach.cl

1. Introducción

Nuestra civilización se ha caracterizado por la adopción de inventos que una vez establecidos, hacen preguntarse. ¿Y cómo era la vida antes sin tal o cual invento? Una de estas innovaciones que diariamente está presente en nuestra sociedad es el envase metálico utilizado para la conservación de alimentos, tradicionalmente hecho de acero de muy bajo contenido en carbono y recubierto con una fina capa de estaño, lo que se denomina hojalata. Este material es capaz de entregar las cifras mecánicas que se requieren para darle al envase la resistencia mecánica que supone su fabricación, manejo y para asegurar la estanqueidad del envase incluso en producto envasados a presión. Por otro lado, la capa de estaño, la mayor parte de las veces seguida por una capa de material polimérico (un barniz fenólico) aporta la resistencia a la corrosión que requieren estos envases para lograr una adecuada conservación de los productos alimenticios. En Chile, el consumo anual de hojalata bordea las 70 mil toneladas, cifra que seguramente crecerá debido al crecimiento de la población y al mejoramiento de la economía. Esto significa que anualmente, se fabrican millones de envases. ¿Pero cómo comenzó esta historia?

Los alimentos por lo general son perecederos, lo cual implica que para poder conservarlos sea necesario cumplir ciertas condiciones de tratamiento, conservación y manipulación. El deterioro de los alimentos es causado por diferentes tipos de microorganismos. Esto implica que tanto los fabricantes, como los vendedores, distribuidores y consumidores, sufran este inconveniente, y muchas veces padezcan el deterioro de los productos adquiridos, aún antes de comenzar a consumirlos. Por esta razón es que durante la historia se han realizado importantes esfuerzos para evitar la alteración de los alimentos,

siendo la conservación de alimentos fundamental para el desarrollo de la sociedad actual.

2. Los inicios de la conservación de los alimentos

A través de la historia se encuentran intentos de los distintos pueblos o imperios para conservar alimentos por más tiempo, para prevenir la escasez en caso de necesidad (guerras, epidemias, etc.). Sin embargo, los únicos medios que pudieron utilizarse en ese entonces fueron el salado, conservas puestas en aceite, en salmuera, o el sistema de ahumado (1).

Hurgando en la historia, también es posible encontrar que los griegos solían untar con resina a sus odres (piel de animal cosida y pegada utilizada para contener líquidos) para tornarlos impermeables. Los romanos, pese a no poseer conocimientos de esterilización, lograban conservar vino durante décadas en ánforas herméticamente cerradas. Los mismos romanos intentaron conservar también alimentos en ánforas, pero no lograron los resultados esperados (2).

3. A la conquista del mundo y de los 12000 francos

No fue hasta finales del siglo XVIII que se lograron grandes avances en la conservación de alimentos (3). Situados en plena revolución francesa, el entonces General Republicano (y más adelante Emperador de Francia), Napoleón Bonaparte, figura 1, se dirigía a la conquista del mundo, y sus campañas se hacían cada vez más extensas. Entonces resultó necesario que para lograr sus metas, Napoleón necesitaba abastecer a sus tropas de

alimentos que pudieran ser transportados sin deteriorarse. Fue entonces que en 1795, el Directorio (entidad al mando de Francia en ese entonces) ofreció un premio de 12000 francos a cualquiera que inventara un método práctico para conservar los alimentos para el ejército. Este llamado fue escuchado por un confitero francés llamado Nicolás Appert (1749-1841) quien comenzó de inmediato a trabajar arduamente para obtener este premio (4).



Figura 1. Napoleón Bonaparte

A pesar de no tener estudios en ciencias, Appert tenía gran interés en la conservación de alimentos y ya a temprana edad aprendió a elaborar cerveza y pickles (5). Más adelante fue aprendiz de chef en el Palais Royal Hotel en Chalons, Francia y en 1708 se mudó a París donde se destacó como confitero. Además, la química todavía no evolucionaba como ciencia (predominaba la Alquimia como protociencia) y no se tenía ningún conocimiento sobre bacteriología. Todo este entorno desfavorable supone que el lograr la conservación de los alimentos, sería una tarea ardua, similar a una hazaña digna de Arquímedes.

En efecto, a Appert le tomó 14 años de experimentación (mediante el clásico método de prueba y error) para lograr preservar las carnes y los vegetales hasta el invierno, período de mayor escasez de estos bienes, figura 2. Tuvo muy pocas referencias en las cuales basar sus experimentos, sólo existía una publicación sobre la preservación de los alimentos mediante esterilización, escrito por Lazzaro Spallanzani (1729-1799). Luego de muchos intentos, logró dar con un proceso el cual consiste en calentar los alimentos por sobre los 100 °C, lo que resulta en la esterilización de los éstos. Las bases de este proceso son utilizadas actualmente para la conservación de algunos alimentos (enlatados), y es conocido como el proceso de Appertización en honor a su creador.

En 1804 se realizaron una serie de pruebas públicas de su producto en Brest, y en ese mismo año Appert abrió la primera industria de conserva de alimentos en la ciudad francesa de Massy, al sur de Paris. En 1809, Appert ya había logrado preservar algunos alimentos y presentó sus resultados al comité que incluía Guy-Lussac y Parmentier, pero antes de entregarle el premio, le solicitaron que publicara sus descubrimientos en 200 copias impresas a su coste. Fue así como en 1810 fue publicado *Le Livre de tous les Menages, ou l'Art de Conserver pendant plesieurs annees toutes les Substances Animales et Vegetables* (El arte de conservar durante varios años todas las sustancias animales y vegetales), lo cual le valió a Appert el recibir el premio de los 12000 francos y una medalla de oro de la *Societe d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*. (Sociedad para el estímulo de la Industria Nacional).



Figura 2.- Appert, demostrando su proceso de conservación de alimentos

El proceso era muy lento y tomaba alrededor de cinco horas lograr la esterilización. Consistía en colocar los alimentos en jarros de vidrio y calentarlos a baño maría. Una vez que las jarras se calentaban, eran retiradas del baño y selladas con corchos y cera, y reforzadas con alambre (Figura 2). Appert demostró que el proceso efectivamente preservaba los alimentos por largos períodos de tiempo, siempre y cuando los sellos no fuesen rotos. El proceso se utilizó para conservar consomé, caldo, filete de carne de vacuno, vegetales, productos lácteos, hierbas y frutas. A pesar de que Appert nunca pudo demostrar por qué su proceso conservaba los alimentos, él es considerado como el padre de la ciencia de la conservación de alimentos, ver figura 3. Tendría que pasar otro medio siglo para que su coterráneo, Louis Pasteur, explicara la relación entre los microbios y la descomposición de alimentos, validando el proceso de Appert.

En cuanto a los 12000 francos, Appert utilizó este premio para financiar su fábrica en Massy, fundó la casa Appert en 1812, produjo cubas de caldo dos años más tarde y experimentó con diversas ideas, adoptando finalmente la lata en sustitución del frasco de vidrio. Su fábrica en Massy continuó operando por otros 123 años, hasta 1933.



Figura 3.- Estampilla postal en reconocimiento a Nicolás Appert

A pesar de sus aciertos en la industria conservera y del reconocimiento de varios, entre ellos el gobierno francés, Appert falleció en la pobreza un 3 de junio de 1841 en Massy, Francia. Fue sepultado en una tumba corriente (5).

4. Evolución de la conservación de alimentos

Evidentemente, los jarros de vidrio no eran los mejores recipientes para el transporte de los alimentos, principalmente debido a su fragilidad. Para este problema, en Inglaterra se comenzó a estudiar alternativas a los contenedores de vidrio. Esta alternativa debía ser capaz de resistir las temperaturas del proceso de Appertización, además de ser inerte ante la acción de los jugos del alimento contenido dentro. La solución llegó en 1810 con el patentamiento del envase de hojalata por parte de Peter Durand y la empresa inglesa Donkin. Hall and Gamble perfeccionaron el proceso de Appert y ya a partir de 1818, las latas Donkin adoptaron un aspecto similar al de las actuales, pero recubiertas por un barniz interior protector (3).

En cuanto a equipos de calentamiento de los envases, sólo hasta 1874 fue posible el perfeccionamiento de un recipiente cerrado que usara vapor a presión en forma segura, cuando un conservero de Filadelfia, Estados

Unidos patentó el autoclave. En los últimos años se ha dedicado especial atención al diseño de procesos y equipos que garanticen un tratamiento térmico seguro y una buena calidad del producto.

Curiosamente el abrelatas se inventó recién en el año 1865, bastantes años después de la invención del envase de hojalata. Los historiadores comentan que los soldados napoleónicos acostumbraban abrir las latas con la bayoneta. Por esa época, muchos talleres de hojalatería comenzaron a desarrollarse con el fin de construir envases, probablemente asegurando la estanqueidad mediante la utilización de sellantes.

Durante la guerra civil estadounidense, los soldados del norte contaban en su dieta con alimentos enlatados, lo que les otorgaba una ventaja frente a las tropas del sur. Durante la guerra civil se producían 35 mil latas al día, fundamentalmente carne y leche condensada. Al desmovilizarse el ejército, muchos soldados continuaron con la costumbre de consumir alimentos enlatados, con lo cual, tras la guerra, la producción de latas de conserva aumentó desde 5 millones hasta 30 millones de envases al año.

Durante la segunda guerra mundial, gran parte de los víveres para los soldados que combatían en primera línea les llegaban en forma de conservas, pudiéndose decir que cada soldado llevaba en su equipo, un abrelatas, ver figura 4.



Figura 4.- Abrelatas usado por los soldados aliados durante la segunda guerra mundial.

5. Manufactura de la hojalata

La hojalata es acero recubierto con estaño. El acero es de bajo contenido en carbono, siendo una composición típica la que se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición típica del acero para la fabricación de hojalata.

%C	%Mn	%S	%P	%Al	%N	%Fe
0,05	0,30	0,015	0,015	0,05	0,005	resto

La fabricación del acero se realiza por colada continua, lo que genera planchones de 12 a 15 m de longitud, 1 m de ancho y 150 mm de espesor. Estas dimensiones son orientativas, porque pueden variar de una planta a otra. Una vez enfriado, el planchón se recalienta en un horno de homogeneizado a una temperatura de 1.250°C con el fin de homogeneizar su composición química y lograr la disolución de los nitruros de aluminio, que son importantes en la determinación de las texturas finales. Enseguida, el planchón es laminado en caliente en un laminador trío reversible y posteriormente se lamina, siempre en caliente en un tren laminador de seis marcos hasta un espesor de 2 mm. Llegado a este punto, el material se bobina a una temperatura del orden de 680°C, dejando enfriar la bobina hasta temperatura ambiente. Con el fin de lograr el espesor final típico de la lámina de acero para la producción de hojalata de 0,18 mm a 0,30 mm, el material es laminado en frío y luego sometido a recocido convencional o bien a recocido continuo, lo que baja la dureza a valores aceptables. Para las hojalatas de mayor dureza se utiliza recocido continuo.

Hasta 1930, la hojalata se producía por inmersión de la lámina de acero en un baño de Sn fundido. Sin embargo, este procedimiento de fabricación presentaba desventajas, como poca uniformidad en el espesor de la capa de estaño, pérdidas etc. A partir de esa época comenzó a desarrollarse el recubrimiento electrolytico que resolvía gran parte de los problemas que presentaba el recubrimiento por inmersión.

Tras el recocido continuo, el material es sometido a un proceso electrolytico en línea, haciéndolo pasar por un baño de ácido sulfónico (HOOC-CHOH-CHOH-COOH), lo que produce el depósito de Sn metálico a partir del ión Sn^{+2} sobre el acero al aplicar una corriente eléctrica apropiada (6). Los ánodos son de estaño, normalmente en forma de barra de 75x50mm de sección transversal y 2000 mm de largo, con un peso aproximado de 45 kg. Una vez que el ánodo se va disolviendo, el ión estañoso

se deposita sobre el acero. Se utiliza el ácido sulfónico debido a que asegura una buena conductividad iónica, requisito indispensable para que los iones Sn^{+2} que se desprenden del ánodo, viajen a través de la solución y se depositen sobre la superficie del acero. La temperatura del baño se mantiene entre 38 y 49°C. Una instalación típica debe ser capaz de producir 100.000 A a 24 V, aunque las necesidades de corriente totales dependen de la velocidad de la lámina y del espesor del recubrimiento. Esta capa de estaño es opaca, por lo que es necesario fundirla, lográndose un recubrimiento brillante, una vez que se enfría el estaño sobre la lámina. La temperatura de fusión del estaño 231,9°C, por lo que se debe calentar la lámina a temperaturas algo superiores para asegurar la fusión completa de la capa de estaño. El calentamiento de la chapa se puede realizar por tres métodos: por paso de corriente, por inducción o mediante la utilización de calor radiante. En el primer caso, la lámina se hace pasar entre dos rodillos que son a su vez los terminales de una corriente alterna en que la lámina es la resistencia eléctrica. En el caso de calentamiento por inducción, se impone un voltaje alterno de alta frecuencia a una espira de cobre refrigerada, con lo que se obtienen corrientes de Eddy en la hojalata, lo que causa el calentamiento y la fusión de la capa de estaño. En el caso de calentamiento por radiación, se utilizan quemadores de gas hechos de material cerámico que irradian calor hacia la lámina, produciendo la fusión de la capa de estaño.

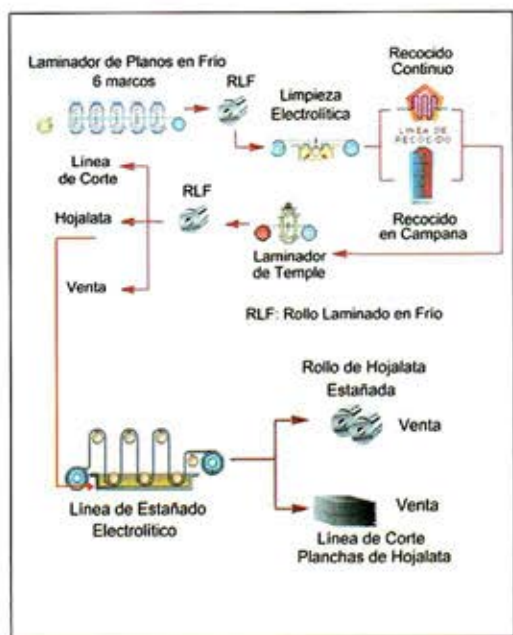


Figura 5. Esquema de la última etapa de la fabricación de hojalata

hojalata denominada E1/2 contiene por un lado 2,8 g/m² de estaño y por el otro 5,6 g/m². Los espesores de la capa de estaño pueden ir desde 0,20 μm hasta 2,5 μm.

Designación del recubrimiento	Peso nominal del recubrimiento (g/m ²)
E1	2,8/2,8
E2	5,6/5,6
E3	8,4/8,4
E4	11,2/11,2
E1/2	2,8/5,6
E1/3	2,8/8,4
E3/2	8,4/5,6
E4/2	11,2/5,6

Tabla 3.- Tipos de hojalata de acuerdo al espesor de la capa de estaño.

6. La hojalata

La hojalata electrolítica es una lámina de acero, de espesor igual o inferior a 0,30 mm, recubierta de estaño por ambas caras, por electrodeposición.

Se clasifica de acuerdo a la dureza Rockwell T, según se muestra en la tabla 2. La dureza Rockwell T es una escala especial de dureza utilizada para materiales delgados, empleándose como indentador, una bola de acero de 1/16 de pulgada. A su vez, la hojalata se clasifica de acuerdo a la cantidad de estaño añadido de acuerdo a lo que se muestra en la tabla 3. Debe notarse que no necesariamente se agrega la misma cantidad de estaño en ambas caras de la lámina. Las cantidades agregadas se expresan como múltiplos de 2,8 g/m². Por ejemplo la

La hojalata se fabrica de acuerdo a la norma ASTM A623M-98 para los requerimientos de dureza y de acuerdo a la norma ASTM A624 en lo que respecta a la pasivación. El objetivo de esta pasivación es disminuir la formación de óxidos de estaño sobre la superficie durante su almacenamiento, además de proteger la hojalata de posibles decoloraciones durante el proceso de barnizado y litografiado además de protegerla contra el ennegrecimiento cuando la hojalata toma contacto con los alimentos. Esta pasivación se realiza por inmersión en dicromato sódico. Finalmente, a la hojalata se le aplica una capa de aceite que no es nociva para la salud, cuyo propósito es disminuir el rozamiento entre las distintas láminas y facilitar su paso por las máquinas al fabricar los envases. Para identificar los distintos tipos de hojalata, se suele utilizar un código de dibujos sobre la misma de acuerdo a lo que se muestra en la figura 5. La resistencia a la corrosión de estos diferentes tipos de hojalata se mide a través de un ensayo conocido con el nombre de ATC (Alloy Tin Couple), de acuerdo a la norma ASTM A 623 (7).

Designación de temple	Recocido	Dureza
T2	BA	50 a 56
T2,5	BA	52 a 58
T3	BA/CA	54 a 60
T4	BA/CA	58 a 64
T5	CA	62 a 68

Tabla 2.- Tipos de hojalata.

BA: Batch Annealing o Recocido Convencional
CA: Continuous Annealing o Recocido Continuo

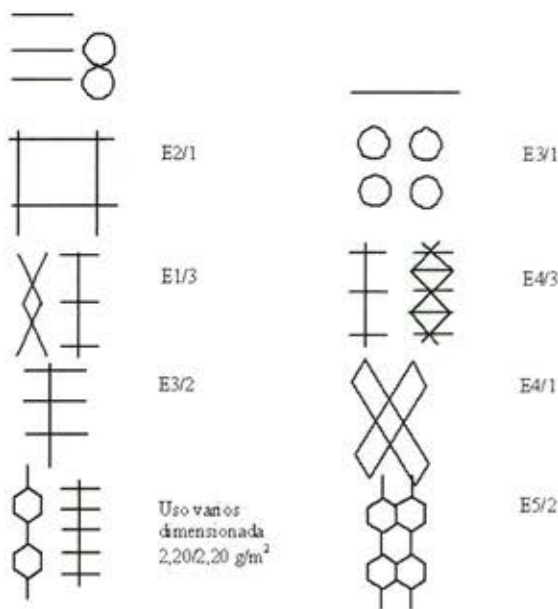


Figura 6.- Esquema de las marcas distintivas de los diversos tipos de hojalatas.

