

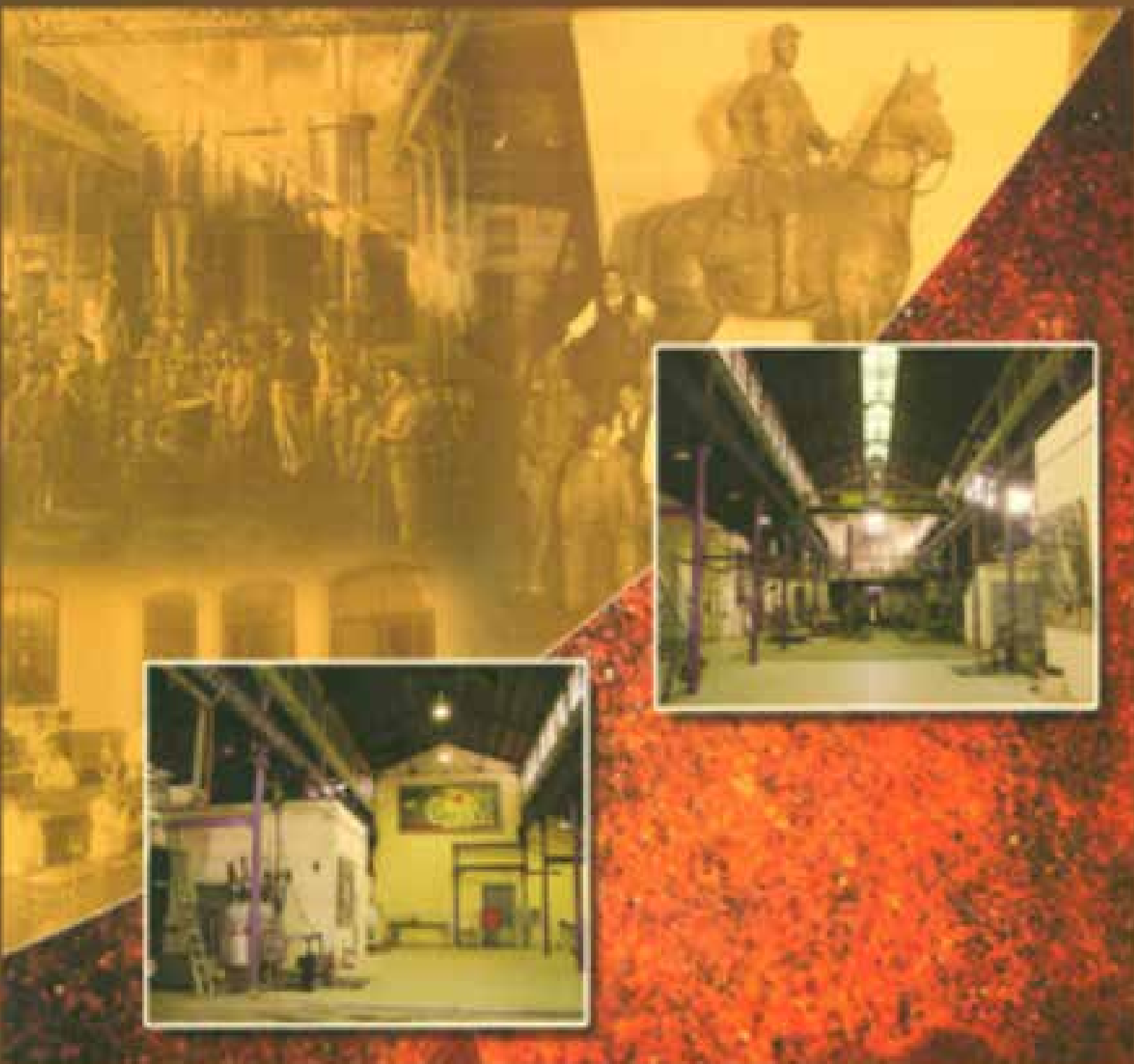


revista remetallica

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

AÑO 31, N° 19 DICIEMBRE 2011

ISSN 0716-291X



Editorial



En este año 2011 se han vivido situaciones complejas en el ámbito de la educación. Los estudiantes de las universidades tradicionales agrupadas en el CRUCH pusieron en el centro de las noticias la situación de la educación superior. Durante casi siete meses los paros, las tomas de los establecimientos y las marchas han copado la agenda del país. El planteamiento de los estudiantes ha contado con el apoyo mayoritario de la ciudadanía, ellos buscan una mejor calidad en la educación, fin al lucro y oportunidades reales para todos con el fin de garantizar un acceso universal a la educación superior. Nuestro rector y altas autoridades de la universidad se han manifestado apoyando fervientemente los planteamientos de los estudiantes. Sin embargo, las actividades propias del quehacer universitario deben continuar y entre ellas está la entrega de una nueva edición de la revista Remetallica, órgano oficial de difusión de nuestro departamento

En este número presentamos interesantes artículos de divulgación en el campo de la ciencia e ingeniería de materiales y la metalurgia extractiva. Algunos de ellos fruto de las investigaciones que realizan los académicos del departamento. Algunos de estos artículos corresponden a una redición de trabajos presentados en el último congreso Internacional IBEROMET 2010 realizado en la ciudad de Viña del Mar en Chile.

El Departamento de Ingeniería Metalúrgica cubre todos los aspectos en la formación de Ingenieros Civiles y de Ejecución en Metalurgia además de los Grados de Doctorado y Magister. Una tarea que se lleva a cabo en este año es la acreditación de todos estos programas tanto de pre como de postgrado. Recientemente el Programa de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, mención Ciencia e Ingeniería de Materiales ha sido acreditado por 6 años por parte de la Comisión Nacional de Acreditación de programas de Postgrado del Ministerio de Educación, un gran logro. Diplomados, Postítulos y cursos de capacitación forman también parte de la gran oferta de educación continua disponibles para los profesionales metalurgistas y de especialidades afines. Los invitamos a acercarse a nuestro departamento e informarse al respecto.

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.

DISEÑO, FABRICACIÓN Y PUESTA EN MARCHA DE UNA ESTACIÓN DE THIXOCASTING PARA ALEACIONES DE ALUMINIO - SILICIO

O.L. Bustos, C. Arriagada, S. Ordoñez

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile,
Av. Lib. Bernardo O'Higgins 3363, Santiago, Chile
Trabajo presentado en Iberomet 2010, Viña Del Mar, Chile
oscar.bustos@usach.cl

Resumen

Una serie de estudios se han realizado con el objetivo de obtener un material no dendrítico mediante agitación magnética y por medio de ultrasonido, además de la modificación microestructural con afinantes de grano y modificación de la fase eutéctica. Para obtener un panorama integral del material estudiado, es necesario evaluar la competitividad de estas aleaciones en relación a su capacidad de inyección. Para tales efectos, se tomó como objetivo, el diseño, fabricación y validación de una estación de thixocasting, en primera instancia a escala laboratorio. Se fabricó un horno de resistencia eléctrica, una matriz metálica y se realizaron modificaciones a una prensa hidráulica. El material utilizado como materia prima, fue sometido a un campo magnético de 450 Gauss y afinado de grano con titanio y boro y modificado con estroncio. La microestructura lograda corresponde a rosetas, la cual tiene propiedades tixotrópicas y puede ser empleada en procesos de thixocasting. Se obtuvo una curva de calentamiento de los billets y a partir de esta, se tomaron los tiempos necesarios para alcanzar 35, 45 y 50 % de sólido. Los resultados indican que a medida que se realiza la inyección con un menor porcentaje de sólido, el material fluye con mayor facilidad, pudiendo incluso llenar completamente la matriz. Se estableció que la respuesta mecánica del material obedece a una interrelación del conjunto de propiedades del material, así como de las condiciones de operación durante la inyección, encontrándose que el parámetro más importante, es el porcentaje de sólido al cual se inyecta. Además, se concluye de este trabajo que la obtención una morfología globular, depende principalmente del establecimiento de

condiciones para que ocurran los procesos de crecimiento, coalescencia y maduración y no de la agitación magnética inducida durante la solidificación de la aleación.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Thixocasting, Agitación MHD, Solidificación, Al-Si

1. Introducción

Las aleaciones de aluminio, específicamente aluminio-silicio, están jugando un importante rol en la reducción de peso y en la mejora del rendimiento de combustible en la industria automotriz. También, esta clase de aleaciones, están siendo cada vez más consideradas como material de reemplazo en componentes donde es necesaria una alta resistencia específica y un bajo peso. Desde 1990, su uso se ha duplicado en automóviles y triplicado en los componentes de camiones ligeros. La principal vía de producción de estos componentes se realiza por HPDC, high pressure diecasting (fundición en matriz metálica a alta presión). Sin embargo, esta técnica posee problemas, debido a que entrega piezas terminadas con un sustancial grado de porosidad, lo que limita su uso en componentes herméticos y el incremento de las propiedades mecánicas mediante tratamiento térmico [1]. Debido a esto, las metodologías de procesamiento en estado semisólido (SSM) de aleaciones Al-Si han crecido substancialmente en el último tiempo, ya que ellas, proveen piezas con muy bajo porcentaje de poros, raramente mayores al 0,5 %, y terminaciones superficiales de calidad superior, no siendo necesario procesos posteriores de mecanizado. Adicionalmente a

estas mejoras, es posible observar la disminución en la segregación, la homogenización de los elementos aleantes y la disminución de grietas internas, entre otros. Una de las metodologías más utilizadas en este sentido, ha sido el Thixocasting. Este proceso, consiste en la inyección de un billet (tocho) no dendrítico, previamente calentado en el rango semisólido, mediante un émbolo o pistón, a una matriz que posee la forma final de la pieza. El trabajo dice relación con diseñar, fabricar y poner en marcha la estación mediante pruebas de inyección de un material no dendrítico. El diseño comprende la fabricación de un horno de resistencia eléctrica, la adaptación de una prensa hidráulica disponible en el Departamento

de Ingeniería Metalúrgica y la confección de la matriz en donde se inyectará el billet no dendrítico obtenido mediante el proceso MHD (magnetohydrodynamic). Cuando la vía de procesamiento es Thixocasting, son necesarias tres etapas para lograr la pieza final. La primera de ellas, es la obtención de un billet no dendrítico de buena calidad, es decir, con dispersión homogénea de finas partículas globulizadas en toda la matriz. Una morfología con grandes glóbulos implica un aumento en la viscosidad y una disminución de las propiedades reológicas del material. En segundo lugar, se debe lograr una temperatura homogénea en todo el volumen del billet, otorgando un tiempo adecuado de empape. Por último, la prensa hidráulica debe proveer la fuerza necesaria para la correcta inyección del material. La microestructura ideal de aleaciones en estado semisólido que serán sometidos a procesos de Thixocasting, consiste en pequeños granos esféricos débilmente interconectados para formar una estructura sólida, pero débil, con el objeto de que la aleación conserve sus características tixotrópicas. La cohesión de la aleación semisólida debe ser lo suficientemente alta como para soportar su propio peso y lo suficientemente baja como para desintegrarla con mínima resistencia durante el proceso de conformado [2]. Siendo éstas las condiciones microestructurales deseadas, tamaño y forma de la fase α , será necesario que el recalentamiento del billet deba ser tan largo como para promover el grado de esferoidización óptima y tan corto como para evitar la coalescencia entre ellos[3]. La explicación está dada por Flemings et al[4]. Su estudio arrojó que la viscosidad se incrementa con la fracción de sólido y decrece con la redondez de las partículas

y también al disminuir su tamaño. La calidad del billet no dendrítico se puede determinar a partir del índice de calidad de rheocasting, que fue propuesta por Zoqui y Paes[5]. Esta fórmula relaciona el tamaño de grano con el tamaño del glóbulo α , es decir, relaciona la microestructura con la macroestructura. Los valores de RQI varían desde 0, para una morfología totalmente dendrítica, a 1, para una estructura perfectamente globular, donde un grano es un glóbulo y no hay brazos entre dos o más glóbulos.

$$\text{Índice de calidad rheocasting} = \frac{\text{Tamaño de glóbulo}}{\text{Tamaño de grano} \cdot \text{Factor de forma}}$$

Donde el factor de forma se define como: $FF = P_{\alpha}^2 / 4\pi A_{\alpha}$

Donde P_{α} es el perímetro y A_{α} es el área de la fase primaria alfa. El factor de forma tiende a 1 para una estructura perfectamente globular.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Obtención de material no dendrítico

El material no dendrítico fue obtenido en un equipo de agitación magnética (MHD). El equipo se compone de un motor monofásico, una polea de tres velocidades, alojamiento cilíndrico de imanes permanentes de 90 mm de diámetro interno y 100 mm de largo, una correa de distribución y un estabilizador. La configuración del campo magnético se logró mediante tres pares de imanes permanentes de Neodimio equidistantes entre sí. El campo generado por los imanes es de 450 (Gauss) y fue medido por un sensor de campos magnéticos marca PASCO Scientific modelo CI-6520 que se conecta a una interfaz modelo CI-6510 de la misma empresa. El ajuste de la correa de distribución en la polea permite obtener tres velocidades de rotación, 880, 1460 y 2360 rpm. La composición resultante de las aleaciones fabricadas se muestra en la tabla 1.

Para proporcionar el material no dendrítico que será utilizado en la etapa de inyección, se realizaron 6 experiencias con agitación y 3 experimentos sin agitación. Las variables utilizadas son mostradas en la tabla 2.

Por cada aleación se prepararon 3 muestras. En el proceso de inyección las muestras pertenecientes a

La figura 2 muestra la matriz diseñada para la inyección de la aleación no dendrítica. Esta matriz consta de dos canales, uno para la medición de la fluidez y caracterización metalográfica y el otro para la obtención de probetas para ensayos mecánicos.



Figura 2. Matriz metálica para inyección

La caracterización metalográfica del material inyectado fue obtenida a partir del canal correspondiente a la probeta de fluidez. El procedimiento corresponde al mismo efectuado a los componentes obtenidos a partir del proceso MHD. Los ataques químicos también son los mismos utilizados anteriormente. La caracterización mecánica del material obtenido consiste en la medición de dureza y la realización de ensayos de tracción. La medición de dureza fue realizada en el durómetro Brinell. Las medidas se tomaron con una carga de 500 Kg. y usando como indentador una bola de acero de 10 mm de diámetro. Se eligió este indentador para tomar una medida que sea totalmente representativa de la estructura del material. Para la realización de los ensayos de tracción se construyeron sub tamaños de probetas de tracción, según lo indicado en la norma ASTM E8M-00 para ensayos de tracción en materiales metálicos. Estas probetas fueron ensayadas en tensión uniaxial en una máquina de tracción marca Tinius & Olsen, de capacidad máxima 30 toneladas. La prueba de fluidez se realizó para evaluar comparativamente las muestras inyectadas con las distintas variables del proceso. Cabe decir, que este procedimiento no corresponde a un test estándar o normado por alguna entidad especializada, sino que es propuesto en este trabajo como un parámetro netamente comparativo y cualitativo, para evaluar la respuesta a la inyección cuando son utilizados diferentes porcentajes

de sólido de los billets utilizados como materias primas. Para evaluar la respuesta a la fluidez, simplemente basta con medir el camino recorrido por el material después de la inyección. De esta forma, el material que logró avanzar un recorrido mayor de distancia, será el que tendrá una fluidez mayor durante la inyección.

3. Resultados y Discusión

La figura 3 muestra las microestructuras correspondientes a las aleaciones antes de ser procesadas en estado semisólido e inyectadas. Las microestructuras de las probetas obtenidas se muestran en la figura 3. La figura 3 a), muestra la aleación virgen sin agitación magnética. Se puede observar la estructura dendrítica típica de este tipo de aleación cuando no existe ningún tipo de modificación, ya sea, química, o física. La figura 3 b), corresponde a la aleación con agitación magnética. Se observa una fuerte modificación de la microestructura dendrítica hacia estructuras alargadas de aluminio α , provenientes de la rama dendrítica principal y de los brazos dendríticos secundarios. Esto implica una modificación efectiva del campo magnético impuesto a la aleación. En la figura 3 c), se observa una microestructura del aluminio α tipo rosetas.

Inicialmente la puesta en marcha de la estación de thixocasting, se realizaría con la inyección de 6 billets, 3 de la aleación agitada y 3 de la agitada y modificada. Sin embargo, una evaluación de la microestructura de la aleación A2, virgen agitada, pone de manifiesto que, aunque la agitación magnética provocó una fuerte modificación de la microestructura, en comparación a la A1, esta sigue siendo insuficiente para ser ocupada en procesos de thixocasting. Se puede observar que tanto las ramas primarias como secundarias de aluminio α , se encuentran casi en un 100% conectadas una con otra. Esto provocará que al recalentar el billet, quede líquido atrapado entre ellas, disminuyendo la fracción efectiva del líquido que pueda actuar como lubricante y permitir una mayor fluidez del material, es decir, la viscosidad de esta aleación se verá incrementada por dos factores: su microestructura y el líquido atrapado entre los brazos dendríticos. Aunque el factor de forma disminuyó drásticamente en comparación a la aleación A1, éste sigue siendo alto en comparación a los ocupados en

una misma aleación, por ejemplo A1, se inyectarán con diferentes porcentajes de sólidos, pudiendo así, evaluar el comportamiento de esta variable durante el conformado en estado semisólido. Como se mencionó anteriormente, la velocidad de agitación está directamente relacionada

con la destrucción de la microestructura dendrítica, es por esto que en todas las muestras que fueron sometidas al campo magnético, se utilizó la velocidad máxima disponible en el equipo.

Aleación	Si	Fe	Mg	Cu	Sr	Ti	B	Al
A356 Base	7,511	0,260	0,281	0,008	-	0,001	-	Bal.
A356 Modif. y afinada	7,310	0,279	0,233	0,007	0,022	0,044	0,009	Bal.

Tabla 1. Composición química de las aleaciones a utilizar.

Código	Cantidad de muestras	RPM	Campo magnético	Modificación y afinamiento
A1	3	x	x	x
A2	3	✓	✓	x
A3	3	✓	✓	✓

Tabla 2. Variables de los billets obtenidos en distintas condiciones.

2.2 Diseño y construcción de equipo de thixocasting

La configuración de la estación de Thixocasting se diseñó de acuerdo a las posibilidades técnicas y tecnológicas que permitía, tanto los parámetros importantes del proceso, así como, los equipos disponibles en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica. La matriz está dispuesta sobre la base de la placa inferior de la prensa hidráulica. Como se mencionó anteriormente, su anclaje se realiza por medio de una placa apretada por dos tuercas a unos espárragos. De esta forma, en el momento de la inyección, no habrá desplazamientos de ella que

pueda provocar el rasgamiento de la superficie del émbolo ni la deformación del mismo. Para minimizar las pérdidas térmicas por el sector inferior del horno, se dispuso una cama de ladrillos aislantes más lana mineral sobre la cual se instaló el horno eléctrico. Es muy necesaria la utilización de los aislantes debido al gran espesor de la placa inferior de la prensa hidráulica, lo que provoca que exista una gran velocidad de disipación de calor por el gradiente térmico existente entre el sistema y el ambiente que lo rodea.

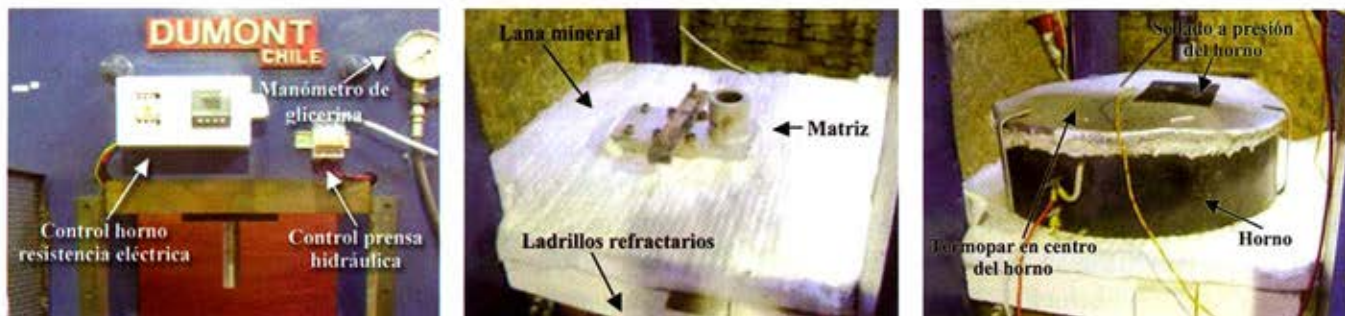


Figura 1. Configuración final para la estación de thixocasting.

Para la aislación térmica superior, se diseñó una tapa circular revestida interiormente con lana mineral. A esta tapa, se recortó un rectángulo justo donde está el canal de alimentación del billet. A este rectángulo también se le fabricó una pequeña tapa con las mismas

características que la anterior. Dos pequeños agujeros en la tapa permiten tomar la evolución de la temperatura con un termopar tipo K, tanto en las paredes del horno, como en el centro de éste.

procesos de thixocasting, cercanos a 1. En esta aleación no es posible divisar estructuras de aluminio α que tengan

formas globulares o rosetadas, por lo que no es posible determinar el ICR.

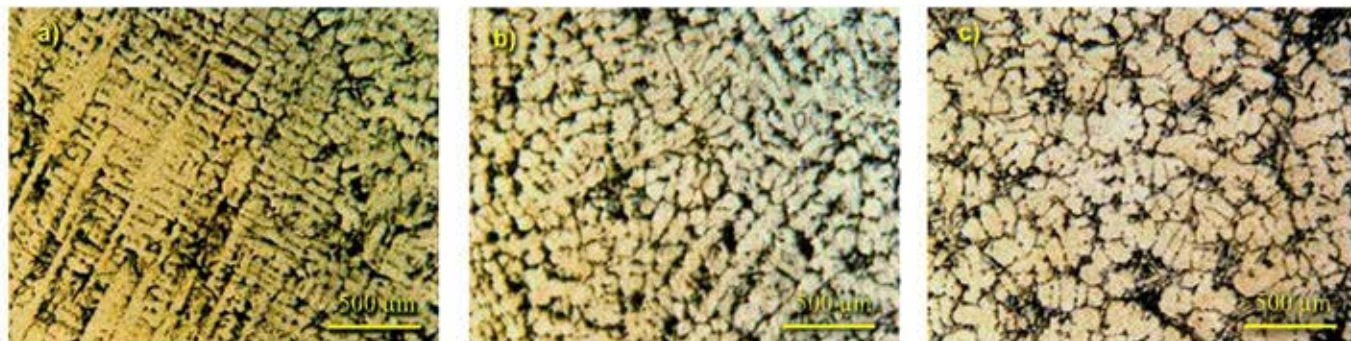


Figura 3. a) sin tratamiento MHD, b) Agitación MHD, c) Agitación MHD modificada y afinada de grano.

Aleación	F.F	T. Grano (μm)	Disminución TG (%)	T. Glóbulo (μm)	ICR
A1	5,59	7470	x	x	x
A2	2,33	4050	57	x	x
A3	1,23	760	84	200	0,21

Tabla 3. Índices metalúrgicos macro y microestructurales.

Resulta evidente que al disminuir el porcentaje de sólido durante la inyección, Figura 4a), el material fluye con mayor facilidad por los canales de la matriz, pudiendo incluso, lograr el completo llenado cuando se utiliza un porcentaje de sólido del 35 %. Al disminuir el porcentaje de sólido, aumentando la temperatura, las fuerzas viscosas internas son superadas por la energía cinética disminuyendo así la viscosidad. Adicionalmente a la sensibilidad de la viscosidad con la temperatura, la morfología tipo rosetas del aluminio α permite una mayor libertad del material cuando está siendo inyectado debido a que los movimientos rotacionales y de traslación que experimenta la fase α durante la inyección no se encuentran tan restringidos como en el caso de componentes que presentan morfologías dendríticas. La figura 4b) muestra los tamaños de grano de la materia prima y las probetas inyectadas con diferentes porcentajes de sólido. Durante el calentamiento de los billets, el crecimiento de grano se produce espontáneamente debido a la disminución de la energía libre proveniente

de la disminución de la superficie total de límites grano. Este crecimiento, está directamente relacionado con los tiempos de calentamiento para cada porcentaje de sólido. La tabla 4 muestra los valores de los tamaños de grano de los billets inyectados y el crecimiento relativo en relación a la materia prima. El billet inyectado con 55 % de sólido corresponde al menor tiempo de calentamiento, 90 minutos, consecuentemente el tamaño de grano para esta muestra, alcanza el menor de los tres valores de las inyectadas, 1050 μm , este valor representa un aumento del 138 % en relación a la materia prima. El tiempo de calentamiento para la muestra inyectada con 35 % fue de 115 minutos, el más alto de las tres, el crecimiento del tamaño de grano en este caso representa un aumento del 269 % con un tamaño de grano del 2041 μm . En concordancia con lo antes descrito, la muestra que estuvo un tiempo intermedio de calentamiento, 45 %, posee una macroestructura intermedia con un tamaño de grano de 1596 μm el cual representa un aumento del 210 %.

Aleación	Tiempo de calentamiento (minutos)	T. Grano (µm)	Aumento TG (%)
Materia prima	X	760	X
55 %	90	1050	138
45 %	100	1596	210
35 %	115	2041	269

Tabla 4. Muestra el crecimiento relativo de grano de las muestras inyectadas respecto a la materia prima utilizada en la inyección.

