



revista

remetallica

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

AÑO 32, N° 20 SEPTIEMBRE 2013

ISSN 0716-291X



Editorial



Saludamos afectuosamente a todos nuestros lectores y presentamos un nuevo número de la Revista Remetallica. Este medio tiene por objetivo principal difundir las actividades del Departamento de Ingeniería Metalúrgica realizadas por los académicos, alumnos y profesionales egresados 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 y otros artículos de colegas del extranjero de prestigiosas universidades.

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 Magíster. Una tarea que se lleva a cabo en este año es la acreditación de los programas de ingeniería civil y de magíster. 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 acercarse a nuestro departamento e informarse al respecto.

En el mes de junio de este año tuvimos que despedir, de manera inesperada, al profesor Dr. Jorge Garín Córdova quien marcó generaciones en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Sin duda su partida deja un vacío muy difícil de llenar tanto en lo profesional como en lo personal. A modo de homenaje, su más cercano colega, el Dr. Rodolfo Mannheim nos presenta una breve reseña de lo que fue el aporte del profesor Garín al Departamento de Ingeniería Metalúrgica y a la Universidad de Santiago.

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.

GRIFFITH Y EL INICIO DE LA MECÁNICA DE LA FRACTURA

Alberto Monsalve G.

Dpto. de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Santiago de Chile



El primer artículo que se escribió sobre la teoría de fractura de sólidos fue escrito por un ingeniero aeronáutico, en el año 1920. Se llamó "The phenomenon of rupture and flow in solids" y fue publicado por la Royal Society de Londres (1-4).

Por esos años Griffith se encontraba trabajando en el estudio de la fractura en fibra de vidrio, observando que la resistencia mecánica de las fibras gruesas era menor que la de las fibras delgadas (5). Algo aparentemente contradictorio, ya que no sería razonable esperar que la resistencia mecánica de los materiales, medida en MPa por ejemplo, dependiera de su diámetro. Este comportamiento aparentemente anómalo, Griffith lo atribuyó a la existencia de grietas en el material, las que actuaban como concentradores de esfuerzo, elevando dicho esfuerzo localmente lo suficiente como para producir la propagación de las grietas, alcanzando finalmente la rotura. Ahora bien, en las fibras gruesas hay más superficie que en las fibras delgadas, por tanto en las fibras gruesas debería haber mayor cantidad de grietas que en las delgadas, lo que aumenta su probabilidad de

fractura, explicando de esta manera que en las fibras gruesas, la resistencia a la fractura fuese inferior a la de las fibras delgadas.

Griffith además propuso una teoría, hoy conocida como teoría de Griffith, para explicar la fractura de materiales frágiles. Se alcanza la fractura cuando la energía de deformación elástica absorbida es igual o mayor que la energía necesaria para crear nueva superficie (6):

$$\delta U^{el} \geq G_c t da \quad (1)$$

en que δU^{el} es el cambio en la energía de deformación elástica; G_c es la energía requerida para crear una unidad de superficie de grieta; t es el espesor del sólido y da es el incremento en la longitud de la grieta. Esta forma de plantear el problema de la fractura, permite explicar la fractura frágil, pero falla al tratar de describir la fractura dúctil.

El principio general, conocido como teoría de Griffith, toma en cuenta el trabajo hecho por las fuerzas externas δW , planteándose como condición de fractura, el

que el trabajo hecho por las fuerzas externas sobre el sólido sea mayor o igual que la suma de la energía de deformación elástica más la energía necesaria para crear grieta:

$$\delta W \geq dU^e + G_c t da \quad (2)$$

Si en la ecuación 2, se supone que el trabajo hecho por las fuerzas externas es cero, resulta la ecuación 1. Esto puede resultar contradictorio, pero debe tenerse en cuenta que cuando se describe el proceso de fractura, se realiza un análisis en términos de incrementos, de manera que la cantidad δW debe interpretarse como el incremento en el trabajo hecho por las fuerzas externas para lograr un crecimiento de grieta da. En sólidos frágiles, este incremento es cero, realizándose la propagación de grieta a partir únicamente de la disminución en la energía elástica almacenada en el sólido.