7. Metalurgia de la capa de estaño

La capa de estaño que se agrega al acero para fabricar la hojalata se compone de varias subcapas, tal como se muestra en la figura 7. Sobre el acero existe una capa aleada de hierro y estaño, que desde el acero y hacia el estaño corresponde a:

- a) Una capa de fórmula Fe_2Sn , conocida como fase épsilon ϵ
- b) Una capa de fórmula $FeSn$, conocida como fase zeta ζ
- c) Una capa de fórmula $FeSn_2$, denominada fase eta η , estable por debajo de $496^\circ C$.

Enseguida aparece la capa de estaño puro, tras lo cual, aparece una capa de óxido de estaño. Encima de esta capa de óxido de estaño se aplica un recubrimiento polimérico, consistente en un barniz, que usualmente es dorado o blanco, cuya misión es otorgar una segunda barrera protectora contra la corrosión. Los espesores de cada una de estas capas es la que se muestra en la tabla 4.



Figura 7.- Distintas capas que constituyen el recubrimiento de la hojalata.

Las investigaciones llevadas a cabo por Castell-Evans (8) revelan que la morfología de la capa de Sn está relacionada con las orientaciones cristalográficas del sustrato (texturas cristalográficas). Sobre planos {110} del acero, los cristales de Sn crecen paralelos y con sus ejes principales formando un ángulo agudo con la superficie de acero. Sobre planos {100}, lo cristales de Sn crecen de que sus ejes principales crecen paralelos o perpendiculares entre sí. En la figura 8, se puede apreciar una típica imagen de la capa de estaño, obtenida por microscopía electrónica de barrido y reportada por Zumelzu (9), pudiendo apreciarse la morfología de los cristales de estaño depositados sobre el sustrato de acero.

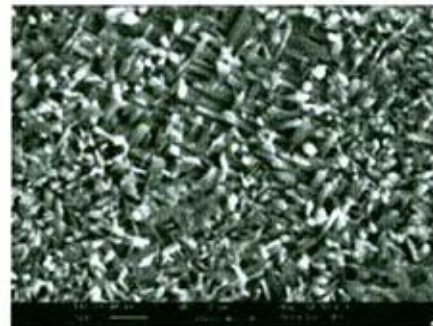


Figura 8.- Cristales de capa aleada de $FeSn_2$ en hojalata convencional. 7910X.

Capa	Espesor (μm)
Acero base	254
Capa aleada	0,0254
Estaño	0,254
Óxido de estaño	0,00254

Tabla 4.- Espesores de las diversas capas utilizadas en el recubrimiento de una hojalata.

8. El envase

Actualmente los envases de hojalata se fabrican en varios formatos. El más famoso quizás pueda ser el formato R0200, conocido porque en él se envasan preferencialmente productos del mar. Otros formatos usuales son el salmonero, el RR-125, el sopero, el medio salmonero, el OL-120, el buffet, el R0-1000 y el jitney, ver figura 9. Existen también otros formatos utilizados para el envasado de productos hortofrutícolas, como se muestra en la figura 10.

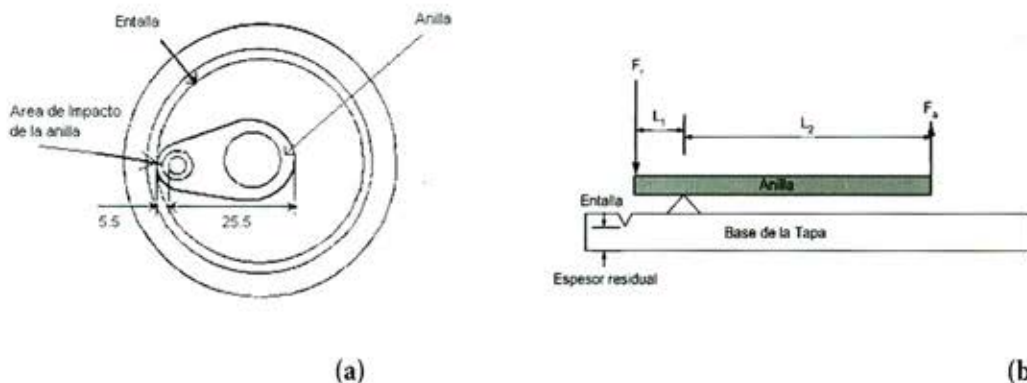


Figura 11.- Esquema de (a) la tapa de fácil apertura; (b) anilla y remache.

ejerciendo fuerzas entre 3,5 y 7 Kgf. La figura 11 muestra un esquema de la tapa de fácil apertura, mostrándose además un detalle del remache que permite tirar de la anilla.



Figura 9.- Diversos formatos de envases de hojalata para productos del mar.



Figura 10.- Formatos de envases de productos hortofrutícolas.

9. Tendencia modernas

Dos han sido las innovaciones más recientes en la industria del envase. La primera y la más antigua es la introducción de la tapa de fácil apertura Easy Open End (EOE), que simplifica la apertura de la lata a prácticamente dos movimientos realizados con la mano,

La segunda innovación es la que permite autocalentar el contenido de la conserva, cuyo cuerpo se fabrica de plástico a través de la combinación química entre óxido de calcio y agua, para formar hidróxido de calcio, desprendiendo calor suficiente para dejar a los alimentos a una temperatura cercana a los 70°C. Naturalmente el agua y el óxido de calcio van en compartimentos aislados entre sí y aislados de los alimentos y ambos sólo se ponen en contacto entre sí tras romper el consumidor los sellos aislantes.

10. Ingeniería de envases

Se han realizado investigaciones tendientes a evaluar las cargas necesarias para realizar el proceso de apertura de la tapa de fácil apertura. Se han planteado modelos capaces de describir las cargas de apertura basados tanto en métodos numéricos como en modelos

fenomenológicos. Las contribuciones en este ámbito aparecen en la literatura científica por los años 80, por el grupo de trabajo del Prof. B. Cotterell y de Y. W. Mai de la Universidad de Sydney en Australia (10) o de CM. Muskat-Fenech y A.G. Atkins, de la Universidad de Reading, en Inglaterra (11). En Chile los estudios en el ámbito de modelos de procesos de apertura en esta área, han sido llevados a cabo en la Universidad de Santiago (12-13), con el apoyo del Fondo Nacional de Ciencia y Tecnología (FONDECYT). Se han construido dispositivos para simular de manera experimental los procesos de apertura de tapas y además se han desarrollado modelos numéricos tendientes a evaluar dichas cargas, encontrándose consistencia entre los resultados experimentales y los predichos por los modelos numéricos. En la figura 12(a), se muestra el mallado correspondiente a una tapa EOE, que se ha utilizado en una de los modelos numéricos desarrollados y en la figura 12(b) se muestra el valor tanto de la carga de apertura como de la carga de rasgadura medidas experimentalmente con ayuda de dispositivos especialmente diseñados.

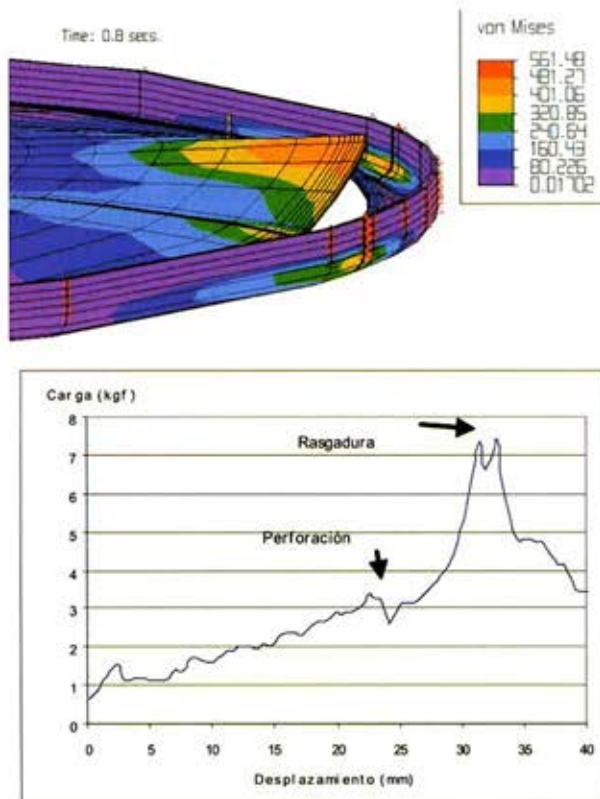


Figura 12.- (a) Mallado para el modelo numérico de apertura de tapas de fácil apertura; (b) Cargas experimentales

medidas en la apertura de tapas. La carga de perforación se refiere a la carga necesaria para perforar la tapa; la carga de rasgadura se refiere a la carga necesaria para rasgar la tapa.

11. Defectos de los envases

El alimento dentro de los envases debe permanecer herméticamente sellado hasta ser abierto para su consumo. Si existe algún defecto en el envase que comprometa la hermeticidad del mismo, anterior a su consumo, es recomendable devolver el producto ya que el alimento al interior del envase puede estar seriamente descompuesto.

Algunos de los defectos más comunes de los envases metálicos son los siguientes (14):

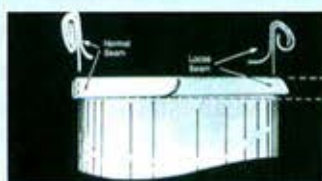




✓ Cierre: el cierre de la tapa no se encuentra finalizado. Se encuentra comprometida la hermeticidad del producto, por lo que el riesgo es potencialmente alto



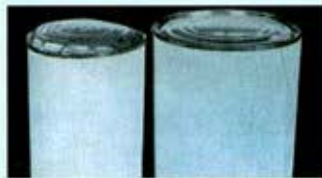
✓ Cierre: la tapa presenta una fractura en la línea de punteo (o rotura del semicorte). El riesgo a la integridad del alimento es potencialmente alto si el envase filtra.



✓ Cierre: diagrama de cierre normal y cierre suelto. En estos defectos se puede observar un "salto" o "espacio muerto". El riesgo es alto si existe una pérdida del vacío o sello hermético.



✓ Picada: el cuerpo del envase se encuentra picado (perforado). Se ha perdido el vacío del envase, por lo que el daño al alimento es potencialmente alto.



✓ Fondos hinchados: el fondo del envase se encuentra hinchado, lo que significa que existe una formación de gas en el envase y es evidente que el alimento se encuentra en mal estado.

12. Conclusiones

El envase de hojalata se encuentra en un momento de mucho desarrollo producto de un esfuerzo de años en el mejoramiento de sus prestaciones. Lejos de desaparecer en los supermercados, es un producto que se mantiene en el tiempo y que nos acompañará durante muchos años, debido a sus innumerables ventajas. Cualquier mejora que se haga en él arrojará sin duda muchos beneficios, debido al gran volumen que supone la producción de envases de hojalata.

13. Referencias

1. Jean-Paul Barbier, "Nicolas Appert - Inventeur et humaniste", ROYER saga sciences
2. Jesús Contreras, "Alimentación y cultura: Necesidades, gustos y costumbres", Edición Universitat, Barcelona, 1995, pp. 311-312
3. "Historia de las conservas"
<http://www.catedu.es/ctamagazine/images/stories/flash/historia.swf>
4. "Historia de la alimentación"
<http://www.comersinriesgos.com.ar/historiaalimentacion.htm>
5. Biografía de Nicolas Françoise Appert
<http://www.answers.com/topic/nicolas-francois-appert?cat=technology>
6. The Making Shaping and Treating of Steel, 10th Ed. Ed. By W. Lankford.
7. Páez M., Sepúlveda Y., Monsalve A., "Ensayo ATC", Informe Técnico CSH, 2000.
8. Castell-Evans J.V., Transactions of the Institute of Metal Finishing, 47, 1969, 71-76.
9. Zumelzu E., Cabezas C., "Predicción del comportamiento a la corrosión de hojalatas para envases obtenidas por colada y recocido continuo", Jornadas SAM/CONAMET/AAS, Septiembre 2001.
10. Mai Y. W., Cotterell B., The essential work of fracture for tearing of ductile metals, Int. Journal of Fracture, 24 (1984), 229-236.
11. Muscat-Fenech C., Liu J. H., Atkins A. G., "The trousers tearing test with ductile metal sheets", Journal of Materials Processing Technology, 32 (1992), 301-315.
12. A. Monsalve, A. Artigas, D. Celentano, J.L. Basoalto y C. Alvarez, Modelo fenomenológico para el proceso de apertura de tapas EOE, XXII Encuentro del Grupo Español de Fractura, Almagro, 9-11 de marzo, 2005, España
13. A. Monsalve, A. Artigas, D. Celentano, J.L. Basoalto y C. Alvarez. "Study and modelling of the opening and tearing-off process of tinfoil lids". Engineering Failure Analysis, 13 (2006), 210-225.
14. www.inesa.cl

ESTUDIO DE FALLAS EN REVESTIMIENTOS DE CHANCADORES FABRICADOS EN ACEROS ALTOS EN MANGANESO

Alfredo Artigas A.¹, Cesar Segovia C.²

¹Profesor Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, aartigas@usach.cl

²Laboratorios SIMET-USACH, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, simet@usach.cl

Introducción

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

Los aceros al manganeso son materiales de baja resistencia y alta ductilidad, como se puede determinar por medio de un ensayo de tracción antes de su puesta en servicio. Su microestructura es principalmente una fase austenítica metaestable, posterior a su tratamiento térmico.

Sus principales propiedades mecánicas obtenidas son: su esfuerzo de fluencia está entre de 280 y 470 MPa. Dureza Brinell del orden de 170 a 220. La elongación a rotura típica varía entre 20 y 40% para secciones transversales de piezas originales. Esta alta ductilidad permite lograr las más altas tenacidad al impacto por sobre 136J a temperatura ambiente, y tenacidad a la fractura del orden de $120\text{MPa}\sqrt{m}$.

Otra característica importante de estos aceros es su capacidad para endurecerse por trabajo desde una dureza inicial de 180 BHN hasta sobre los 500 BHN (51 HRC). Las figuras 1 muestran los resultados comparativos entre distintas aleaciones ferrosas resistentes al desgaste en: tracción (fig.1(a)) e impacto repetitivo (fig. 1(b)), en las que se observa principalmente la gran capacidad de deformación de los aceros al Mn, su tenacidad y su endurecimiento por deformación. Evidentemente superior a las otras aleaciones ferrosas comparadas.

Tabla 1: Aceros austeníticos fundidos según la norma ASTM A128

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

Por otro lado, la austenita con altos %Mn, es muy susceptible al fenómeno de fragilidad intergranular,

la cual es la principal causa de los rechazos en producción y fallas en servicio. El efecto de la masa juega un papel extremadamente importante en la segregación dendrítica. La concentración de elementos de aleación en los espacios interdendríticos, actúa directamente en desmedro de la tenacidad e indirectamente modifica la cinética de transformación de la austenita.

Figura 1.- (a) Curva de tracción real, que compara las respuestas entre tres aleaciones típicas resistentes al desgaste (b) Ensayo de impacto repetitivo para dos aleaciones resistentes al desgaste que muestra el efecto de la deformación y la dureza

Uso en la Molienda de Minerales

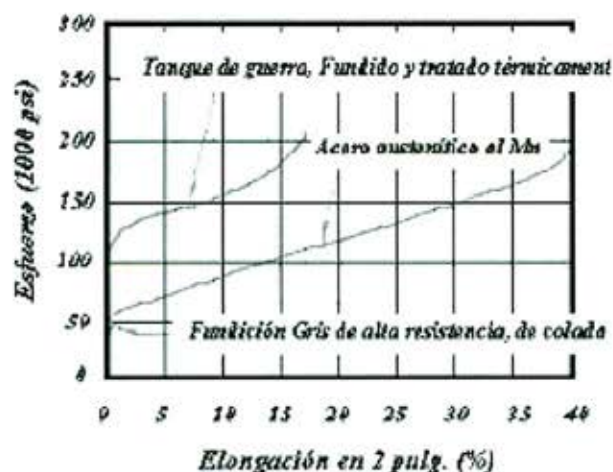
Por las razones antes expuestas este tipo de material es ideal para componentes de alto desgaste y con impactos repetitivos. La principal cualidad que posee es presentar un gran endurecimiento superficial debido a golpes reiterados, lo que confiere al acero una alta resistencia al desgaste lo que se suma a la gran tenacidad que presenta, necesaria para soportar grandes esfuerzos sin fracturarse.

Por sus propiedades estas aleaciones son ampliamente utilizadas en revestimientos resistentes a golpes y desgaste, en particular, se tienen las siguientes aplicaciones:

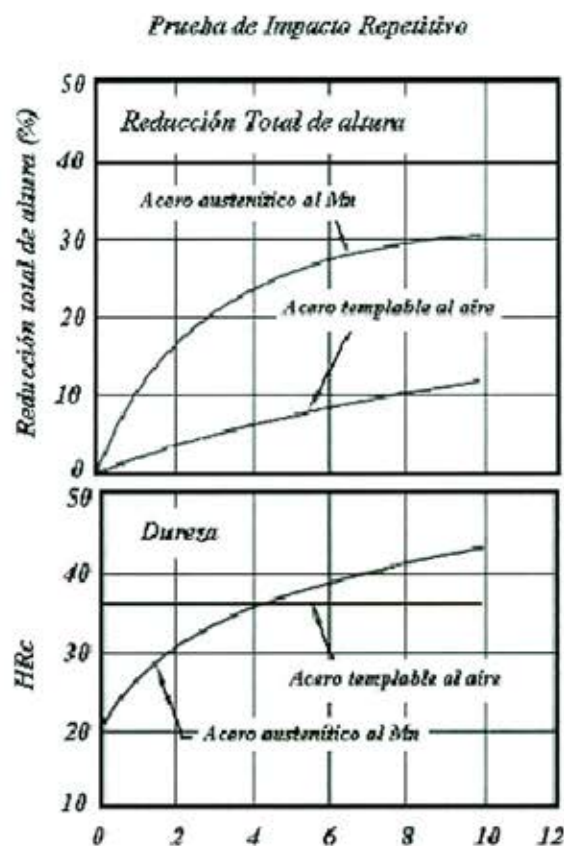
- Chancadores de mandíbula.
- Chancadores de cono.
- Chancadores giratorios.
- Molinos de bolas.
- Molinos de barra.

Casos típicos de fallas.

Entre las fallas típicas de estos revestimientos se tienen las fracturas prematuras antes del desgaste admisible de los mismos. Este hecho es perjudicial en la operación de una planta de conminución de minerales, pues trae por consecuencia la detención de la planta, con lo cual se suma no solamente el costo del cambio de revestimiento sino también, la pérdida de productividad de la planta. Además la fractura repentina de un revestimiento puede generar daños en otras piezas importantes de los equipos.