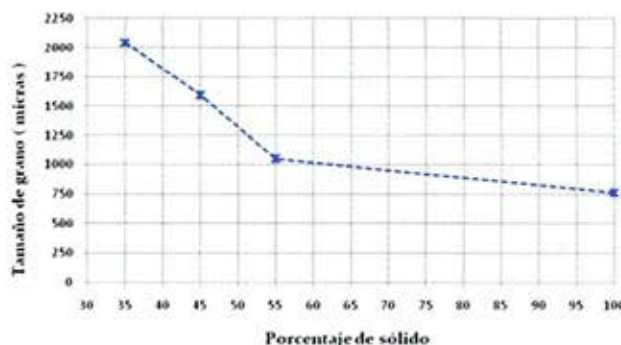
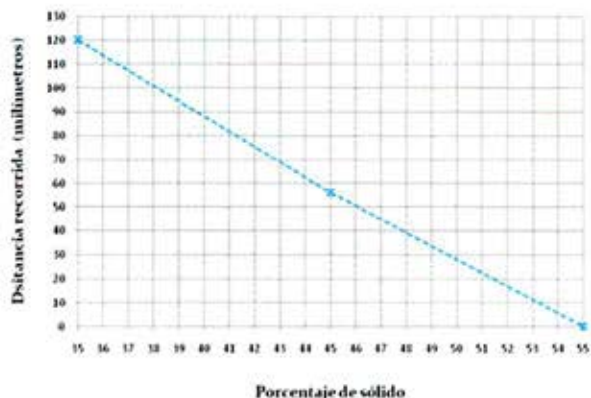


Figura 4. a) Efecto del % de sólido sobre la fluidez, b) Efecto del % de sólido sobre el tamaño de grano final

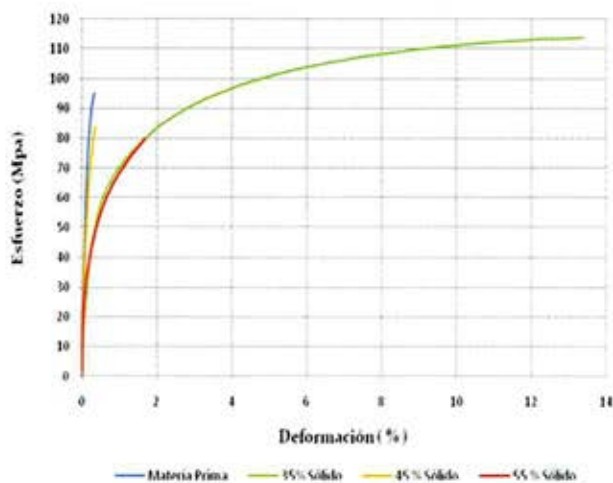


Figura 5. Curva esfuerzo-deformación para la materia prima y los billets inyectados.

Un factor importante en el comportamiento en tracción uniaxial de los componentes inyectados es el grado de porosidad que poseen tanto en la superficie como dentro de la masa inyectada. Radhakrishna [6], trabajando con varias aleaciones de aluminio propone, a partir de resultados experimentales, una relación entre la porosidad (p) y la resistencia a la rotura. Para la aleación A 356, este autor propone la siguiente ecuación.

$$R_t = 0,79 p^2 - 7,78 p + 36,09 \text{ (Kg/ mm}^2 \text{)}$$

Para el caso del límite de fluencia, el mismo autor le asigna una dependencia cuadrática de la forma como sigue.

$$R(0, 2) = 0,25 p^2 - 3,17 p + 22,21 \text{ (Kg/ mm}^2 \text{)}$$

Es decir, en la medida que los billets inyectados contengan una mayor concentración de porosidades, su resistencia a la tracción y fluencia se verán drásticamente disminuidos. La explicación de esto, está relacionado con que los poros reducen el área de la sección transversal a través de la cual se aplica la carga, adicionalmente,

dependiendo de la geometría de los poros o grietas internas, estas actuarán como concentradores de esfuerzos, por los cuales se fracturará la probeta con mayor facilidad. Se aprecia que para la materia prima, la concentración de poros es considerable, de aquí la explicación de su precaria respuesta a la tracción aun cuando posea el menor tamaño de grano. La probeta inyectada con 45 % también posee una porosidad considerable, además, una inspección de la superficie de la probeta inyectada, figura 4.19, se observa un alto grado de porosidad lo que conlleva, al igual que la materia prima, a una deficiente respuesta a la tracción. Esta porosidad es dependiente del grado de porosidad de la materia prima y de la fluidez en los canales de la matriz, donde, como se explicó anteriormente, no fluyó completamente.

Para la aleación inyectada con 35 % de sólido no se observó ningún grado de macroporosidad en ninguna de las superficies inspeccionadas. En definitiva, la respuesta a la tracción está supeditada por una serie de variables que se encuentran interconectadas entre sí y no es posible atribuir sólo a una de ellas el eventual comportamiento que debiera tener a tracción.

4. Conclusiones

- Fue posible construir una estación de thixocasting a escala laboratorio y lograr el objetivo principal de este proyecto el cual consistía en inyectar un material con propiedades thixotrópicas.
- Se establece que existe una relación directa entre la capacidad de inyección de un material tixotrópico y el porcentaje de sólido con el que es inyectado
- Queda en evidencia, que la respuesta a tracción uniaxial de un material inyectado, responde a un conjunto de propiedades relacionadas entre sí y condiciones de operación, siendo para este trabajo, el porcentaje de sólido el más influyente.

Referencias

1. Z. Fan, S. Ji, X. Fang, Rheo-Diecasting of Aluminium Alloys and Components, The Minerals, Metals & Materials Society, 2004, pp. 1-10. *(paper)*
2. E. Tzimas, A. Zavaliangos, Evolution of Near-Equiaxed Microstructure in the Semisolid State, Materials Science and Engineering, Vol. A 289, 2000, pp 228-240. *(paper)*
3. Z. Fan, Semisolid Metal Processing, International Materials Reviews, Vol. 47, 2002, pp. 2-3. *(paper)*
4. M. Flemings, R. Riek, K. Yong, Rheocasting, Material Science and Engineering, Vol. 25, 1976, pp 103 – 117. *(paper)*
5. M. Paes, E.J. Zoqui, Semi-Solid Behavior of New Al-Si-Mg Alloys for Thixoforming, Materials Science and Engineering, Vol. A 406, 2005, pp. 63-73. *(paper)*
6. Radhakrishna, Seshan, Seshadri, Effect of Porosity on Mechanical Properties of Aluminium Alloy Castings, Transaction Indian Inst. Metals, vol. 34, 1981, pp. 169-171. *(paper)*

Agradecimientos

Los autores agradecen al Fondo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas (FONDECYT), Proyecto 1080133, por el apoyo financiero entregado a este trabajo.

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LAS VARIABLES DE OPERACIÓN DE DOS ACEROS DUAL PHASE LAMINADOS EN CALIENTE

A. Artigas¹, R. Colás², F. Barra¹, L. Carvajal¹, F. Pizarro¹, A. Monsalve¹

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, Chile
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Universidad Autónoma de Nuevo León, México
Trabajo presentado en Iberomet 2010, Viña del Mar, Chile
alfredo.artigas@usach.cl

Resumen

Se desarrolló a escala de laboratorio un proceso termomecánico continuo que permitió la fabricación de aceros con características similares a las de un acero Dual Phase mediante laminación en caliente, utilizando parámetros de operación equivalentes a los empleados en la industria siderúrgica. A través de fusión se generaron dos palanquillas de 25 [kg] con composición química definida, las cuales fueron forjadas en caliente. Se analizaron dos aleaciones con base C-Mn; a una se añadió cromo, aleación Ac.Cr, y a la otra silicio, aleación Ac.Si. De esta manera se buscó aumentar propiedades como la templabilidad e influir en las propiedades finales del material. Se logró un alto grado de control sobre las variables del proceso, entre las cuales se cuentan la temperatura de homogenización, porcentaje de reducción, temperatura de término de laminación y temperatura de bobinado. La caracterización microestructural se realizó mediante microscopía óptica, utilizando la técnica de Contraste de Interferencia Diferencial, y microscopía de fuerza atómica. Para la determinación del grado de anisotropía se realizaron ensayos según la norma ASTM E-517. Los valores del límite de fluencia, UTS e índice de endurecimiento por deformación n_n se obtuvieron mediante ensayos de tracción según norma ASTM E-8 [4]. Se logró la simulación de un proceso industrial de fabricación de acero laminado, obteniendo aceros con características Dual Phase de propiedades mecánicas similares a las de aceros presentes en el mercado, siendo los mejores resultados obtenidos a partir de la muestra L4Cr 886/540, cuya última laminación fue realizada a 886°C y posteriormente bobinada a 540°C, la que presentó

el mejor índice de endurecimiento por deformación n_n (0,278), la mejor razón $UTS/\sigma_0\sigma_0$ (1,673) y un valor aceptable de índice $\bar{r}\bar{r}$ (0,716). Además, se determinó que a medida que la temperatura de bobinado disminuye, mayor es la presencia de ferrita Widmanstätten y que la aleación Ac.Si es la más resistente. De la misma forma, en términos de anisotropía la aleación Ac.Cr es la que presentó mejores resultados.

Tópico 2: Materiales Metálicos.

Palabras clave: Acero, Dual Phase, Caracterización.

1. Introducción

En los últimos años se ha desarrollado un especial interés por el ahorro de combustibles fósiles en todos los ámbitos la industria, producto de la escasez y la inflación generada por las continuas alzas en el costo del petróleo y sus derivados. Por esta razón, la industria automotriz, una de las primeras en verse afectada por estas alzas, desde 1975 ha buscado innovar en torno a los materiales utilizados en el diseño de automóviles en miras de disminuir su peso y por consiguiente su consumo. Ante esto, los aceros Dual Phase aparecen como una respuesta por su alta resistencia y buena conformabilidad[1], lo que permite la fabricación de un chasis más liviano y a un menor costo. Esto derivó en que el enfoque del campo de la investigación ya no sólo apunte al diseño de nuevos materiales, sino que además al diseño de nuevos métodos de fabricación a gran escala.

Este trabajo busca simular a escala de laboratorio un proceso industrial de manufactura a gran escala de acero laminado y evaluar la influencia de los parámetros operacionales utilizados sobre las propiedades finales del material y además presentar innovaciones en el diseño de métodos de fabricación de aceros Dual Phase.

2. Procedimiento Experimental

El procedimiento experimental utilizado en este trabajo tuvo como objetivo simular el proceso industrial de laminación en caliente usado en la Compañía Siderúrgica Huachipato S.A. y la evaluación del efecto de

variables del proceso (composición química, temperatura de homogenización, porcentaje de reducción, temperatura de término de laminación y temperatura de bobinado) en las propiedades finales del acero. Posterior al proceso de fusión, laminación y bobinado se obtuvieron muestras del material para análisis mecánico (ensayo de tracción y ensayo de anisotropía) y análisis microestructural (microscopía óptica y AFM). En la Figura 1 se muestra un esquema del proceso industrial de laminación en caliente y en la Figura 2, un esquema del procedimiento utilizado para la simulación de dicho proceso y el posterior análisis de las muestras.



Figura 1. Proceso industrial de laminación en caliente.

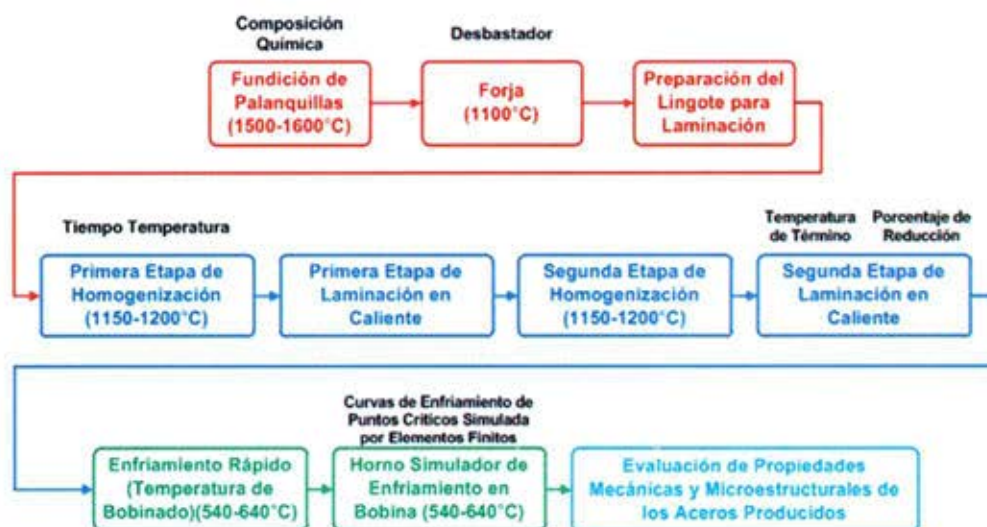


Figura 2. Procedimiento utilizado en la simulación

Fundición de Palanquillas: A partir de una aleación base Fe-C-Mn se determinaron dos composiciones químicas para la fundición de las palanquillas de acero, *buscando aumentar propiedades como la templabilidad [2]*. La primera, aleación Ac.Cr con un contenido de cromo sobre la aleación base y la segunda, aleación Ac.Si, con presencia de Si sobre la aleación base. Las composiciones químicas de las aleaciones se muestran en la Tabla 1.

	%C	%Mn	%Si	%Cr	%P	%S
Ac.Cr	0,271	1,270	0,990	0,234	0,020	0,012
Ac.Si	0,313	1,420	1,430	0,044	0,023	0,015

Tabla 1. Composición química de aleaciones estudiadas

Las aleaciones fueron fundidas en un horno de inducción de 30 [kg] de capacidad. Se fabricaron dos moldes de arena, uno para la aleación alta en cromo (Acero Cr) y otro para la aleación alta en silicio (Acero Si). Los elementos utilizados y obtenidos se muestran en la Figura 3.

Forja: Luego de la fundición y moldeado se obtuvieron dos palanquillas de aproximadamente 25 [Kg] útiles y de medidas aproximadas de 100x100x320 [mm] las cuales fueron forjadas a una temperatura cercana a los 1100°C con un martinete hidráulico para llevarlas hasta 18 [mm] de espesor, 140 [mm] de ancho y 1000 [mm] de largo aproximadamente. La forja en caliente de las palanquillas se muestra en la Figura 4.



Figura 3. Horno de inducción, molde de arena con cromita recubierto con pintura de zirconio y producto del moldeado.



Figura 4. Palanquillas obtenidas producto de la fundición, forja mediante martinete y productos finales de la forja.

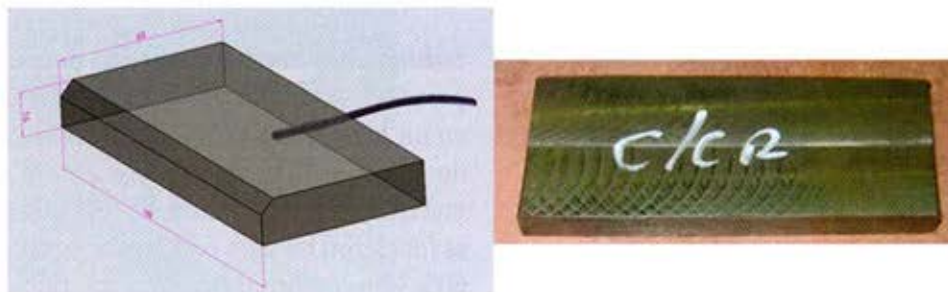


Figura 5. Esquema del lingote y lingote de aleación Acero Cromo usado en la laminación.

Preparación del Lingote para Laminación:

Las palanquillas forjadas fueron maquinadas para obtener un set de muestras de 16 [mm] de espesor, 65 [mm] de ancho y 140 [mm] de largo, las cuales fueron utilizadas en la laminación en caliente. En la Figura 5 se observa en detalle el lingote para laminación.

El vértice superior de la cara frontal del lingote (respecto del sentido de laminación) fue esmerilado para favorecer el agarre de los rodillos en la primera pasada. Además se hizo una perforación en la cara trasera de aproximadamente 2 [mm] de diámetro con el fin de fijar uno de los extremos de una termocupla tipo k al interior del lingote mediante un inserto metálico a presión. El otro extremo fue conectado a una interfase Personal Daq/50 Series fabricada por IOtech, la cual a través de un puerto USB registró en un PC los valores de temperatura generados por la termocupla.

La medición fue realizada de manera continua durante todo el proceso, es decir, desde el homogenizado hasta el enfriamiento en bobina. Luego de esto, los datos fueron graficados y procesados mediante una planilla de cálculo.

El proceso de laminación en caliente como tal se realizó en cuatro etapas, consistentes en la homogenización de la temperatura de la muestra y la posterior laminación en caliente.

Primera etapa de homogenización de temperatura: La homogenización de cada lingote se realizó en un horno de resistencia eléctrica marca Lindberg durante 20 minutos a una temperatura entre 1150°C y 1200°C. El control del horno es del tipo PID y presenta una oscilación de temperaturas en el rango de $\pm 5^\circ\text{C}$. En

la Figura 6 se muestran los equipos utilizados durante el proceso, incluyendo la termocupla, interfase y PC.



Figura 6. Horno Lindberg para homogenización, termocupla tipo k, interfase y PC.

Primera etapa de laminación en caliente:

Para la laminación de los lingotes se utilizó un laminador marca Joliot (Figura 7(a)) el cual contaba con un inversor de potencia, lo cual permitió invertir el sentido de giro del rodillo de laminación y de esta manera facilitar la continuidad del proceso. La temperatura fue controlada durante todo el proceso mediante la termocupla de contacto al interior del lingote conectada a la interfase. Además para asegurar la medición de la temperatura del lingote se utilizó un pirómetro óptico. La Figura 7 (b) muestra la termocupla de contacto y el pirómetro óptico usados durante la laminación. Como primera etapa, se laminó en caliente el material en 3 pasadas de 15%, 20% y 23% de reducción respectivamente, inmediatamente después de la primera etapa de homogenización.

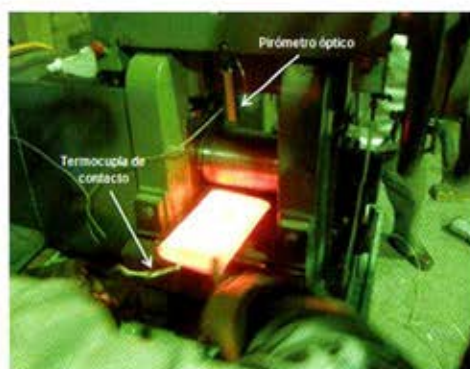


Figura 7. (a) Laminador marca Joliot
(b) Lingote laminado en caliente con termocupla de contacto en su interior y pirómetro óptico en la parte superior del laminador.

Segunda etapa de homogenización de temperatura: Inmediatamente a continuación de la primera etapa de laminación, la muestra fue homogenizada durante 20 [min] a una temperatura entre 1150°C y 1200°C.

Segunda etapa de laminación en caliente: De manera continua, luego de la segunda etapa de homogenización, se laminó en caliente el material en 3 pasadas de 23%, 23% y 26% de reducción respectivamente. En el mismo momento de la última pasada se registró la temperatura de término de laminación mediante los datos generados por la termocupla de contacto al interior de la muestra. Como producto final se obtuvieron láminas con un 98% de reducción total, respecto a la palanquilla fundida.

Enfriamiento rápido (temperatura de bobinado): Inmediatamente después de la última pasada de la laminación en caliente se templó la muestra en un baño de sales AS140 (eutéctico nitrito - nitrato de sodio) con el objetivo de fijar la temperatura del material a la temperatura de bobinado. El horno en que se fundieron las sales consistió en una piscina de acero de 600x350x200 [mm] puesta al interior de una estructura con resistencias (Kanthal) en cada pared puestas en configuración estrella. La temperatura de las sales fue controlada de dos formas:

- 1.- *Termocupla de control cercana a los calefactores:* la termocupla fue introducida por uno de los costados pequeños de la estructura; de esta forma se logró alcanzar la temperatura determinada por el controlador de manera estable y sin fundir la resistencia.
- 2.- *Termocupla al interior del baño de sales:* la termocupla fue introducida por un orificio hecho en la tapa del horno quedando en contacto directo con el baño de sales. Sólo fue utilizada una vez que se había alcanzado la temperatura deseada con la *termocupla de control cercana a los calefactores*. De esta manera se obtuvo la temperatura exacta de las sales.

Se utilizaron 4 temperaturas de temple: 540°C, 590°C, 610°C y 640°C. El procedimiento de temple se muestra en la Figura 8.

Horno simulador de enfriamiento en bobina: Justo después del enfriamiento rápido se introdujo la muestra en un horno de resistencia Lindberg programado para presentar una tasa de enfriamiento similar a la observada en el interior de una bobina en situación industrial.

Todas las experiencias fueron grabadas en video para poder asociar exactamente las perturbaciones en el registro de temperaturas a los procesos realizados sobre la muestra y para tener un registro exacto de la temperatura medida por el pirómetro. En la Figura 9 se puede ver el registro completo de temperatura de una de las laminaciones.



Figura 8. Temple en sales posterior a la laminación en caliente.

Una vez enfriadas las muestras hasta temperatura ambiente, se procedió a recolectar probetas de cada una de ellas para realizar ensayos de tracción, anisotropía, microscopía óptica, AFM y medición de texturas. En la Tabla 2 se presentan los resultados más importantes obtenidos de acuerdo al orden en que se realizaron las laminaciones.

Para denominar cada muestra se utilizó como primer término, el orden en que se realizó la laminación (LX), seguido del elemento aleante estudiado (Cr para la aleación Ac.Cr y Si para la aleación Ac.Si), luego la temperatura de término de laminación y finalmente la temperatura de bobinado.

Muestra	T _F (°C)	%Re d _F	T _{H-1} (°C)	%Red _{L-1}	T _{H-2} (°C)	%Red _{L-2}	T _{Term} (°C)	T _{bob} (°C)	%Red _{To} tal
L4Cr 886/540	1150	82	1206	15-20- 23	1163	23-23- 26	886	540	98
L6Si 824/540	1150	82	1177	15-20- 23	1186	23-23- 26	824	540	98
L1Cr 845/640	1150	82	1182	15-20- 23	1136	23-23- 26	845	640	98

Tabla 2. Porcentajes de reducción y temperaturas de cada proceso realizado en la laminación

Las muestras fueron ordenadas en función de la temperatura de bobinado, sin embargo las experiencias no se realizaron en el mismo orden, por esta razón la laminación bobinada a 540°C corresponde a la muestra L4Cr 886/540 y no a la L1Cr 845/640.

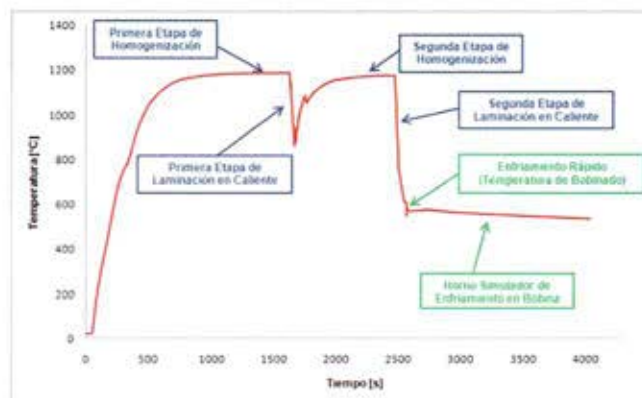


Figura 9. Medición de temperaturas durante el proceso de laminación en caliente desde el horno de homogenización hasta el horno simulador de enfriamiento en bobina.

3. Resultados y Discusión

Resultados Mecánicos

A partir de cada una de las muestras laminadas exitosamente se obtuvieron probetas y se realizaron ensayos de tracción según norma ASTM E-8 [3] para la determinación del esfuerzo de fluencia, UTS e índice de endurecimiento n , y además, ensayos de anisotropía según norma ASTM E-517 [4] para la determinación del índice de anisotropía normal ($\bar{r}\bar{r}$) y plano ($\Delta r\Delta r$). En la Tabla 3 se presentan los resultados de tales ensayos ordenados de acuerdo a la temperatura de bobinado de las muestras.

En base a las curvas esfuerzo-deformación ingenieril obtenidas mediante ensayos de tracción se determinó que tres muestras presentaban un comportamiento (L4Cr 886/540, L6Si 824/540, L1Cr 845/640) similar al de un acero Dual Phase (Figura

Muestra	σ_0 [MPa]	UTS [MPa]				UTS/ σ_0
L4Cr 886/540	294,2	492,3	0,278	0,716	-	1,673
L6Si 824/540	494,3	675,7	0,178	0,572	0,206	1,367
L1Cr 845/640	459,9	679,6	0,185	0,841	0,710	1,478

Tabla 3. Resumen de resultados ensayos mecánicos.

10), en términos de fluencia homogénea. La muestra L4Cr 886/540 fue la única que presentó valores de σ_0/σ_0 y UTS dentro de los rangos de este tipo de aceros.

4. Resultados Metalográficos

En la Figura 11(a) se presenta la microestructura de la muestra L6Si 824/540 donde se puede observar la presencia de una fase blanca que corresponde a austenita retenida [5] producto del alto contenido de silicio. En la Figura 11(b) se presenta la microestructura de la muestra L3Si 768/640 la cual presenta una marcada orientación de los granos en el sentido de laminación, similar a la generada en aceros laminados a escala industrial.

Finalmente, en base a los resultados obtenidos se encontró que la aleación Ac.Cr es la que presenta los mejores resultados dado que en todas las muestras presenta lo que presumiblemente corresponde a austenita retenida, aun cuando se observa fluencia heterogénea producto del Bake Hardening[6]. Además, la muestra L4Cr 886/540 fue la que presentó los mejores resultados en términos de índice de endurecimiento por deformación n , con un valor de 0,278, la mejor razón Limite de Fluencia/UTS, cuyo valor fue de 0,598 y además un valor aceptable del índice \bar{r} con un valor de 0,716.

5. Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en esta investigación es posible concluir lo siguiente:

1. Es posible la fabricación a escala de laboratorio de aceros de baja aleación con características Dual Phase laminados en caliente.

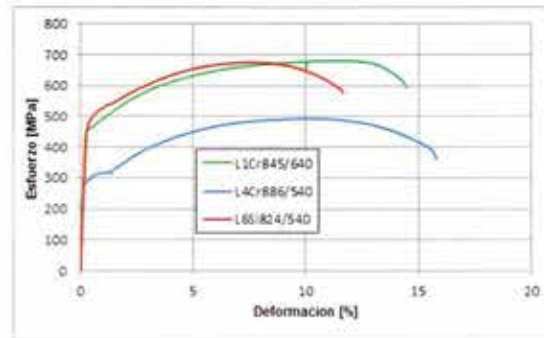


Figura 10. Curva esfuerzo-deformación ingenieril de 3 muestras obtenidas.