Volviendo a Griffith, obtuvo su título de Ingeniero Mecánico, su Magíster y su Doctorado en la Universidad de Liverpool, en el año 1915, año en que fue contratado por la Royal Aircraft Factory, que luego fue conocida como Royal Aircraft Establishment (RAE), pasando al año siguiente al Departamento de Física e Instrumentación.

Alrededor de 1917 trabajó con Taylor en el estudio de esfuerzos y deformaciones de un sólido utilizando burbujas de jabón, técnica utilizada hasta el día de hoy y que se basa en los colores que se producen en la burbuja de jabón con el esfuerzo aplicado. Actualmente, gracias al empleo de computadores y herramientas de análisis matemático, se han podido confirmar los resultados obtenidos en estos trabajos.

Tras haber publicado su artículo que lo haría famoso cuando sólo contaba 27 años (nació el 13 de junio de 1893 en Liverpool y murió el 13 de octubre 1963), no volvió a trabajar en esta área, dedicándose casi exclusivamente al perfeccionamiento de los motores de reacción, que en los años 20, estaban aún en el nivel de desarrollo teórico. Sus trabajos fueron retomados en la década de 1950 por George Irwin, quien propuso el factor crítico de intensidad de tensiones como parámetro capaz de caracterizar la respuesta a fractura de materiales sin comportamiento elastoplástico.

Durante el resto de su vida, Griffith estuvo vinculado al desarrollo de motores de propulsión jet. En 1926 publicó un artículo denominado "An Aerodynamic Theory of Turbine Design", en que demuestra teóricamente que la eficiencia de una turbina se puede mejorar a través de la modificación en la forma de los álabes del compresor, lo que constituyó el punto de partida del moderno álabes de turbina utilizado en motores modernos de propulsión jet. El Aeronautical Research Committee tomó en cuenta estas ideas y desarrolló una serie de prototipos basado en las propuestas de Griffith, consistente en un motor con una etapa de compresión y dos etapas de turbina: la primera etapa usada para mover el compresor y la segunda, para dar propulsión mediante el empuje generado en los gases de salida.

En los años posteriores a la contribución de Griffith al mundo de la propulsión jet, terminaba su tesis Franck Whittle, quien propuso los fundamentos teóricos de un motor de turbina que utilizaba un compresor centrífugo y una sola etapa de turbina, utilizando la potencia sobrante de la turbina para producir empuje. La propuesta la presentó en 1930 al Ministerio del Aire, quienes a su vez enviaron dicha propuesta a Griffith, quien tras estudiarla y puntualizar un error en el desarrollo de Whittle, sugirió que el gran diámetro de entrada del compresor lo hacía impracticable para ser usado como motor aeronáutico, además de que la potencia de salida proporcionaba un empuje escaso. Por esta razón el Ministerio del Aire respondió a Whittle que no estaban interesados en su diseño, siendo esta una de las razones por las que el proyecto del avión a reacción quedó retrasado respecto de los avances tenidos en Alemania, donde durante la etapa final de la Segunda Guerra Mundial, entró en combate el primer avión a reacción del mundo con propulsión jet: el Messerschmitt 262. Pocos años después los ingleses pusieron en funcionamiento el Meteor, primer avión inglés a reacción (7).

Tras haber recibido el poco interés de parte del Ministerio del Aire por su proyecto, Whittle convenció a sus amigos de la RAF (Royal Air Force) a perseverar en su idea, logrando patentarla en 1930, comenzando a ser desarrollada el nuevo modelo de motor por la empresa Power Jets en 1935.