(a)



(b) Total de impactos, 1000 ft-lb (con bloques de 500 ft-lb)

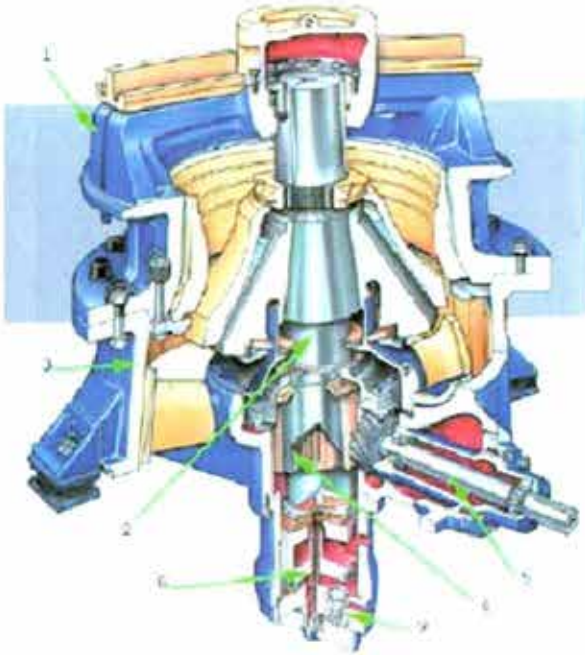


Figura 2.- Esquema de un chancador giratorio donde se aprecian los revestimientos de aceros al manganeso (color café claro) .

En las figuras 3 y 4, se muestran fallas típicas producidas en chancadores de cono y giratorios.



Figura 3.- Fractura y grieta de un revestimiento de chancador.



Figura 4.- Superficies típicas de fractura de revestimientos de chancador.

Las causas de las fracturas se determinan básicamente por medio del control de la composición química y análisis microestructural del acero. En todos los casos presentados no existen problemas con la composición química, es decir cumplen con la normas establecidas por la empresa, o en su defecto por la normas ASTM.

Por tanto, los casos ha analizar sólo serán vistos del punto de vista microestructural. Para aquello se proceden a cortar con disco refrigerados muestras del acero, las cuales son pulidas y atacadas para observación microscópica.

Causas de las fracturas:

Las causas de la fractura corresponden a una pérdida en la tenacidad del material, que pueden tener su origen por sí sola o en conjunto en las siguientes 5 situaciones:

1. Alto nivel de inclusiones y/o atrapamientos de escorias, si estas anomalías se encuentran en zonas de altos esfuerzos, pueden ocasionar repentinamente fracturas. Estas fallas son atribuidas a problemas de colada. En la figura 5 y 6, se muestran algunas de estas imperfecciones.

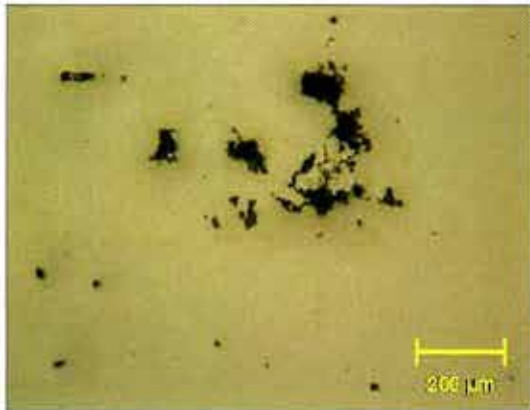


Figura 5.- Imagen a 100 aumentos sin ataque de un atrapamiento de escoria.

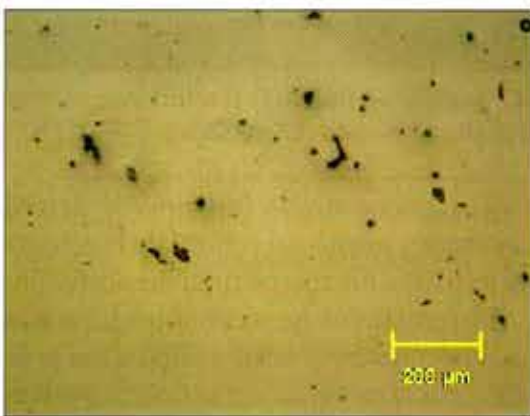


Figura 6.- Imagen a 100 aumentos sin ataque de inclusiones no metálicas.

2. Rechupes, poros y microrechupes; provenientes también de problemas de colada. En las figuras 7 y 8 se muestran imágenes de este tipo de problemas.

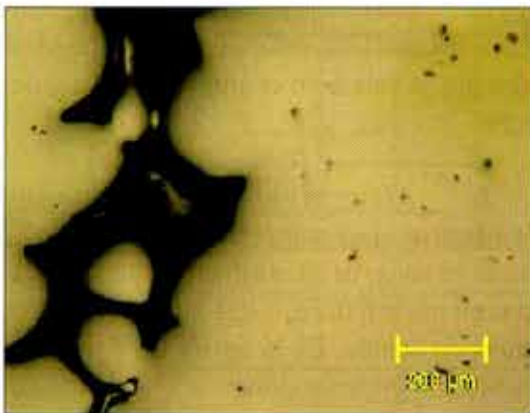


Figura 7.- Imagen a 100 aumentos sin ataque rechupes.

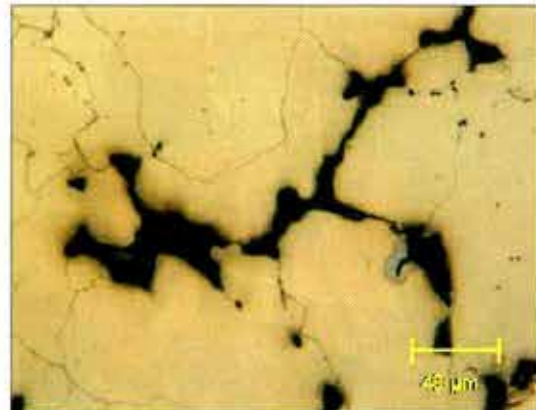


Figura 8.- Imagen a 500 aumentos con ataque de microrechupes en los bordes de grano austeníticos.

3. Presencia de nitruros en los bordes de grano austeníticos, debido a que el acero puede disolver grandes cantidades de nitrógeno, estos pueden formar nitruros en los bordes de grano fragilizando la estructura. Para evitar este tipo de inclusión es necesario tener buenas prácticas de fundición y un buen manejo del nitrógeno. Este tipo de inclusiones pueden provocar fácilmente la iniciación de una grieta, producto de su dureza y su geometría (con esquinas). En la figura 9 se observan una aglomeración de estos nitruros.

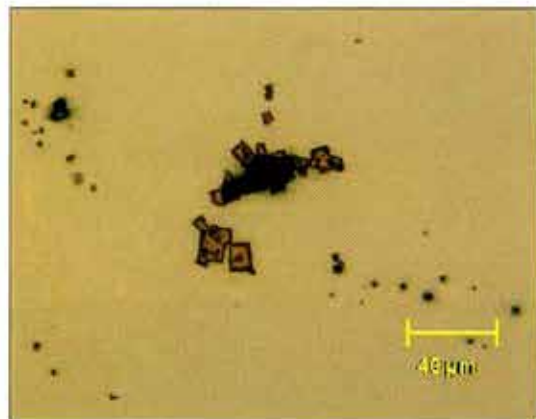


Figura 9.- Imagen a 500 aumentos sin ataque de una aglomeración de nitruros.

4. Tamaño de grano austenítico, aunque no es un factor tan preponderante existen límites en el tamaño de grano para los distintos usos del acero. Generalmente un crecimiento excesivo del grano se produce durante el tratamiento térmico de disolución de

carburos, por otro lado, al tener un gran tamaño de grano la pieza pierde tenacidad y además se fragiliza producto de la presencia de carburos en los bordes de estos granos. En la figura 10, se muestra un ejemplo donde el tamaño de grano austenítico es mayor que ASTM 0.

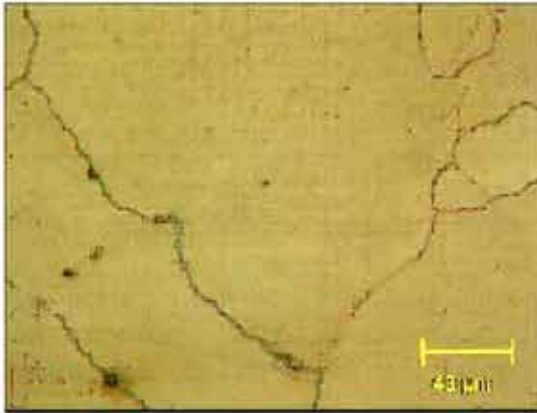


Figura 10.- Imagen a 500 aumentos con ataque de una grano austenítico de tamaño mayor a ASTM 0.

5. Distribución y tamaño de carburos los que se encuentran tanto en el interior como en bordes de grano. Esto se acentúa con las aleaciones que contienen cromo. La presencia de estos carburos en los bordes de grano fragilizan la pieza y son producidos por una deficiente temperatura o tiempo de residencia de la pieza en el horno que no es suficiente para disolver los carburos. También pueden ser producidos por un temple inadecuado, generando el crecimiento de los carburos durante el enfriamiento. Se debe tener en cuenta que el tratamiento térmico puede ocasionar un crecimiento excesivo del tamaño de grano, perjudicando también la tenacidad de la pieza. En la figura 11 y 12 se muestran concentraciones de estos carburos y el camino por donde viaja la grieta.

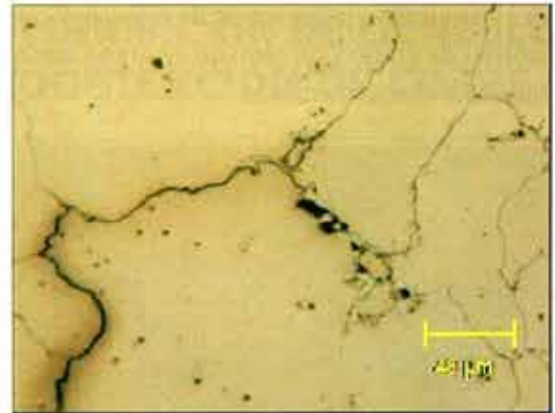


Figura 11.- Imagen a 500 aumentos con ataque de una grieta que avanza por el borde de grano producto de la presencia de carburos

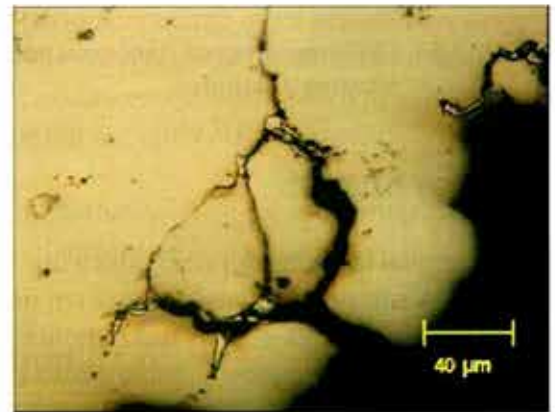


Figura 12.- Imagen a 500 aumentos con ataque de una grieta que avanza por el borde de grano producto de la presencia de carburos

Por lo general, las piezas fallan producto de una suma de las anomalías antes descritas. Por ejemplo en la figura 13, la falla es atribuida a un conjunto de defectos, como son la presencia de nitruros, escorias y poros.

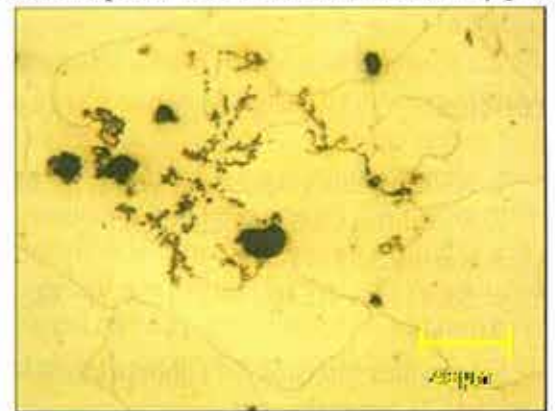


Figura 13.- Imagen a 500 aumentos con ataque con presencia de poros, escoria y nitruros.

la figura 14 se observa la presencia de nitruros y carburos en los bordes de grano y un tamaño de grano austenítico más grande de lo recomendado.

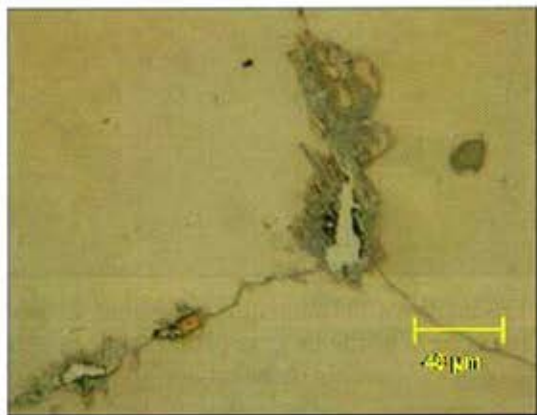


Figura 14.- Imagen a 500 aumentos con ataque con presencia nitruros y carburos.

Comentarios finales:

En general las fallas son atribuidas a una o más de las anomalías antes presentadas. No existen normas que especifiquen los límites de cada una, entonces cada empresa que fabrique estas piezas tendrá su norma interna que establezca sus límites en función de los requerimientos mecánicos de la pieza y la retroalimentación de su comportamiento en faena por parte del cliente.

Si se está actuando de manera preventiva, es decir con un estricto control de la calidad de la pieza antes de ser utilizada, se debe considerar para el análisis metalográfico un trozo representativo de la pieza.

Referencias

1. ASM Metals Handbook, Vol. 1, 8^{va} Edición
2. ASM Steel Casting Handbook
3. Norma ASTM A128
4. REVISTA REMETALLICA N° 24, Junio del 2004
5. Informes Internos del Laboratorio SIMET-USACH, www.simet.cl

USO DE ADITIVOS SURFACTANTES EN LA INHIBICIÓN DE LA NEBLINA ÁCIDA EN EL PROCESO DE ELECTROOBTENCIÓN DE COBRE

Cristián Vargas¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica – Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile, cvargas@lauca.usach.cl

Resumen

El presente trabajo tiene como objetivo la evaluación y comparación entre sí, de aditivos surfactantes en la inhibición y control de la neblina ácida, así como también en diferentes parámetros de control y operación del proceso de electroobtención de cobre, tales como tensión superficial del electrolito, efecto sobre la eficiencia de corriente, consumo energético y calidad catódica.

Para cumplir con los objetivos planteados se realizaron pruebas de electroobtención de cobre y medición de tensión superficial, a nivel de laboratorio. Se mantuvieron constantes las siguientes condiciones operacionales: composición del electrolito, temperatura de la solución, volumen del electrolito en la celda, ciclo de depósito, densidad e intensidad de corriente, área de depósito, flujo de alimentación y distancia entre cátodos; mientras que las variables del proceso fueron el tipo de aditivo y la concentración de los aditivos surfactantes.

Los resultados obtenidos comprueban que el aditivo comercial Fluorad FC-1100 es un excelente surfactante, ya que en bajas dosis disminuye drásticamente la tensión superficial del electrolito (desde 75 dinas/cm hasta 55 dinas/cm) y en consecuencia logra disminuir las emisiones ácidas, sin perjudicar otros parámetros del proceso como la eficiencia de corriente, el consumo energético o la calidad catódica obteniendo depósitos lisos y de buena adherencia. Este no es el caso de Genapol PF-10 ya que, pese a disminuir drásticamente la tensión superficial y en consecuencia la generación de neblina, muestra un efecto perjudicial en la eficiencia de corriente debido a su baja calidad catódica, ya que se obtienen depósitos rugosos, rígidos y de mala adherencia por lo tanto no es un surfactante alternativo. Otro es el caso de

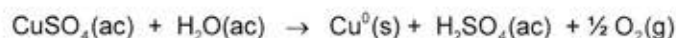
Flotanol C-7, el comportamiento de este reactivo es óptimo ya que disminuye la tensión superficial en niveles cercanos al óptimo requerido, en consecuencia inhibe la generación de neblina ácida en la celda de electroobtención, sin afectar perjudicialmente otros parámetros del proceso como la eficiencia de corriente, el consumo energético o la calidad catódica obteniendo cátodos de excelente calidad, lisos y de buena adherencia.

Palabras claves: cobre, aditivos, surfactantes, electroobtención, neblina ácida.

1. Introducción

La electroobtención de cobre es un proceso electroquímico mediante el cual se recupera cobre que se encuentra concentrado en una solución con el propósito de producir cátodos de alta pureza de cobre.

En este proceso la solución electrolítica que contiene el cobre en forma de sulfato de cobre (CuSO_4), es llevada a celdas de electroobtención que tienen dispuestas en su interior ánodos y cátodos en orden. El ánodo es una placa de aleación base plomo que corresponde al polo positivo y el cátodo es una placa de acero inoxidable que corresponde al polo negativo. En estas celdas se aplica una corriente continua la que circula entre los ánodos y cátodos inmersos en el electrolito; ahí el cobre presente en la solución a la forma de Cu^{+2} es atraído por la carga negativa del cátodo y migra hacia él, depositándose en la superficie del cátodo permanente de acero inoxidable. La reacción global que ocurre en la celda es:



Durante este proceso de electroobtención de cobre, se producen cantidades significativas de vapores altamente tóxicos debido a la liberación de burbujas de gas desde los electrodos, oxígeno desde el ánodo e hidrógeno desde el cátodo.^[1] Cuando estas burbujas de gas ricas en electrolito estallan generan un aerosol ácido conocido como *neblina ácida*.

Aún cuando la formación de burbujas de gas hidrógeno en el cátodo contribuye a la formación de neblina ácida, el mayor aporte lo representa el gas oxígeno que se produce en el ánodo, ya que es el más abundante, siendo este último el principal causante de la neblina ácida. Esta neblina en altas concentraciones tiene un efecto perjudicial tanto para la salud del operador como para el medio ambiente, por esta razón se encuentra regulada por la legislación medioambiental.

Para cumplir con la normativa vigente se hace necesario disminuir considerablemente la neblina ácida generada durante la electroobtención, donde actualmente se generan concentraciones de ácido en el ambiente superiores a valores del orden de 10 a 20 mg/m³, muy por encima de lo permitido por la regulación (1 mg/m³), más aún si se estima que en el futuro la regulación medio ambiental será muy estricta, disminuyendo el límite de tolerancia biológica para ocho horas de exposición a la neblina ácida desde 1,0 (mg / m³) a solo 0,1 (mg / m³).