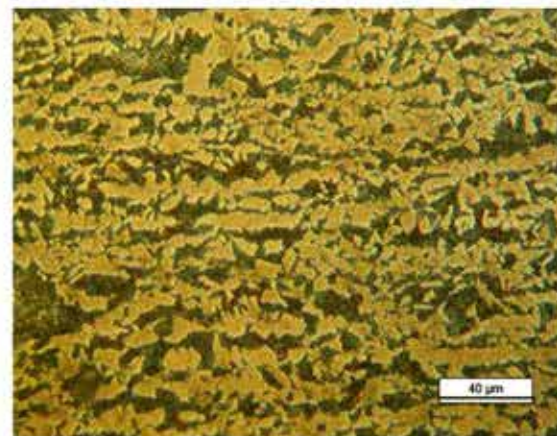
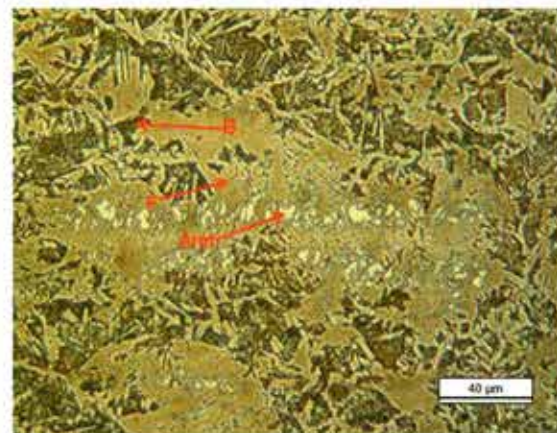


Figura 11. (a) Muestra L6Si 824/540. Ferrita junto con bainita y austenita retenida; (b) Muestra L3Si 768/640. Ferrita junto a perlita y bainita.

2. Con la etapa de forja en caliente se logró eliminar completamente la estructura dendrítica producida en la solidificación de la palanquilla.

3. Se logró laminar en caliente a escala de laboratorio de manera exitosa controlando las principales variables del proceso.

4. El contenido de cromo fue más determinante que el contenido de silicio en la formación de austenita retenida.

5. La aleación Ac.Si fue la más resistente, en términos de límite de fluencia y UTS y la aleación Ac.Cr fue la que presentó los mejores valores de anisotropía normal.

6. El índice de anisotropía está fuertemente relacionado con el contenido de silicio.

7. No se pudo observar en ninguna de las dos aleaciones el importante rol que juega la temperatura de término de laminación en la textura del acero.

8. La aleación Ac.Cr es la que presentó los mejores resultados con relación a lo esperado en un acero Dual Phase, siendo la muestra L4Cr 886/540, cuya última laminación fue realizada a 886°C y posteriormente bobinada a 540°C, la que presentó el mejor índice de endurecimiento por deformación n (0,278), la mejor razón $UTS/\sigma_0\sigma_0$ (1,673) y un valor aceptable de índice \bar{r} (0,716).

Agradecimientos

Los autores desean agradecer la ayuda otorgada por CONICYT (Proyecto Fondecyt N°1108003), y a la DICYT (Universidad de Santiago de Chile) para la realización de este trabajo.

Bibliografía

1. ASM Metals Handbook Volume 01, "Properties and Selection: Irons Steels and High Performance Alloys", Metals Park, Ohio, 2004.

2. Jérémie Bouquerel. "Modelling and Characterization of Multiphase TRIP Steel under Static and Dynamic Loading". Tesis para optar al grado de Ph.D. Universiteit Gent. 2008

3. ASTM E 8, "Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials", 2004.

4. ASTM E 517, "Standard Test Method for Plastic Strain Ratio r for Sheet Metal", 2004.

5. LePera Frank S., "Improved Etching Technique to Emphasize Martensite and Bainite in High-Strength Dual Phase Steel". Journals of Metals col.32. 1980.

6. S. Gunduz y col. "Effect of aging temperature and martensite by volume on strain aging behaviour of Dual phase steel". Ironmaking and Steelmaking 2008 Vol.35, No 1, pag.63-68

ESTUDIO DE LA MICROTEXTURA EN LA FABRICACIÓN DE QUEMADORES DE COCINA A PARTIR DE BARRAS EXTRUIDAS Y BARRAS DE COLADA CONTINUA.

R. Mannheim⁽¹⁾, J. Garin⁽¹⁾ y V. Espinoza⁽¹⁾.

(1) Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Casilla Postal 10233, Santiago, Chile.

Trabajo presentado en Iberomet 2010, Viña del Mar, Chile
rodolfo.mannheim@usach.cl

Resumen

Los elevados costos del cobre y la fuerte demanda de sustitución de piezas de latón de plomo C37700 en procesos de forja, incentiva llevar a cabo un estudio comparativo de quemadores de cocina producidos por forja a partir de barras de extrusión y de colada continua. Con la herramienta computacional de procesamiento de imagen en el Microscopio óptico para el cálculo de fases presentes se obtuvo un valor aproximado de 27 % de fase beta para todos los casos en estudio. A partir del barrido en el EBSD (Electrón Backscattering Diffraction) se obtuvo los datos necesarios para procesarlos con el programa OIM Data Collection V 5.2 en un PC, a partir del cual se construyeron ODF (función de distribución de orientaciones), gráficos de desorientación "misorientation" y las figuras de polo directas a fin de realizar una serie de análisis de la microtexturas de los quemadores. De las ODF se encontró que el máximo nivel de intensidad de texturización correspondía al quemador producido de barra de colada continua tanto en el caso de la fase alfa como en la fase beta para los ángulos 0° a 10° y 80° a 90°. Con relación a los componentes de textura identificados en la ODF para las máximas intensidades de texturización se encontró (001) [3 -28 0] y (001) [1 -11 0] en extrusión directa fase alfa, (101) [-13 -41 13] en extrusión indirecta fase alfa, (001) [5 -42 0] en extrusión indirecta fase beta y (011) [19 -30 -30] en colada continua fase alfa. Las figuras de polos de quemadores de extrusión directa y colada continua, ambas de fase beta, para el polo (111) presentaron morfologías conocidas de metales cúbicos cuya orientación correspondiente es (100) [011]. Las figuras de polos de extrusión directa quemador fase beta para el polo (001) presentan una conformación similar a las componentes de textura de latones. Las figuras de polos de extrusión directa quemador fase alfa,

extrusión directa quemador fase beta, extrusión indirecta quemador fase beta, colada continua quemador fase beta, para el polo (001) presentaron la morfología de una componente de textura cúbica o muy similar a ella. En el análisis de misorientation se logró identificar un ángulo de 2,6° en que los granos se encuentran orientados en relación a sus vecinos, tanto para la fase alfa, como en la fase beta para la mayoría de los casos estudiados.

Tópico 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Latón al Plomo α/β , Quemadores, Microtextura, EBSD.

1. Introducción

Los elevados costos de la materia prima han dejado a la producción de quemadores en la cornisa de la sustitución de piezas de latón al plomo UNS C37700 en procesos de forja e incentiva llevar a cabo un estudio comparativo de quemadores de cocina producidos por forja a partir de barras de extrusión directa, indirecta y de colada continua. El costo de las barras producidas por colada continua es aproximadamente de un 50 a 65% menos al comparar el costo del proceso productivo entre las barras de extrusión y colada continua.

El análisis contempla un estudio de la metalografía y de las microtexturas de las piezas preparadas para tal fin, como se explica en el procedimiento experimental. A partir del barrido en el EBSD se obtuvo los datos necesarios para procesarlos en el programa OIM Data Collection V 5.2 en un PC, a partir del cual se construyeron las ODF, gráficos

de misorientation y las figuras de polo directas que permitieron realizar un análisis de microtexturas en los quemadores de cocina.

2. Procedimiento Experimental

Se obtuvo las probetas de quemadores de cocina producidos por forja a partir de barras de extrusión directa, indirecta y de colada continua para realizar metalografía y análisis de microtexturas. Las muestras fueron cortadas de espesores no superiores a 5 mm, con las caras planas paralelas a fin de que se mantenga un ángulo de 70° necesario para la observación en EBSD y con la cara superficial superior (ver figura 1) para los análisis. La preparación de las muestras considera montaje de cada muestra para su adecuada manipulación, lijado, pulido, ataque y metalografía. La preparación para el análisis de microtextura considera la misma preparación metalografica, pero se requiere un pulido más fino mediante el uso de sílice coloidal en paño, a fin de que la superficie espejo presente el mínimo de deformación requerido para la obtención de patrones de difracción de buena calidad. La muestra es sometida a un barrido por alrededor de 20 minutos a fin de obtener los patrones de difracción. Con los datos obtenidos se procesa la información con el programa OIM Data Collection V5.2 en un PC, a partir del cual se pueden construir figuras de polos directas e inversas, ODF, gráficos de "misorientation", entre otros.

3. Resultados y Discusión

En la micrografía de la figura 1 se aprecia la microestructura del quemador de cocina obtenido por colada continua, en esta se observa una estructura bifásica α/β , siendo la fase α de color claro y la fase β de color oscuro. En esta microestructura de granos columnares, típica de colada, tiene un comportamiento heterogéneo producto del proceso de forja. En las barras de colada continua se aprecian granos columnares que cubren toda la superficie, esto se debe a que el rango de solidificación en los latones en estudio es de 5 a 10 °C, por el contrario en las barras extruidas se aprecia una microestructura más fina y homogénea a través de toda la pieza.

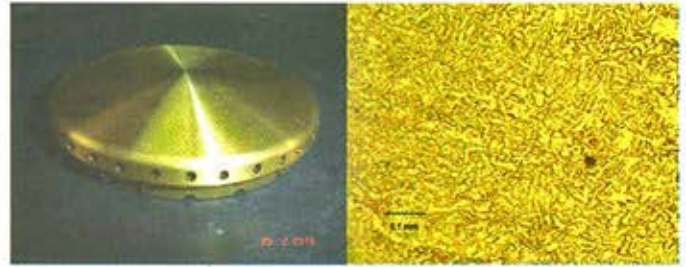
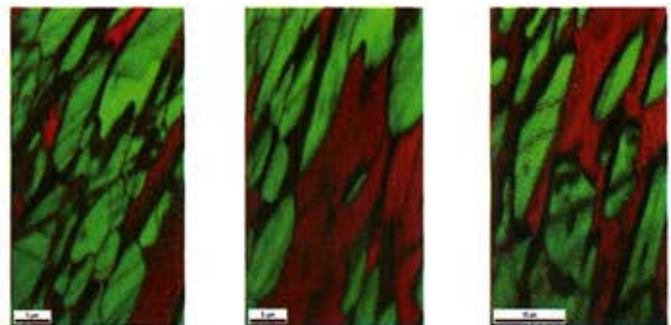


Figura 1. Quemador de cocina y microestructura de colada continua con ataque a 100x

A partir de microscopía óptica para el cálculo de fases presentes se obtuvo un valor aproximado de 27 % de fase beta para todos los casos en estudio. Se determinó que existen diferencias en la cantidad de fases presentes obtenidas a partir de los mapas de EBSD (figura 2) al compararlos con los obtenidos por microscopía óptica y esto se debe, a que se trabaja con mayor resolución y selecciona áreas que presentan mejor IC (confidence index) para la obtención de patrones de difracción de mejor calidad. [1,2,3] En los mapas de EBSD las zonas rojas corresponden a la fase beta y las verdes a la fase alfa.



Ext. Directa

Ext. Indirecta

C. Continua

Figura 2. Mapas EBSD de quemadores de cocina

En las ODF que corresponden a las probetas obtenidas de quemadores de cocina, se observa que la máxima intensidad de texturización se localiza en las ODF de la probeta de colada continua, tanto en el caso de la fase alfa como en la fase beta. Esto se observa en ambas fases para los ángulos 0° a 10° y 80° a 90°.

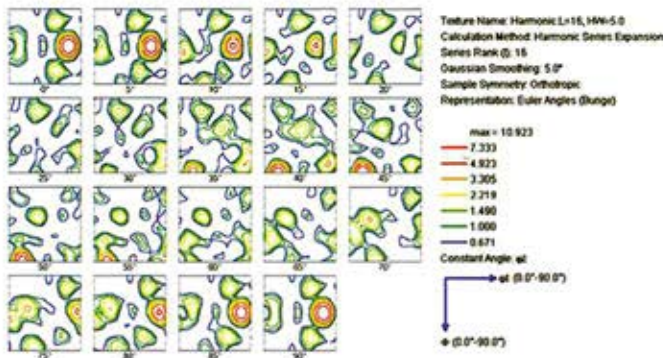


Figura 3. ODF Quemador barra de colada continua, fase alfa.

En las ODF se aprecia zonas de mayor texturización con intensidades de mayor valor. El caso de las muestras de colada continua de quemadores de cocina, tanto en la fase alfa como en la fase beta (figura 3), presenta esta característica al ser comparadas con las muestras de extrusión en quemadores (figura 4).

De acuerdo a la literatura para un latón alfa la textura ideal corresponde a (110) [112]. En la práctica ocurre una considerable dispersión y, muy frecuentemente, están presentes otras texturas.[4] Se determinó que las componentes de texturas para quemadores de gas de extrusión directa son de la forma (001) [uvw] y se localizan en la sección superior de las ODF. Para extrusión directa de fase alfa las componente de textura encontradas son (001) [3 -28 0] localizada en (77,1°; 0,6°; 5°) del espacio de Euler y (001) [1 -11 0] localizada en (82,9°, 0,6°; 0°) del espacio de Euler. Para quemadores de extrusión indirecta se encontraron otros componentes de textura de máxima intensidad como (101) [-13 -41 13] ubicado en (24,1°; 45,3°; 90°) para la fase alfa y (001) [5 -42 0] ubicado en (67,6°; 1,8°; 15°) para

la fase beta. En el caso de quemadores de colada continua, para la fase alfa se encontró el componente de textura (011) [19 -30 30] localizado en (65,3°; 43,2°; 0°) y para la fase beta componentes de textura de la forma (100) [uvw].

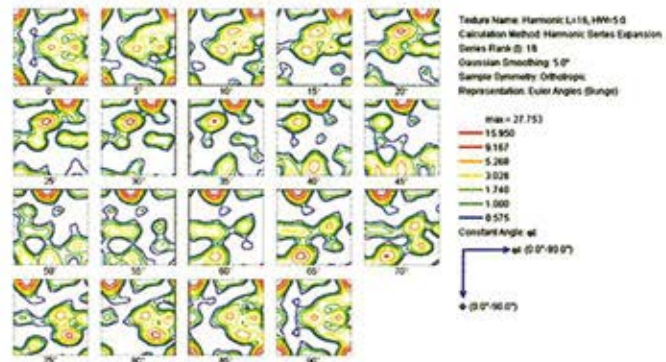


Figura 4. ODF Quemador barra de extrusión directa, fase alfa.

Al estudiar las figuras de polos con proyecciones estereográficas conocidas de metales cúbicos se puede mencionar que en las figuras de extrusión directa fase beta y de colada continua fase beta para el polo (111) la orientación correspondiente es (100) [011]. Para las figuras de quemador obtenido mediante barras de extrusión directa, la fase beta para el polo (001) presenta una conformación similar o cercana a las componentes de textura de latones. En las figuras de extrusión directa quemador fase alfa, extrusión directa quemador fase beta, extrusión indirecta quemador fase beta y colada continua quemador fase beta para el polo (001) se observa la morfología de una componente de textura cúbica o muy similar a ella.[5] En la figura 5 se observan las figuras de polos para colada continua fase beta.

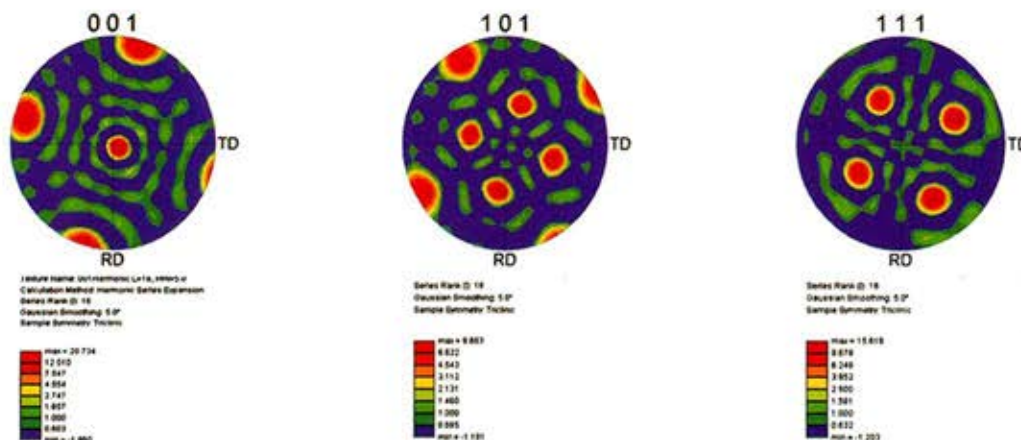


Figura 5. Figuras de Polos Directas, Barras de Colada Continua, Fase Beta.

Por otro lado, al analizar las figuras de polos considerando las transformaciones de Bain, Young-Kurdjumov-Sachs y Nishiyama-Wassermann que han descrito la relación de orientación entre la matriz alfa y la fase producto beta, durante la transformación de fase de FCC a BCC,[6] y utilizando el modelo combinado de Young-Kurdjumov-Sachs y Nishiyama-Wassermann se encontró que la extrusión directa quemador fase alfa y la extrusión indirecta quemador fase alfa para el polo (111) presentan una morfología similar a la descrita por los autores mencionados. Esto se observa igualmente en las figuras de extrusión directa quemador fase alfa y colada continua quemador fase beta para el polo (101). Según esto la transformación de fase alfa en fase beta durante la deformación en caliente efectuada en las piezas que implica una transformación de FCC a BCC, es observable en las probetas estudiadas principalmente para el caso de quemadores de cocina.

Con relación a componentes de texturas encontrados en las figuras de polos para zonas de curvas de intensidad de texturización máxima, se encuentra, en quemadores de cocina de extrusión directa fase alfa, las componentes de textura (001) $[-1\ 1\ 30]$ (a $2,7^\circ$ distancia angular del centro) y (101) $[1\ 0\ 3]$ (a $18,3^\circ$). En el caso de quemadores de colada continua fase alfa las componentes de texturas fueron (001) $[2\ -1\ 1]$ (a $48,4^\circ$) y (101) $[1\ -2\ 24]$ (a 54°). Para la fase beta se encontró (001) $[0\ 1\ 5]$ (a $11,2^\circ$) y (101) $[-2\ 1\ 2]$ (a $48,2^\circ$).

Al comparar las componentes de textura encontradas en las ODF con las de las figuras de polos directas se encuentra, en ambos métodos para describir las texturas, componentes de la forma (001) $[uvw]$ (quemador de cocina barra de extrusión directa para la fase alfa), (101) $[uvw]$ (quemador de cocina de colada continua fase alfa) y (001) $[uvw]$ (quemador de cocina de colada continua fase beta).

De las figuras de las ODF resultantes se puede señalar, además, en líneas generales, que un estudio posterior podría centrarse entre los ángulos 0° y 20° y 80° y 90° , donde se observa una texturización más definida con distintos niveles, reconocibles a través de la degradación de colores observables en cada figura (curvas de nivel de intensidad de texturización).

En la mayor parte de los gráficos de ángulo de

“misorientation”, la mayor cantidad de granos expresados como fracción de número (o expresado en porcentaje entre un 48,39% y un 76,44%) se encuentran orientados en relación a sus vecinos, con un ángulo de $2,6^\circ$, esto se observa más claramente en la fase alfa [7]. Ver figura 6.

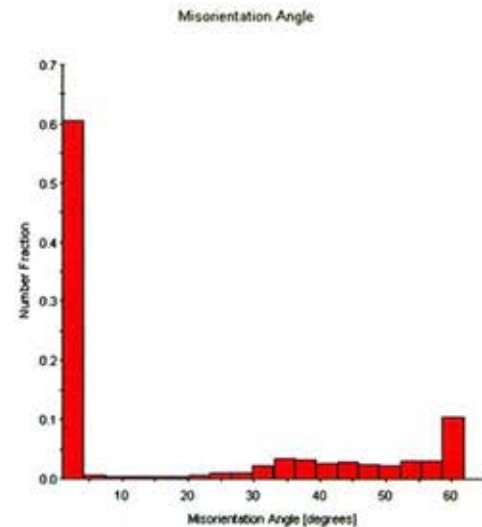


Figura 6. Gráfico ángulo de “misorientation” de quemador barra de extrusión indirecta, fase alfa.

En el caso de la fase beta la situación es similar, los granos se encuentran orientados en relación a sus vecinos en un mayor porcentaje en $2,6^\circ$, pero con valores un poco más bajos que para la fase alfa.

4. Conclusiones

- En quemadores de cocina se observa mayor presencia de granos alargados de la fase alfa para las probetas obtenidas por extrusión, cuando la temperatura de forja es muy elevada.
- La microestructura de los quemadores obtenidos por barras de colada continua son más heterogéneas que las obtenidas por extrusión y, estas últimas por lo general presentan una distribución más fina y homogénea.
- La presencia de la fase beta en los quemadores de cocina se encuentra en torno al 27% vol., ya sea para quemadores obtenidos por extrusión como colada continua.
- De las ODF de las probetas obtenidas de quemadores de cocina, la máxima intensidad de texturización corresponde a la probeta de colada continua, tanto en el caso de la fase alfa como en la fase beta.
- Existe una correlación entre los coeficientes de texturización con mayores valores y las zonas de mayor texturización observadas en las ODF como es el caso de las muestras de quemadores de barras de colada continua, tanto en la fase alfa como en la fase beta.
- En la fase alfa de los quemadores de barra de extrusión directa las componentes de textura de máxima intensidad encontradas fueron (001) [3 -28 0] y (001) [1 -11 0] y para la fase beta (001) [-29 -37 0] y (001) [-27 -35 0].
- En quemadores producidos con barras de extrusión indirecta se encontraron los componentes de textura de máxima intensidad (101) [-13 -41 13] para la fase alfa y (001) [5 -42 0] para la fase beta.
- En quemadores de colada continua para la fase alfa se encontró el componente de textura (011) [19 -30 30] y para la fase beta componentes de textura de la forma (100) [uvw].
- Las figuras de polos de quemadores de barras de extrusión directa y colada continua, ambas en la fase beta, para el polo (111) presentaron morfologías conocidas de metales cúbicos cuya orientación correspondiente es (100) [011].
- Las figuras de polos de la fase beta en el quemador obtenido por barras de extrusión directa, el polo (001) presentan una conformación similar a las componentes de textura de latones.
- Se observó en algunas probetas de quemadores de cocina la transformación de fase alfa en fase beta durante la deformación en caliente, efectuada en las piezas, que implica una transformación de FCC a BCC descrita por el modelo combinado de Young-Kurdjumov-Sachs y Nishiyama-Wassermann.
- En la mayor parte de los gráficos de ángulo de "misorientation" para la fase alfa, la mayor cantidad de los granos se encuentran orientados en relación a sus vecinos, con un ángulo de 2,6°. Para la fase beta los granos se encuentran orientados en relación a sus vecinos en un mayor porcentaje en 2,6°, pero con valores un poco más bajos que para la fase alfa.
- Existe una serie de análisis que podrían efectuarse con posterioridad para profundizar el estudio de las microtexturas, a partir de las figuras de polos inversas con sus correspondientes mapas de EBSD y gráficos de tamaño de grano, entre otros.

Referencias

1. Manual del software. "OIM DC On-Line Tutorial", EDAX – TSL. OIM DC Tutorial.
2. Schwartz, Adam J., Kumar, Mukul, Adams, Brent L. "Electron Backscatter Diffraction in Materials Science" Kluwer Academic/ Plenum Publishers, 2000. Chapter 9: Automated electron backscatter diffraction: present state and prospects.
3. Espinoza, Verónica, "Estudio comparativo de la micro textura en latones bifásicos forjados en válvulas de gas de 5 litros y quemadores de cocina", Universidad de Santiago de Chile, Departamento de Metalurgia, 2009.
4. Verhoeven, John D. "Fundamentos de metalurgia física"; Editorial Limusa, 1974. Capítulo 3: Deformación plástica de los cristales metálicos.
5. Ubhi, H.S.; Bowen, A.W. "Analysis and representation of electron backscattered diffraction texture data – examples from heat treated Al-Li alloy sheet". Materials Science and Technology, October 1996, Vol. 12, 880 – 886.
6. Stanford, N.; Bate, P.S. "Crystallographic variant selection in α - β brass" Manchester Materials Science Centre, University of Manchester, Acta Materialia 53 (2005), 859-867.
7. Dingley, D. J. And Field, D. P, "Electron backscatter diffraction and orientation Imaging microscopy"; Materials Science and technology, MST/3679, Vol.13 (January 1997), p. 69.



Linde posee gases, recursos técnicos y humanos que optimizan los procesos industriales, ayudando a mejorar la productividad, calidad y seguridad de nuestros clientes.

Centro Atención Clientes
800 800 242

Alta productividad en procesos de corte y soldadura.