Durante 1935, Griffith fue el científico principal que trabajó para el Ministerio del Aire, inventando la turbina de contraflujo, que consistía en una turbina cuya etapa de compresión poseía un rotor que giraba en sentido inverso, en reemplazo del estator tradicional, con lo que se lograba mayor empuje aunque se dificultaba la construcción y el funcionamiento de la turbina. En 1931 regresó a la RAE, participando en la investigación de motores. En 1938, cuando pasa a ser jefe del Departamento de Motores, comienza el desarrollo del motor de compresión axial, trabajando con Hayne Constant en un prototipo que por cierto, no utilizó la turbina de contraflujo. Trabajó un tiempo para la fábrica de turbinas de vapor Metropolitan Vickers. Al proseguir la empresa Power Jets con el desarrollo del motor propuesto por Whittle, Griffith tuvo que reconsiderar la idea de que el motor de turbina podía ser utilizado para dar propulsión. Una ligera modificación del motor de Whittle a principios de 1940, condujo al desarrollo del motor Metrovick F2 que se probó a finales de ese año, el que estuvo listo para volar en 1943, desarrollando un empuje de 2.150 lbf, utilizándose como motores en el Gloster Meteor en noviembre. Sin embargo, aunque el motor desarrollado presentaba mejores prestaciones que el Me262 alemán, su funcionamiento y construcción se consideraron muy complejos.

En 1939, Griffith se trasladó a RollsRoyce, donde trabajó hasta 1960. Diseñó el motor turbojet AJ 65, el que a su vez llevó al desarrollo de motor Avon, la primera compañía en desarrollar motores turbojet con compresión axial. Luego participó en el desarrollo del turbo fan, actualmente usado en la aviación comercial de todo el mundo. También participó desarrollando el motor de despegue vertical (VTOL: vertical take off landing), proyecto que culminaría con el motor Pegaso, usado en los aviones Sea Harrier.

A pesar de su notable trayectoria como ingeniero aeronáutico, su lugar en la historia de las ciencias y de la tecnología quedó asegurado por su precoz contribución al crear la ciencia de la mecánica de la fractura, la cual continuó desarrollándose durante todo el siglo veinte (y aún continúa), produciendo un impacto en la ingeniería de materiales, en la resistencia de materiales y en áreas más distantes como el análisis de fallas y las teorías de mantenimiento.

Referencias

- 1.-Griffith A. A., "The phenomenon of rupture and flow in solids", Philosophical Transactions of the Royal Society, London, Vol. A221, pp. 163-198 (1920).
- 2.- Pérez-Ipiña J., Mecánica de fractura, Librería y Editorial Alsina, 2004.
- 3.-Bowman K., Mechanical behavior of materials, J. Wiley, 2004.
- 4.-Roylance D., Mechanics of Materials, John Wiley and Sons, 1996.
- 5.- ASM Handbook, Vol. 19. Fracture and Fatigue, Materials Park, Ohio, 1996.
- 7.- www.en.wikipedia.org/wiki/Alan_Arnold_Griffith (consultado 22 de noviembre de 2012).
- 8.- Anderson T., Fracture Mechanics, CRC Press LLC, Segunda Edición, 1995.

PROBLEMAS EN LA SEPARACIÓN DE FASES EN EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE COBRE.

Patricio Navarro D., Sebastián Jara M. & Jonathan Castillo S.

P. Navarro

Universidad de Santiago de Chile

Facultad de ingeniería / Departamento de Ingeniería Metalúrgica

Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363 Estación Central. Santiago, Chile.

patricio.navarro@usach.cl/ Fono: 27183005/ móvil: +5697887620.

Chile y el Cobre

El mercado internacional del cobre actualmente se encuentra viviendo una época de bonanza, presentando indicadores que apuntan a una alta demanda a nivel mundial y precios cada vez más estables. El impulso actual del mercado del cobre se debe en gran medida al aumento en el consumo en Asia, especialmente por China. El aumento progresivo de la demanda de cobre ha posicionado a Chile como el principal productor del metal.