Para combatir los inconvenientes anteriormente descritos y dar cumplimiento a la normativa ambiental, algunas estrategias utilizadas en el control de neblina ácida son el uso combinado de barreras mecánicas, como PVC, polietileno, etc; ventilación forzada y la adición de aditivos surfactantes al electrolito.

En el último tiempo el método mayoritariamente utilizado en la inhibición de la neblina ácida es la adición de agentes surfactantes al electrolito, los que disminuyen la tensión superficial de éste. Estos surfactantes al disminuir la tensión del electrolito, modifican el comportamiento de las burbujas, así como su fuerza de estallido, reduciendo las emisiones de neblina ácida. Sin embargo la mayoría de los surfactantes agregados no son compatibles con el proceso de electroobtención debido a su pH extremo y a sus características químicas, las que pueden afectar

la polaridad del electrolito y por ende la calidad del depósito, además de la eficiencia de corriente según sean las concentraciones del aditivo agregadas.^[2-5]

Dentro del limitado número de surfactantes que se utilizan actualmente en electroobtención de cobre, el producto más conocido hasta ahora es el FC-1100 un compuesto fluorado producido por 3M. Fluorad FC-1100, es un fluoroquímico, cuya composición es 50% de tensoactivo acrilato, 48% de agua y 2% de residuos de perfluoroalquil sulfonatos. Este reactivo será la base de comparación de este estudio. Según estudios realizados por esta empresa, los productos surfactantes utilizados en la electroobtención que logren disminuir la tensión superficial entre 60 ó 55 (dinas/cm.) serán suficientes para controlar la concentración de ácido sulfúrico atmosférico y mantener los niveles aceptables de neblina. Este es el caso del FC-1100, genera un mínimo de espuma disminuyendo efectivamente la generación del aerosol. Sin embargo este aditivo, a pesar de ser eficaz como inhibidor de la neblina ácida, es de un alto costo, además de estar fuertemente cuestionado por los organismos ambientales.

En este trabajo se evalúan aditivos surfactantes para verificar su efecto supresor de la neblina ácida y su efecto sobre parámetros típicos del proceso de electroobtención de cobre, y se comparan con un aditivo uso comercial.

2. Procedimiento Experimental

Se realizaron pruebas de electroobtención de cobre a escala de laboratorio evaluando el poder supresor de neblina ácida de diferentes aditivos surfactantes presentes en el electrolito. Se utilizó una celda de electrólisis rectangular de material acrílico de 1000 mL de capacidad.

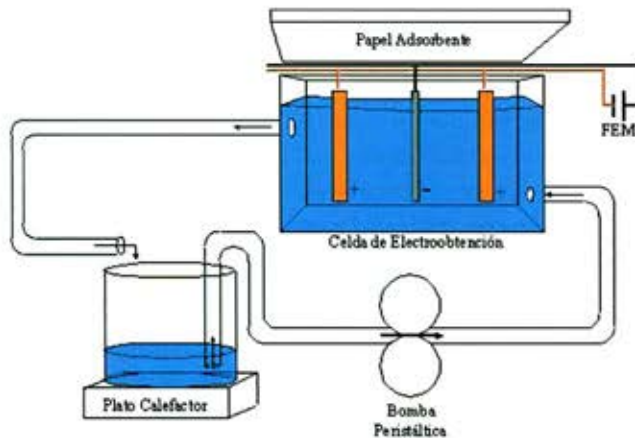


Figura 1. Montaje experimental pruebas de electroobtención de cobre.

Todas las pruebas de electroobtención fueron realizadas a densidad de corriente constante, trabajando a 320 A/m^2 , siendo la duración de cada prueba de 6 hrs. El electrolito fue bombeado hacia la celda constantemente con un flujo de $0,75 \text{ (L/min.)}$ con la finalidad de mantener la temperatura constante en 45°C por medio de la recirculación del electrolito hacia un intercambiador de calor, en este caso un calefactor con agitador magnético.

Para realizar la electroobtención de cobre se utilizaron tres electrodos: un cátodo de acero inoxidable y dos ánodos de plomo, estos se colocaron de manera alternada, es decir, el cátodo en el centro y los ánodos en el extremo de la celda separados entre sí por una distancia de $1,5 \text{ cm}$. El depósito de cobre se realizó por ambas caras del cátodo, con un área total expuesta de 78 cm^2 . El montaje eléctrico consistió en conectar a través de cables los electrodos con una fuente de poder, de manera que el polo positivo fuera dirigido a los ánodos y el negativo hacia el cátodo. En la Figura 1 se muestra el montaje experimental utilizado para todas las pruebas de electroobtención de cobre.

Se utilizó un electrolito base sintético similar al de una operación industrial, cuyas características se muestran en la tabla I.

Tabla I. Composición del electrolito base.

Componente	Concentración
Cu^{+2}	40 g/L
H_2SO_4	160 g/L
Fe^{+3}	1,7 g/L
Co^{+2}	140 mg/L
Cl^-	20 mg/L

Se realizaron 16 pruebas de electroobtención de cobre, donde se mantuvieron las condiciones operacionales ya mencionadas, mientras que la variable principal fue la concentración de los aditivos surfactantes. Las variables evaluadas fueron las siguientes:

- Tipo de aditivo: Fluorad[®] FC-1100, Flotanol C-7 y Genapol PF-10.
- Concentración de aditivos: 0, 5, 10, 15 y 20 mg/L .

Durante las pruebas de electroobtención se determinó la masa de neblina ácida mediante su adsorción y peso en papel adsorbente. Una vez finalizada cada prueba se pesaron los cátodos obtenidos para determinar la eficiencia de corriente y se analizó la calidad física de estos.

Adicionalmente, se prepararon electrolitos base y se adicionaron diferentes concentraciones de aditivos surfactantes, a los cuales se les midió su tensión superficial.

3. Resultados y Discusión

3.1 Efecto sobre la tensión superficial

La figura 2 muestra el efecto de los aditivos Fluorad[®] FC-1100, Flotanol C-7 y Genapol PF-10 sobre la tensión superficial del electrolito como una función de la concentración del producto. Cuando no se adicionan aditivos surfactantes la tensión superficial es de 75 dinas/cm . Los tres aditivos muestran un comportamiento similar, disminuyendo la tensión superficial a medida que aumenta la concentración e reactivo. En base a

datos reportados para algunos surfactantes comerciales, para obtener niveles aceptables de neblina acida se debe disminuir la tensión superficial a valores cercanos a 55 dinas/cm.

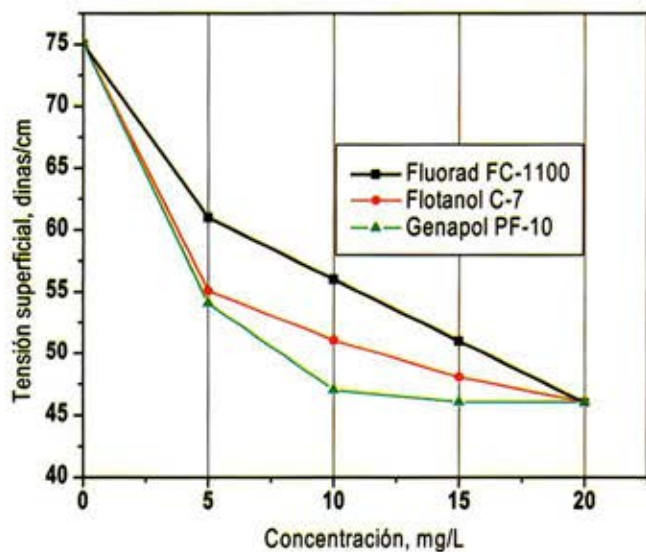


Figura 2. Efecto de la concentración y tipo de surfactante en la tensión superficial.

En el caso del reactivo Fluorad FC-1100, se aprecia que al ser aplicado en una concentración de 10 mg/L se logró disminuir la tensión superficial a valores de 56 dinas/cm, nivel óptimo para el control de la neblina. Al aumentar la concentración, disminuye la tensión superficial llegando a un valor de 46 dinas/cm con 20 mg/L de este surfactante.

Con respecto al Flotanol C-7, este espumante tiene su mayor baja en la tensión superficial alcanzando las 55 dinas/cm con 5 mg/L de aditivo. Se debe mencionar que el comportamiento de este surfactante tiene directa relación con el grado de agitación del electrolito y las condiciones de flujo, ya que en flujos turbulentos este reactivo forma una espesa capa de espuma. En general el comportamiento de este surfactante es bueno ya que logra disminuir la tensión superficial hasta los valores deseados.

Al adicionar el aditivo Genapol PF-10 al electrolito, la tensión superficial disminuye considerablemente desde 75 dinas/cm para el electrolito sin aditivo, hasta 54 dinas/cm con solo 5 mg/L de este

aditivo. Cuando se adicionó Goma Guar al electrolito, el efecto sobre la tensión superficial fue similar, es decir, la Goma Guar no interfiere en la disminución de la tensión superficial.

3.2 Efecto sobre la generación de neblina ácida

La figura 3 presenta el porcentaje de neblina ácida generada luego de las 6 horas de electroobtención, utilizando diferentes concentraciones de aditivos surfactantes. Se encontró que durante la prueba realizada sin aditivos, el valor generado fue de 136,13 g/m² de neblina ácida, correspondiendo este a un 100% de generación. Los porcentajes graficados están referidos a este valor.

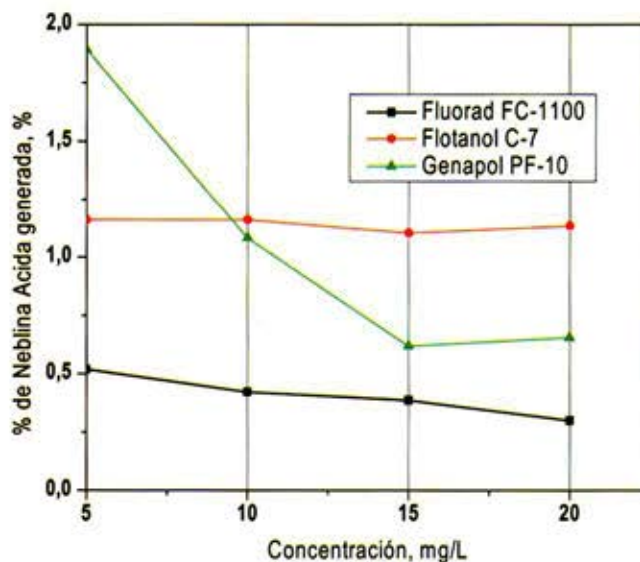


Figura 3. Neblina ácida generada en función del tipo y concentración de surfactante.

La figura 3 muestra principalmente que todos los aditivos en estudio inhiben la generación de neblina ácida, disminuyendo esta generación a menos del 2% de la situación base sin aditivo.

3.3 Efecto sobre la eficiencia de corriente

La eficiencia de corriente indica que tan lejos de la idealidad se encuentra el proceso realizado. Los factores que pueden incidir sobre este son: fugas de corriente, disolución química del cobre, reacciones parasitarias, cortocircuitos, etc. La figura 4 presenta la variación de eficiencia de corriente cuando se adicionaron los aditivos surfactantes.

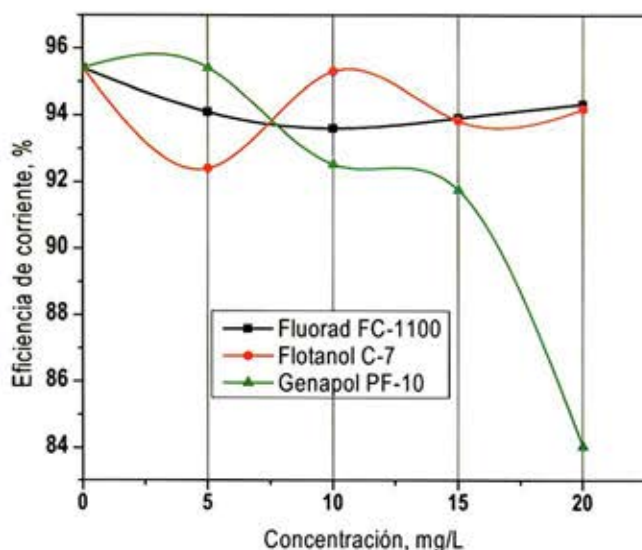


Figura 4. Efecto del tipo y concentración de aditivos sobre la Eficiencia de Corriente.

En el caso del Fluorad FC-1100 las eficiencias se mantienen alrededor de un 94%, lo cual está dentro de los rangos aceptables para un ensayo de electroobtención de cobre a escala de laboratorio.

El Flotanol C-7 muestra un buen comportamiento en lo que respecta a la eficiencia de corriente, ya que se mantiene en un rango entre 92 y 95%, sin presentar una disminución crítica en la eficiencia.

La eficiencia de corriente obtenida con el Genapol PF-10 se encuentra entre el 95,4 y el 84,05%, disminuyendo a medida que se adiciona el agente surfactante. En las condiciones de trabajo la eficiencia más baja se presenta al tener una mayor concentración del aditivo, mientras que la mayor eficiencia se obtiene en la ausencia de Genapol.

3.4 Calidad física de los depósitos catódicos

Se considera un depósito de buenas características físicas al que cumpla con tener una superficie lisa de espesor constante, denso y libre de crecimientos preferenciales; siendo el crecimiento preferencial la de mayor importancia ya que afecta directamente la calidad del cátodo por oclusión o impurezas. En la figura 5 se observa la apariencia física de un cátodo de cobre obtenido sin la presencia de aditivos surfactantes.



Figura 5. Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido sin usar aditivos surfactantes.

Los resultados obtenidos en las diversas pruebas realizadas presentan distintas características, según fue el aditivo adicionado al electrolito. Al adicionar Fluorad FC-1100 se obtuvieron depósitos lisos, de espesor homogéneo y sin crecimientos preferenciales. Esto se aprecia en la figura 6.

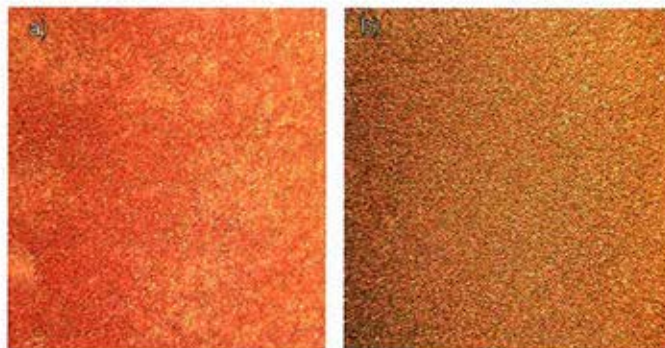


Figura 6. Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Fluorad FC-1100 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.

En las pruebas realizadas con Flotanol C-7 los resultados obtenidos son tan buenos como en el caso del Fluorad FC-1100. Utilizando Flotanol se obtuvieron cátodos muy lisos, de espesor homogéneo y sin crecimientos preferenciales.

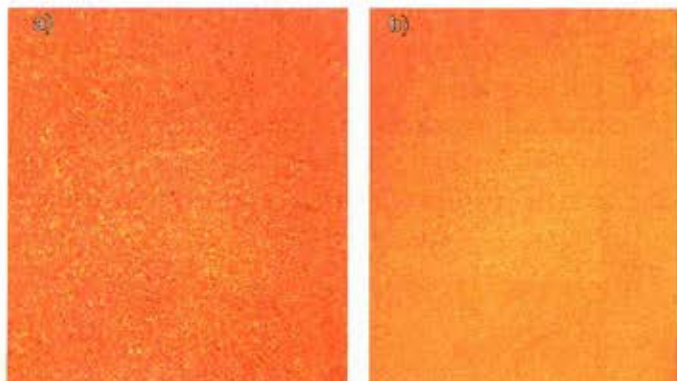


Figura 7. Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Flotanol C-7 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.

En los depósitos catódicos obtenidos al adicionar Genapol PF-10 a la solución, se observa el efecto nodulizante que este tiene sobre la superficie del cátodo, lo que implica que se obtiene un depósito de pésima calidad física. En general se aprecia que el tamaño de los nódulos aumenta a mayor concentración del surfactante.



Figura 8. Morfología superficial del cátodo de cobre obtenido al utilizar Genapol PF-10 en dosis de a) 15 mg/L y b) 20 mg/L.

4. Conclusiones

Las conclusiones derivadas de los resultados obtenidos respecto a la tensión superficial, generación de neblina, eficiencia de corriente, consumo energético y calidad física de los cátodos son las siguientes:

El Fluorad FC-1100 es un excelente surfactante, ya que en bajas dosis disminuye drásticamente la tensión superficial del electrolito y en consecuencia logra disminuir las emisiones de neblina ácida, sin perjudicar la eficiencia de corriente y la calidad catódica, obteniendo depósitos lisos, flexibles y de buena adherencia.

Al adicionar Genapol PF-10, se disminuye la tensión superficial y se inhibe la generación de neblina ácida, pero la calidad catódica no es buena, con depósito rugoso, rígido y de mala adherencia. Por lo tanto no es una alternativa al Fluorad FC-1100.

El espumante Flotanol C-7 presenta un buen comportamiento, ya que disminuye la tensión superficial en niveles cercanos al óptimo requerido, en consecuencia inhibe la generación de neblina ácida en la celda de electroobtención de cobre, sin afectar perjudicialmente la eficiencia de corriente. La calidad catódica obtenida es excelente. En consecuencia el Flotanol C-7 es una potencial alternativa al Fluorad FC-1100 como surfactante utilizado en electroobtención de cobre, recomendándose la evaluación de pruebas de espumación mediante microflotación y de compatibilidad con el proceso de extracción por solventes.

Referencias

1. A. Papachristodoulou, F.R. Foulkes and J.W. Smith "Bubble characteristics and aerosol formation in electrowinning cells" *Journal of Applied. Electrochemistry* 15, 1985, pp. 581-590.
2. Hosny A., "Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant", *Hydrometallurgy* 32, 1993, pp. 261-269.
3. Alfantazi A., Dreisinger D., "Foaming behavior of surfactants for acid mist control in zinc electrolysis processes", *Hydrometallurgy* 69, 2003, pp. 57-72.
4. Sigley J., Johnson P., Beaudoin S., "Use of nonionic surfactant to reduce sulfuric acid mist in the copper electrowinning process", *Hydrometallurgy* 70, 2003, pp. 1-8.
5. Alfantazi A., Kalanchey R., Dreisinger D., "The use of organic additives to suppress acid mist in copper electrowinning", *Canadian Metallurgical Quarterly* 43, 2004, pp. 449-460.