Guía de Gases para Soldadura

Proceso	Material	Gases						
		ARGON WELDRON	SHOX CARBONIO	AGA MIX 32	AGA MIX 72	AGA MIX 20	AGA MIX 15	AGA MIX 12
SOLDADURA TIG	Acero al Carbono Acero de baja aleación Acero inoxidable austenítico Acero inoxidable no austenítico Aluminio y sus aleaciones Cobre y sus aleaciones Titanio	■	■	■	■	■	■	■
SOLDADURA FCAW	Aceros al Carbono Aceros Inoxidables	■	■	■	■	■	■	■
SOLDADURA MIG-MAG	Acero al Carbono Acero de baja aleación Acero inoxidable Aluminio y sus aleaciones Cobre y sus aleaciones Titanio	■	■	■	■	■	■	■
SOLDADURA POR PLASMA	Acero al Carbono Acero de baja aleación Acero inoxidable austenítico Acero inoxidable no austenítico Cobre y sus aleaciones Titanio	■	■	■	■	■	■	■
PROTECCIÓN DE LA RAIZ	Acero al Carbono y baja aleación Acero inoxidable austenítico Acero inoxidable no austenítico Aluminio y sus aleaciones Cobre y sus aleaciones Titanio	■	■	■	■	■	■	■

CORTE PLASMA- EL EQUIPO Y MATERIAL DETERMINAN EL GAS.

www.linde-gas.cl
callcenter.chile@linde.com

FABRICACION DE BLANCOS ANULARES PARA MO-99 UTILIZANDO LÁMINAS DE URANIO NATURAL, URANIO LEU, NIQUEL Y ALUMINIO ESTRUCTURAL AL-3003

J.R. Lisboa ⁽¹⁾, M.E. Barrera ⁽¹⁾ y J. Marin ⁽¹⁾

(1) Departamento de Materiales Nucleares, Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN, CHILE.
Trabajo presentado en Iberomet 2010, Viña del Mar, Chile
E-mail (Jaime Lisboa): jlisboa@cchen.cl

Resumen

El radioisótopo de uso médico Tc-99m, producto de la cadena de desintegración radiactiva del Mo-99, es el de mayor uso en medicina nuclear a nivel mundial. En Chile el Tc-99m se aplica en más del 90% de los estudios de medicina nuclear. Con el propósito de suministrar este radioisótopo a todo el país, la CCHEN desarrolló durante el período 2005-2007 su propia producción de generadores de Tc-99m a partir de Mo-99 importado desde Canadá, los cuales son preparados de acuerdo a la actividad requerida por los hospitales o clínicas nacionales. A partir de 2007 se dejó de importar Mo-99, y desde entonces el Tc-99m es producido sólo por activación neutrónica del Mo. El desafío actual es desarrollar la producción de Mo-99 a partir de la irradiación de blancos que contienen láminas de uranio de bajo enriquecimiento, LEU producidas localmente. El blanco anular está compuesto por 2 tubos concéntricos de aluminio estructural Al-3003 que, en un espacio anular interior, contiene una lámina de uranio LEU cubierta, en ambas caras, por una lámina de níquel. En este trabajo se presenta el desarrollo de la tecnología de fabricación de blancos anulares utilizando uranio natural y uranio enriquecido en U-325. Los componentes estructurales se fabricaron con aleación de aluminio Al-3003, las láminas utilizadas son de 13 gramos de uranio con dimensiones de 100 x 50 mm y espesor entre 120-150 μm . Para el ensamblado del blanco se estableció una metodología que permite controlar, adaptar y ensamblar las diferentes componentes internos del blanco, se incluye lámina de uranio natural, uranio LEU y lámina de níquel, utilizado como barrera al escape de productos de fisión. En la etapa de expansión del blanco, se utilizó como

lubricante alcohol PA, permitiendo un avance suave del expansor a través del interior del blanco. El sellado del blanco se realizó mediante soldadura TIG con corriente AC pulsada y una mezcla de gases Ar-5% He. Para la prueba de estanqueidad se utilizaron 2 métodos; para altos niveles de fuga se utilizó la temperatura como promotor del DP entregada por agua caliente y nitrógeno líquido, para bajos niveles de fuga se utilizó tecnología de alto vacío donde el DP es entregado por una atmósfera de helio a alta presión. Se logró desarrollar la tecnología de fabricación de blancos anulares de uranio LEU aplicando innovaciones a tecnologías ya probadas en Indonesia y USA.

Tópico: 2: Materiales Metálicos

Palabras clave: Uranio LEU, Mo-99, Tc-99m, blanco anular.

1. Introducción

La Comisión Chilena de Energía Nuclear, CCHEN, produce en su Reactor Nuclear RECH-1 radioisótopos de uso en medicina nuclear, tales como $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{131}I , ^{192}Ir , ^{153}Sm , entre otros. El radioisótopo de uso médico tecnecio-99 metaestable ($^{99\text{m}}\text{Tc}$), producto de la cadena de desintegración radiactiva del ^{99}Mo , es el radioisótopo de mayor uso en medicina nuclear en el mundo. Este radioisótopo es utilizado en procedimientos de diagnóstico médico de diversas patologías, concentrando alrededor de 80% de todas las imágenes obtenidas por gamma cámaras de la medicina nuclear, que corresponden a más de 25 millones de estudios por año [1]. En Chile se aplica en más del 90% de los estudios

de medicina nuclear (cerca de 200.000 pacientes). En Santiago, el ^{99m}Tc es producido por activación neutrónica del molibdeno, en cambio en regiones, el ^{99m}Tc utilizado proviene de generadores importados [2].

Con el propósito de suministrar el radioisótopo ^{99m}Tc a todo el país, la CCHEN desarrolló durante el período 2005 - 2007 su propia producción de generadores de ^{99m}Tc a partir de ^{99}Mo importado desde Canadá, los cuales son preparados en los Centros de Estudios Nucleares de acuerdo a la actividad requerida por los profesionales médicos de los hospitales y/o clínicas nacionales. La importación de ^{99}Mo desde Canadá no se realiza desde el año 2007, por lo cual desde ese año el ^{99m}Tc es producido sólo por activación neutrónica. Uno de los programas de desarrollo tecnológico iniciados en la CCHEN contempla la producción de ^{99}Mo a partir de la irradiación de blancos anulares que contienen en su interior láminas de uranio LEU. Para este desafío la CCHEN cuenta con el valioso apoyo del OIEA a través del Proyecto Coordinado de Investigación cod. T12018 "Developing Techniques for Small-Scale Indigenous Production of Molybdenum 99 Using Low Enrichment Uranium LEU or Neutron Activation", en el cual participan Chile (CCHEN), Libia (DIRECT), Pakistán (PINSTECH), y Rumania (INR Pitesti) con tecnología de blancos anulares con láminas de uranio LEU. Estos organismos de investigación promueven la aplicación y transferencia de nuevas tecnologías nucleares, planeadas y basadas en un conjunto de actividades coordinadas que establecen procedimientos estandarizados y que son monitoreadas constantemente para evaluar el progreso en los planes de trabajo, a través de reportes escritos y presentaciones. Este proyecto coordinado, además, contempla actividades de diseño neutrónico, cálculos termohidráulicos, cálculos de dosis, fabricación de blancos anulares, diseño y fabricación de dispositivo de irradiación, acondicionamiento de celda caliente, desarme de blancos anulares, procesos radioquímicos de separación y purificación, caracterización de productos, manejo de residuos, licenciamiento de los procesos e instalaciones. [3,4]. El Departamento de Materiales Nucleares de la CCHEN ha sumado esfuerzos al desafío asumido para el desarrollo de la tecnología de fabricación de blancos anulares de irradiación, además del diseño y fabricación de equipos, herramientas y materiales

para el ensamble y desarme de los blancos anulares luego de su irradiación en el reactor. El blanco anular está compuesto por dos tubos concéntricos de aluminio estructural del tipo Al-3003 que, en un espacio anular interior especialmente mecanizado, contiene una delgada lámina de uranio metálico LEU cubierta, en ambas caras, por una lámina de níquel que actúa como barrera de contención de los productos de fisión generados durante la irradiación[5,6,7].

2. Procedimiento Experimental

Para el desarrollo de la tecnología de fabricación de blancos anulares se consideró necesario separar las actividades de acuerdo al diagrama de la figura 1. Como materia prima se utilizó uranio natural y uranio de bajo enriquecimiento en el isótopo ^{235}U , LEU en forma de láminas delgadas con espesores en el rango de 97-145 μm y dimensiones de 100 x 50 mm, como se muestran en la tabla 1.



Figura 1. Procedimiento de fabricación de blanco anular.

Estas láminas de uranio se sometieron a una limpieza superficial durante 7 minutos por inmersión en una solución ácida de HNO_3 de grado técnico de manera de remover el óxido superficial. El material usado como contención al escape de los productos de fisión fue una lámina de níquel con un espesor de 14 μm

y dimensiones que permiten envolver completamente la lámina de uranio, el níquel fue limpiado con alcohol y luego con acetona con el objeto de dejar una superficie libre de materia orgánica y suciedad. El material estructural utilizado para el ensamblado del blanco anular corresponde a la aleación Al-3003 y consta de 2 tubos mecanizados y decapados superficialmente con NaOH y neutralizado con HNO₃. El armado del blanco anular consiste en ubicar la lámina de uranio envuelta en níquel entre los 2 tubos de Al-3003, para mantener el uranio en una posición centrada, el tubo interno debe ser mecanizado con un rebaje en su diámetro externo y longitud mayor a la del conjunto U-Ni. Con el objeto de minimizar el gap de aire que queda entre el conjunto U-Ni y la pared interna del tubo externo, se realiza un armado virtual estableciendo el gap de aire en el rango de 0.006-0.020 mm., este rango permite obtener un buen contacto térmico entre el conjunto U-Ni y el material estructural con lo cual se evita que la temperatura durante la irradiación se eleve a valores que superen la temperatura de fusión de algún componente del blanco anular o propicien una reacción entre ellos. Para ayudar a este buen contacto el blanco anular se somete a una expansión mediante uno de los 22 expansores fabricados con acero para trabajo en frío AISI D2, de la familia de los aceros para herramientas. Este set de 22 expansores luego de mecanizados se les realizó tratamiento térmico de alivio de tensiones a 630°C durante 1 hora, luego un temple desde 1050°C en aceite, la dureza final se obtiene luego de 3 etapas de revenido, todas a una temperatura de 525°C. Finalmente, el set de expansores se somete a un proceso de rectificado final antes de su uso. Para la etapa de expansión se utilizó como lubricante alcohol PA, el cual es eliminado junto con algunos contaminantes orgánicos y humedad a través de un desgasificado en vacío a 120°C.

Blanco	N° lámina	Uranio	Masa [g]	Espesor [mm]	Largo [mm]	Ancho [mm]
TUN-17	N-1	Natural	12.7	0,160	100.0	50.0
TUN-24	N-17	Natural	12.8	0.116	103.0	60.4
TUN-26	N-24	Natural	13.1	0.142	101.9	60.7
TUN-32	N-18	Natural	12.8	0.141	102.8	59.8
TUN-33	N-14	Natural	12.8	0.131	101.9	59.8
TUN-35	N-30	Natural	12.8	0.138	102.8	59.8
TUN-36	N-25	Natural	12.8	0.128	101.9	59.8
TUN-37	N-27	Natural	13.3	0.138	101.6	60.3
TUN-38	N-13	Natural	12.1	0.128	102.8	59.8
TUN-39	N-15	Natural	12.4	0.115	103.3	59.8
TUN-40	N-23	Natural	13.3	0.145	102.8	60.1
TUN-48	N-7	Natural	11.2	0.120	100.0	52.3
TUN-49	N-3	Natural	10.5	0.097	101.0	50.8
TUN-50	N-31	Natural	13.5	0.126	101.0	60.1
TUN-51	N-6	Natural	11.3	0.121	102.0	51.8
TUN-52	N-8	Natural	11.5	0.112	102.0	52.8
TUN-53	N-9	Natural	11.7	0.121	101.0	53.0
TLEU-54	L-2	LEU	10.5	0.122	101.6	48.5
TLEU-55	L-3	LEU	10.7	0.126	101.3	50.6
TLEU-56	L-4	LEU	11.0	0.133	101.7	50.0

Tabla 1. Uranio natural y LEU utilizado en la fabricación de blancos anulares.

El sellado del blanco anular se realiza mediante soldadura TIG sin aporte con corriente alterna pulsada y una mezcla de gases Ar-5% He, este proceso se lleva a cabo en un equipo rotatorio que permite realizar un cordón cilíndrico manteniendo la pistola fija. La inspección de la soldadura se realiza mediante radiografía industrial, controlando principalmente presencia de poros y impurezas de tungsteno.

Para verificar el sellado de los blancos que han sido soldados se realiza un test de fuga que involucra 2 métodos, para niveles de fuga mayores el blanco anular se somete a una inmersión en nitrógeno líquido a una temperatura de -165°C durante aproximadamente 15 minutos, una vez que el blanco se retira del nitrógeno se introduce inmediatamente a un recipiente que contiene agua caliente a aproximadamente 95°C, con este procedimiento se promueve una diferencia de presión, ΔP en el blanco provocado por la diferencia de temperaturas,

lo que promueve el escape de aire desde el interior del blanco hacia el agua, la presencia de burbujas de aire en el agua indica que el blanco presenta fugas. Para niveles de fuga en un rango más fino el método de prueba consiste en someter el blanco anular a una atmósfera de He a una relativa alta presión. En caso de haber alguna pérdida, el He se filtrará, por diferencia de presión hacia el interior del blanco, luego el blanco se somete a condiciones de alto vacío conectado a un detector de fugas del tipo espectrómetro de masas sintonizado para la masa de He. En caso de existir fuga, el He que se introdujo previamente comenzará a emerger hacia el interior de la cámara de vacío y activará el detector de fugas de alto vacío marca Variant modelo 959. De este modo, es posible establecer en forma cuantitativa el valor del caudal de fuga, el límite establecido es que el caudal de fuga detectado debe ser menor a 5×10^{-7} std cm³/seg.

La posición final de la lámina de uranio en el blanco anular se determina observando una placa radiográfica donde se mide la distancia del extremo de la lámina de uranio hasta ambos extremos del blanco anular. La identificación del blanco anular se realiza con un pantógrafo y como etapa final el blanco anular identificado se somete a un decapado durante 3 minutos en NaOH a 50°C.

3. Resultados y Discusión

Armado conjunto uranio-níquel

Para el armado del conjunto U-Ni se estableció una metodología que permite controlar, adaptar y ensamblar las diferentes materias primas utilizadas, en esta actividad, se incluye láminas de uranio natural y uranio LEU suministradas por KAERI y lámina de níquel, utilizado como barrera al escape de productos de fisión. La lámina de uranio fue decapado con HNO₃ al 65% durante 7 minutos; y se realizó una limpieza a la lámina de Ni con alcohol y luego con acetona. El armado del conjunto U-Ni utilizando el pegamento recomendado por ANL [7], n-Hexano y cemento de caucho, y sus concentraciones en la unión entre las láminas de uranio y níquel, no es el más adecuado, sería necesario realizar experiencias que permitan encontrar las concentraciones y cantidades adecuadas para obtener un buen pegado,

como también el tiempo de secado que asegure la unión de las láminas.

Para los 10 últimos blancos anulares ensamblados, el conjunto U-Ni se obtuvo confeccionando un sobre con la lámina de Ni, dentro del cual se introduce la lámina de uranio, como se aprecia en la figura 2, donde en (a) se muestra la lámina de uranio; b) muestra el uranio al interior del sobre de Ni y (c) el conjunto U-Ni armado. Al evitar el pegamento se obtiene una superficie mucho más limpia.

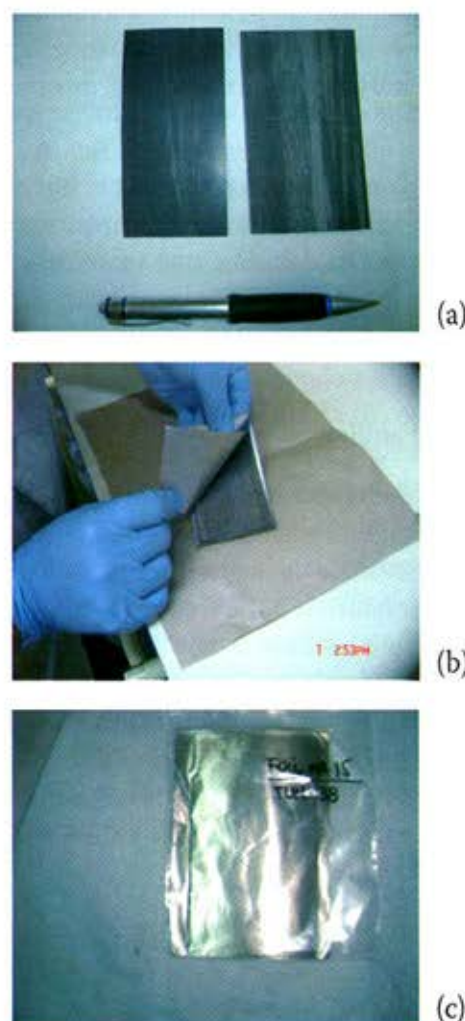


Figura 2. Secuencia de armado de conjunto uranio-níquel.

Limpeza de tubos Al-3003

Para la limpieza de los tubos de aleación Al-3003 se utilizó 2 métodos; el primer método utilizado en ANL y BATAN [7,8] consiste en realizar una limpieza en ultrasonido con los tubos sumergidos en una solución de 1% en vol. HCl, 1% en vol. de HNO₃ a una temperatura de 90°C durante 10 minutos y luego se realiza un abrillantamiento de los extremos que serán soldados con una solución de 90% en vol. H₃PO₄, 5% en vol. H₂SO₄ y 5% en vol. HNO₃ a una temperatura de 90°C durante 60 segundos, el resultado de este método se muestra en la figura 3(a). El segundo método propuesto por la CCHEN al igual que el primero se somete a limpieza en ultrasonido y luego se realiza un tratamiento superficial de decapado con NaOH al 10% en vol. a 75°C, mostrado en la figura 3(b).

Con los 2 métodos se obtienen buenos resultados, en CCHEN se propone seguir utilizando sólo el que utiliza NaOH debido a que ya se tiene la infraestructura para la preparación de las soluciones y el tratamiento de los residuos químicos.



Figura 3. Limpieza de tubos de Al-3003.

Armado de blanco anular

El blanco anular está compuesto de un conjunto de láminas U-Ni dispuesto entre 2 tubos de Al-3003. La disposición se debe realizar de manera que la lámina de uranio quede lo más centrada posible entre los tubos del material estructural, por tal razón el tubo interno tiene un mecanizado de rebaje donde se ubica el conjunto U-Ni, como se muestra en la figura 4. Durante la introducción del conjunto U-Ni en el tubo externo se utilizó como lubricante alcohol PA, impregnando totalmente el conjunto U-Ni y la pared interior del tubo externo. Esta secuencia se ve en la figura 5.

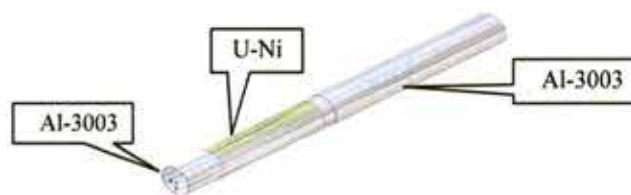


Figura 4. Despiece conjunto U-Ni y Al-3003.



Figura 5. Secuencia de armado de blanco anular.

Expansión de blanco anular

Con el objeto de mantener un buen contacto entre los tubos de Al-3003 en el blanco anular armado, se realiza una operación de expansión utilizando una herramienta de acero para trabajo en frío AISI D2, la medida del expansor se determina de acuerdo a los diámetros de ambos tubos de Al-3003, el objetivo es que la diferencia entre el diámetro interno del tubo externo y el diámetro externo del tubo interno sea menor al espesor del conjunto U-Ni. Por esta razón se fabricó un set de 22 expansores a los cuales fueron tratados térmicamente como se mencionó anteriormente. La dureza obtenida en los expansores está en el rango de 58-66 HRC y una gama de diámetros comprendidos entre 26.21-26.52 mm. El proceso de expansión se realiza en un dispositivo fabricado en acero 1045 como se muestra en la figura 6, en esta etapa se utiliza como lubricante un tipo de jabón de manos de fácil disolución en agua, este permite un avance suave del expansor a través del interior del blanco anular. Para los 10 últimos blancos ensamblados se utilizó como medio lubricante, alcohol etílico PA, con el cual se mejoró bastante la limpieza durante la operación de expansión. Este lubricante se incorporó a través de un orificio hecho en la pieza de centrado del blanco anular. Durante la expansión de estos últimos blancos se observó que el alcohol incorporado a través del orificio, se desplaza hacia arriba y se introduce entre el tubo interno y externo en la zona que no ha sido expandida, lo cual requiere un tiempo mayor para lograr evacuar todo el lubricante antes de la etapa de soldadura.



Figura 6. Módulo de expansión de blanco anular.

Se considera que el proceso de expansión del blanco anular mediante torque manual, es adecuado pero no ideal, debido a que el avance del expansor no se realiza a una velocidad constante. Se verifica que la alineación del hilo interior con respecto a la cabeza del expansor presenta una desviación significativa, lo que trae como consecuencia una expansión heterogénea del blanco anular.

Soldadura de blanco anular

Inicialmente, el proceso de soldadura TIG para el sellado de los blancos anulares se llevó a cabo mediante el instructivo ANL [7], que considera corriente continua, 40Amp, mezcla de gases 90% He y 10% Ar, entre otros. Con estos parámetros no se obtuvieron buenos resultados en un principio, debido a que en el equipo utilizado no se puede cambiar la polaridad en TIG, por lo que se decidió variar algunos parámetros como la corriente alterna pulsada y se utilizó una mezcla comercial Indurtig con 5% Helio y 95% Ar. Además, antes de cada proceso de soldadura el blanco anular fue mecanizado en sus extremos dejando un bisel a 45° y luego sometido a una atmósfera de vacío para eliminar el alcohol utilizado como lubricante. Con estos parámetros se realizaron pruebas en los prototipos, obteniendo excelentes resultados, del punto de vista de la unión y presentación del cordón. Sin embargo, existe discontinuidad en la calidad de los cordones de soldadura, lo que se atribuye a la manipulación del blanco anular en las etapas de limpieza y expansión. Los defectos presentados en el cordón de soldadura son en forma heterogénea, en la figura 7 se observan defectos producidos, aparentemente, por impurezas orgánicas que provienen del interior del blanco (zonas oscuras), presencia de poros y grietas en ambos cordones.

Con el objeto de asegurar que toda materia orgánica, alcohol y humedad sean eliminados desde el interior del blanco anular antes de llevar a cabo el sellado por soldadura, los blancos se sometieron a un tratamiento térmico de desgasificado a 120°C durante 1 hora. Con este tratamiento térmico se logró efectivamente eliminar los defectos aparecidos en el cordón de soldadura y los blancos presentan un cordón sano y regular como se muestra en la figura 8.



Figura 7. Defectos en cordón de soldadura del blanco anular.

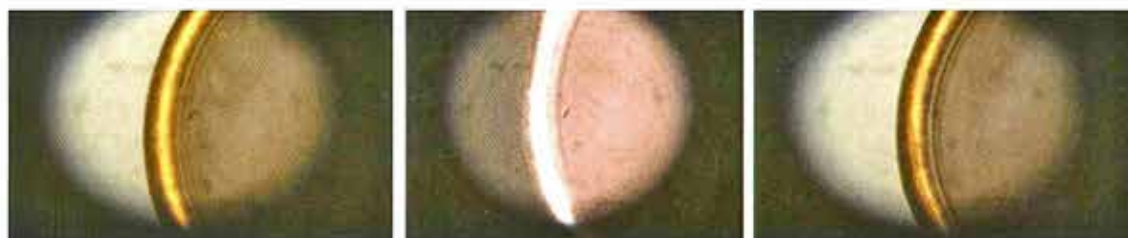


Figura 8. Cordón de soldadura del blanco anular desgasificado.

Inspección mediante Rayos-X de blanco anular

La inspección de los blancos mediante rayos X comprende el control de soldadura y la metrología interna. Con el fin de verificar la presencia de poros y/o impurezas de tungsteno en el cordón de soldadura, el blanco se expone a un haz de rayos X con un ángulo de incidencia de 30° de esta forma se revela todo el cordón, resultado que se muestra en la figura 9(a), esta radiografía se analiza de acuerdo a la Norma ASTM E 1648-95. Para la metrología interna del blanco se debe exponer el blanco extendido completamente, como se muestra en la figura 9(b), de manera tal de poder cuantificar la longitud a la cual se encuentra el uranio con respecto a los extremos del blanco anular, este valor es importante para definir la posición del blanco en el módulo que se introduce al reactor nuclear.

Test de fuga de blanco anular

Los 2 métodos utilizados para detectar fugas dieron resultados satisfactorios, antes de cada medición se realizó una prueba con blancos anulares patrones con y sin fugas. Se destaca que todos los blancos en los cuales no se detectó fuga con el método de nitrógeno líquido, el detector de He también no detectó fuga. Este resultado le da credibilidad al método implementado en la CCHEN. Finalmente, en la figura 10 se muestran los blancos anulares ensamblados con uranio LEU con su identificación, terminación superficial y junto al dispositivo porta blanco.

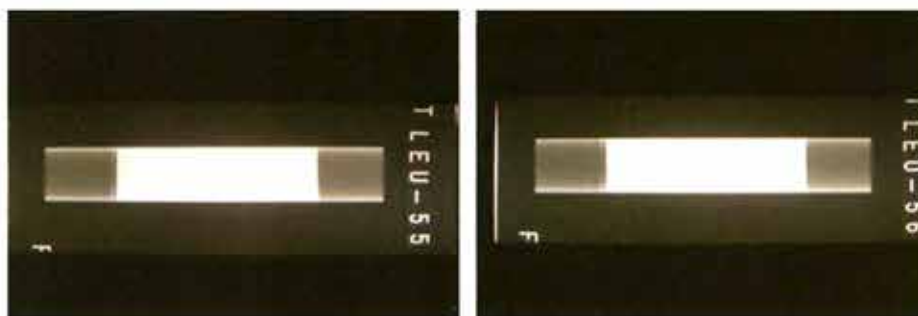


Figura 9. Cordón de soldadura del blanco anular desgasificado.



Figura 10. Blancos anulares en condición final.

4. Conclusión

La fabricación de blancos anulares con uranio de bajo enriquecimiento es factible de realizar en la Comisión Chilena de Energía Nuclear, de este modo el proyecto de obtención de radioisótopo ^{99m}Tc a partir de la producción de Molibdeno de fisión, cuenta con la primera etapa desarrollada, fundamental para abastecer con este producto a los hospitales en Chile, una vez finalizado el desarrollo con los procesos de irradiación y radioquímica realizados en celdas de alta actividad.

Referencias

1. I.N. Goldman, N. Ramamoorthy and P. Adelfang, "Fostering New Sources of International Nuclear Medicine Needs"; 30th RERTR 2008 International Meeting on reduced Enrichment for Research and Test Reactors; Washington D.C.; USA; 2008.
2. R. Schrader et al, "Progress in Chile in the Development of the fission ^{99}Mo Production Using Cintichem"; 29th RERTR 2007 International Meeting on reduced Enrichment for Research and Test Reactors; Praga; Republica Checa; 2007.
3. G.F. Vandegrift et al, "Converting Targets and Processes for Fission-Product ^{99}Mo From High-to-Low-Enriched Uranium"; Argonne National Laboratory; USA; 1997.
4. J.L. Snelgrove, G.F. Vandegrift, C. Conner, T.C. Wiencek and G.L. Hofman, "Progress in converting ^{99}Mo production from high-to-low. Argonne National Laboratory; USA; Octubre 1999.
5. R. Schrader et al, "Status of the Chilean Implementation of the modified Cintichem Process for Fission ^{99}Mo Production Using LEU" 30th RERTR 2008 International Meeting on reduced Enrichment for Research and Test Reactors; Washington D.C.; USA; 2008.
6. J. Lisboa, "Informe Proyecto ^{99}Mo fisión CCHEN – Preparación y ensamblado de prototipos de targets LEU". Departamento Materiales Nucleares, CCHEN; 2009.
7. "Instructions for Assembling Ni-Foil-Wrapped LEU-metal-foil Annular Targets"; Argonne National Laboratory, ANL, USA.
8. B. Briyatmoko et al, "Indonesia's Current Status for Conversion of Mo-99 Production to LEU Fission"; Indonesian National Nuclear Energy Agency, BATAN.