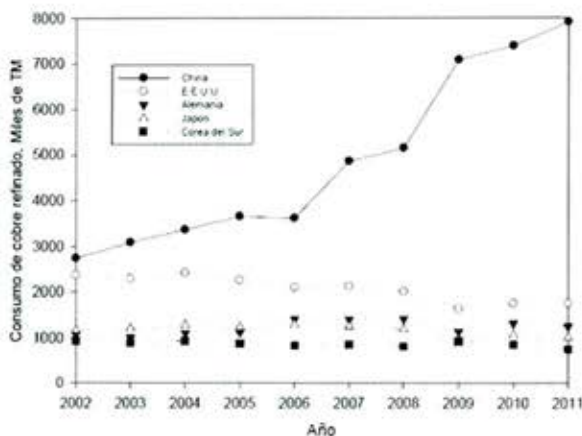


Figura 1: Principales países consumidores de cobre en el mundo (Fuente: COCHILCO).

Chile posee las mayores reservas de cobre con un 30% del total, lo sigue Perú con un 12% y México con un 7%.

Hoy en día, Chile, se ha convertido en un importante productor de cátodos vía procesos hidrometalúrgicos, el cual desplazó en el año 1997 a la producción de cátodos electrorefinados y refinados a fuego en el país. El auge del proceso de extracción

por solventes (SX) en conjunto con electroobtención (EW) comienza a partir del año 1994, ya que antes de 1993 la producción no superaba las 160.000 toneladas anuales por esta vía, situación que se incrementó exponencialmente, superando en menos de cinco años el millón de toneladas anuales.

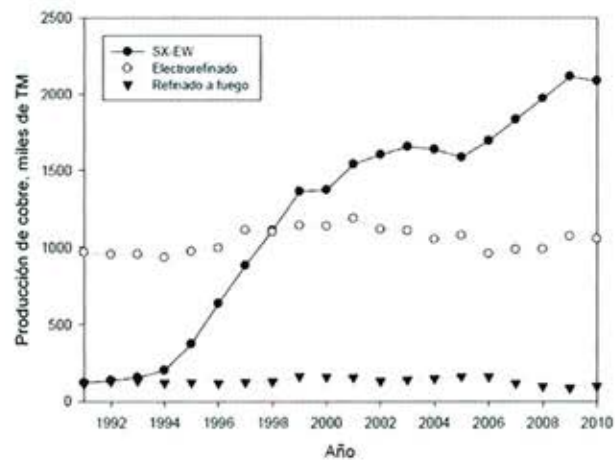


Figura 2: Producción de cobre refinado en Chile.

Proceso Hidrometalúrgico

A modo general, el proceso hidrometalúrgico, comienza con la conminución que solo involucra la reducción de tamaño, con el fin de obtener el área adecuada para que se lleve a cabo la reacción del ácido con el cobre. Posteriormente se deben aglomerar las partículas finas que se generaron en el chancado, permitiendo que la solución de lixiviación percole a través del mineral y no se produzca acumulación dentro de la pila, esto se logra adicionando agua y ácido sulfúrico al mineral dentro

de un tambor rotatorio, obteniéndose un aglomerado entre partículas finas y gruesas de gran consistencia y resistencia mecánica, además el ácido actúa químicamente sulfatando las especies minerales, haciendo más fácil la etapa de lixiviación. Con los glómeros se forman enormes estructuras que se conocen como "pila", las que se riegan con ácido por goteo o aspersion.

La solución que sale de la pila (PLS) es alimentada a la etapa de extracción por solventes, la cual es purificada y concentrada, mediante reactivos de naturaleza orgánica, estos se encargan de extraer el cobre selectivamente desde las soluciones acuosas. El extractante es sumamente viscoso, por lo que debe ser diluido (en diluyente) para mejorar la separación de las fases. Existen varias alternativas para una planta SX, están los circuitos tradicionales en que los flujos se mueven en contra corriente y otros que manejan las soluciones de manera diferentes como el caso de los circuitos en serie, serie-paralelo, serie-paralelo-óptimo, etc. En todos los circuitos existe una etapa de extracción de cobre y luego una etapa de descarga (stripping), con el fin de tener una solución más pura y concentrada. En la figura 3 se muestra el esquema de un circuito en paralelo con dos etapas de extracción y una etapa de reextracción.