EVALUACIÓN DEL CONCEPTO MINA-PLANTA, EN LA PLANTA DE MOLIENDA SEMIAUTÓGENA DE DIVISIÓN ANDINA DE CODELCO CHILE

Gilda Titichoca¹, Luis Magne¹, G. Pereira², G. Andrades², P. Molinet²

¹Profesores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile

Universidad de Santiago de Chile, gtitichoca@usach.cl

²Codelco Chile, División Andina, pedimoli@codelco.cl

Resumen

El concepto Mina – Planta, desarrollado inicialmente por JKTech, en Australia, considera que cualquier aumento en el consumo de energía de las etapas dispuestas aguas arriba en el circuito, genera beneficios mayores en las etapas posteriores (asociados a una mayor disminución del consumo de energía). De esta forma, aunque se duplique el costo de tronadura, generando una mayor proporción de finos además de un mineral más débil (debido a que con cargas y distribuciones adecuadas de explosivos se genera una mayor cantidad de grietas internas), la reducción de costos unitarios que se observa en las etapas de molienda semiautógena y de bolas, genera un balance positivo en el proceso global de reducción de tamaños.

División Andina de Codelco Chile, desarrolló un extenso plan de evaluación del concepto Mina – Planta, aplicando mayor energía en la etapa de tronadura. Esta acción fue implementada en dos etapas, abarcando en cada una de ellas un sector específico de la mina: La Unión y Don Luis.

Considerando el impacto de la implementación de esta acción en los conceptos de diseño y operación de una planta de molienda semiautógena, en el presente artículo se revisa la experiencia de realizar modificaciones en la tronadura en un circuito de molienda semiautógena industrial.

Introducción

En el procesamiento de minerales, la reducción de tamaños se realiza en una secuencia de etapas. Esto

permite una clasificación de los equipos y métodos empleados. En primer lugar se distingue entre tronadura, chancado y molienda:

- La *tronadura* incluye actividades que se realizan directamente en la corteza terrestre e involucra la perforación de pozos, la carga con explosivos y la posterior activación para generar un adecuado grado de fragmentación de la roca en tamaños que permitan su manejo y transporte. El tamaño máximo final estará restringido por el equipo de reducción primaria que se tenga en la planta.

- El *chancado* se aplica a la reducción de tamaños del material extraído de la mina hasta partículas de aproximadamente 10 mm.

- La *molienda* corresponde a la reducción a tamaños aún más pequeños, desde 10 mm a 100 μ m.

Uno de los aspectos más importantes de los procesos de reducción de tamaños se relaciona con los altos costos asociados principalmente a acero (revestimientos y medios de molienda) como a energía. Esta situación es el resultado de la necesidad de realizar el proceso de reducción de tamaños a todo el mineral extraído de la mina, cuya composición en peso, para el caso de los sulfuros de cobre, es de 2 a 5% de especies minerales de interés, siendo la diferencia ganga que una vez reducida de tamaño debe ser depositada en los tranques de relaves.

La energía consumida en el proceso de tronadura es la energía química del explosivo, que una vez iniciado se transforma a través de la detonación en productos gaseosos a altas presiones y temperaturas.

Al evaluar los costos asociados al consumo de energía equivalente, se observa que se incrementa fuertemente a medida que se avanza en la reducción de tamaños, es decir tamaños de partículas menores requieren de mayor energía para seguir fracturándose.

De este modo, las alternativas de lograr un mejor aprovechamiento de los esfuerzos que se realicen para aumentar la eficiencia de la reducción de tamaños, amentando los costos asociados a la energía que se proporcione, tendrán un mejor efecto en etapas primarias siempre que se asegure que los procesos posteriores vean reducido su costo. Así, la optimización del proceso global tendrá un efecto positivo si el aumento del costo de la etapa en que se proporcione mayor energía sea menor a la disminución observada en las otras etapas.

En función a esta premisa, para un circuito de molienda semiautógena, es posible analizar las siguientes alternativas:

- Aumentar la energía en la etapa de tronadura a través de:
 - Aumentar el factor de carga manteniendo las mallas de tronadura.
 - Modificar las mallas de tronadura manteniendo el factor de carga.
 - Aumentar el factor de carga modificando las mallas de tronadura.
- Aumentar la energía en el chancado primario manteniendo al mínimo el setting de operación del chancador primario.
- Agregar energía adicional al circuito, incluyendo una etapa de prechancado de las granulometrías gruesas, en forma optimizada.

La planta de molienda semiautógena de División Andina procesa mineral proveniente de tres yacimientos bien definidos:

- Subterránea.
- Rajo Don Luis.
- Rajo La Unión.

En general, se considera que el aporte de la mina subterránea al proceso es de un 30% aproximadamente, por lo que la diferencia es entregada por los rajos. En un período de tiempo determinado, se observó una fuerte reducción en la capacidad de tratamiento de la planta, que fue el resultado de la convergencia de diferentes aspectos que tuvieron una sinergia negativa para el proceso. Entre éstas se encuentran las condiciones operacionales de la planta de pre-chancado, del molino semiautógeno y del molino de bolas, así como de las características litológicas del mineral alimentado. Una de las variables a las que se le atribuye un efecto especial es el mineral del sector La Unión.

Debido a esta situación se realiza una evaluación de las condiciones operacionales de la planta de molienda semiautógena en base a las condiciones utilizadas en la etapa de tronadura para el mineral de La Unión, durante once meses, noviembre a septiembre. Se considera los meses de noviembre a marzo para definir la línea base de evaluación y se analiza el efecto de las modificaciones de abril a septiembre.

Desarrollo del Análisis

Análisis Global

En la figura 1 se presenta gráficamente la evolución de las distintas variables operacionales de la planta de molienda semiautógena desde noviembre a septiembre en función de:

- el aporte porcentual de cada uno de los sectores de la mina: La Unión, Don Luis y Subterránea,
- el porcentaje de mineral alimentado que es pre-chancado.

Desde el punto de vista operacional, en la figura 1 se observa:

- La composición de las mezclas que alimentan la planta de molienda semiautógena, donde es posible observar que el aporte de la mina subterránea es variable, con un promedio global mayor al 30%. En esta gráfica se observa claramente la aplicación de campañas de operación, de acuerdo al mineral extraído de la mina.

- La cantidad de mineral pre-chancado alimentado al molino semiautógeno es altamente variable y que la carga circulante de pebbles, no presenta correlación con el porcentaje de mineral que es pre-chancado.

- Más abajo, se muestra la variación de la capacidad de tratamiento de la planta, observándose la fuerte disminución experimentada en el mes de enero. Llama la atención la disminución de capacidad de tratamiento en el período de finales de agosto y principios de septiembre, en el que no se pre-chancó ninguna fracción del mineral alimentado al molino semiautógeno.

- A continuación, se presenta el consumo específico de energía del molino semiautógeno y de los molinos de bolas. A partir de marzo y hasta el final del periodo analizado, se observa que hay una importante estabilización de los consumos de energía en ambos molinos en adición a la disminución experimentada, la que resulta más notoria en el caso de la etapa de molienda secundaria. Este resultado va acompañado a la paulatina disminución que experimentó el valor del Work Index.

- La gráfica siguiente muestra la evolución de la generación de pebbles, en tph, y la fracción de éstos que es enviada a la molienda secundaria una vez chancados. Es posible ver la disminución que tuvo la generación de pebbles en el molino semiautógeno, lo que repercute en una operación no restrictiva desde el punto de vista del manejo de pebbles. A modo general, se puede observar que después del cambio a parrillas con slot de 2.5 plg, realizado a fines de marzo, la carga circulante disminuyó a un valor medio de 18% durante el resto del período analizado. Con respecto al flujo de pebbles generado, éste también disminuyó y a medida que la abertura de la parrilla fue aumentando por desgaste de los slot, el flujo fue incrementándose. Sin embargo, no llegó a valores tan altos como los que se lograron durante los meses de enero a marzo.

- También, resulta positivo el aumento de la utilización del circuito SABC-B, lo cual es permanente en los últimos meses del análisis. Esto permite aprovechar al máximo la energía disponible en ambas etapas de molienda, resultando aún más favorable al observar que el consumo específico de energía de la molienda secundaria

ha disminuido, sin generar distorsiones en la calidad del producto (no se ha obtenido un producto con tamaño mayor a 210 µm).

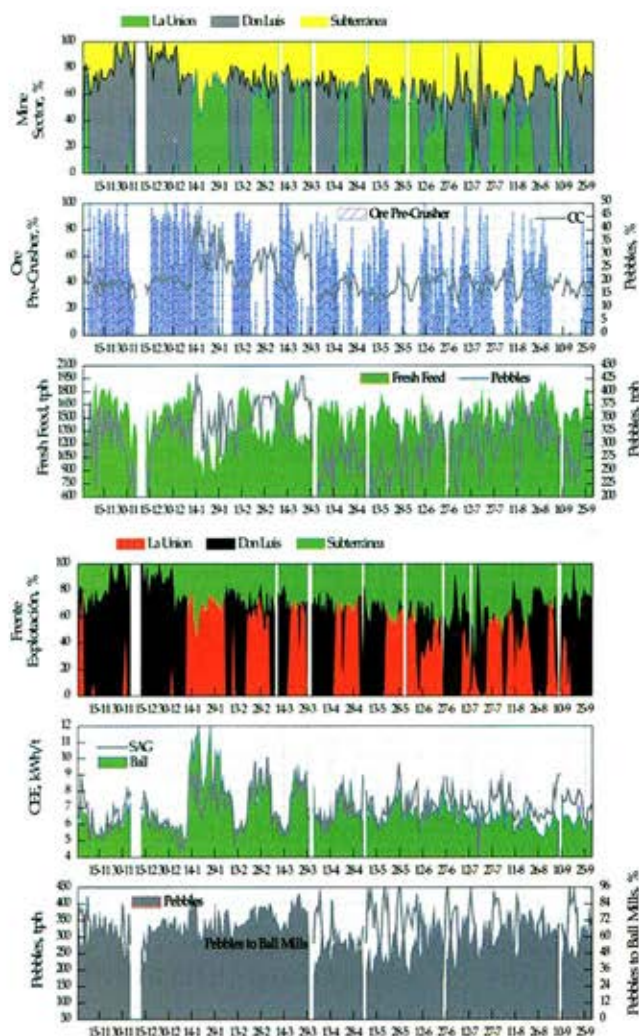


Figura 1 - Resumen de variables operacionales de la planta de molienda semiautógena desde noviembre del año 1 a septiembre del año 2.

En la figura 2 se presenta la distribución de frecuencias del aporte de los tres sectores de la mina durante los 325 días de operación analizados. En ella se puede observar que el aporte de la mina subterránea no es constante y varía de un 10 a 60% aproximadamente, siendo su valor medio 36%. Del mismo modo se puede ver que cuando se realizan las campañas con mineral del sector Don Luis, la presencia de este mineral varía entre 60 y 80% siendo su valor medio de 70% y en el caso de las campañas realizadas para mineral del sector La Unión, el valor medio de aporte de este mineral es de 60%.

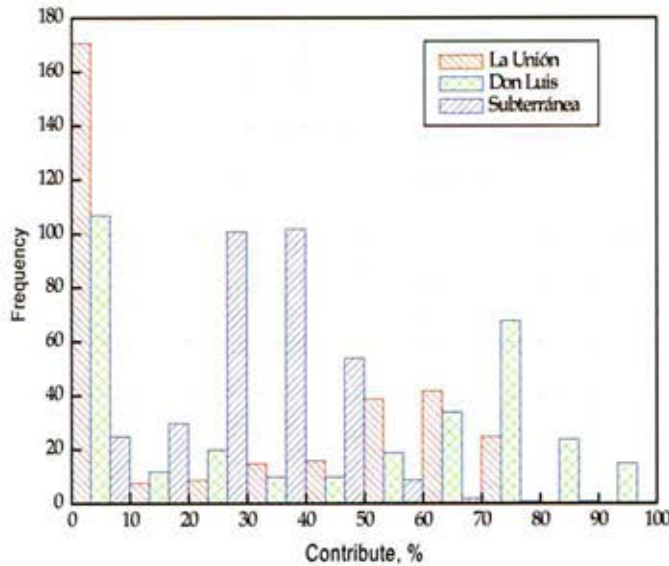


Figura 2 - Distribución de frecuencias de los aportes de los distintos frentes de explotación durante los meses de noviembre del año 1 a septiembre del año 2.

De acuerdo a lo indicado anteriormente, el análisis operacional se divide en dos etapas: entre los meses de noviembre a marzo se define la línea base de la operación, y entre los meses de abril a septiembre se hace la evaluación con modificaciones al proceso, considerando básicamente modificaciones en la etapa de tronadura.

Análisis del Efecto del Frente de Explotación La Unión

Para analizar el efecto de los cambios realizados tanto en la operación de la mina como en la planta de molienda semiautógena para el mineral del sector La Unión, de la base de datos diarios, se seleccionaron los días en que sólo se procesó mineral de este sector. El criterio utilizado para filtrar los datos fue desechar todos aquellos días en que el aporte del sector Don Luis fue mayor al 10%. Con esto se genera una nueva base de datos operacionales asociada al sector La Unión, formada por 102 días.

La figura 3 presenta la evolución de variables operacionales de la planta de molienda semiautógena cuando se procesa mineral del sector La Unión. En ella se observa:

- La proporción de mineral de la mina subterránea es mayor a 30%.
- Durante un prolongado período se mantuvo fuera el pre-chancado, situación que se revierte en el último tiempo.

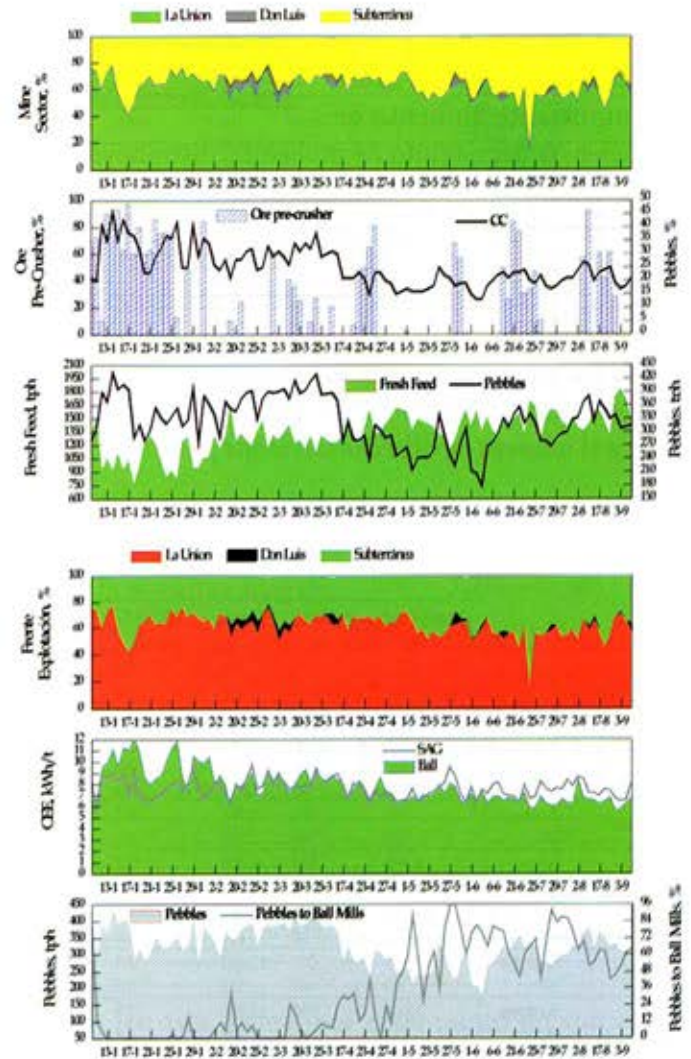


Figura 3 - Resumen gráfico de la operación de la planta de molienda semiautógena con mineral de La Unión, desde enero del año 1 a septiembre del año 2.

- Desde enero a septiembre, la capacidad de procesamiento del molino semiautógeno aumentó paulatinamente. Junto con esto, el consumo específico de energía de la molienda semiautógena y de los molinos de bolas disminuyó. Sin embargo, la disminución en la molienda secundaria fue mayor, lo que se asocia a la disminución del Work Index del mineral.

▪ Después del cambio de parrillas, el flujo de pebbles disminuye bruscamente.

▪ Hay un importante aumento del traspaso de pebbles chancados a la molienda secundaria, lo que asociado a la disminución del consumo de energía indica un importante aumento de la eficiencia del circuito de molienda, disminuyendo la exigencia a la molienda semiautógena y maximizando el trabajo del circuito secundario.

Considerando la base de datos de operación con mineral de La Unión, se promediaron a un mes, obteniéndose la tabla 1. En ésta se muestra el resumen de las variables operacionales promedio mensuales y se indica el número de días considerados por mes.

Tabla 1 - Resumen mensual de la operación con mineral del sector La Unión.

		Fresh Feed tph	Pebbles tph	Power SAG, kW	CEE SAG kWh/t	CEE Ball kWh/t	CC %	Mine Sector, %			Pebbles to Ball mills, %	Ore Pre-Crusher, %	Days of Operation
								La Unión	Don Luis	Subterránea			
November	Average	1,348	282	11,105	8.2	6.7	21	77	0	23	80	66	1
	SD	-	0	-	0	0	0	0	0	0	0	0	
January	Average	1,064	347	8,176	7.8	9.9	34	66	0	34	2	59	21
	SD	186	46	1,034	1.0	1.5	7	9	0	9	4	34	
February	Average	1,303	361	10,388	8.0	8.3	28	65	3	32	7	7	13
	SD	145	30	1,051	0.9	1.1	4	7	3	5	9	18	
March	Average	1,271	394	10,561	8.3	8.6	31	65	2	33	9	15	12
	SD	83	18	709	0.6	0.7	3	6	3	5	9	16	
April	Average	1,445	283	10,308	7.2	7.5	20	68	0	32	26	21	12
	SD	138	26	908	0.6	0.7	3	4	0	4	14	31	
May	Average	1,399	263	10,561	7.6	7.2	19	60	1	39	67	12	12
	SD	124	38	410	1.0	0.6	3	5	3	6	23	26	
June	Average	1,449	281	10,650	7.4	6.9	20	56	1	43	69	25	11
	SD	94	60	332	0.6	0.4	4	6	2	6	12	33	
July	Average	1,508	290	11,657	7.8	6.4	19	57	1	43	77	8	8
	SD	127	17	528	0.5	0.3	2	3	2	3	17	18	
August	Average	1,467	348	11,389	7.8	6.9	24	57	1	42	61	40	8
	SD	100	22	816	0.6	0.7	2	7	1	8	11	36	
September	Average	1,705	318	11,977	7.1	6.2	19	66	2	32	57	7	4
	SD	151	14	293	0.8	0.5	2	7	3	4	8	14	

La Tabla 2 muestra la ponderación mensual de capacidades de tratamiento promedio de la planta de molienda semiautógena trabajando con mineral del Sector La Unión. La línea base de capacidad de tratamiento para la evaluación del efecto de modificar variables de tronadura y de operación de la planta, es el promedio ponderado de los meses de noviembre, febrero y marzo, resultando en 1,290 tph.