FORMACIÓN DEL INTERMETÁLICO Mg_2CO POR ALEADO MECÁNICO.

Carola Martínez*, Stella Ordoñez

*Alumna del Programa de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile
carola.martinezu@usach.cl

1.-Introducción

En consideraciones con el calentamiento global y con los problemas que el uso de los combustibles fósiles conllevan, el hidrógeno es el candidato ideal como portador de energía para aplicaciones estacionarias y móviles. Esto se sustenta en que el hidrógeno posee tres veces mayor poder calorífico que el petróleo, al mismo tiempo, evita los efectos adversos sobre el medio ambiente y reduce la dependencia del combustible fósil importado en los países sin una fuente natural.

poseer un bajo punto de ebullición (20.28K) y una baja densidad en estado gaseoso (0.08988 g L^{-1} a 1 atm). Por lo tanto, el hidrógeno líquido requiere una unidad de refrigeración adicional para mantenerse en estado criogénico ^[2] adicionando peso y costo energético, además de las pérdidas producidas por su evaporación. El almacenamiento en gas comprimido a altas presiones se encuentra limitado por el peso de los recipientes y las potenciales fugas. Por lo demás, en ambos existen latentes problemas de seguridad en aplicaciones móviles.

El departamento de energía de Estados Unidos ^[3], publicó una visión a largo plazo de las aplicaciones de almacenadores de hidrógeno, considerando parámetros ambientales y económicos. Prediciendo que la mínima capacidad de almacenamiento de hidrógeno debería ser de 6.5% en peso y un 65 g L^{-1} de hidrógeno disponible, a una temperatura entre los 333 y 393 K, para ser comercialmente viable.

Es en el contexto anterior, que los almacenadores en estado sólido aparecen como los mejores aspirantes para este fin, destacándose notoriamente los hidruros metálicos por su alta densidad de almacenamiento de hidrógeno ($6.5 \text{ átomos H/cm}^3$ para MgH_2) siendo mayor que el hidrógeno gaseoso ($0.99 \text{ átomos H/cm}^3$) o que hidrógeno líquido ($4.2 \text{ átomos H/cm}^3$) ^[2].

Durante varios años, el Magnesio (Mg) se ha visto como uno de los candidatos para el almacenamiento de hidrógeno debido a sus diversas propiedades como la alta capacidad de captación de hidrógeno de 7.6% en peso de H_2 , alta densidad de energía ($9 \text{ MJ kg}^{-1} \text{ Mg}$), abundancia en la corteza terrestre, además de ser un material liviano y de bajo costo ^[3-7]. Sin embargo, existen algunas limitaciones como la gran estabilidad de su hidruro (MgH_2) debido a su entalpía de formación, $\Delta H_f = -75 \text{ kJ/}$

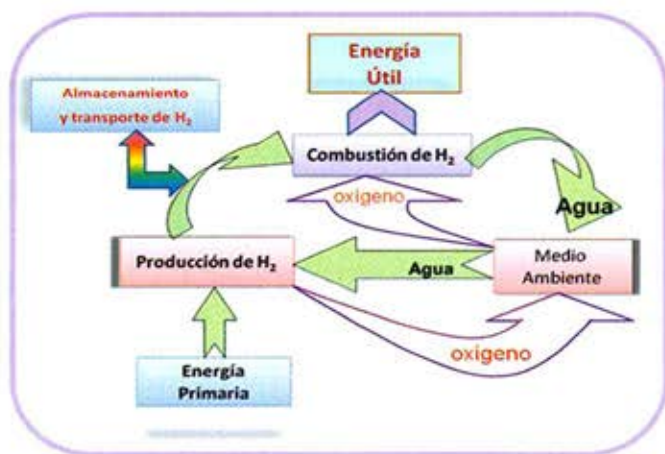


Figura 1. Ciclo del Hidrógeno

Pero la gran problemática es claramente su almacenamiento y transporte. Es por esto, que existen variadas técnicas de almacenamiento para suplir esta falencia como por ejemplo: gas comprimido, líquido criogénico, almacenadores en estado sólido, ya sea quimiadsorbido o fisiadsorbido, tal como hidruros metálicos, hidruros complejos y materiales de carbón ^[1].

Las instalaciones para almacenar hidrógeno tradicionalmente (líquido o gas) son complicadas por

mol, traduciéndose en una baja presión de equilibrio, y por ende, en una alta temperatura de operación (573 K a 1 atm) [5,8], junto con una pobre cinética de adsorción-desorción.

Durante las últimas décadas, las investigaciones se han dedicado a modificar el sistema basado en Mg, destinadas a aumentar la cinética de absorción-desorción y disminuir la temperatura de desorción, enfocándose principalmente en la aleación de Mg con otros elementos no formadores de hidruro, como metales de transición, destacándose el Níquel [4,9-19]. En el año 1968 se descubrió que el intermetálico Mg_2Ni , a diferencia del $MgNi_2$, tiene una gran capacidad almacenadora de hidrógeno 3,6% en peso. Este hidruro tiene una menor capacidad almacenadora que MgH_2 , pero cinéticas de hidruración-desidruración más rápidas [18,20-21]. Con la incorporación de Ni se logró el incremento de la cinética pero esto en desmedro de la disminución de la capacidad de hidrógeno absorbido, por este motivo es que se comienza a estudiar otros metales de transición con una mayor capacidad almacenadora teórica de hidrógeno. En este sentido, se encontró que el Mg_2Co absorbe hidrógeno y forma un hidruro, Mg_2CoH_5 , el cual presenta una capacidad de almacenamiento de 4,5% en peso de hidrógeno, pero la gran problemática es que este intermetálico no se encuentra de manera estable (ver figura 2).

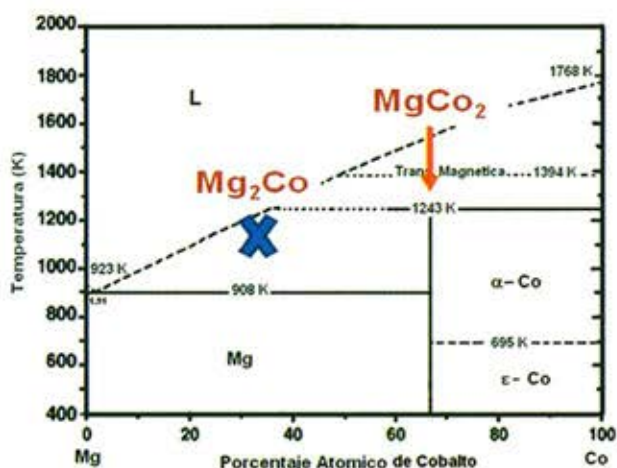


Figura 2. Diagrama de Fase del Mg-Co

Konstanchuk y col. [22] fueron los primeros en confirmar la existencia del compuesto Mg_2Co mediante difracción de rayos X, obtenido por medio de la

deshidruración del Mg_2CoH_5 . En diversas investigaciones, formaban Mg_2Co producto de la deshidrogenación del Mg_2CoH_5 con un gran contenido de fases impuras, es por esto que se pensaba que el intermetálico Mg_2Co no podría obtenerse, ya sea, por fusión o por Aleado Mecánico. Sin embargo, Bobet y col. [23] obtuvieron Mg_2Co puro (alrededor del 80% peso) por el método de aleado mecánico, con un tiempo de molienda de 150 h y un posterior recocido durante 8 días.

Es por lo anterior, que en este trabajo se presenta el estudio del sistema Mg-Co obtenido vía aleado mecánico a partir de la mezclas de polvos de Mg y Co en una relación 2:1. Las muestras obtenidas se caracterizan mediante difracción de rayos X (DRX), calorimetría diferencial (DSC) y microscopía electrónica de barrido (SEM), determinando así, la formación de fases, composición y la morfología de los materiales sintetizados.

2.-Método de Síntesis

2.1-Antecedentes del Aleado Mecánico

El aleado mecánico (AM) es una técnica de elaboración de polvos que involucran deformación, fractura, y soldadura en frío de partículas de polvos en un molino de bolas de alta energía, y se ha convertido en una técnica comercial para producir dispersión de óxido (ODS) en materiales basados en níquel y hierro. El AM también es capaz de sintetizar una gran variedad de fases metaestables, y en este sentido, las capacidades de procesamiento de no-equilibrio, es decir, solidificación rápida (SR) [24]. Una de las mayores ventajas de la AM es la síntesis de novedosas aleaciones, por ejemplo, la aleación de elementos normalmente inmiscibles, que no es posible por cualquier otra técnica incluyendo SR. Esto se debe a que AM es un completo proceso en estado sólido y por lo tanto, las limitaciones impuestas por los diagramas de fase no son aplicables.

El proceso real de AM comienza con la mezcla de los polvos en la relación requerida de junto con los medios molienda (por lo general, bolas de acero) en el molino. Esta mezcla se muele el tiempo deseado hasta alcanzar un estado de equilibrio. El estado de equilibrio se

alcanza cuando la composición de cada partícula de polvo es la misma que la relación de los elementos de la mezcla de polvos de partida. Los polvos molidos luego se pueden consolidar con tratamiento térmico para obtener la microestructura y las propiedades deseadas. Así, los componentes importantes del proceso de la AM son la materia prima, tipo de molino y las variables de proceso (relación de carga, tiempo de molienda, atmósfera de molienda, etc.) [25].

2.2-Experimental

En este estudio se emplearon como materias primas polvos elementales de Mg y Co (pureza superior a 98%) los que se alearon mecánicamente usando un molino de alta energía SPEX 8000D. La relación atómica de los polvos de Mg:Co fue de 2:1. Las relaciones de bolas:polvos utilizadas fueron de 10:1 y 20:1. Tanto las bolas como los polvos elementales se colocaron en un contenedor de acero endurecido, cerrado dentro de una cámara de guantes con atmósfera de Ar y se alearon durante un período de tiempo de 32h y 100h de molienda efectiva sin remoción.

La estructura cristalina de las muestras se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) en un difractómetro Shimadzu DRX-600. La morfología y distribución del sistema Mg-Co se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) en un equipo LEO 1420VP, utilizando electrones secundarios (SE) y electrones retrodifundidos (BSE), respectivamente. La estabilidad térmica se evaluó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), en un equipo DSC 2929 TA Instrument acoplado a un cooler, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de N₂ de 130 ml/min

3. Resultados

En la figura 3 se presentan los difractogramas de los polvos de Mg-Co provenientes del proceso de aleado mecánico, de los cuales se puede extraer que solo para la muestra con 32h de molienda y un RBP 10:1 se observan más notoriamente los picos de difracción tanto del Mg como del Co. En las otras condiciones de molienda, se observan picos menos definidos y anchos, en las zonas del Mg, esto debido probablemente al refinamiento

microestructural de los polvos, siendo más notorio para el Mg que para el Co.

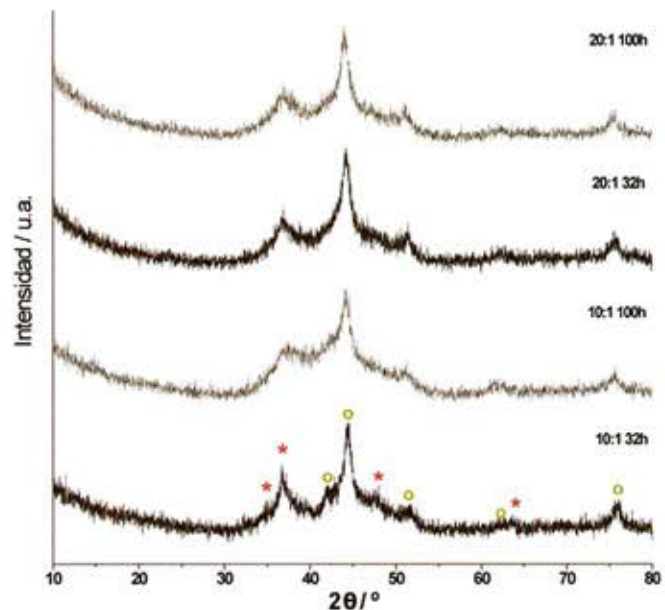


Figura 3.- Patrones de difracción del sistema Mg-Co en función del tiempo de molienda (32 y 100h) y la relación de carga (10:1 y 20:1)

Posterior al proceso de molienda fue necesario realizar un tratamiento térmico a 400°C para lograr la formación del intermetálico Mg₂Co, como se observa en la figura 42. Las distintas condiciones de moliendas no influyen en la formación del intermetálico Mg₂Co (ver figura 4a).

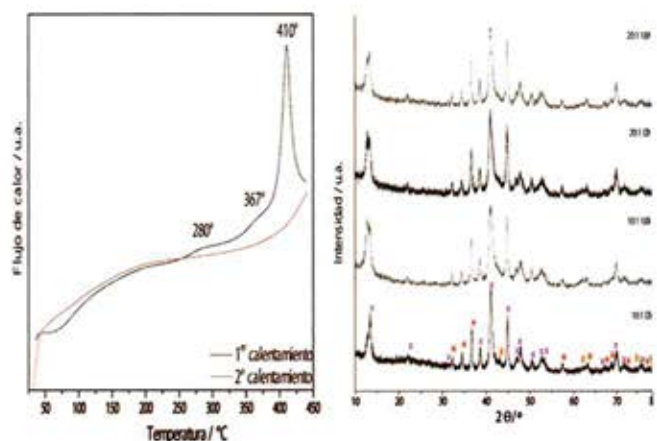


Figura 4. a) Difractograma posterior al tratamiento térmico y b) curvas DSC de la muestra de Mg-Co

En la figura 4b) se presenta las curvas DSC hasta 450°C de la muestra Mg-Co proveniente de la molienda, donde se observan dos eventos exotérmicos no muy notorios (280° y 367 °C aproximadamente). Estos pequeños eventos son asociados al crecimiento de grano del Mg nanocristalino. A 410 °C se observa un gran pico exotérmico el que se atribuye a la cristalización del intermetálico Mg_2Co . Al realizar un segundo calentamiento, es decir, primero se calienta a 450°C, se enfría rápidamente y se vuelve a calentar a 450°C, todos los eventos exotérmicos desaparecen, por lo cual corresponden a reacciones (transformaciones) no reversibles.

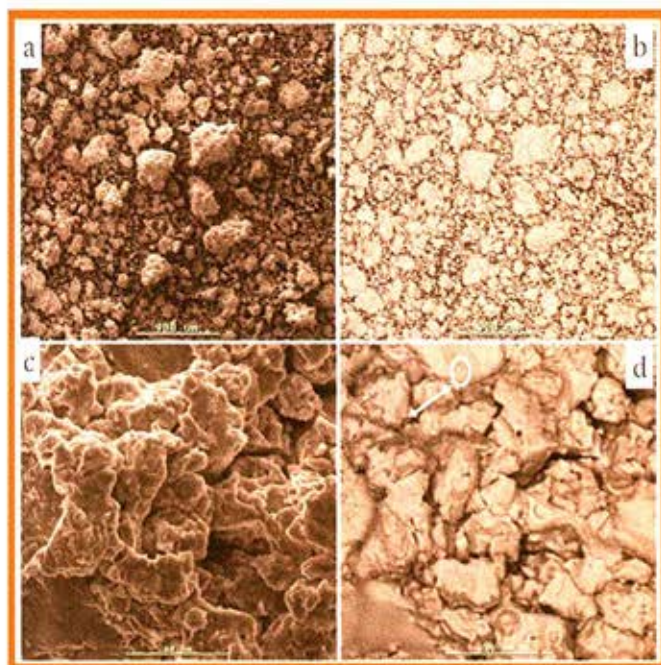


Figura 5. Imágenes SEM, SE (izquierda) y BSE (derecha) de la muestra a 100h de molienda con una relación de carga de 20:1

La utilización de microscopía electrónica de barrido permite visualizar la gran distribución de tamaño que existe (5a) y la alta homogeneidad de los polvos productos de la molienda (5b y 5d). Con una mayor magnificación permite observar que existen aglomerados de partículas más pequeñas (5c).

4.-Conclusión

La formación del intermetálico es posible por medio del proceso de aleado mecánico más un tratamiento térmico a 410°C.

Las variables estudiadas (relación carga y tiempo de molienda) no influyen en el producto final, sólo en la etapa intermedia de aleado mecánico de los polvos Mg-Co.

Las reacciones o transformaciones producidas en el tratamiento térmico no son reversibles.

Referencias

1. B. Dogan, *Hydrogen storage tank systems and materials selection for transport applications*. ASME Conference PVP2006-ICPVT-11, Vancouver, Canada, July 23–27, 2006, Conference Proceedings CD, Track: Materials and Fabrication, Session: Materials for Hydrogen Service, Paper No. 93868, 1–8.
2. R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., Boca Raton, Florida, (1983).
3. DOE: US Department of Energy. Website: <http://www.doe.gov>
4. A. Zaluska, L. Zaluski, J.O. Ström-Olsen, *Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: A systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage*, *Applied Physics A* 72 (2001) 157–65.
5. H. Imamura, K. Masanari, M. Kusuvara, H. Katsumoto, T. Sumi, Y. Sakata, *High hydrogen storage capacity of nanosized magnesium synthesized by high energy ball-milling*, *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2005) 211–216.
6. L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Ström-Olsen, *Nanocrystalline metal hydrides*, *Journal of Alloys and Compounds* 253–254 (1997) 70–79.
7. M. Zhu, H. Wang, L.Z. Ouyang, M.Q. Zeng, *Composite structure and hydrogen storage properties in Mg-based alloys*, *International Journal of Hydrogen Energy* 31(2) (2006) 251–257
8. W. Grochala, P.P. Edwards, *Thermal decomposition of the non-interstitial hydrides for the storage and production of hydrogen*, *Chemical Reviews* 104 (2004) 1283–1315.
9. T. Vegge, L. S. Hedegaard-Jensen, J. Bonde, T. R. Munter, J.K. Nørskov, *Trends in hydride formation energies for magnesium-3d transition metal alloys*, *Journal of Alloys and Compounds* 386 (2005) 1–7.
10. M. Au, *Hydrogen storage properties of magnesium based nanostructured composite materials*, *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 37–44.
11. G. Liang, *Synthesis and hydrogen storage properties of Mg-based alloys*, *Journal of Alloys and Compounds* 370 (1-2) (2004) 123–128.
12. M. Tsuda, W.A. Diño, H. Kasai, H. Nakanishi, H. Aikawa, *Mg–H dissociation of magnesium hydride MgH₂ catalyzed by 3d transition metals*, *Thin Solid Films* 509 (2006) 157 – 159.
13. J. Huot, G. Liang, R. Schulz, *Magnesium-based nanocomposites chemical hydrides*, *Journal of Alloys and Compounds* 353 (1-2) (2003) L12–L15.
14. L. Baum, M. Meyer, L. Mendoza-Zélis. *Hydrogen storage properties of the Mg/Fe system*. *Physica B* 389 (2007) 189–192.
15. M. Jurczyk, I. Okonska, W. Iwasieczko, E. Jankowska, H. Drulis, *Thermodynamic and electrochemical properties of nanocrystalline Mg₂Cu-type hydrogen storage materials*. *Journal of Alloys and Compounds* 429 (2007) 316–320.
16. A.Y. Yermakov, N.V. Mushnikov, M.A. Uimin, V.S. Gaviko, A.P. Tankeev, A.V. Skripov, A.V. Soloninin, A.L. Buzlukov, *Hydrogen reaction kinetics of Mg-based alloys synthesized by mechanical milling*, *Journal of Alloys and Compounds* 425 (2006) 367–372
17. J.L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Peshev, *Hydrogen sorption properties of the nanocomposite 90 wt% Mg₂Ni+10 wt% V*, *Journal of Alloys and*

Compounds 356–357 (2003) 593–597

18. J.J. Reily, R.H. Wiswall, *The reaction of hydrogen with alloys of magnesium and nickel and the formation of Mg_2NiH_4* , *Inorganic Chemical* 7 (1968) 2254-2256.
19. L. Zaluski, A. Zaluska, J.O. Strom-Olsen, *Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying*, *Journal of Alloys and Compounds* 217 (1995) 245-249.
20. S. Nohara, H. Inoue, Y. Fukumoto, C. Iwakura, *Compositional and structural characteristics of MgNi alloy prepared by mechanical alloying for use as negative electrodes in nickel-metal hydride batteries*, *Journal of Alloys and Compounds* 259 (1997) 183- 185.
21. M. Abdellaoui, D.Cracco, A. Percheron-Guegan, *Structural characterization and reversible hydrogen absorption properties of Mg-Ni rich nanocomposite materials synthesized by mechanical alloying*, *Journal of Alloys and Compounds* 268 (1998) 233–240.
22. E. J. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov, Yan Jie, M. Pezat, B. Darriet, *The Ternary System Mg-Co-H*, *Inorganic Chemistry* 28 (1989) 613-615.
23. J.L. Bobet, S. Pechev, B. Chevalier, B. Darriet, *Preparation of Mg_2Co alloy by mechanical alloying. Effects of the synthesis conditions on the hydrogenation characteristics*, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) 315–318.
24. C. Suryanarayana, E. Ivanov, V.V. Boldyrev, *The science and technology of mechanical alloying*, *Materials Science and Engineering A* 304–306 (2001) 151–158
25. C. Suryanarayana, *Mechanical alloying and milling*, *Progress in Materials Science* 46 (2001) 1-184

INTRODUCCIÓN A LOS ACEROS CON COMPORTAMIENTO TRIP

A. Guzmán, A. Monsalve

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Santiago de Chile
a.guzman.mendez@gmail.com

1. Introducción

En las últimas décadas la industria automotriz se ha caracterizado por la constante búsqueda de nuevos materiales, que disminuyan el peso de los automóviles sin sacrificar la seguridad de las personas. Dentro de esta nueva gama de materiales se encuentran los aceros con comportamiento TRIP (Transformation Induced Plasticity), los cuales pertenecen a la familia de los aceros AHSS (Advanced High Strength Steels)^[1]. Estos aceros se caracterizan por presentar una buena relación entre resistencia y ductilidad, lo que se atribuye principalmente a su microestructura, la cual está compuesta por ferrita, bainita granular y austenita retenida. Esta mezcla de fases otorga propiedades muy atractivas para la industria automotriz. A su vez, los aceros dual-phase (DP) son aceros que presentan una estructura ferrítico-martensítica, exhibiendo un alto índice de endurecimiento por deformación y la ausencia del fenómeno del punto de fluencia. En la figura 2 (a), se muestra un diagrama de porcentaje de elongación a rotura versus esfuerzo de fluencia para varios tipos de aceros, pudiéndose observar la buena combinación de propiedades mecánicas que presentan estos los aceros TRIP y DP.

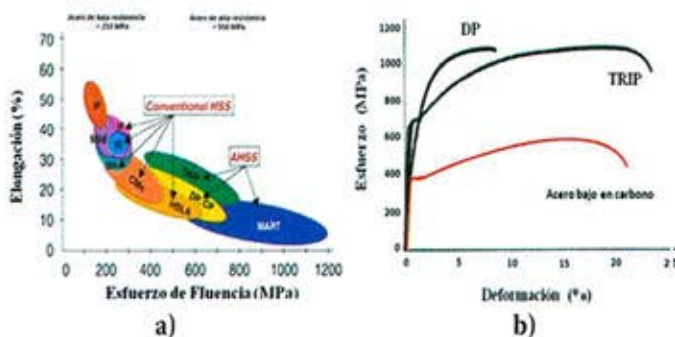


Figura 1.-a) Valores típicos de resistencia y ductilidad de diversos tipos de aceros utilizados en la industria automotriz [2]. b) Curva comparativa de esfuerzo v/s deformación de un acero TRIP v/s DP

A su vez, en la figura 1 (b) se muestran los diagramas esfuerzo-deformación de estos aceros, comparándoselos con el correspondiente al de un acero al carbono. Claramente el acero DP presenta un alto índice de endurecimiento por deformación (lo cual se traduce en una gran diferencia entre el límite elástico y la máxima resistencia a la fractura), en tanto que el acero TRIP presenta una alta elongación a rotura.

2. Obtención de una microestructura TRIP

El principal objetivo de los tratamientos empleados en la obtención de una microestructura TRIP es obtener un porcentaje suficiente de austenita retenida en la microestructura. Con el fin de obtener una estructura multifásica con austenita retenida, el tratamiento termomecánico utilizado para la obtención de los aceros DP (*Dual Phase*) fue ligeramente modificado por la introducción de un tratamiento isotérmico bainítico^[3].

En la figura 2^[4], se ilustran los ciclos térmicos correspondientes a la obtención de aceros DP y TRIP después de un laminado en frío. Aquí, mientras el acero DP es directamente templado desde el recocido intercrítico hasta temperatura ambiente, el acero con comportamiento TRIP es templado hasta un rango de temperatura intermedio entre 350°C y 450°C, tras lo cual se realiza un tratamiento isotérmico bainítico parcial. De igual forma que en los aceros bainíticos, esta transformación permite un enriquecimiento de carbono en la austenita, estabilizándola a temperatura ambiente. Con la finalidad de permitir este enriquecimiento, los aceros con comportamiento TRIP comúnmente contienen elevadas concentraciones de silicio (1,5 a 2,5% en masa) con el propósito de inhibir la precipitación de la

cementita durante la transformación bainítica. Además, los aceros con comportamiento TRIP contienen desde 0,1 a 0,4% en masa de carbono y desde 1,5 a 2,5% en masa de manganeso.

Con esta composición química y las dos etapas del tratamiento térmico, los contenidos de austenita retenida presentes en la microestructura oscilarán entre 5 y 20% [5].

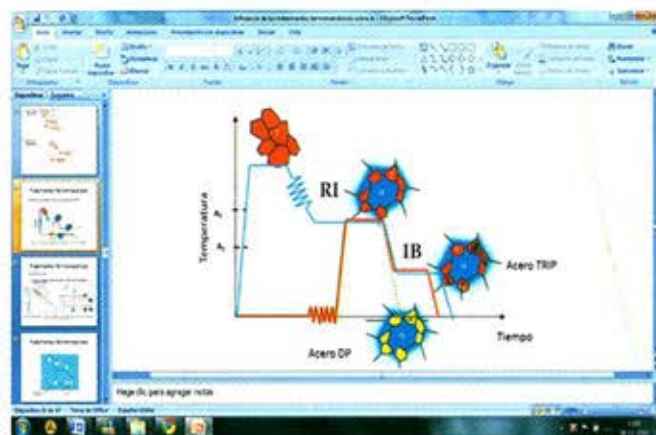


Figura 2.- Representación esquemática de la evolución de la microestructura de los aceros DP y TRIP durante sus respectivos tratamientos termomecánicos (α : ferrita, α' : martensita, RI: recocido intercrítico, IB: isotérmico bainítico)

Durante el recocido intercrítico entre A_1 y A_3 , debido a la baja solubilidad del carbono en la ferrita y a su baja concentración en el acero, el carbono y el manganeso son concentrados en la austenita. A esta temperatura, la microestructura está compuesta por austenita y ferrita. Cuando el nivel deseado de ductilidad de la matriz es obtenido por control del tamaño de grano, el acero es rápidamente enfriado hasta aproximadamente los 450°C con el fin de prevenir la formación de la perlita, tomando lugar la transformación bainítica.