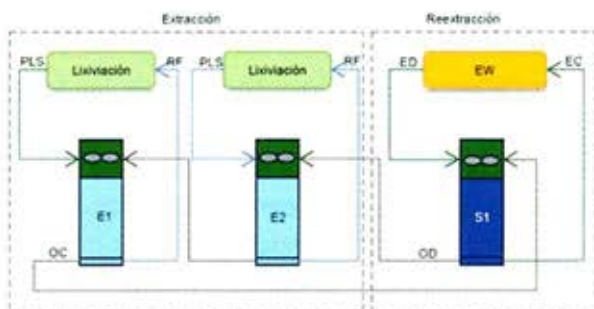


Figura 3: Circuito paralelo.

En el proceso de SX aplicado al cobre, cada etapa de contacto, entre la fase acuosa y la fase orgánica, sea en extracción, lavado o reextracción se realiza en un equipo conocido genéricamente como mezclador-decantador (mixer-settler).

La última etapa del proceso, es la electroobtención de cobre. La electroobtención es un proceso electroquímico forzado, que permite la

deposición de cobre en estado metálico a partir de los iones Cu^{+2} en solución, mediante una corriente eléctrica impuesta entre un ánodo y un cátodo. El electrolito contiene sulfato de cobre, ácido sulfúrico (H_2SO_4) y hierro (en baja concentración) como componentes principales, pero se adicionan una serie de elementos como refinadores de grano o compuestos que mejoran la deposición del cobre. La figura 5 muestra un esquema general del proceso.

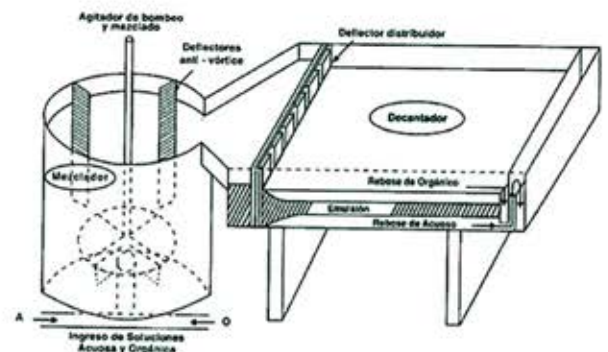


Figura 4: Mezclador-Sedimentador.

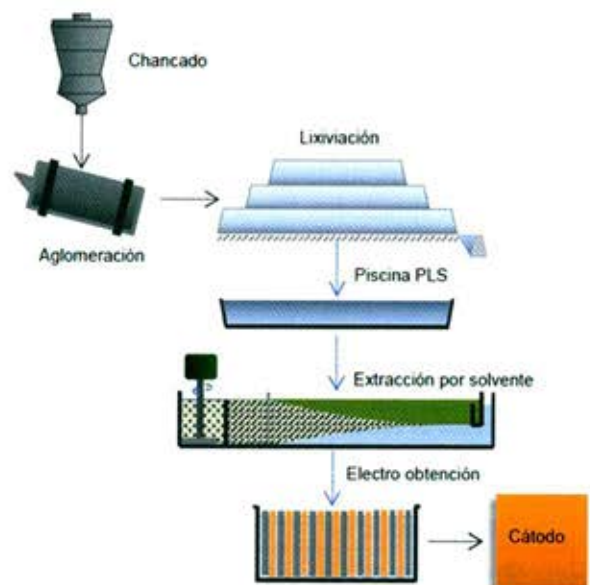


Figura 5: Proceso Hidrometalúrgico.

Separación de fases en SX

La hidrometalurgia del cobre ha tenido un crecimiento exponencial gracias a la invención de extractantes orgánicos del tipo hidroximas (aproximadamente año 1960), que con el paso de los años han ido evolucionando en selectividad y propiedades físicas para las distintas condiciones que presentan las plantas de procesamiento de minerales de cobre mediante las etapas de lixiviación, extracción por solvente y electroobtención.