Tabla 2 - Definición de la línea base y tonelaje promedio mensual durante el periodo de evaluación con mineral del sector La Unión.

Considered Months	Fresh Feed, tph	Increase, tph	Increase, %
November - February - March (Line Bases)	1,290	-	-
April	1,445	154	11.9
May	1,399	109	8.4
June	1,449	159	12.3
July	1,508	218	16.9
August	1,467	177	13.7
September	1,705	415	32.2
Average Pondered April - September	1,467	177	13.7

Efecto de Modificaciones en la Tronadura

Para evaluar el efecto de modificar las condiciones de tronadura del mineral, se promediaron los resultados operacionales de los días durante los cuales se procesó el mineral caracterizado por una tronadura (número de banco, malla de tronadura, factor de carga, tipo de detonador).

Se identifican 13 tronaduras, numeradas de 1 a 13. En la tabla 3 se muestra un resumen de los parámetros

utilizados. Se puede observar la variación de la malla de tronadura (9x11, 7x9, 7x7, 6x7), mientras que el factor de carga tiene variaciones desde 135 g/t para la tronadura 2, hasta 386 g/t en la tronadura 10. Se ha agregado el Work Index informado por el modelo geometalúrgico de la mina.

Tabla 3 - Resumen de tronaduras realizadas en el rajo La Unión, indicando características de la malla, detonador, factor de carga y litologías de cada banco involucrado.

N° Blasting		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Date		01-05 Feb	20-24 Feb	18-23 Mar	25-28 Mar	17-20 Apr	27-29 Apr	21-24 May	01-04 Jun	06-07 Jun	19-22 Jun	26-31 Jul	07-09 Aug	17-19 Aug
Bank		3541-06	3526-06	3511-02 3511-05	3511-06	3496-03 3496-05	3496-04 3511-12	3481-03	3481-05	3481-08 3496-11	3481-12	3466-06	3466-08	3466-12
Blasting Mesh	(B x F) m	9 x 11	9 x 11	7 x 7	7 x 7	6 x 7	7 x 9	6 x 7	6 x 7	7 x 9	6 x 7	6 x 7	6 x 7	9 x 11
Detonator		Piro.	Elec.	Elec.	Elec.	Elec.	Elec.	Elec.	Elec.	?	Elec.	Elec.	Elec.	Piro.
Pondered Load Factor	(g/t)	189	135	263.2	209	356.65	191.23	374	277	216	386	203	230	186.1
WI Pondered	kwh/te	17.2	17.1	16.0	17.0	16.1	15.1	15.3	15.1		15.2	14.6	14.9	12.9
Sector			West	West	West	West	West	West	West	West	North	South y West	West	North
ROCK LU														
AN	%	0.0	48.0	40.8	61.3	24.4	45.4	0.0	0.0	72.5	0.0	48.2	34.0	0.0
GDRB	%	0.0	42.0	57.6	29.8	60.6	41.7	87.8	31.9	20.9	10.0	32.5	27.0	14.3
BXMGD	%	0.0	6.0	0.0	0.0	1.0	0.0	5.2	48.2	0.8	89.0	0.5	22.8	85.0
PDL	%	0.0	0.0	0.0	8.8	12.9	12.9	7.0	16.9	3.6	1.0	18.9	9.0	0.6
CONTRIBUTE SECTOR														
Don Luis	%	0.0	2.1	6.7	9.5	5.0	0.0	2.9	0.4	0.0	8.2	0.0	5.7	0.0
La Unión MTM	%	65.9	62.7	63.6	59.5	58.7	66.7	53.8	60.4	61.8	46.2	54.8	56.3	51.1
Mine Subterránea	%	34.1	35.3	29.6	30.9	36.3	33.3	43.3	39.2	38.2	45.6	45.2	38.0	48.9

En la Tabla 4 se observan las variables operacionales de la molienda semiautógena asociadas a cada una de estas tronaduras.

Tabla 4 - Resumen de variables operacionales de la planta de molienda semiautógena, para cada una de las tronaduras realizadas con mineral de La Unión.

N° Blasting		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Date		01-05 Feb	20-24 Feb	18-23 Mar	25-28 Mar	17-20 Apr	27-29 Apr	21-24 May	01-04 Jun	06-07 Jun	19-22 Jun	26-31 Jul	07-09 Aug	17-19 Aug
Fresh Feed	tph	1,274	1,308	1,267	1,354	1,385	1,562	1,420	1,467	1,417	1,462	1,485	1,508	1,476
Ore Pre-Crusher	%	-	9	18	27	16	1	-	-	25	56	1	44	66
Pebbles	tph	353	370	404	363	285	269	270	230	290	332	296	326	357
Power SAG	kW	9,454	10,743	10,272	10,725	10,417	10,548	10,377	10,744	10,767	10,544	11,826	11,237	10,771
Speed SAG	rpm	8.7	9.5	8.6	8.9	9.2	9.4	9.4	9.5	9.5	9.3	9.6	9.6	9.5
Solid percentage	%	72	71	73	71	70	70	69	68	68	69	67	69	68
Pressure	psi	1,161	1,187	1,257	1,261	1,257	1,241	1,262	1,265	1,269	1,271	1,261	1,272	1,271
CEE SAG	kWh/t	7.5	8.2	8.1	7.9	7.7	6.8	7.3	7.4	7.7	7.2	8.0	7.4	7.3
Power Bolas	kW	10,682	10,858	10,975	11,168	11,024	11,385	11,106	11,225	11,011	11,306	11,144	11,337	11,271
CEE Balls	kWh/t	8.6	8.2	8.6	8.0	7.7	6.9	7.2	6.8	6.8	6.9	6.8	6.4	6.6
CC	%	28	28	32	27	21	17	19	16	21	23	20	22	24
Pebbles to B. Mills	%	5	6	11	15	31	36	53	75	74	60	76	57	55

De la tabla 2 es posible indicar que la capacidad de tratamiento promedio ponderada para el período de abril a septiembre es de 1,467 tph, lo que representa un aumento de 177 tph o 13.7%.

Para una adecuada evaluación del efecto de las modificaciones en la tronadura, sobre el 13.7%, se debe descontar el efecto de la disminución de Work Index observada para el mineral de La Unión.

El promedio ponderado de Work Index del mineral para el período definido para la línea base es de 16.5 kWh/t

El promedio ponderado de Work Index del mineral para el período correspondiente a la evaluación de Mine to Mill es de 15.0 kWh/t

La disminución de Work Index promedio entre ambos periodos es de 1.5 kWh/t.

Haciendo un análisis sobre el efecto del Work Index sobre la capacidad de tratamiento de la planta, se obtiene la siguiente función: $TPH = 2,039 - 4 \cdot WI$

$$R = 0.8$$

De esta forma, por cada punto de aumento de Work Index, la capacidad de tratamiento de mineral disminuye en 41.4 tph y viceversa. Por lo tanto, de las 177 tph de aumento de capacidad de tratamiento de la planta, 62.1 tph serían atribuibles a la disminución en 1.5 kWh/t de la dureza del mineral.

De esta forma, del aumento de capacidad de tratamiento de la planta de molienda semiautógena obtenido en el período abril a septiembre del presente año, equivalente a un 13.7%, se considera que un 4.8% se justifican a través de la disminución del Work Index del mineral, mientras que 8.9% se atribuyen a la

implementación de prácticas de tronadura más energética y mejoramiento de prácticas operacionales de la planta.

En la Tabla 5 se presenta la variación del consumo específico de energía promedio de la planta. Para el período de la línea base el consumo específico de energía resulta ser de 16.6 kWh/t, ponderado de la misma forma que la capacidad de tratamiento. Mientras que el promedio ponderado de la planta para los meses de abril a septiembre es de 14.5 kWh/t, lo que corresponde a una disminución de 2.1 kWh/t, representando un 12.5% de menor consumo específico de energía en el proceso de molienda. Considerando el efecto de Work Index, este afecta en 1.5 kWh/t la disminución global de energía consumida, por lo que 0.6 kWh/t son atribuidas a los cambios operacionales realizados en la tronadura y planta.

Tabla 5 - Definición de la línea base y promedio mensual del consumo específico de energía durante el periodo de evaluación con mineral del sector La Unión.

Considered Months	CEE SAG, kWh/t	CEE Ball, kWh/t	CEE Total, kWh/t	Decrease, kWh/t
November - February - March (Line Bases)	8.2	8.4	16.5	-
April	7.2	7.5	14.7	1.8
May	7.6	7.2	14.8	1.7
June	7.4	6.9	14.3	2.3
July	7.8	6.4	14.2	2.3
August	7.8	6.9	14.7	1.9
September	7.1	6.2	13.3	3.2
Average Pondered April - September	7.5	7.0	14.5	2.1

Conclusiones

De la evaluación realizada se concluye que:

- Al realizar modificaciones en la tronadura, las condiciones operacionales debieron ser acondicionadas. El resultado global permite concluir que se observa un mejoramiento global de la operación de la planta. Este mejoramiento se refleja en:

- Aumento de la capacidad de tratamiento de mineral.
- Aumento del consumo de potencia en los molinos, que resulta de la disminución de los flujos de pulpa en el circuito secundario (menores cargas circulantes) debido a la menor dureza del mineral.
- Disminución del consumo específico de energía en las dos etapas de molienda, siendo más importante en la molienda de bolas (lo cual además está asociado a un menor work index del mineral)
- Menor variabilidad de la operación de la planta.

- La evaluación cuantitativa realizada durante la implementación de prácticas de tronadura de mayor energía y acondicionamiento operacional de la planta, refleja un aumento de 13.7% en la capacidad de tratamiento del molino semiautógeno.

- El efecto favorable que ha tenido la disminución del Work Index del mineral, reducción de 1.5 kWh/t, se estima que impacta en un 4.8% sobre el aumento de tratamiento de la planta.

- El aumento del tratamiento atribuido a todos los otros factores de mejora operacional (mina-planta) es de 8.9%.

- Como balance global del estudio realizado, se recomienda la implementación de un trabajo metódico de aplicación de las condiciones en que se realiza la tronadura y la operación de la planta de molienda semiautógena. El manejo de información de cada ensayo de tronadura debe permitir el análisis en línea de los resultados y en base a éstos, desarrollar la planificación de trabajo de nuevos ensayos.

Referencias

1. G. Rawsthorne, "Critical Size: Minimizing the Impact on SAG Circuit Throughput", Mining and Mineral Process Engineering, SAG 1996, Vancouver, Canadá, 1996.
2. Y. Sylvestre, J. Abols D. Barratt, "The Benefits of the Pre-Ctushing At the Inmet Troilus Mine", International Autogenous and Semiautogenous Grinding Technology 2001, Vancouver, Canadá, 2001.
3. L. Magne, G. Titichoca, W. Valderrama, "La Operación Actual de Molinos Semiautógenos", Workshop SAG'2003, Viña del Mar, 2003.
4. G. Titichoca, L. Magne, D. Baeza, "Análisis y Discusión de Variables de Operación de Circuitos de Molienda Semiautógena", XXV Convención Internacional de Minería de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, A.C., México, 2003.

LA EVOLUCIÓN DEL HORMIGÓN COMO MATERIAL ESTRUCTURAL.

María Villarroel Muñoz¹

Investigadora Laboratorio de Corrosión, Pontificia Universidad Católica de Chile
Doctorante Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad de Santiago de Chile

Si quisiéramos preguntarnos, quien utilizó por primera vez el hormigón sería muy difícil estimar en cuanto a fechas, pero nos podemos remontar a tiempos primitivos e imaginar que asimismo como el hombre primitivo con su constante inquietud de reconocer su hábitat, descubrió el fuego, observó que dentro de las cavernas donde se protegía de la noche, la presencia de materiales como las piedras calcáreas, yeso y arcilla, que las altas temperaturas lograba carbonatar la piedra, transformándose en polvo, luego, al caer un poco de llovizna, este polvo y las piedras se convierten en una masa sólidamente unida. Hallazgos contemporáneos en Lepensky, junto al Danubio, permiten afirmar que durante la edad de piedra, hace 7.500 años, los habitantes construían el suelo de sus viviendas uniendo piedra caliza, arena, grava y agua. Esta mezcla puede ser considerada como un hormigón rudimentario.



Foto 1: Anfiteatro de Pompeya. (Italia)

Los egipcios por su parte, utilizaron como aglomerante, yeso cocido. Excavaciones permiten establecer que hace 4.500 años, los constructores de la pirámide de Cheops, utilizaron hormigones primitivos. Los griegos, hace más de 2.300 años, utilizaron como aglomerante, tierra volcánica que extrajeron de la isla de Santorín. También existen indicios para decir que utilizaron caliza calcinada que mezclaron con arcilla cocida y agua.

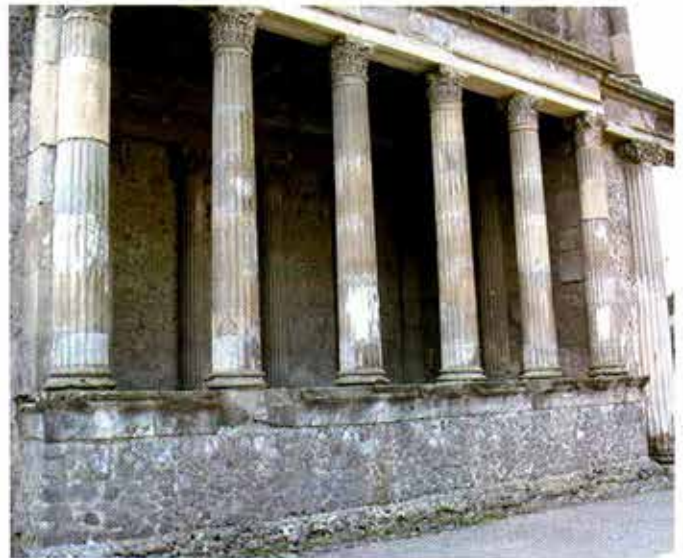


Foto 2: Basílica de Pompeya. (Italia)

Posteriormente, hacia el año 200 antes de Cristo, se produjo un significativo avance en la optimización de los aglomerantes para construcción: el cemento Romano. Desde un lugar cercano al Vesubio obtuvieron la Puzolana, material volcánico que extraían de Puzzuoli, cerca de Nápoles, Italia. Mezclada con cal y arena endurecía cuando se amasaba con agua constituida básicamente por sílice. Este material mezclado con cal y agua permite

conformar un aglomerante hidráulico, (cal o cemento que se endurece en contacto con el agua). El teatro de Pompeya (55 años antes de Cristo), se edificó con este material. La prolongada duración de estos edificios nos hace concluir que los constructores romanos utilizaban una dosificación perfectamente calculada. La civilización mesoamericana muestra su zona arqueológica con mayor afluencia de turistas, en Teotihuacán en la cual se puede observar que, durante el siglo primero antes de Cristo, se construyeron pirámides de núcleo de tierra apisonada, revestida de piedra aglomerada con una mezcla de tierra volcánica, cal y agua. A ello también agregaron resinas vegetales que permitían una mejor modelación.



Foto 3: Pirámide de la luna. (México)

Aunque, como ya hemos visto el origen del hormigón se remonta desde los comienzos de la historia, el uso del hormigón nace con el uso del cemento artificial. En Canadá el año 1830 se produjo la primera fabricación masiva de cemento. Hacia el año 1843 J.M. Mauder, Son & Co. obtuvo la primera licencia para la producción industrial de cemento portland. En 1854, el Inglés William B. Wilkinson, construyó una pequeña cabaña de dos niveles; reforzó el concreto de los pisos y techos con alambres de acero trenzados. Esta edificación se reconoce como la primera de concreto armado.

Como vemos, el hombre, con el paso del tiempo, ha ido perfeccionando y adecuando las posibilidades que tiene a su alcance de manera que todo se optimice y evolucione, modificando hasta obtener las comodidades actuales que además tienen un alto grado de seguridad, algo que siempre es de vital importancia, más aún en nuestros días.

El hormigón (también llamado concreto) es un material de construcción que se compone básicamente de cemento y agregados. Los dos son mezclados entre sí, y se les permite solidificar después de haber sido depositados. Se coloca en la obra con la consistencia de tierra húmeda, después de cierto tiempo se fragua el mortero y aprisiona las gruesas partículas sólidas. Como mortero se puede usar el cemento de varios tipos (Pórtland, siderúrgico, de altos hornos, etc.). El mortero es casi lo mismo que el concreto; difieren en que el primero no contiene grava. Los agregados generalmente se dividen en dos grupos: finos y gruesos. Los agregados finos consisten en arenas naturales o manufacturadas con tamaños de partícula que pueden llegar hasta 10 mm; los agregados gruesos son aquellos cuyas partículas se retienen en la malla N° 16 y pueden variar hasta 152 mm. El tamaño máximo de agregado que se emplea comúnmente es el de 19 mm o el de 25 mm. Generalmente se utilizan la gravilla, la grava y piedras. La pasta esta compuesta de Cemento Portland, agua y aire atrapado o aire incluido intencionalmente. Ordinariamente, la pasta constituye del 25 al 40 % del volumen total del concreto. El contenido de aire y concretos con aire incluido puede llegar hasta el 8% del volumen del concreto, dependiendo del tamaño máximo del agregado grueso. (1, 4)

Puzolanas

Son "materiales silíceos o alumino – silíceos los cuales por sí solos poseen poco o ningún valor cementante, pero cuando se han dividido finamente y están en presencia de agua reaccionan químicamente con el hidróxido de calcio a temperatura ambiente para formar compuestos con propiedades cementantes", según el código ASTM (1992). Las puzolanas se pueden dividir en naturales y artificiales. (5)

Puzolanas Naturales:

Rocas volcánicas, en las que el constituyente amorfo es vidrio producido por enfriamiento brusco de la lava. Por ejemplo las cenizas volcánicas y la piedra pómez.

Rocas o suelos en las que el constituyente silíceo contiene ópalo, ya sea por la precipitación de la

silíce de una solución o de los residuos de organismos de lo cual son ejemplos las tierras de diatomeas, o las arcillas calcinadas por vía natural a partir de calor o de un flujo de lava.