La figura 3 muestra la evolución de la microestructuras en diferentes etapas del tratamiento térmico:

1. Ferrita (α) y Austenita (γ); durante el recocido intercrítico.
2. Ferrita (α) y Austenita (γ); comienzo de la descomposición de la austenita y

nucleación de la ferrita en los bordes de grano, en particular en los puntos triples (enfriamientos de 10 a 50°C/s).

3. Ferrita (α), Bainita (α_b) y Austenita Retenida (γ_R); durante y después del tratamiento isotérmico bainítico ($350 - 500^\circ\text{C}$).

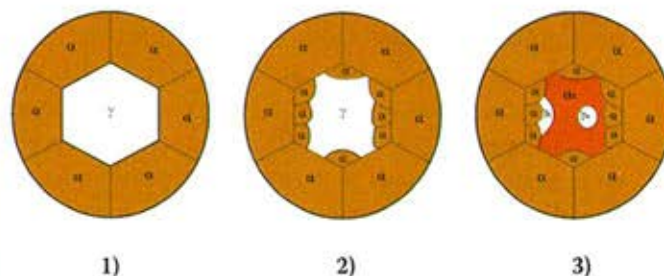


Figura 3.- Formación de la microestructura TRIP durante el ciclo térmico (α : Ferrita, γ : Austenita, α_b : Bainita y γ_R : Austenita Retenida)

3. Retención de la austenita durante la transformación bainítica

La redistribución del carbono que acompaña la transformación bainítica es uno de los factores responsables de la retención de la austenita. Después de la formación de los listones de ferrita, la formación de la cementita es el proceso secundario. Si la precipitación de carburos se puede desacelerar o prevenir durante la transformación bainítica, se producirá un enriquecimiento de la austenita en carbono, estabilizándola a temperatura ambiente. El silicio y el aluminio son conocidos como elementos que son solubles en la austenita. Se ha encontrado que en aceros con altos contenidos de silicio o aluminio la precipitación de la cementita es retrasada. Como la temperatura de transformación es lo suficientemente baja, el tiempo de difusión de estos elementos aleantes es grande, provocando un desplazamiento de las curvas de inicio de transformación de la cementita hacia mayores tiempos.

La transformación bainítica en aceros aleados con silicio o aluminio está acompañada por un enriquecimiento de carbono de la austenita, la cual puede ser retenida a temperatura ambiente. A una temperatura dada, la pendiente común para las curvas de energía libre permite encontrar los dos límites de contenido de carbono en el diagrama de fases en equilibrio (A_1 y A_3 ,

ver figura 4). C_{T_0} corresponde a la concentración donde la ferrita y la bainita tienen la misma composición. Como la formación de la bainita es conocida como un mecanismo adifusional, sólo la austenita con un contenido de carbono menor que C_{T_0} puede transformarse a ferrita con la misma composición.

La condición termodinámica de la transformación displasiva (difusión de corto alcance) está fijada por la curva T_0 . En ausencia de la precipitación de cementita, la cual reduce el contenido de carbono de la austenita, los listones de bainita nuclean y crecen en la austenita, la cual se enriquece en carbono hasta que alcanza su nivel máximo (durante la formación de los listones de bainita, el carbono es reyectado a la interfase). Para una temperatura dada de transformación, donde se alcanza este valor dado por la curva T_0 , la transformación se detiene y la austenita no se transforma más. El mantenimiento a esta temperatura no hará que la transformación bainítica progrese. Como se puede observar en la curva T_0 , a medida que desciende la temperatura de transformación, aumenta el contenido de carbono de la austenita. Si la transformación fuera difusional, el contenido máximo de carbono presente en la austenita debería seguir la curva correspondiente al equilibrio A_3 .

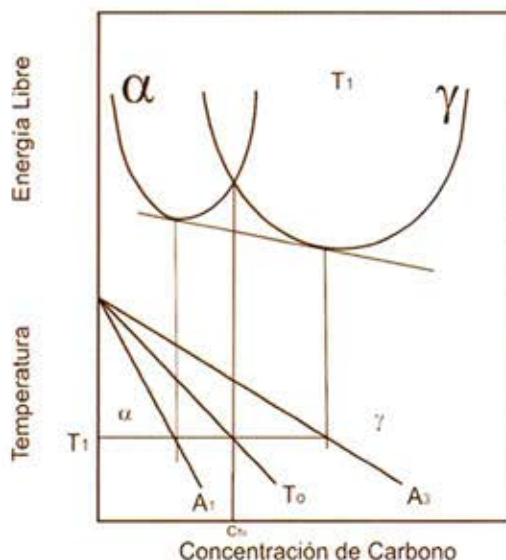


Figura 4.-Origen de la curva T_0 , explicado por un diagrama de fase, considerando la energía libre de la ferrita y austenita[6].

La redistribución y el bloqueo de la precipitación de la cementita por el silicio y/o aluminio permite un enriquecimiento de carbono de la austenita retenida y su posterior estabilización. Este mecanismo es usado en los aceros TRIP, donde la austenita retenida juega un rol importante sobre las propiedades mecánicas.

4. Activación mecánica de la transformación martensítica

La austenita metaestable es la fase que al ser sometida a esfuerzo se transforma a martensita. Este tipo de transformación es adifusional, es decir, para que la transformación ocurra sólo son necesarios movimientos muy pequeños, menores a una distancia interatómica. La composición química de la austenita y de la martensita son idénticas. La transformación asistida por esfuerzo de la austenita fue establecida por Tamura y Yu^[7-8]. Pantel y Cohen, sugieren, que sobre la temperatura M_s , la disminución en la fuerza impulsora $\Delta G^{Y-\alpha'} - \Delta G^{Y-\alpha'}$ es lineal con el incremento de la temperatura^[9]. Como se aprecia en la figura 4, es necesario un incremento en la fuerza impulsora inducida por una carga externa (U') para asistir a la transformación sobre la temperatura M_s , debido a la disminución de la fuerza impulsora a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 4, se representa la energía libre de las fases austenita y martensita en función de la temperatura^[9], pudiéndose apreciar que a T_0 ambas fases poseen la misma energía libre ($G_\gamma = G_{\alpha'}$) ($G_\gamma = G_{\alpha'}$). En el rango de temperatura menores a T_0 la formación de la martensita es termodinámicamente posible, sin embargo entre el rango de temperatura sobre M_s y bajo T_0 , no se puede obtener martensita debido a que la diferencia de energía libre entre la austenita y martensita todavía no ha alcanzado el valor crítico de energía para que comience la transformación $\Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'}$, donde $\Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'}$ es la diferencia de energía libre entre las dos fases a la temperatura de M_s . Esta es la energía libre necesaria para la transformación martensítica, pero la martensita se puede formar sobre la M_s (como por ejemplo a T_1) siempre y cuando exista el efecto de una carga mecánica aplicada (U'), de tal manera que su efecto termodinámico compense la diferencia entre $\Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{M_s}^{Y-\alpha'}$ a M_s y $\Delta G_{T_1}^{Y-\alpha'} - \Delta G_{T_1}^{Y-\alpha'}$ a T_1 , como se muestra en la figura 5.

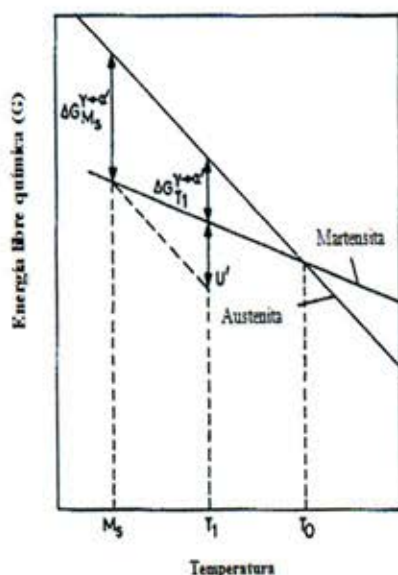


Figura 5.- Ilustración esquemática que muestra el cambio de energía libre entre la austenita y martensita en función de la temperatura ^[9].

5. Microestructura de los aceros con comportamiento TRIP

La microestructura de los aceros con comportamiento TRIP está constituida por una mezcla de ferrita (50-60 %vol.), bainita libre de carburos (20 – 30% vol.) y lo remanente es una mezcla de austenita retenida con alto contenido en carbono y una baja proporción de martensita^[3]. Esta mezcla de fases otorga propiedades muy

atractivas, ya que la ferrita confiere al acero ductilidad y un bajo límite de fluencia, la bainita y martensita elevan la resistencia del acero y la austenita retenida es la responsable de que el acero presente el fenómeno TRIP, ya que al someter la austenita a deformación se transformará en martensita aumentando considerablemente la tenacidad ^[3,6].

La gran dificultad al trabajar y estudiar estos tipos de aceros, es caracterizarlos desde el punto microestructural, por este motivo se han propuesto nuevos ataques y nuevas técnicas de análisis. En la tabla 1, se muestran los principales ataques utilizados para revelar la microestructura multifásica, entre los cuales destaca el uso de Picral y Metabisulfito de Sodio.

En la figura 6 se muestra la microestructura atacada con Le Pera por 13 s, distinguiéndose claramente que la matriz está formada por ferrita proeutectoide (granos equiaxiales de color café). Se observa la presencia de bainita (fase blanca con listones de color café en su interior) y la presencia de austenita o martensita.

La morfología de la bainita presente en el acero, se ha reportado en otros trabajos ^[6,9] y corresponde a bainita granular, la cual es un microconstituyente compuesto por listones de ferrita y austenita retenida. La presencia de austenita a temperatura ambiente es característica de los aceros TRIP, lo que está relacionado con la cinética de transformación bainítica.

Reactivos	Descripción de los componentes	Tiempo de ataque (s)
Nital 4%	ácido Nítrico al 4% v/v en alcohol etílico	4 a 8
Picral 4%	ácido Pírico 4% v/v disuelto en alcohol etílico	15 a 20
Metabisulfito de Sodio al 10%	Metabisulfito de sodio al 10% v/v disuelto en agua destilada	1 a 5
LePera	Picral al 4% v/v Metabisulfito de sodio al 1% disuelto en agua destilada, mezclados en partes iguales	10 a 15

Tabla 1.- Reactivos utilizados en el análisis metalográfico

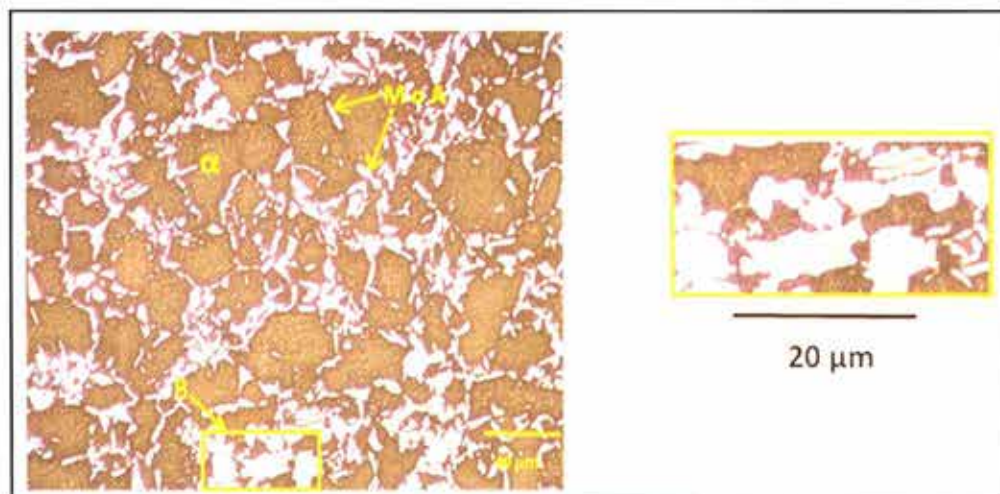


Figura 6.- Metalografía de un acero (1000 X) laminado en frío, recocido 600 s a 800°C y normalizado, atacada con LePera, en ella se aprecia: ferrita “α” (fase oscura), bainita (fase blanca con listones de color café). Composición química: 0,09%C, 1,44 %Mn, 0,81%Si^[10]

El análisis microestructural logrado por microscopía óptica se debe complementar con imágenes obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica, para de esta forma poder identificar cada una de las fases.

Al analizar la figura 7, obtenida por microscopía electrónica de barrido, se logra apreciar que la microestructura está compuesta por una matriz ferrítica (α) observándose en los bordes de granos se observa la presencia de un microconstituyente correspondiente a bainita granular (mezcla de ferrita acicular con austenita retenida)^[6].

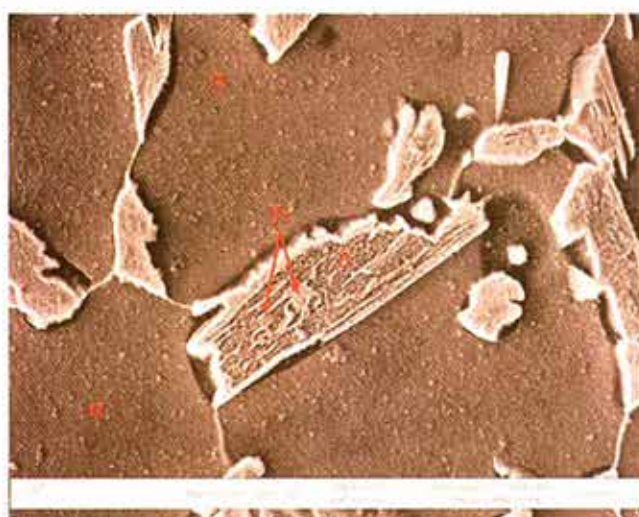


Figura 7.- Imagen MEB de un acero laminado en frío, recocido 600s a 800°C y enfriado al aire Se aprecia una matriz ferrítica (α) y la presencia de bainítica granular (B: α γr), Composición química: 0,09%C, 1,44 %Mn, 0,81%Si [10]

Una de las técnicas utilizadas en la caracterización de los aceros multifásicos, es la microscopía de fuerza atómica (ver figura 8), en la que se sondea la superficie de la muestra a través de una punta cuyo diámetro es inferior a 10 nm. Esta punta se posiciona en el extremo libre de un cantilever de longitud promedio de 100 μm. A medida que el barrido es realizado en la superficie de la muestra, la fuerza de contacto causada que se flexione el cantilever al acomodarse a los cambios superficiales. Una vez que el microscopio capta la deflexión del cantilever, puede generar los datos topográficos operando en alguno de estas 2 modalidades: “altura constante” o “fuerza constante”. En el primero, una variación espacial de la deflexión del cantilever puede generar datos topográficos debido a que la altura de la punta es fija. En el segundo, la deflexión del cantilever puede ser utilizada como entrada en un circuito que mueve la punta en el eje Z, de acuerdo a la topografía y manteniendo el nivel de flexión del cantilever constante^[11].

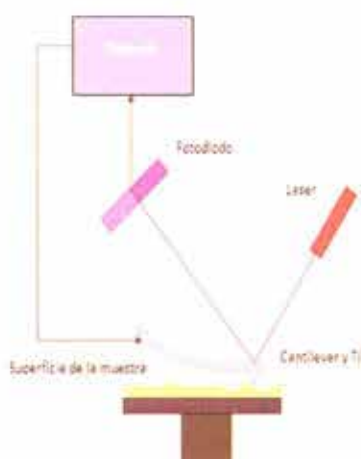


Figura 8.- Esquematización del Microscopio de Fuerza Atómica (AFM).

En la figura 9 se muestra una microestructura TRIP analizada con microscopía de fuerza atómica en modo contacto, observándose claramente la presencia de ferrita, bainita y austenita retenida. La identificación de las fases se realiza mediante el criterio de altura ^[12,13]. Al atacar la muestra con nital, la ferrita se corroe en mayor grado, por lo cual es la fase con menor altura (fase oscura), en cambio la austenita retenida no es atacada con el nital, debido a lo cual es la fase con mayor altura (fase clara), identificándose la bainita de acuerdo a su morfología. Acorde a lo observado en la imagen de AFM, la bainita presente en este acero corresponde a bainita granular (listones de ferrita con austenita retenida).

Una de las ventajas de utilizar esta técnica, es realizar análisis locales de la microestructura presente en el acero. En la figura 10 se puede apreciar un perfil de altura realizado para identificar con mayor claridad las fases presentes en la muestra. En ella se puede apreciar la presencia de ferrita (fase de menor altura), bainita (fase de altura intermedia) y austenita retenida (fase de mayor altura).

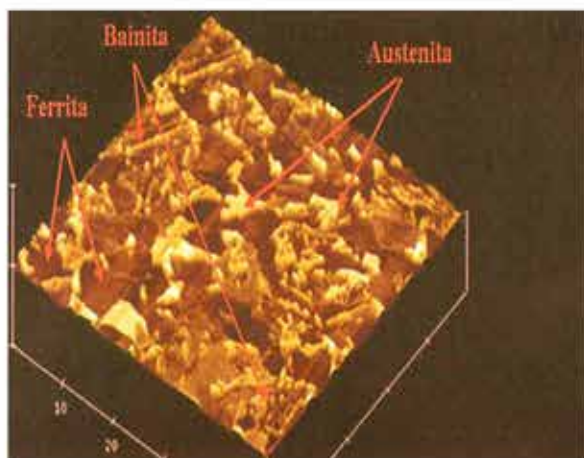


Figura 9.- Imagen AFM de un acero TRIP obtenido por laminación en frío, recocido 600 s a 800°C y enfriado al aire, mostrándose la presencia de: ferrita, austenita y bainita (Composición química: 0,09%C, 1,44 %Mn, 0,81%Si [10]).

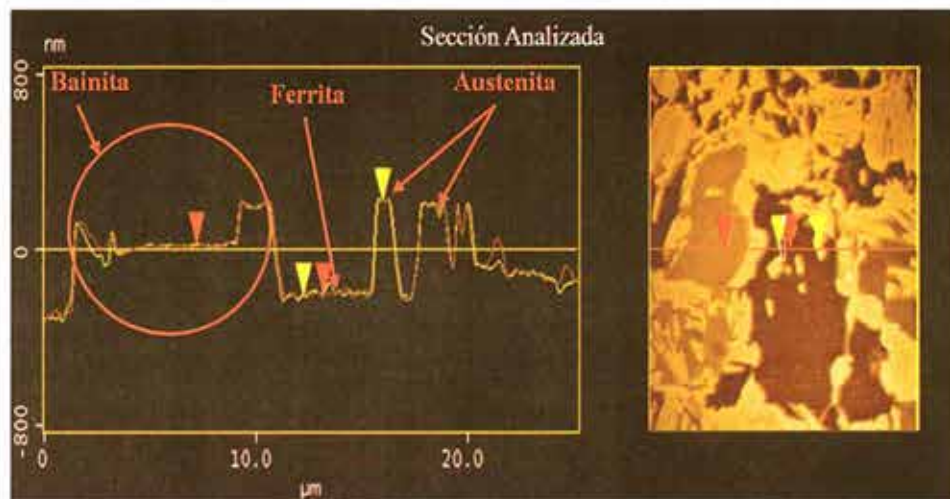


Figura 10.- Análisis local realizado a la muestra normalizada. Se puede apreciar la presencia de ferrita, bainita y austenita retenida (Composición química: 0,09%C, 1,44 %Mn, 0,81%Si [10])

6. Cuantificación de la Austenita Retenida

La Difracción de Rayos X (DRX) es el método más utilizado en la determinación de austenita retenida. Este método se basa en la diferencia de las estructuras cristalinas de las fases presentes en la microestructura, la ferrita y bainita poseen una estructura BCC, mientras que la austenita es FCC.

El análisis normalmente se realiza con un ángulo incidente de 8° y utilizando una radiación de molibdeno ($K \alpha \lambda = 0,70926 \text{ \AA}$). Una vez realizado el barrido, se determinan las intensidades teóricas de cada peak. Se debe tener en cuenta que la intensidad teórica de un peak puede ser expresada a través de la ecuación 1:

$$I_{hkl} = R \cdot V \cdot A(\theta) \quad (1)$$

Donde R es el producto entre el factor de estructura, factor de Lorentz y polarización, factor Debye - Waller y multiplicidad de los planos cristalinos (hkl). $A(\theta)$ es el factor de absorción de la muestra en función del ángulo de Bragg (θ) y V es el volumen de muestra difractada.

La fracción volumétrica de austenita retenida presente en los aceros con comportamiento TRIP (f_v), es determinada a través del método de comparación directa propuesto por Cullity (ver ecuación 2) ^[14]. Este método usa las intensidades integradas de los peaks $(200)_\alpha$, $(211)_\alpha$, $(220)_\gamma$ y $(311)_\gamma$.

$$f_{\gamma r} = \frac{1}{4} \left(\frac{i_{\gamma}^{220}}{1,42 i_{\alpha}^{200} + i_{\gamma}^{220}} + \frac{i_{\gamma}^{220}}{0,71 i_{\alpha}^{211} + i_{\gamma}^{220}} + \frac{i_{\gamma}^{311}}{1,62 i_{\alpha}^{200} + i_{\gamma}^{311}} + \frac{i_{\gamma}^{311}}{0,81 i_{\alpha}^{211} + i_{\gamma}^{311}} \right) \quad (2)$$

En la figura 11 se observan dos difractogramas, el primero de ellos pertenece a un acero con comportamiento TRIP-FeMnSi sin deformación, mientras que el segundo pertenece al mismo acero pero ensayado mecánicamente. Se logra apreciar claramente que al someter a trabajo mecánico el acero los peaks de austenita (200) γ , (220) γ y (311) γ disminuyen notablemente su intensidad, lo cual es atribuible a la presencia del fenómeno TRIP.

Autores como Nishiyama, han generados ecuaciones en donde se considera el efecto combinado del silicio (Si) y el aluminio (Al) sobre el porcentaje de carbono de la austenita. Se debe tener en cuenta que el aluminio (Al) afecta significativamente el parámetro de red de la austenita, esto es debido a la gran diferencia existentes en su radio atómico (Fe = 0,124 nm, Al = 0,143 nm), mientras que el silicio (Si) afecta en menor grado (Fe = 0,124 nm, Si = 0,117 nm).

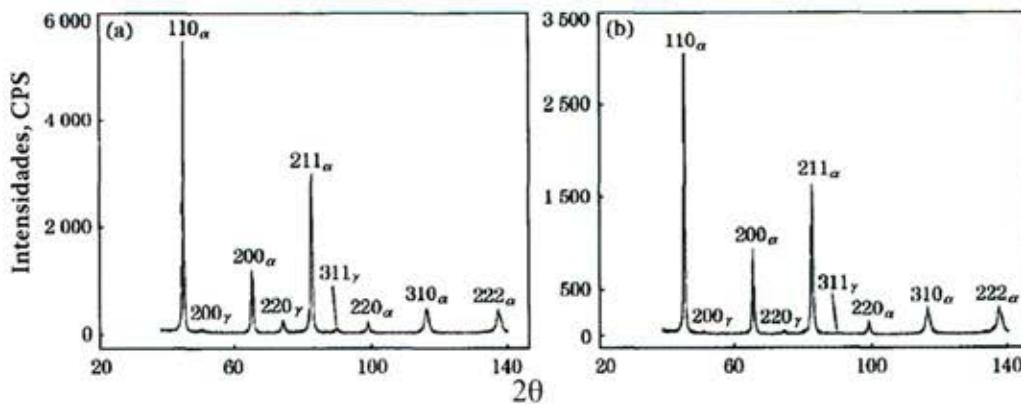


Figura 11.- Difractogramas de un acero TRIP-FeMnSi: a) Sin deformación, b) Ensayado mecánicamente [15].

Uno de los parámetros críticos para lograr la estabilidad de la austenita retenida a temperatura ambiente es su porcentaje de carbono, por este motivo muchos investigadores han propuesto un sin número de ecuaciones (ver tabla 2) donde es posible determinar dicho porcentaje a partir de su parámetro de red (a_{γ}).

Por lo descrito en este trabajo los aceros comportamiento TRIP son hoy en día uno de los aceros más atractivos para la industria automotriz, donde se busca reducir el peso de los automóviles sin sacrificar la seguridad de las personas.

7. Comentarios.

En este trabajo se describió en forma breve las principales características termodinámicas, mecánicas y microestructurales de los aceros con comportamiento TRIP. También se dieron a conocer las principales técnicas utilizadas en la caracterización microestructural de estos aceros multifásicos.

Autores	Ecuaciones
Cullity, 1978	$(a_{\gamma} - 0,35550) / 4,4 \cdot 10^{-3}$
Ruhhl, 1969	$(a_{\gamma} - 0,35720) / 3,3 \cdot 10^{-3}$
Nishiyama, 1978	$(a_{\gamma} - 0,35467) / 4,67 \cdot 10^{-3}$
Onink, 1993	$(a_{\gamma} - 0,35550) / 3,8 \cdot 10^{-3}$
Dyson, 1970	$(a_{\gamma} - 0,3578 - 9,5 \cdot 10^{-4} \text{Mn} - 5,6 \cdot 10^{-3} \text{Al}) / 3,3 \cdot 10^{-3}$

Tabla 2.- Resumen de las ecuaciones existentes para la determinación del porcentaje de carbono a partir del parámetro de red presente en la austenita.

Referencias

1. International Aluminium Institute: "Improving Sustainability in the Transport Sector through Weight Reduction and the Application of Aluminium", 2007.
2. S. K. Liu and J. Zhang, "The influence of the Si and Mn concentrations on the kinetics of the bainite transformation in Fe-C-Si-Mn alloys", *Metallurgical and Materials Transactions*, 1990.
3. O. Matsumura, Y. Sakuma, and H. Takechi, "Enhancement of elongation by retained austenite in intercritical annealed 0.4C-1.5Si-0.8Mn steel", *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, 1987.
4. J. Bouquerel, "Modelling and characterization of multiphase TRIP steel under static and dynamic loading", PhD Thesis, Universidad de Gante, Bélgica, 2008.
5. O. Akisue, "Nippon Steel Technical Report", N° 64, 1995.
6. H. K. D. H. Bhadeshia: "Bainite in steels", 2nd edition, Institute of Materials, London, 2001.
7. I. Tamura, "Deformation-induced martensitic transformation and transformation-induced plasticity in steels", *Metal Science*, 1982.
8. H. Y. Yu, "A New model for the volume fraction of martensitic transformations", *Metallurgical and Materials Transactions*, 1997.
9. Mohamed Youssef Sherif, "Strain-induced transformation of very strong metal", University of Cambridge, Master Thesis, 2003.
10. A. Guzmán, "Obtención de un acero con comportamiento TRIP a partir de un acero de electrodo ER 70S-6", Tesis Ingeniero Civil Metalurgista, 2011.
11. F. Castro, "Obtención de un acero Dual-Phase Mediante Laminación en caliente", Tesis Magíster en ciencias de la Ingeniería mención Ciencia e Ingeniería de los Materiales, 2008.
12. Y. Houbaert, "Characterization of TRIP-assisted multiphase steel surface topography by atomic force microscopy", *Materials Characterization*, 2001.
13. X.D. Wang, "Microstructures and stability of retained austenite in TRIP steels", *Materials Science and Engineering*, 2006.
14. B.D. Cullity: "Elements of X-Ray Diffraction", 2nd Edition, 1978.
15. Wu Di, LI Zhuang, LuHui-Sheng, "Effect of controlled cooling after hot rolling on mechanical properties of hot rolled TRIP steel", *Journal of Iron and Steel Research*, 2008.

ESTUDIO DE LA FALLA PREMATURA DE DISCO DE FRENO DE AUTOMÓVIL

W. Tuckart⁽¹⁾, E. Molinari⁽¹⁾, L. Caso⁽¹⁾ y G. Prieto⁽¹⁾

(1) Departamento de Ingeniería - Universidad Nacional del Sur
Av. Alem 1253, 1° Piso – Bahía Blanca (8000), Argentina.
E-mail: wtuckart@uns.edu.ar

Resumen

En este trabajo es investigada la causa de falla prematura de un disco doble ventilado de freno de automóvil. El mismo indujo niveles de vibraciones mecánicas de amplitud creciente sobre el sistema de frenos, circunstancia que fue reportada por el propietario del vehículo después de pocos meses de funcionamiento.

Los análisis de composición química, así como los estudios metalográficos y de propiedades mecánicas, infieren diferencias significativas en cuanto a los porcentajes de los elementos composicionales presentes en las distintas partes del componente, como promovedores de tensiones residuales en el elemento. Asimismo también se efectuaron estudios in-situ, utilizando una cámara térmica infrarroja, de los niveles de temperatura desarrollados en distintas condiciones de servicio por un disco de freno similar perteneciente al mismo modelo de automóvil.

La evidencia obtenida sugiere que las tensiones residuales originadas por la diferencia de composición de las distintas regiones del disco, fueron relajadas a través del proceso de fricción durante el corto servicio del componente, lo que indujo el desarrollo de la distorsión geométrica del mismo. Ésta condición fue la causante de las vibraciones mecánicas que promovieron el retiro del servicio de la pieza.

Palabras clave: análisis de falla, disco de freno, tensiones residuales.

1. Introducción

Las fundiciones han sido ampliamente usadas por ingenieros en aplicaciones que requieren bajo costo, versatilidad para el colado, buena capacidad de absorción de vibraciones, facilidad de maquinado y resistencia al desgaste acompañadas por buenas propiedades mecánicas. Son materiales tradicionales de los cuales existe abundante información acerca de sus características y son utilizados en aplicaciones de tribología.

Los procesos que involucran fricción desarrollan una reacción exotérmica lo que representa una característica distintiva. En este sentido, el incremento de temperatura durante el contacto friccionante puede considerarse proporcional al producto de la fuerza tangencial y la velocidad relativa [1-2].

Por otra parte, las tensiones residuales en un material surgen debido a los efectos de las fuerzas internas sin la influencia de carga externa, pudiendo generarse por un enfriamiento desigual durante la solidificación de piezas fundidas, soldadas o por transformaciones mecánicas. Este tipo de fenómeno puede reducir la resistencia mecánica, causar distorsión y en casos extremos causar la falla o fisuramiento. Las tensiones residuales pueden minimizarse mediante la exposición de la pieza durante largo tiempo a la temperatura ambiente o bien mediante un tratamiento térmico a temperatura inferior a la transformación perlita-austenita que se denomina "recocido para alivio de tensiones" [3].

En el presente trabajo se describe la investigación efectuada para determinar la causa de falla de un disco de freno doble ventilado de un automóvil tipo familiar. Previo al estudio (estando el vehículo en garantía), la pieza produjo elevados niveles de vibración mecánica

durante las acciones de frenado, lo que fue reportado por el propietario del vehículo. Para determinar la causa de la falla se efectuaron estudios de composición química en las distintas caras del disco, que se contrastaron con los resultados de mediciones metrológicas, además de estudios metalográficos y ensayos mecánicos para establecer las características del material.

2. Procedimiento Experimental

2.1 Microestructura y propiedades mecánicas

El análisis de falla se efectuó sobre un disco de freno doble ventilado (compuesto por dos discos unidos entre sí) correspondientes al sistema de freno que se muestra en corte trasversal en la Figura 1.

La composición del material analizado fue realizado mediante espectrometría por fluorescencia de rayos X (XRF), utilizando un equipo PANalytical MagiX (según la norma ASTM E572-02), en las siguientes condiciones operativas: ánodo de rodio; cristales LiF200, PE, PX1 y PX4. Para evitar la contaminación, las determinaciones se efectuaron en atmósfera de alto vacío.

La microestructura del material fue caracterizada mediante estudios metalográficos utilizando un microscopio Nikon LV 150 con cámara incorporada. Las muestras del material extraídas de la región friccionante fueron seccionadas manualmente, pulidas del mismo modo con papel de SiC y alumina. Algunas micrografías fueron obtenidas con el material sin ataque químico. Mientras que otras para mayor detalle fueron atacadas utilizando el reactivo Nital 2 (2% ácido nítrico – 98% alcohol etílico).

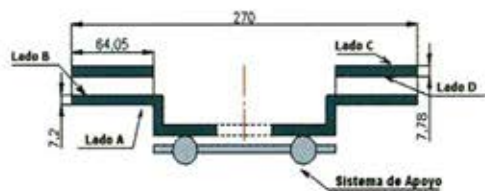


Figura 1 - Esquema del disco de freno doble y soporte de medición.

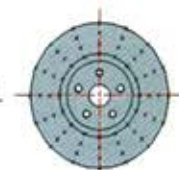


Figura 2 - Puntos de medición de la distorsión efectuados sobre el disco superior.

Las propiedades mecánicas del material de los discos fueron determinadas mediante ensayos de tracción axial estática (según la norma ASTM E8M-04), obtenidas tanto del disco superior como del inferior, utilizando una máquina universal de ensayos marca Amsler.

También se efectuaron determinaciones de dureza Brinell (norma IRAM –IAS U 500 104) en las distintas superficies del disco, empleando un medidor de dureza marca Isotest, modelo HB3000B, aplicando 3000 Kgf de carga y de microdureza Vickers (según la norma ASTM E384-99) en la matriz de los lados A y D, con 0.04 gf de carga utilizando un microdurómetro Hanemann D32.

2.2 Mediciones de la distorsión geométrica

Se efectuaron mediciones metrológicas de la deformación global de la pieza, posicionando el disco sobre un soporte construido especialmente (tres bolillas de acero incluidas en un disco para mantenerlas en su posición), tal como se muestra en la Figura 1 y utilizando un reloj comparador con sensibilidad 0.01mm.

Las mediciones del nivel de distorsión (64 puntos en total) se efectuaron sobre el disco superior, en puntos de la circunferencia exterior espaciados 22.5° grados radiales entre sí, repitiéndose el procedimiento en la circunferencia interior y dos circunferencias con diámetros intermedios, tal como se presenta en la Figura 2.

Posteriormente con el objeto de verificar la existencia de tensiones residuales se sometió al disco analizado a un tratamiento de recocido para alivio de tensiones, en un horno sin atmósfera a 430 °C de temperatura, durante 90 minutos [3].

El procedimiento y la metodología de medición de distorsión fueron validados a través de la medición de un disco de freno de alta performance marca Brembo fabricado en Italia de las mismas características, pero sin uso.

2.3 Estudio de características térmicas

Finalmente para analizar el nivel de temperatura de equilibrio del disco en condiciones normales de manejo, se efectuaron mediciones de temperatura in situ en un disco de freno de un vehículo sedan del mismo modelo que el analizado. Para ello fue utilizada una cámara termográfica marca Fluke iL120, con la cual se

adquirieron imágenes termográficas del disco de freno, luego de una serie de frenadas desde una velocidad de 40 Km/h hasta 0 Km/h.

El proceso de frenado inicialmente se efectuó desde una distancia de 15 metros antes del lugar de medición, efectuándose varias pasadas (aproximadamente seis) hasta alcanzar la estabilidad térmica del disco de freno. Posteriormente se repitió el proceso, pero iniciando el frenado desde una distancia de 7 metros del lugar de medición.

3. Resultados y Discusión

3.1 Características de la microestructura

Para la caracterización del material del disco doble de freno se extrajeron muestras de los discos superior e inferior. El análisis de composición química de ambos lados de los discos es presentado en la Tabla 1, en conjunto con las mediciones de dureza Brinell.

Lado del disco según Fig. 1	Elementos [wt %]				Dureza Brinell [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]
	C	Si	S	Mn		
A	5.04	2.02	0.455	0.458	229± 7	165.5 ± 18.5
B	3.97	1.73	0.197	0.470	217± 9	
C	3.13	1.91	0.247	0.446	229± 5	202.5 ± 10.5
D	2.43	1.8	0.196	0.461	214± 6	

Tabla 1 – Resultados de los análisis de composición química, dureza Brinell y tracción estática, obtenidos en lados de los discos componentes.

Del análisis de los resultados de la composición química de la Tabla 1, es posible inferir que todos los lados presentan similares contenidos de manganeso. Se destaca además una importante diferencia en el contenido de carbono entre los distintos lados de los dos discos componentes, siendo muy significativa entre el lado A y el lado D. Adicionalmente también el lado A muestra también mayor contenido de azufre.

Por lo tanto esto demuestra que el disco de freno analizado, que aunque está formado por dos discos, es una sola pieza que se confecciona en una misma colada, desde el punto de vista composicional no tiene una composición homogénea. Estas características son corroboradas por los estudios metalográficos efectuados sobre los sustratos.

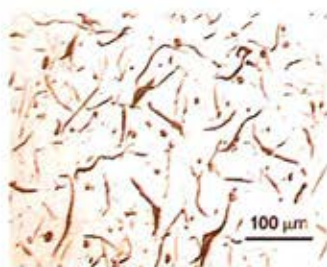


Figura 3 – Imagen de MO de microestructura de pista inferior lado A a 200X

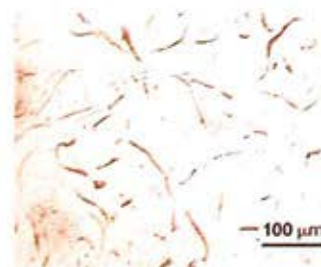


Figura 4 - Imagen de MO de microestructura de pista superior lado D a 200X.

En las Figuras 3 y 4 se presentan las metalografías de los lados A y D. En ambas imágenes puede observarse láminas de grafito en una matriz de perlita (ver Figura 5), sin evidencia de austenita.

No obstante, en la microestructura del lado A se evidencian láminas de grafito superpuestas orientadas aleatoriamente, con zonas muy ensanchadas (patrón que correspondería al tipo C de la norma ASTM A 247), donde se aprecia la precipitación de grafito en los bordes como “flecós” (ver Fig. 5). Esto está vinculado a que la segregación hipereutéctica, dado que el contenido de carbono del lado A (5.04 %C) es mayor que el de la composición eutéctica (4.3%C).

Mientras que el lado D, se pueden observar láminas uniformes con distribución aleatoria (ver Fig. 4), que corresponde al patrón tipo A de la misma norma.

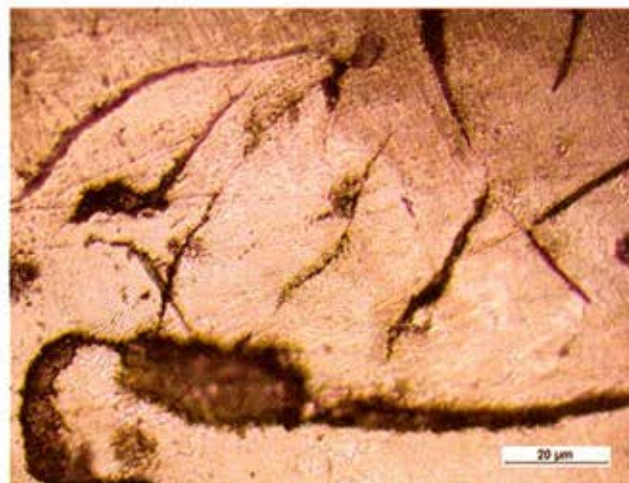


Figura 5 - Imagen de MO a 1000X de la microestructura perlítica de una probeta del lado A.

Por otra parte, de los resultados de dureza de la Tabla 1, no se infieren diferencias significativas entre los valores obtenidos entre los distintos lados. Esto se debe a que esta propiedad mecánica en la fundición gris depende principalmente de la matriz [3].

Esta condición es corroborada por los similares resultados de las mediciones de microdureza obtenidos tanto de la matriz del lado A ($HV_{0.04} = 413 \pm 35$), como del lado D ($HV_{0.04} = 409 \pm 13$), cuyas improntas son presentadas en las microfotografías de la Figura 6.

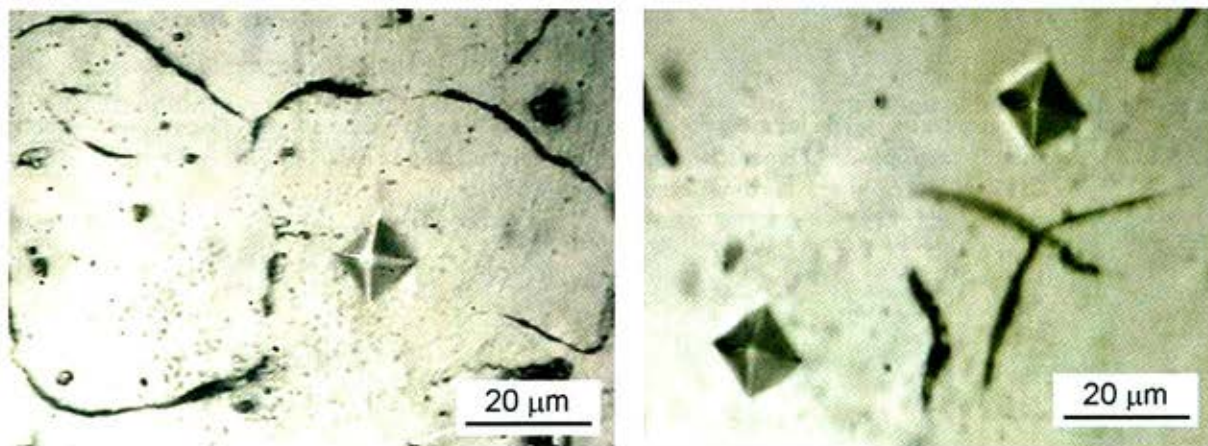


Figura 6 - Imágenes de MO a 600 X de improntas de microdureza de las matrices. Izq.) correspondiente al lado A. Der) matriz del lado D.



Figura 7 - Esquema en corte transversal de las mediciones de la deformación efectuadas sobre el disco superior. Para propósito comparativo también fue adicionada una escala con la tolerancia de deformación máxima permitida por el fabricante.

La resistencia a la tracción en cambio está más influenciada por la forma y el tipo de lámina de grafito [4] y en este sentido los resultados de resistencia máxima a la tracción indican que el disco inferior (lado A y B de la Figura 1) tienen menor resistencia que el material del disco superior (lado C y D de la Figura 1). Esta condición sería causada por el efecto de concentración de tensiones provocado por la formación de zonas con láminas de grafito más gruesas (provenientes de la segregación

eutéctica) que contiene la microestructura del lado A (como se presenta en la Figura 3).

3.2 Mediciones de la distorsión geométrica

Las mediciones de distorsión dimensional sobre el disco, revelaron un diferencia máxima de **0.33 mm**. Un esquema en corte transversal del disco distorsionado es presentado en la Figura 7.

Dado que el fabricante del automóvil ha informado que la distorsión para ese componente puede

ser como máximo de 0.1 mm, es que es posible considerar al disco de freno fuera de tolerancia. Esta sería la causa de las vibraciones mecánicas, que llevaron al propietario del automóvil a concurrir al servicio técnico.

Posteriormente para verificar si la distorsión geométrica medida es producida por la presencia de tensiones residuales, se sometió a un tratamiento de recocido (ver condiciones 2.2), y se repitió el procedimiento de medición.

Los resultados de la medición de distorsión revelaron una diferencia máxima de **0.14 mm**, lo cual es esquematizado en la Fig. 8.

(especialmente el carbono), lo cual comparativamente genera estructuras distintas entre los diferentes lados de la pieza. Esto puede corroborarse a través de la variación de propiedades mecánicas de las distintas regiones de la

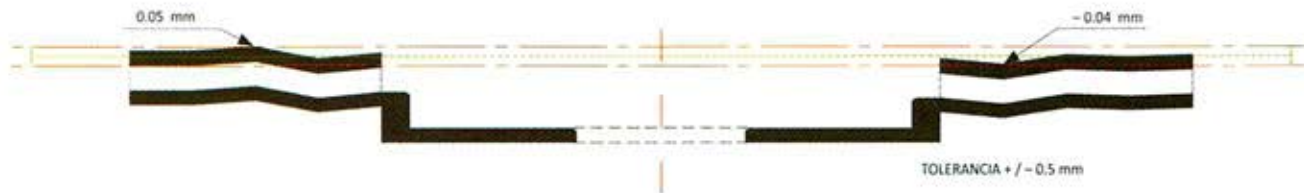


Figura 8 – Esquema en corte transversal de las mediciones de la deformación efectuada sobre el disco superior posterior al tratamiento de revenido. Para propósito comparativo también fue adicionada una escala con la tolerancia de deformación máxima permitida por el fabricante.

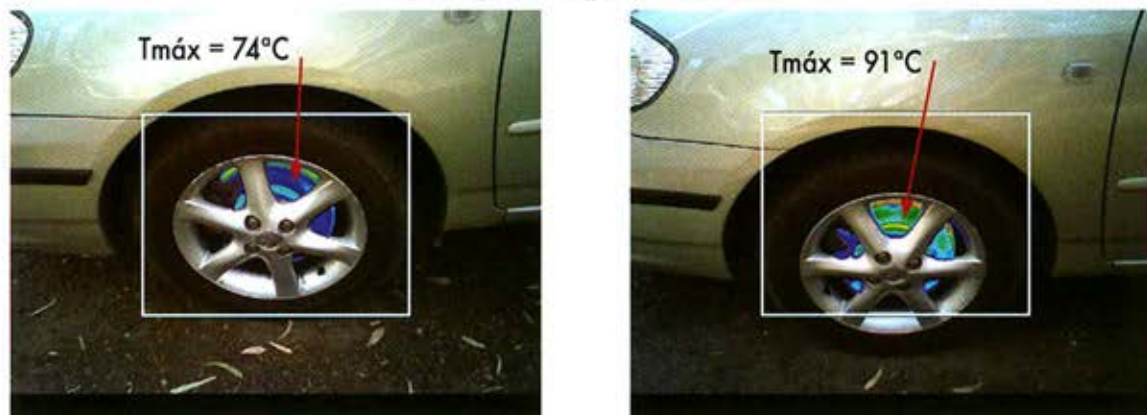


Figura 10 – Imágenes termográficas del disco de freno. Izq) Distancia de frenado de 15 metros. Der) Distancia de frenado de 7 metros.

Estos resultados confirman que, la distorsión geométrica fue causada por tensiones residuales que no fueron aliviadas previo proceso de mecanizado del disco.

Al concluir el mecanizado el disco alcanzó un cierto estado de equilibrio, que fue siendo alterado al someter a servicio la pieza. Es decir, al relajarse las tensiones residuales, la pieza fue alcanzando otros estados de equilibrio, que presuponen una modificación de la geometría respecto de la producida por el fabricante del disco antes del servicio.

Las tensiones residuales habrían sido originadas durante la solidificación de la pieza, que promovió en la aleación resultante, una diferencia significativa de la distribución de los elementos a nivel composicional

pieza final.

3.3 Mediciones de la temperatura del disco in situ

Para evaluar la factibilidad de que el alivio de las tensiones residuales, puede producirse por condiciones de manejo brusco [5], o bien que aún en condiciones normales de manejo, sin superar la velocidad máxima permitida para la conducción en zona urbana.

Los resultados termográficos fueron combinados con la fotografía de la región medida y son presentados en la Figura 10.

Para condiciones de frenado moderadas (de 40 Km/h a 0 Km/h en 15 metros) se midieron después de seis frenadas 74 °C de temperatura máxima (ver Fig. 10

lza). Mientras que en condiciones más exigentes (de 40 Km/h a 0 Km/h en 7 metros) sobre el núcleo del disco la temperatura máxima se incrementó hasta 91 °C, siendo ésta la zona que menor disipación térmica posee.

Las restantes zonas de la pieza disipan calor por el centro hueco, que por fuerza centrífuga, ventila al interior y exterior del disco. Un indicio de esta condición puede inferirse del color rojo-anaranjado que presenta el disco en la Fig. 10 Der.

Los resultados de temperatura in-situ demuestran que se requirieron condiciones de manejo severas para alcanzar los niveles de distorsión geométricas, medidos en el disco de freno analizado dentro del período de garantía del automóvil.

Si bien el caso analizado también se presentó en varios vehículos más de la misma marca y modelo, el fenómeno no se produjo en todos los automóviles entregados.

Se especula que esto se debe a que, si las condiciones de manejo son moderadas, la distorsión geométrica producida por el alivio de tensiones no supera los valores recomendados (por lo cual no es percibida por el conductor del vehículo), compitiendo además con la pérdida de material progresiva producto del proceso de desgaste de las superficies.

4. Conclusiones

A partir de los estudios efectuados para determinar el origen de falla de un disco doble de freno de automóvil, es posible concluir que la falla prematura fue causada por la distorsión geométrica inducida por las tensiones residuales, las que fueron aliviadas en servicio a través del proceso exotérmico de fricción al que se sometió la pieza. Al producirse el relajamiento de las tensiones residuales, se promovió un nuevo estado de equilibrio tensional, con un nivel de distorsión muy superior al recomendado por el fabricante.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer al personal del Taller de Ingeniería del Departamento de Ingeniería UNS, Ings. Luis Maenza y Heraldo Molinari y muy especialmente al Profesor Nelson Mazini por la discusión e invaluable consejos para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] P. J. Blau, "Friction Science and Technology"; 1996, Ed. Marcel Dekker.
- [2] P. Zagrodzki and S. Truncone, "Generation of hot spots in a wet multidisk clutch during short-term engagement"; *Wear*, 254 (2003), p. 474–491.
- [3] ASM Handbook: "Heat Treatment"; Vol 4; 1996, Ed. ASM International
- [4] ASM Handbook: "Properties and Selections Iron and Steels". Vol 1; 1993, Ed. ASM International.
- [5] F. Puhn, "Brake Handbook"; 1985, Ed. HP Books.

RECUPERACION DE PLOMO DESDE BORRAS ANÓDICAS POR LIXIVIACIÓN CON EDTA

C. Vargas, P. Navarro y E. Esquivel

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile (USACH), Chile.
Trabajo presentado en Iberomet 2010, Viña del Mar, Chile
E-mail (autor de contacto): cristian.vargas@usach.cl

Resumen

Los productos de corrosión de ánodos base plomo utilizados en el proceso de electroobtención de cobre conforman las llamadas borras anódicas, que se caracterizan por su alto contenido de plomo (sobre el 60%), presentando un alto riesgo para la salud pública, como efectos adversos para el medio ambiente. El manejo de estos residuos implica políticas de almacenamiento así como de reciclaje. El almacenamiento de borras se relaciona con un alto riesgo de contaminación ambiental y el reciclaje con tratamientos por vía pirometalúrgica en hornos de fusión. Este estudio se presenta como el inicio del desarrollo de una alternativa de tratamiento de borras por vía hidrometalúrgica a través de pruebas de lixiviación con EDTA.

Para el desarrollo del presente trabajo se utilizaron borras provenientes de una operación industrial las cuales fueron caracterizadas física y químicamente, involucrando análisis de densidad, granulometría, difracción de rayos-x, fluorescencia de rayos-x y posteriormente lixiviadas en forma discontinua en medio ácido usando EDTA como agente lixivante. Los parámetros de lixiviación para el sistema tales como: pH del sistema, concentración de EDTA, tamaño de partícula, temperatura y razón s/l, fueron variados para estudiar su efecto en la extracción del metal.

Los principales resultados de este estudio indican que se trabajó con una borra compuesta de 66,12% de plomo y conformada en más del 99% por Anglesita ($PbSO_4$). Se obtuvieron altas eficiencias en la recuperación de plomo, logrando extraer altos contenidos del metal (cerca del 95% incluso hasta 100%). Las mejores condiciones de lixiviación de borras para el sistema se

logran a rangos de pH intermedios (entre 5,5 a 9,5), cantidades estequiométricas de concentración de EDTA, tamaño de partícula $< 37\mu m$ y una razón s/l de 1/11. También es interesante mencionar la alta cinética del proceso, controlada por la solubilidad de los componentes, obteniendo altas recuperaciones a bajos tiempo, así como la gran influencia del pH por sobre las demás variables.

Tópico 1: Metalurgia Extractiva

Palabras clave: Borra anódica, Electroobtención, lixiviación, EDTA.

1. Introducción

La borra anódica es un desecho producido en el proceso de electro obtención de Cu. La borra húmeda tiene un aspecto esponjoso y de color negro, de textura pastosa o barrosa, en estado seco se encuentra en forma de polvo extremadamente fino, de color café muy oscuro, el color es atribuido a los óxidos de plomo presentes. La borra anódica se produce a diferentes tasas en todo proceso de electrodeposición de Cu, siendo la principal vía de generación, las interrupciones en la corriente eléctrica; otras fuentes que contribuyen a la generación de borra son: cortocircuitos, propiedades del electrolito y otros [1,2].