Puzolanas artificiales:

Cenizas volantes, son las cenizas que se producen en la combustión de carbón mineral (lignito), fundamentalmente en las plantas térmicas de generación de electricidad.

Arcillas activadas o calcinadas artificialmente, por ejemplo residuos de la quema de ladrillos de arcilla y otros tipos de arcilla que hayan estado sometidas a temperaturas superiores a los 800 °C.

Escorias de fundición, principalmente de la fundición de aleaciones ferrosas en altos hornos. Estas escorias deben ser violentamente enfriadas para lograr que adquieran una estructura amorfa.

Cenizas de residuos agrícolas, la ceniza de cascarilla de arroz, ceniza del bagazo y la paja de la caña de azúcar. Cuando son quemados convenientemente, se obtiene un residuo mineral rico en sílice y alúmina, cuya estructura depende de la temperatura de combustión.

Cemento

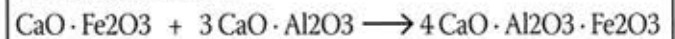
El cemento, se obtiene calcinando juntos CaCO_3 y arcillas en proporciones convenientes. En algunos lugares se encuentran a estas dos materias primas del cemento mezcladas naturalmente. Para su fabricación se pulverizan bien los materiales y se mezclan con agua de modo de formar una pasta que pasa a un horno que tiene forma tubular y es rotatorio. En él se produce la calcinación mediante una llama de carbón de piedra pulverizado o quemadores de gas o petróleo, llegando a los 1500°C. Del horno sale el "clinker" del cemento que está formado por trozos redondos de consistencia análoga a la de las piedras. Después de enfriarse el "clinker" es molido hasta obtener un polvo muy fino, obteniéndose así el cemento.

Reacciones de formación del clinker.

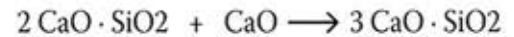
Entre 1000 – 1100°C



Entre 1100–1200°C



Entre 1250-1480°C



La composición química del cemento clinker es muy compleja. Pero se puede decir que está constituido por 4 compuestos básicos:

- Silicato Tricálcico ($3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), designado como C3S
- Silicato bicálcico ($2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), designado como C2S.
- Aluminato tricálcico ($3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), designado como C3A.
- Ferroaluminato tetracálcico ($4 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), designado como C4AF.

El cemento mezclado con agua forma una pasta que puede adquirir la forma de los moldes dentro de los que se la vacíe y en los cuales fragua adquiriendo dureza y resistencia. El proceso de fraguado del cemento es muy complicado y no se conocen con exactitud las reacciones químicas que se producen en él. Cuando al cemento se agrega arena, grava y piedras durante la preparación de la mezcla con agua, se obtiene el hormigón. Cuando dentro de los moldes donde va a fraguar el hormigón (el cemento del mismo) se colocan varillas de hierro, se obtiene el hormigón armado.

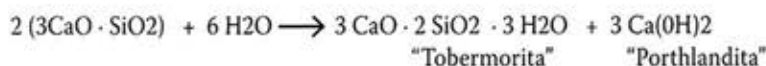
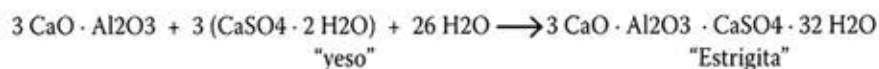
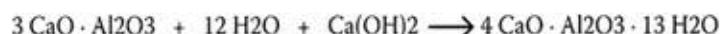
Los cementos utilizados en la construcción se denominan en algunas ocasiones por su origen, como el cemento romano, o por su parecido con otros materiales, el cemento Puzolanico CP-40 se produce a partir de mezclar íntimamente y moler hasta fino polvo una mezcla de hidrato de cal y puzolana, con una proporción promedio de 70% de puzolana y 30% de cal; el cemento Portland, que tiene cierta semejanza con la piedra de Portland, usada en Gran Bretaña para la construcción, fue inventado en 1824 en Inglaterra por el constructor Joseph Aspdin, los

cementos Portland típicos consisten en mezclas de C3S, C2S y C3A en diversas proporciones, junto con pequeñas cantidades de compuestos de magnesio y hierro. Para retardar el proceso de endurecimiento suele añadirse yeso.

Las características de un cemento deben ser determinadas en cada compra y para cada construcción importante. Entre las determinaciones realizadas, ocupa un lugar preponderante el análisis químico, pues de la composición de un cemento determina en gran parte la resistencia que tendrá una vez que haya fraguado.

Cemento

Químicamente el C3A, el yeso (su presencia hace que el fraguado se concluya aproximadamente en 45 minutos) y el agua forman un recubrimiento protector de sulfoaluminato de calcio hidratado (etringita) sobre las superficies expuestas de aluminato tricálcico que permanece durante varias horas. La hidratación del C3A se reactiva a medida que comienza el principio de fraguado, consumiendo el sulfato y formando más etringita. El C4AF también se hidrata, aunque mucho más lentamente, para formar compuestos químicamente similares trisulfato y monosulfato, en los que el hierro, Fe₂O₃ reemplaza una porción del aluminio, Al₂O₃. Los químicos del cemento genéricamente denominan a éstos las fases Aft(aluminato – ferrito – trisustituidos) y AFm (aluminato – ferrito – monosulfato), respectivamente. (6)



Estas reacciones son todas exotérmicas. La más exotérmica es la hidratación de 3CaO · Al₂O₃, seguida de la de 3CaO · SiO₂, y luego 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ y finalmente 2CaO · SiO₂.

Cementos especiales

Mediante la variación del porcentaje de sus componentes habituales o la adición de otros nuevos, el cemento Portland puede adquirir diversas características de acuerdo a cada uso, como el endurecimiento rápido y resistencia a los álcalis.

Cemento de fraguado rápido:

También conocido como "cemento romano", se caracteriza por iniciar el fraguado a los pocos minutos de su preparación con agua, se consigue aumentando la proporción de silicato tricálcico o mediante una trituración fina de modo que el 99,5% logre pasar un filtro de 16.370 aberturas por centímetro cuadrado; es apropiado para trabajos menores, de fijaciones y reparaciones, no es apropiado para grandes obras porque no se dispondría del tiempo para efectuar una buena colada. Algunos de estos cementos se endurecen en un día a diferencia de los cementos ordinarios lo hacen en un mes. Sin embargo, durante la hidratación producen mucho calor y por ello no son apropiados para grandes estructuras en las que esa cantidad de calor puede provocar la formación de grietas. En los grandes vertidos se suelen emplear cementos especiales de poco calor de fraguado, que por lo general contienen mayor cantidad de silicato dicálcico.

El Portland férrico:

Este cemento es muy rico en hierro, en efecto se obtiene introduciendo cenizas de piritita o minerales de hierro en polvo. Este tipo de composición aporta, además de una mayor presencia de Fe_2O_3 , una menor presencia de C3A cuya hidratación es la que desarrolla más calor. Por este motivo estos cementos son particularmente apropiados para ser utilizados en climas cálidos. Los mejores cementos férricos son los que tienen un módulo calcáreo bajo, en efecto estos contienen una menor cantidad de C3S, cuya hidratación produce la mayor cantidad de cal libre ($Ca(OH)_2$). Puesto que la cal libre es el componente mayormente atacable por las aguas agresivas, estos cementos, conteniendo una menor cantidad, son más resistentes a las aguas agresivas.

Cementos blancos:

Contrariamente a los cementos férricos, estos contienen un porcentaje bajísimo de Fe_2O_3 . El color blanco es debido a la falta del hierro que le da una tonalidad grisácea al Portland normal y un gris más oscuro al cemento férrico. La reducción del Fe_2O_3 es compensada con el agregado de fluorita (CaF_2) y de criolita (Na_3AlF_6).

Cemento siderúrgico:

La puzolana ha sido sustituida en muchos casos por la ceniza de carbón proveniente de las centrales termoeléctricas, escoria de fundiciones o residuos obtenidos calentando el cuarzo. Estos componentes son introducidos entre el 35 hasta el 80%. El porcentaje de estos materiales puede ser particularmente elevado, siendo que se origina a partir de silicatos, es un material potencialmente hidráulico. Esta debe sin embargo ser activada en un ambiente alcalino, es decir en presencia de iones OH^- . Es por este motivo que debe estar presente por lo menos un 20 % de cemento Portland normal. Por los mismos motivos que el cemento puzolánico, el cemento siderúrgico también tiene buena resistencia a las aguas agresivas y desarrolla menos calor durante el fraguado. Otra característica de estos cementos es su elevada alcalinidad natural, que lo rinde particularmente resistente a la corrosión atmosférica causada por los sulfatos.

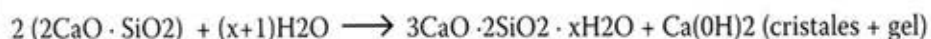
Cemento aluminoso:

Se produce a partir principalmente de la bauxita con impurezas de Fe_2O_3 , óxido de titanio (TiO_2) y óxido de silicio (SiO_2). Adicionalmente se agrega calcáreo o bien carbonato de calcio ($CaCO_3$). El cemento aluminoso, también llamado "cemento fundido", porque la temperatura del horno alcanza hasta los $1.600^\circ C$ y se alcanza la fusión de los componentes; el cemento fundido es colado en moldes para formar lingotes que serán enfriados y finalmente molidos para obtener el producto final. El cemento aluminoso tiene la siguiente composición de óxidos; 35 – 40 % óxido de calcio, 40 – 50 % óxido de aluminio, 5 % óxido de silicio, 5 – 10 % óxido

de hierro y 1 % óxido de titanio. Por lo que sus reales componentes se tienen:

60 – 70 % $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C3A)
 10 – 15 % $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C2A)
 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C4AF)
 $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Con respecto al óxido de silicio, su presencia como impureza tiene que ser menor al 6 %, porque el componente al que da origen, es decir el $(2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)$ tiene pocas propiedades hidrófilas (poca absorción de agua).



Mientras el cemento Portland es un cemento de naturaleza básica, gracias a la presencia de cal $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el cemento aluminoso es de naturaleza sustancialmente neutra. La presencia del hidróxido de aluminio $\text{Al}(\text{OH})_3$, que en este caso se comporta como ácido, provocando la neutralización de los dos componentes y dando como resultado un cemento neutro.

El cemento aluminoso debe utilizarse con temperaturas inferiores a los 30°C , por lo tanto en climas fríos. En efecto, si la temperatura fuera superior la segunda reacción de hidratación cambiaría y se tendría la formación de $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (cristales cúbicos) y una mayor producción de $\text{Al}(\text{OH})_3$, lo que llevaría a un aumento del volumen y podría causar fisuras, en este caso el cemento portland es el mejor.

El hormigón armado es la combinación del hormigón y el acero como material compuesto, el aspecto importante es que el hormigón es inherentemente reactivo y, dada su estructura particular y las condiciones de exposición, esa reactividad resultará en una durabilidad excelente o pobre. En plazos, cortos o largos, es la química la que hace la diferencia en la permanencia del

hormigón. Ejemplos de agentes de exposición típicos que afectan la durabilidad son:

- Humedad y agua de napas.
- Ciclos de temperatura.
- Sales descongelantes.
- Ambiente marino (cloruros).
- Dióxido de carbono y contaminantes aéreos ácidos (NO_2 y SO_2).

Referencias

- 1.- www.cementosrezola.com
- 2.- www.arqhys.com
- 3.- www.hormigonfihp.org
- 4.- www.concretonline.com
- 5.- H.J.H. Brouwers. Composición de la pasta de cemento portland (Parte I), Cemento Hormigón ISSN 0008-8919, N° 904, 2007, pags. 4-28.
- 6.- H.J.H. Brouwers. Composición de la pasta de cemento portland (Parte II), Cemento Hormigón ISSN 0008-8919, N° 905, 2007, pags. 6-42

PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE COMPÓSITOS DE COBRE-PMMA REFORZADOS MEDIANTE RADIACIÓN GAMMA

V. H. Poblete¹, M. Alvarez² and M. Díaz³

¹Universidad Tecnológica Metropolitana, Departamento de Ciencias de la Construcción, Dieciocho 390, Santiago-Chile, victor.poblete@utem.cl.

²Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Plaza Ercilla 883, Santiago, Chile.

³Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería, Av. B. O'Higgins 3363, Santiago, Chile.

Resumen

Diferentes concentraciones (5-30%) de nanopartículas metálicas de cobre (80-120 nm de diámetro) fueron incorporadas en una matriz de metilmetacrilato (MMA). La polimerización de dos grupos de compósitos de similares concentraciones del material de relleno, fue llevado a cabo en forma paralela, mediante temperatura (120 °C) y utilizando una carga de 8 kGy de radiación gamma aplicada *in situ* sobre las muestras, con objeto de comparar sus propiedades. Todas las muestras obtenidas exhibieron buenas propiedades para ser trabajadas mecánicamente, sin embargo, esta propiedad se ve acentuada para el grupo de muestras tratadas con radiación gamma. Para ambos grupos de muestras, la morfología con diferentes concentraciones de la fase relleno metálico fue estudiada utilizando microscopia electrónica de barrido. Estos análisis indican que el relleno fue distribuido homogéneamente en la matriz y el tratamiento mediante radiación gamma, no altera la fase metálica. Las mediciones de resistencia eléctrica a temperatura ambiente indican que las muestras son altamente homogéneas con una resistividad lineal en función de la distancia entre los electrodos. El umbral de percolación del compósito resulto ser $\approx 10\%$ vol de Cu con resistividades en el rango de 12 a 42 Ω para compósitos sin aplicación y con aplicación de radiación gamma respectivamente. La resistividad eléctrica y las propiedades mecánicas, mostraron ser dependientes del procedimiento de polimerización del compósito. La radiación gamma resulto ser una técnica efectiva para la fabricación de compósitos conductores de matriz polimérica, permitiendo la formación de contactos entre partículas conductoras, en forma más eficiente que los métodos convencionales de polimerización mediante temperatura.

Palabras clave: Compósitos, microestructura, nanocompósitos, nanomateriales, Radiación gamma.

I. Introducción

La investigación en base a compósitos poliméricos eléctricamente conductores rellenos con polvos metálicos ha tenido un gran desarrollo en las últimas dos décadas. El concepto central consiste en la infiltración (mezcla) de partículas conductoras en una matriz polimérica eléctricamente aislante, y de esta forma se conservan las propiedades mecánicas del polímero y explotan las propiedades eléctricas del metal. Estos compósitos eléctricamente conductores basados en polímeros poseen varias ventajas sobre sus contrapartes del metal puro, incluyendo bajo costo, facilidad de fabricación, alta flexibilidad, peso reducido, capacidad de absorción de impacto, resistencia a la corrosión y control de la conductividad [1-5]. Los compósitos poliméricos conductores rellenos han encontrado aplicaciones en protección electromagnética de computadores y equipamiento electrónico [5,6], como adhesivos conductores en equipos electrónicos, soldaduras en frío, dispositivos de conmutación, materiales disipantes de carga estática, y dispositivos para protección de sobre corriente, [5,7-9]. La conductividad en compósitos transparentes, tales como PMMA, ofrece un amplio rango de aplicaciones en la industria de las telecomunicaciones y de las fotocopias [5].

La literatura muestra una considerable cantidad de experimentos y datos teóricos respecto a los métodos de preparación de compósitos con rellenos metálicos que pueden incrementar considerablemente la conductividad del polímero. La conductividad eléctrica de polímeros

puede ser aumentada por varios órdenes de magnitud incorporando rellenos metálicos hechos de fibras [5,11-13] o polvos de materiales conductores tales como oro, [4,5,14], plata [7,9,10,14-17], cobre [10,16,18], níquel [5,18], grafito [3,19-26] y otros metales [16] o polímeros intrínsecamente conductores [27-29]. En aplicaciones que requieren materiales altamente conductores, un valor de uso práctico es logrado cuando la fracción en volumen de material relleno excede el umbral de percolación de un material relleno específico en el polímero. El límite de percolación es típicamente ~30%vol para numerosas partículas esféricas de tamaño micrométrico [4,25,30-34]. Sin embargo, las propiedades mecánicas deseables del polímero puro, tales como ductilidad y dureza, se pierden a esas fracciones en volumen, mostrando una elevada fragilidad debida a la alta concentración de metal requerida para obtener conducciones prácticas vía percolación de las partículas metálicas. Skandan [35] y Bussmann y colaboradores [15] han logrado desarrollar un material metálico relleno hecho de agregados de nanopartículas de Ag. La morfología resultante altamente porosa reduce el límite de percolación a 4~10%vol, permitiendo la fabricación de alambres de compósitos polímero-nanopartícula con una conductividad tan alta como 18 kS/m, obteniendo también respuesta óhmica en función de la longitud del alambre debido a la dispersión uniforme de los agregados de nanopartículas [35].

Con el fin de explicar cómo se puede obtener un bajo límite de percolación, esto es, bajo el límite teórico establecido utilizando partículas no estructurales, el trabajo teórico ha tenido éxito en la caracterización de la transición de percolación en sistemas desordenados [30,32,33,36-45]. Muchos mecanismos han sido propuestos para explicar esta transición y que van desde el simple "tuneleo" hasta simplemente contacto físico entre partículas. Esto indica que a fin de comprender las propiedades físicas del compósito es necesario dilucidar los principales parámetros que describen el sistema, tales como fracción en volumen, la morfología de las partículas o de los agregados de partículas, y la proporción de conductividad entre las fases aislante y conductora.

Este trabajo exploratorio presenta los resultados basados en la fabricación de compósitos de matriz polimetilmetacrilato (PMMA) rellenos con partículas

de cobre de tamaño nanométrico. La polimerización se llevó a efecto mediante temperatura (120°C) y mediante radiación gamma efectuada *in situ*, para muestras de idénticas concentraciones de relleno conductor. Todas las muestras mostraron una condición de trabajabilidad mecánicamente alta, permitiendo cualquier proceso de maquinado para obtenerlas. Las propiedades mecánicas de los compósitos fueron evaluadas solo cualitativamente, mientras el trabajo para caracterizar las propiedades mecánicas del sistema continúa en progreso. Las propiedades eléctricas de los polímeros fueron estudiadas en función de la concentración de cobre para lograr determinar un umbral de percolación representativo del sistema.

II. Procedimiento Experimental

Los compósitos Cu-PMMA fueron preparados mezclando polvos de cobre (10.5 Mg/m³) de tamaño nanométrico (Alfa Aesar #42455) con polimetilmetacrilato (PMMA; 1170 kg/m³, Alfa Aesar) disueltos en el monómero metilmetacrilato (MMA, 936 kg/m³, Alfa Aesar). La densidad final de la matriz fue 1030 kg/m³ y las concentraciones de cobre utilizadas en los compósitos son indicadas en la Tabla I.