El mecanismo de producción de borras anódicas, obedece principalmente al desprendimiento de la capa protectora de compuestos de plomo al momento de des-electrificar el circuito para la cosecha de los cátodos de Cu. Esta des-electrificación de los ánodos, hace que la capa protectora pierda su adherencia y precipite debido a su propio peso, debiendo generarse una nueva

capa protectora, con la consecuente disminución gradual en el espesor de los ánodos. Dicha capa protectora se origina, básicamente, mediante un mecanismo descrito por un conjunto de reacciones: el ánodo base Pb, al ser introducido en un medio ácido forma una capa de PbSO_4 . Al aplicar corriente, esta capa inicial lo transforma a PbO , para dar origen a Pb(OH)_2 y finalmente a PbO_2 . La cantidad de plomo y cobre en las borras anódicas es del orden de 77% y 1,2%, respectivamente.

Según fuentes bibliográficas [3,4], en Chile se producen aproximadamente 2 millones de toneladas de cobre catódico por año, utilizando alrededor de $\frac{1}{2}$ millón de ánodos base plomo, lo que genera más de 2 [kton/año] de borras, pudiéndose determinar una tasa de generación que varía de 0,2 hasta 2,0 Kg/día/celda.

Debido a la fuerte restricción en el desarrollo y disposición de productos que contengan plomo, se hace imperativo el mejoramiento, reacondicionamiento, modernización y/o creación de nuevos procesos de tratamiento de reciclaje de sustancias que contengan plomo. Tradicionalmente las borras son almacenadas sin ser tratadas, aunque se da el caso para el cual las borras son tratadas involucrando procesos pirometalúrgicos. Hasta la fecha, solo se han reportado estudios de caracterización de borras de faenas chilenas y de sus mecanismos de formación, pero no de abatimiento y recuperación de plomo desde las borras anódicas. La literatura reporta recuperación de plomo por lixiviación utilizando diferentes medios lixiviantes y destacando fuentes como desechos de baterías plomo-ácido y suelos contaminados [5-7]. En estos estudios destaca el EDTA, el cual se presenta como un buen agente lixivante para el plomo, dadas sus características de formación del complejo PbEDTA^{2-} y su alta eficiencia de recuperación de plomo.

Considerando el escenario actual relativo al manejo de borras y contribuyendo al desarrollo de nuevos procesos, este estudio tiene como objetivo el análisis de la recuperación de plomo desde borras anódicas de electroobtención, realizando para ello pruebas de lixiviación de borras usando ácido EDTA como agente lixivante, iniciando el desarrollo de una alternativa de tratamiento hidrometalúrgico de estos productos de corrosión provenientes del proceso de electroobtención de cobre.

2. Procedimiento experimental

Se trabajó con una muestra de borra anódica proveniente de una faena comercial hidrometalúrgica que sigue la vía LIX-SX-EW para la obtención de cobre. La borra fue preparada inicialmente con un lavado. El lavado de la borra se realizó mezclando enérgicamente la borra con agua destilada, buscando así eliminar el electrolito ácido remanente. Posteriormente se llevó a muflas de secado para disminuir su humedad.

Conseguida la borra libre de electrolito y seca, esta fue muestreada para realizar su caracterización mediante análisis granulométrico, análisis químico y las técnicas de Difracción y Fluorescencia de Rayos X.

Las pruebas experimentales de lixiviación se realizaron en un reactor de 600 ml. el cual estuvo agitado mecánicamente y en donde simultáneamente fueron introducidos un electrodo de pH y un termómetro para la respectiva medición del pH y temperatura. El tiempo de lixiviación para todas las experiencias fue de 2 horas y se mantuvo una agitación mecánica de 500 rpm. La solución lixivante se preparó disolviendo la cantidad adecuada de EDTA sódico en agua bidestilada y desoniza. Para cada experiencia de lixiviación se definieron tiempos de muestreo de soluciones, a los cuales se tomó una muestra la cual fue enviada a análisis químico por plomo en solución.

Los parámetros evaluados en las pruebas de lixiviación fueron los siguientes:

- pH : 2,5 - 5,5 - 9,5 - 12,5.
- Concentración de EDTA [M] : 0,02 - 0,10 - 0,20 - 0,37 - 0,50.
- Granulometría [Malla Tyler] : # 48, # 100, # 200, # 400, < # 400
- Temperatura [°C] : 20 - 30 - 40 - 50 - 75.
- Razón Sólido/Líquido : 1/2, 1/5, 1/7, 1/9, 1/11.

3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización física y química de la borra estudiada.

La caracterización física de la borra anódica involucró distribución granulométrica así como la determinación de la densidad aparente. El análisis granulométrico de la borra estudiada luego del lavado y secado se muestra en la Figura 1. La borra estudiada posee un tamaño característico d_{50} de 137 μm y d_{80} de 324 μm .

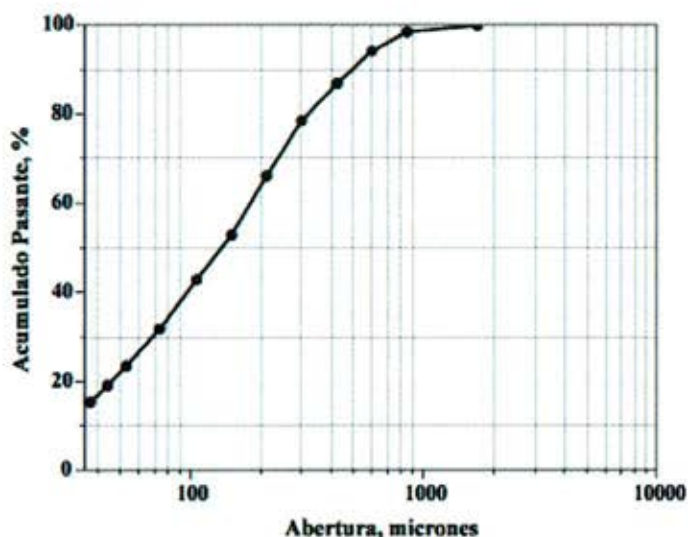


Figura 1. Análisis granulométrico de la borra anódica.

La determinación de la densidad de la borra se realizó por la metodología del picnómetro. El resultado usando esta metodología entregó que la borra en estudio tiene una densidad de 5,4 g/cm^3 .

La caracterización química de las borras anódicas involucró análisis de Difracción y Fluorescencia de rayos X, así como análisis químico convencional. En la tabla 1 se presentan los elementos identificados en la prueba de Fluorescencia de rayos-x (FRX). De los elementos descritos, destacan las cantidades apreciables de Pb, O y S presentes en la borra, alcanzando valores de porcentaje en peso entre los 3 por sobre 98%, vislumbrando que la borra está constituida casi completamente de plomo y su combinación entre oxígeno y azufre. Para estas borras se aprecia la baja cantidad de cobre presente, lo que descarta un interés secundario de recuperación del metal rojo.

La borra también fue analizada en su contenido de plomo a través de análisis químico convencional. En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos. La realización de este análisis buscó de cierta manera respaldar la información entregada por la FRX, donde la cantidad de plomo alcanzó los 66,12%. El análisis químico convencional entrega un valor en el rango del 61,4% de plomo, resultado que no tiene una diferencia considerable y se acepta como un resultado de respaldo.

El resultado obtenido del ensayo de DRX indicó que la borra está compuesta en más del 99% por anglesita (PbSO_4), descartando de esta manera compuestos oxidados de plomo (PbO_x).

Elemento	%
Si	0,2810
Al	0,0624
Mn	0,0358
Ca	0,0631
K	0,0431
P	0,0167
Fe	0,4540
Pb	66,1160
O	23,6100
S	8,3200
Sn	0,2700
Zr	0,1900
Ni	0,1650
Rb	0,1430
As	0,1190
Cu	0,0647
Cr	0,0438

Tabla 1. Elementos presentes en las borras, mediante la técnica de FRX.

Muestra	%Pb
Muestra 1	61,9
Muestra 2	61,3
Muestra 3	60,9
Promedio	61,4

Tabla 2. Análisis químico convencional para el contenido de Pb.

3.2 Análisis de Variables.

3.2.1 Efecto del pH.

Se realizó la determinación del pH óptimo de trabajo para la lixiviación de borras. En esta etapa se realizaron lixiviaciones donde el pH de la pulpa fue variado en el rango de: 2,5 (pH natural de la pulpa); 5,5; 9,5 y 12,5. Para la realización de las pruebas de pH fue necesario mantener constante las demás variables: T = 20°C, [EDTA] = cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9, granulometría = 100% -#400.

Los resultados obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 3(a), donde se puede apreciar la "Recuperación de Plomo v/s Tiempo", para cada pH evaluado. Se puede observar la alta cinética presentada por el sistema, alcanzando recuperaciones máximas en tiempos mínimos. Considerando este comportamiento cinético, se considera más adecuada la presentación de datos de recuperación de plomo en función de la variación del pH, como se aprecia en la figura 3(b). Esta figura muestra la gran influencia del pH en la lixiviación de plomo. La recuperación de plomo es óptima en rangos de pH intermedios, con recuperaciones cercanas al 90% para pruebas a pH de 5,5 así como de 91% para pH de 9,5.

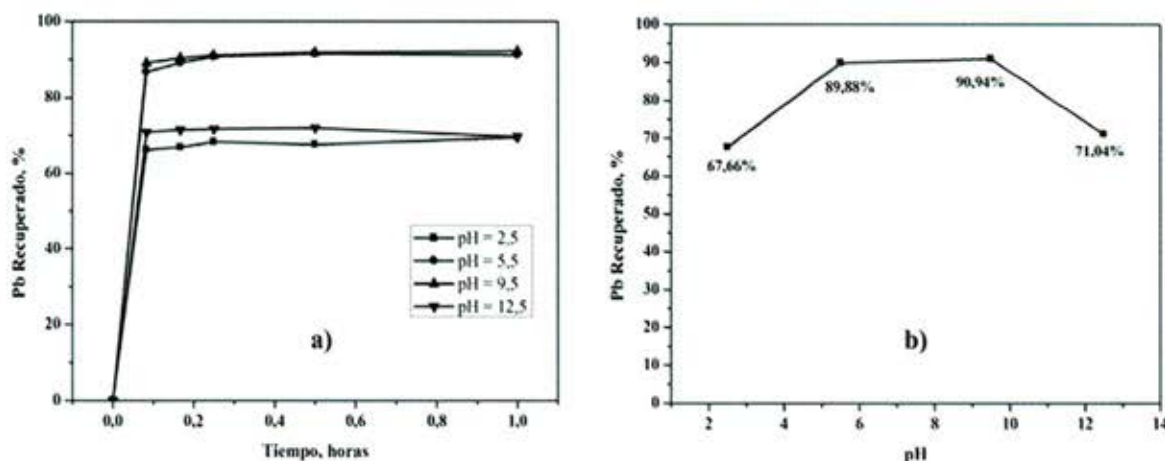


Figura 3. Influencia del pH en la disolución de plomo.

3.2.2 Efecto de la Concentración de EDTA.

El efecto de la concentración de ácido EDTA se estudió bajo las siguientes condiciones: T = 20°C, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9, granulometría = 100% -#400 y pH = 9,5.

Tal como se aprecia en la figura 4(a), la cinética de recuperación de plomo es alta, dada la rápida disolución de la borra y posterior formación del complejo.

La figura 4(b) presenta las recuperaciones de plomo obtenidas al variar la concentración de EDTA. Se observa como, luego de alcanzar la razón estequiométrica Pb-EDTA con un valor de 0,37M, la recuperación de plomo se mantiene constante en el rango del 92% de extracción del metal, información que corrobora que la cantidad de EDTA necesaria corresponde a la estequiométrica, debido a que un exceso por sobre esta cantidad no se aprecia un aumento considerable en la recuperación de plomo.

3.2.3 Efecto de la Razón S/L

El análisis de esta variable se llevó a cabo lixiviando la borra a diferentes razones sólido-líquido. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas

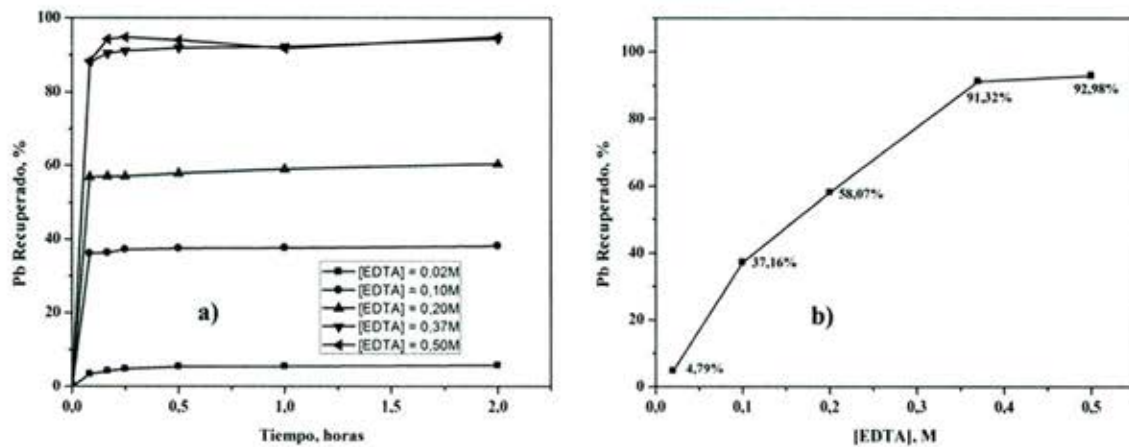


Figura 4. Influencia de la concentración de EDTA en la disolución de plomo.

experiencias fueron los siguientes: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $[\text{EDTA}] =$ cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, granulometría = 100% -#400 y $\text{pH} = 2,5$. Los resultados obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 5(a), donde se puede apreciar la cinética de recuperación de plomo para cada razón sólido-líquido evaluada. Nuevamente, como para los casos anteriores, se presenta una alta cinética de recuperación de plomo, obteniendo máximas recuperaciones a partir de los 5 minutos y manteniéndose constante hasta el tiempo final de la prueba de 2 horas. Al igual que los análisis anteriores y considerando este comportamiento cinético, se considera más adecuada la presentación de datos de recuperación

de plomo en función de la variación de la razón S/L, como se aprecia en la figura 5(b). A diferencia de los análisis anteriores, se presentan los datos en relación a su eficiencia de extracción, análisis que permite una mejor apreciación del efecto en la variación de la razón S/L estudiada. Se hace necesario mencionar que por motivos de solubilidad del EDTA, se opta por extraer una cantidad menor del plomo (cerca del 60%), con el fin de poder disolver el reactivo en las pulpas que presentan bajos volúmenes, como es el caso de las pruebas de razón 1/2, 1/5 y posiblemente 1/7, decisión que conlleva a recuperaciones menores de plomo según dada por estequiométrica, pero no interfiriendo en su real efecto.

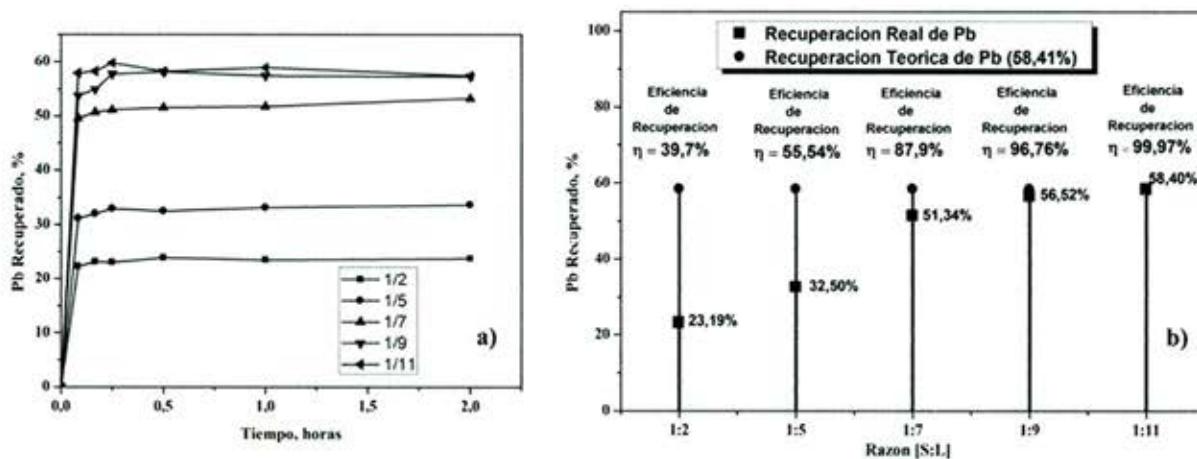


Figura 5. Influencia de la razón S/L en la disolución de plomo.

Es claro como para razones sólido/líquido mayores (1/2, 1/5) se tienen bajas eficiencias de recuperación de plomo en el orden de 39,7% y 55,5%, respectivamente. Para el caso de razones menores (1/9, 1/11) las eficiencias de recuperación son altísimas, con casi un 100%. Bajo estas condiciones, la razón 1:11 presenta los mejores resultados respecto a la eficiencia de recuperación de plomo por sobre las demás razones.

3.2.4 Efecto del Tamaño de Partícula

El efecto de esta variable se lleva a cabo lixiviando diferentes granulometrías de la borra obtenidas de la separación por tamaños realizadas en la caracterización física presentada previamente, granulometrías que definen un tamaño de partícula específico. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas experiencias fueron los siguientes: $T = 20^{\circ}\text{C}$, $[\text{EDTA}] =$ cantidad estequiométrica, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9 y $\text{pH} = 2,5$.

Los resultados de la cinética de recuperación de plomo obtenidos para estas pruebas se presentan en la figura 6(a), donde se puede apreciar la "Recuperación de Plomo v/s Tiempo", para cada tamaño de partícula evaluado. Para este caso, existe un comportamiento diferente a los resultados anteriores, apreciando cinéticas menores para el caso de tamaños de partículas mayores (150 y 300 μm), sin embargo para los otros 3 tamaños de partículas la cinética de recuperación sigue siendo máxima a tiempos mínimos, manteniéndose constante

durante toda la prueba. El área superficial total del sólido tiene un efecto importante en la velocidad de reacción. Cuanto mayor sea el tamaño de partícula, menor será el área superficial disponible para la reacción (para una misma masa), dando como resultado menor velocidad de reacción.

Los resultados obtenidos para la variación del tamaño de partícula, figura 6(b), muestran que la recuperación de plomo decrece a medida que el material particulado anódico aumenta su tamaño. Se presentan la curva para recuperaciones finales de cada prueba donde es posible apreciar recuperaciones de 71,66% para tamaños de partículas menores a 37 μm hasta la disminución a 61,40% para partículas de 300 μm .

3.2.5 Efecto de la Temperatura.

El análisis de esta variable se lleva a cabo lixiviando la borra a diferentes temperaturas. Los parámetros que se mantuvieron constantes en estas experiencias fueron los siguientes: $[\text{EDTA}] =$ cantidad estequiométrica, granulometría = 100% -#400, 500 rpm de agitación, Razón S/L = 1/9 y $\text{pH} = 2,5$.

En la figura 7(a) se presentan los resultados obtenidos para estas pruebas, donde se puede visualizar la cinética de recuperación de plomo para cada temperatura evaluada. Analizando la prueba a 75°C se aprecia mayoritariamente con mayor manera el cambio en la recuperación, debido a un aumento más excesivo en la

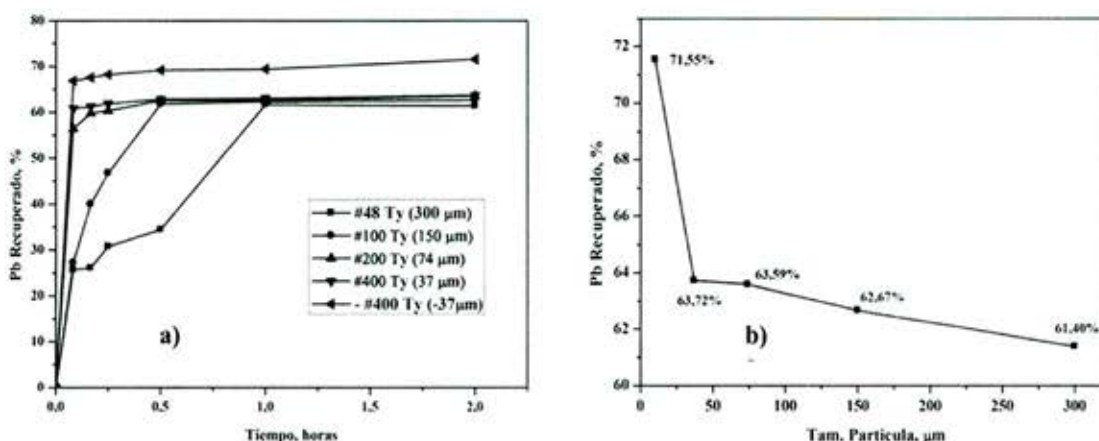


Figura 6. Influencia del tamaño de partícula en la disolución de plomo.

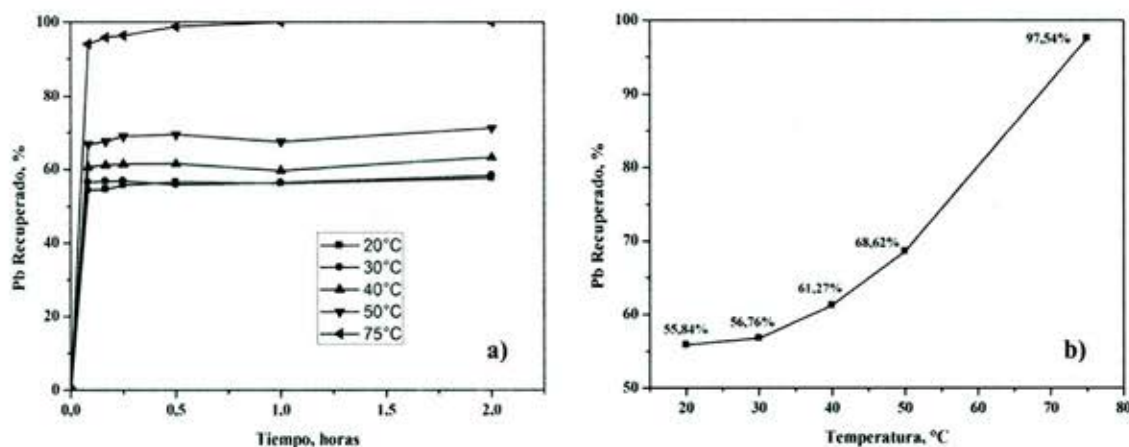


Figura 7. Influencia de la temperatura en la disolución de plomo.

temperatura de trabajo, en relación a las demás pruebas. Para este caso se encontró algo interesante, con el aumento a 75 °C se obtuvo 100% de recuperación de plomo a partir de 1 hora de lixiviación, recuperación ideal y que evidencia una alta influencia de la temperatura para el sistema.

En la figura 7(b) se presentan los datos de recuperación promedio de plomo en relación al efecto de la temperatura. El análisis de esta grafica evidencia aumentos paulatinos en la recuperación del metal en relación al aumento de la temperatura para el rango de temperatura ambiente de trabajo de 20 °C hasta los 50 °C, donde se alcanzan recuperaciones cercanas al 56% hasta cerca de 69%, respectivamente.

4. Conclusiones

Las borras anódicas provenientes de una operación industrial de electroobtención de cobre presentan 66,12% de plomo, el cual se encuentra en su totalidad en la forma de anglesita ($PbSO_4$) conformando más del 99% de la borra.

La influencia del pH se presenta como la variable más importante en el control del sistema, debido a su influencia en la disolución de la borra, lo que influye en la formación de los complejos. Se concluye que las

condiciones óptimas de trabajo corresponden al rango de pH intermedios.

La concentración de EDTA apropiada corresponde a la relación estequiométrica Pb:EDTA = 1:1, con la cual se obtuvieron recuperaciones máximas.

Una mayor razón sólido/líquido afecta negativamente al sistema debido al entorpecimiento generado entre partícula-solución lo que desfavorece la formación de complejos Pb-EDTA. Para menores razones se lograron eficiencias de recuperación del 99,97% concluyendo que la razón de trabajo 1/11 es la más óptima.

El tamaño de partícula, a diferencia de las demás variables, se presentó como la más afectada en cuanto a la cinética, obteniendo una menor velocidad de disolución para los 2 tamaños mayores (150 y 300 μ). Se encontró que las mejores recuperaciones se dan para material particulado menor a 37 μ para el cual se obtuvo un 71,66% del plomo.

El aumento de la temperatura afecta positivamente la recuperación del metal, logrando recuperaciones ideales del 100% a los 75 °C en pruebas sin modificación de pH.

Referencias

1. I. Ivanov et. al., "Insoluble anodes used in hydrometallurgy Part 2: Anodic behaviour of lead and lead-alloy anodes"; *Hidrometallurgy* Vol. 57 (2000), p. 125-139.
2. J. Ipinza, J. P. Ibáñez, F. Vergara and A. Pagliero, "Anodic slime formation in copper electrowinning"; *Rev. Metal. Madrid* Vol. 40 (2004), p. 13-20.
3. T. Nguyen, N. Guresin, M. Nicol and A. Atrens, "Influence of cobalt ions on the anodic oxidation of a lead alloy under conditions typical of copper electrowinning"; *J. Appl. Electrochem.* Vol. 38 (2008), p. 215-224.
4. J. Ipinza, J. P. Ibáñez, F. Vergara and A. Pagliero, "Study of Anodic Slimes from Chilean Copper Electrowinning Plants"; *Anales Hidrometallurgy* 2003, Vol. 2, p. 1267-1278.
5. B. Sun, F. J. Zhao, E. Lombi and S. P. McGrath, "Leaching of heavy metals from contaminated soils using EDTA"; *Environmental Pollution* Vol. 113 (2001), p. 111-120.
6. L. Ferracin et. al., "Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process"; *Hydrometallurgy* Vol. 65 (2002), p. 137-144.
7. R. Núñez, Y. Measa, S. Citlalli, O. Ortega and E. Olguín, "Leaching of lead by ammonium salts and EDTA from *Salvinia* biomass produced during aquatic phytoremediation"; *Journal of Hazardous Materials* Vol. 154 (2008), p. 623-632.