Primero, el PMMA fue mezclado con el MMA para obtener una matriz homogénea. Luego, las cantidades apropiadas de Cu nanométrico fueron mezcladas con el PMMA-MMA en atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del cobre. Cada conjunto de muestras indicadas en la tabla I fueron homogeneizadas mediante mezcla mecánica durante 24 horas a 600 rpm. Se obtuvo una suspensión homogénea para cada concentración de polvos de cobre. La polimerización y el reforzamiento de la misma, fue llevada a cabo utilizando radiación gamma. Para realizar las mediciones eléctricas, las muestras fueron cortadas a 1 mm de espesor, 5 mm de ancho y 20 mm de longitud.

Tabla I. Muestras fabricadas con PMMA relleno con cobre disuelto en MMA. La concentración efectiva de las muestras polimerizadas fue medida utilizando fluorescencia de rayos X (FRX)

Muestra N°	Volumen de PMMA-MMA (cm ³)	Volumen de Cobre 80-100 nm (cm ³)	Concentración nominal de cobre (vol.% Cu)	Medición de la concentración de Cu (XRF) (vol.% Cu)
1	12	0.63	5.0	5.1
2	12	1.33	10.0	9.9
3	15	3.75	20.0	20
4	18	7.71	30.0	30

Radiación Gamma como agente de polimerización

El refuerzo del compuesto de Cu-PMMA fue efectuado utilizando un irradiador de investigación de la Comisión Chilena de Energía Nuclear que emite radiación ionizante desde una fuente Co-60 cuya vida media es de 5.26 años y sus energías son 1.17 MeV y 1.33 MeV. Este nivel de energía es apropiado para el objetivo de la polimerización de PMMA [46].

Todas las concentraciones mostradas en la tabla I para los compósitos rellenos con cobre fueron irradiadas. Simultáneamente dos muestras de referencia estándar fueron irradiadas bajo las mismas condiciones experimentales. La radiación aplicada fue registrada, así como los tiempos de exposición y los efectos cualitativos observados en los compósitos durante el proceso de irradiación. Fueron utilizados dosímetros (Harwell Dosimeters, Amber 3042) para las mediciones de la cantidad de radiación aplicada. La cantidad final aplicada a las muestras fue de 8 kGy.

Caracterización Física

La morfología de las muestras fabricadas fue examinada utilizando microscopía electrónica de barrido (MEB) de manera de establecer y diferenciar la morfología superficial de los compósitos con diferentes concentraciones de cobre. La técnica de Fluorescencia de rayos X (FRX) (Siemens, modelo Cristaloflex-1990 con un tubo de molibdeno) fue utilizada para verificar la estequiometría de las muestras polimerizadas con radiación gamma. Los resultados obtenidos por FRX se muestran en la Tabla I y están en acuerdo con los valores nominales establecidos antes de la polimerización.

Las mediciones de resistencia fueron llevadas a cabo por el método de dos puntas utilizando un multímetro Keithley 2002. En todas las muestras los electrodos fueron separados por 5, 10, 15 y 20 mm, de manera de medir la resistencia en función de la distancia del electrodo.

III. Resultados y Discusión

Polimerización *in situ* mediante radiación gamma

Todas las muestras irradiadas fueron capaces de ser manipuladas y maquinadas evidenciando interesantes propiedades mecánicas. La caracterización de las propiedades mecánicas de los compósitos estaba fuera del alcance de este trabajo y se continuará trabajando en esta dirección. La radiación gamma juega un rol clave en el reforzamiento de la polimerización del PMMA debido a que este mejora sustancialmente las propiedades mecánicas de los compósitos, como ha sido reportado en la literatura [46,47], y adicionalmente participa en la obtención de la distribución homogénea de relleno metálico en las muestras. Asimismo, se ha demostrado previamente que la radiación gamma puede estabilizar las propiedades eléctricas de los polímeros rellenos y optimizar su estabilidad mecánica [5,46].

Morfología

La figura 1 muestra las micrografías de compósitos Cu-PMMA para diferentes concentraciones del material relleno, polimerizados con aplicación de temperatura (120 °C): (a) 5%vol Cu, (b) 10%vol Cu, (c) 20%vol Cu y (d) 30%vol Cu. Se encontró una

distribución homogénea de partículas de relleno para todas las concentraciones, con una densidad de partícula proporcional a la concentración de relleno metálico. La figura 2 muestra las micrografías de las muestras polimerizadas mediante radiación gamma, para las mismas concentraciones que en el caso anterior. En este caso, también se observa una distribución homogénea de partículas en toda la muestra, con una densidad proporcional a la concentración nominal de relleno metálico, pero con agregados de partículas conductoras, más definidos.

El mecanismo de polimerización llevado a cabo mediante la radiación gamma es debido a los radicales libres [48] que interactúan con los monómeros de MMA diluidos en la matriz [49,50]. Las etapas del proceso son bien conocidas y son principalmente tres: (1) iniciación, donde la radiación gamma genera los radicales libres; (2) propagación, donde los radicales libres son adicionados al doble enlace de las moléculas de monómero debido a la exposición a la radiación gamma; y finalmente, (3) la etapa de terminación cuando el monómero se ha agotado y se transforma en el polímero. De acuerdo a

la literatura, el uso de radiación gamma como agente de polimerización tiene ventajas y desventajas con respecto a los métodos convencionales de polimerización, tal como se puede observar en la tabla II [48].

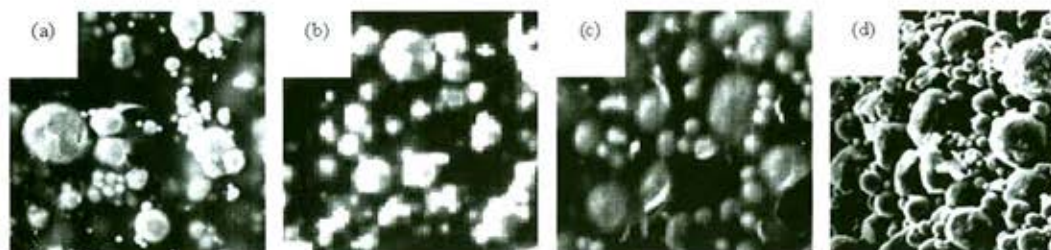


Figura 1: Micrografía de compósitos Cu-PMMA, polimerizados mediante temperatura (120 °C): (a) 5%vol Cu, (b) 10%vol Cu, (c) 20%vol Cu y (d) 30%vol Cu .

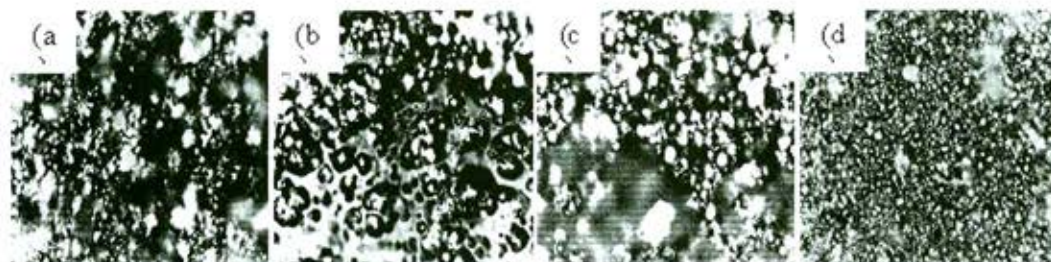


Figura 2: Micrografía de compósitos Cu-PMMA, polimerizados mediante radiación gamma: (a) 5%vol Cu, (b) 10%vol Cu, (c) 20%vol Cu y (d) 30%vol Cu .

Propiedades eléctricas

Las mediciones de resistencia eléctrica realizadas a las muestras en función de la distancia entre los electrodos en los compósitos de PMMA rellenos con partículas, en todos los casos, mostraron ser lineales con respecto a la distancia del electrodo, lo que constituye otra prueba de la homogeneidad de los compósitos obtenidos mediante este procedimiento de preparación.

La figura 3 muestra la resistividad de las muestras de compuesto en función de

Tabla II: Comparación de las ventajas y desventajas entre la polimerización mediante radiación gamma y las técnicas de polimerización convencionales [48].

Polimerización por Radiación	Métodos de Polimerización Convencionales
No requiere calentamiento.	Require calentamiento.
Tiempo de vida más largo del polímero	Menor tiempo de vida del polímero.
Puede utilizarse monómeros puros	Se deben agregar impurezas (inhibidores) al monomer
Se deben tomar medidas especiales de seguridad, y tener amplio conocimiento sobre el uso de la radiación.	Se requieren conocimientos convencionales del proceso de polimerización
Alto costo del equipo y mantenimiento.	Bajo costo de equipamiento.
Alta Resistencia mecánica de los productos polimerizados.	Resistencia mecánica intrínseca.

la concentración de fase conductora. Tanto para los compósitos de Cu-PMMA polymerizados mediante temperatura como radiación gamma, el umbral de percolación encontrado fue alrededor de 10% vol Cu con resistividades entre 42 Ωm y 12 Ωm para ambos procedimientos de polimerización, respectivamente. Cuando se aumento la cantidad de fase conductora (sobre 30% vol), la resistividad disminuyo a 35 Ωm y 4 Ωm respectivamente. Lo anterior indica que los compósitos de Cu-PMMA polymerizados mediante radiación gamma, presentan mayores conductividades, para todas las concentraciones del material de relleno consideradas, al compararlos con los compósitos polymerizados en forma convencional.

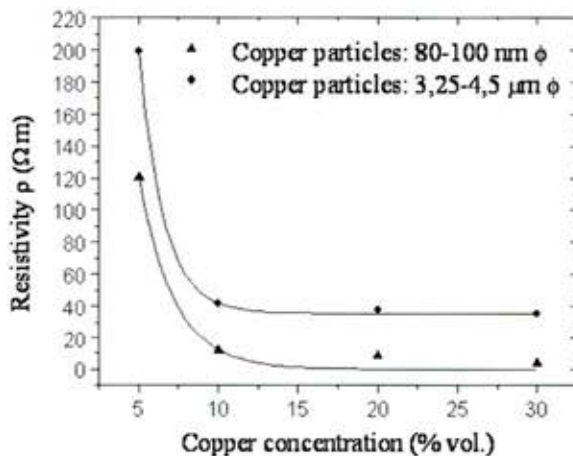


Figura 3: Resistividad en función de la fracción volumen de cobre en los compósitos matriz PMMA (●) Cu-PMMA polymerizado con temperatura (120 °C) y (▲) Cu-PMMA polymerizados mediante radiación gamma.

Conclusiones

En este trabajo exploratorio, se desarrolló una metodología para la preparación de compósitos de Cu-PMMA, mediante polimerización con radiación gamma realizada *in situ* sobre las muestras. Las muestras exhiben una dispersión altamente homogénea de relleno metálico en el rango desde 5 a 30%vol. El umbral de percolación del sistema resultó ser alrededor de 10%vol Cu con resistividades del orden de los 12 Ωm . Para el caso de los compósitos conformados por Cu-PMMA, polymerizados mediante temperatura, para el mismo rango de concentración estudiado, no obstante que el

umbral de percolación es similar a las muestras irradiadas (10%vol Cu), la resistividad en este punto crítico fue de 42 Ωm . Lo anterior indica claramente que la utilización de radiación gamma en el proceso de polimerización, genera una mayor concentración de fases conductoras y por lo tanto una mayor conductividad para el compósito, en todas las concentraciones consideradas. Esta observación se refuerza al comparar las micrografías de ambos conjuntos de muestras que para el caso de las muestras irradiadas, presentan agregados de partículas conductoras, más definidos que en el caso de la polimerización convencional.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Comisión Chilena de Energía Nuclear (Proyecto CCHEN-538) y a la Fundación Andes (proyecto C-13680/5) por sus generosos aportes. También desean expresar su agradecimiento al director y colaboradores de la *Planta de Irradiación Multipropósito del CEN "Lo Aguirre"* por su disposición en los experimentos de irradiación.

Referencias

1. W.B. Genetti, B.P. Grady, and E.A. O'Rear, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **445** (1997) 153.
2. R. Strümler, G. Maidom, and J. Rhyner, *J. Appl. Phys.* **81** (10) (1997) 6786.
3. M.Q. Zhang, G. Yu, H.M. Zeng, H.B. Zhang, and Y.H. Hou, *Macromolecules* **31** (1998) 6724-6726.
4. Y. Zweifel, C.J.G. Plummer, and H.-H. Kausch, *Polymer Bull.* **40** (1998) 259.
5. S.K. Bhattacharya, Ed., "*Metal-Filled Polymers. Properties and Applications*," Marcel Dekker, Inc., New York (1986).
6. J. Joo and A.J. Epstein, *Appl. Phys. Lett.* **65** [18] (1994) 2278-2280.
7. S. Kotthaus, B.H. Günther, R. Haug, and H. Schäfer, *IEEE Trans. Comp. Packag. Manuf. Technol. A* **20** [1] (1997) 15-20.
8. F. Kuechenmeister and E. Meusel, *IEEE Trans. Comp. Packag. Manuf. Technol. A* **20** [1] (1997) 9-14.
9. S.M. Wentworth, B.L. Dillaman, J.R.

- Chadwick, C.D. Ellis, and R.W. Johnson, IEEE Trans. Comp. Packag. Manuf. Technol. A **20** [1] (1997) 52-59.
10. G. Beiteux, J. Fournier, D. Issotier, G. Seytre, and G. Marichy, Synth. Metals **102** (1999) 1234-1235.
 11. X.H. Yin, K.K. Kobayashi, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, and I. Isa, Synth. Metals **69** (1995) 367-368.
 12. X.H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa, S. Nakagawa, and M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys., Pt. 1 **35** [9A] (1996) 4692-4695.
 13. S. Shinagawa, Y. Kumagai, and K. Urabe, J. Porous Mater. **6** (1999) 185-190.
 14. Y. Zweifel, C.J.G. Plummer, and H.-H. Kausch, J. Mater. Sci. **33** (1998) 1715-1721.
 15. H.-G. Busmann, B. Günther, and U. Meyer, Nanostructured Mater. **12** [1-4] (1999) 531.
 16. K.J. Burman, J.P. Carpenter, C.M. Lukehart, S.B. Milne, S.R. Stock, B.D. Jones, R. Glosser, and J.E. Wittig, Nanostructured Mater. **5** [2] (1995) 155.
 17. Y. Zhu, Y. Qian, X. Li, and M. Zhang, Nanostructured Mater. **10** [4] (1998) 673.
 18. Y. Ishigure, S. Iijima, H. Ito, T. Ota, H. Unuma, M. Takahashi, Y. Hikish, and H. Suzuki, J. Mater. Sci. **34** [12] (1999) 2979-2985.
 19. E.K. Sichel, J.I. Gittleman, and P. Sheng, Phys. Rev. B **18** [10] (1978) 5712-5716.
 20. Y. Song, T.W. Noh, S.-I. Lee, and J.R. Gaines, Phys. Rev. B **33** [2] (1986) 904-908.
 21. I. Balberg, Phys. Rev. Lett. **59** [12] (1987) 1305.
 22. J. Fournier, G. Boiteux, G. Seytre, and G. Marichy, Synth. Metals **84** (1997) 839-840.
 23. L. Lamaignere, F. Carmona, and D. Sornette, Physica A **241** (1997) 328-333.
 24. S.H. Foulger, J. Appl. Polymer Sci. **72** (1999) 1573-1582.
 25. M.A. Valente, L.C. Costa, S.K. Mendiratta, F. Henry, and L. Ramanitra, Solid State Commun. **112** (1999) 67-72.
 26. A. Dani and A.A. Ogale, Comp. Sci. Technol. **56** (1996) 911-920.
 27. X.H. Yin, K. Yoshino, H. Yamamoto, T. Watanuki, I. Isa, S. Nakagawa, and M. Adachi, Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1 **33** [6A] (1994) 3597-3601.
 28. J. Fraysse, J. Planes, A. Dufresne, and A. Guermache, Macromolecules **34** [23] (2001) 8143-8148.
 29. P. Juvin, M. Hasik, J. Fraysse, J. Planes, Adam Pron, and I. Kulsewicz-Bajer, J. Appl. Polymer Sci. **74** (1999) 471-479.
 30. D. Bergman, Physica A **157** (1989) 72-88.
 31. F. Brouers and A.A. Snarskii, Phys. JETP **64** [4] (1986) 72.
 32. F. Brouers, J. Phys. C: Solid State Phys. **19** (1986) 7183-7193.
 33. A.A. Snarskii, Tech. Phys. Lett. **22** [9] (1996) 705-706.
 34. J. Kovacik, Scripta Mater. **39** [2] (1998) 153-157.
 35. G. Skandan, Nanopowder Enterprises, Inc., private communication (2000).
 36. B.J. Last and D.J. Thouless, Phys. Rev. Lett. **27** [25] (1971) 1719-1721.
 37. A.B. Harris, Phys. Rev. B **28** [5] (1983) 2614-2629.
 38. S. Feng, B.I. Halperin, and P.N. Sen, Phys. Rev. B **35** [1] (1987) 197-214.
 39. D.S. MacLachlan, M. Blaskiewicz, and R.E. Newnham, J. Am. Ceram. Soc. **73** [8] (1990) 2187-2203.
 40. G.G. Batrouni, A. Hansen, and B. Larson, Phys. Rev. E **53** [3] (1996) 2292-2297.
 41. S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **45** [4] (1973) 574-588.
 42. R.J. Elliot, J.A. Krumhansl, and P.L. Leath, Rev. Mod. Phys. **46** [3] (1974) 465.
 43. D. Stauffer and A. Aharony, "Introduction to Percolation Theory", revised 2nd edition, Taylor & Francis, London & Washington DC (1994).
 44. A. Okazaki, K. Horibe, K. Maruyama, and S. Miyazima, Phys. Rev. E **61** [6] (2000) 6215-6218.
 45. M.E. Pilleux, A. Concha, and R. Quijada, unpublished work.
 46. A.A. Katbab and M. Ataee, J. Appl. Polymer Sci. **69** (1998) 25-31.
 47. Polymer Processing Co. MatWeb Materials Property Database, pp. 1-4.
 48. D. Smith, "Addition Polymers: Formation and Characterization." London, Butterworths. 1979.
 49. C. Figueroa, "General aspects in the production of wood-plastic composites by ionizing radiations," Chilean Nuclear Energy Commission, Santiago, Chile (1979) (in Spanish).
 50. T. Murayama, "Composite materials centering around WPC," Experimental Forest Station, Ministry of Agriculture and Forestry, Chile (1977).