El proceso de extracción de cobre, tiene como objetivos principales:

- Separar el cobre de las impurezas desde el PLS
- Producir una solución (electrolito rico) adecuada para la electroobtención de cobre
- Minimizar el traspaso de impureza desde el PLS al electrolito rico.

La fase orgánica está compuesta por dos líquidos miscibles, el extractante y el diluyente. El extractante es el que actúa químicamente, es decir, el que participa en la reacción, este debe cargarse y descargarse con facilidad para que los tiempo de mezclado y el diseño de los equipos estén en un rango económico aceptable. El diluyente es el que mejora las propiedades físicas del extractante, disminuyendo su viscosidad y densidad.

El papel del diluyente es producir una fase orgánica con propiedades físicas que favorezcan “el proceso de separación de fases”, con el mínimo arrastre de una fase en otra.

Según su estructura químicas y propiedades, existen dos tipos de extractantes, las aldoximas y las cetoximas. Las propiedades que exhiben cada una por separada y como mezclas, se muestran en la tabla 1.

La forma más común de mezclar la fase acuosa y orgánica, es dispersar en forma de gotas una fase dentro de la otra por agitación mecánica, y para lograr que el proceso sea útil, es necesario que la dispersión sea de naturaleza temporal. Debe tenerse presente que el concepto de continuidad es determinante para lograr una eficiente y rápida separación de fases. Esta separación, que ocurre en el decantador, está en gran medida determinada por la viscosidad de la fase continua, en el seno de la cual sedimentan y coalescen las gotas de la fase dispersa. Esto a su vez, pasa a ser muy importante en su relación con la determinación de las pérdidas y/o contaminaciones por arrastre de la fase dispersa en la fase continua.



Figura 6: Representación de la dispersión.

Cuando se dispersan los líquidos, los factores que más influyen en la velocidad de separación de las fases son: el tamaño de las gotas, la viscosidad de la fase continua, la diferencia de densidad entre las fases y la presencia de una tercera fase (Crud).

Propiedades Comparadas	Cetoxima	Aldoxima	Mezcla Cetoxima/Aldoxima
Capacidad de extracción	Moderado	Fuerte	Ajustable a la medida
Facilidad de la descarga	Muy buena	Buena	Ajustable a la medida
SelectividadCu/Fe	Excelente	Excelente	Excelente
Cinéticas para el Cu	Muy buena	Muy rápida	Rápida
Separación de fases	Muy buena	Muy buena	Muy buena
Estabilidad de la molécula	Muy buena	Buena	Muy buena
Generación de borras (Crud)	Baja	Variable	Baja

Tabla 1: Comparación de los extractantes y su mezcla.

El tamaño de gota influye en la transferencia de masa y en la velocidad con que se separan las fases. Una gota pequeña aumenta la transferencia de materia, producto de que hay más superficie disponible para la reacción entre las moléculas de orgánico y las moléculas de cobre (Cu^{+2}), sin embargo, un diámetro muy pequeño de gota incrementa el tiempo de separación de las fases, produciendo un importante efecto sobre el tamaño de los equipos, el rendimiento de la planta y la formación de una dispersión estable (emulsión).

El aumento o la disminución de la viscosidad de la fase continua influye en la libertad que tiene la gota para moverse hacia su interfaz, además, mientras mayor sea la diferencia de densidades, menor será el tiempo de separación de fases. Los efectos de la viscosidad y de la densidad se confunden cuando existe reacción química entre las fases, por ejemplo, al ocurrir la transferencia de masa de la fase acuosa a la fase orgánica provocaría que estas fases cambien sus propiedades físicas.

El espesor o altura que separa la fase orgánica y la fase acuosa, se conoce como banda de dispersión. La importancia de la banda está en que hace de filtro tanto para la fase acuosa, como para la fase orgánica. La formación de la banda está relacionada con el tiempo de sedimentación; según sea este, más largo o más corto, se formará una banda de dispersión de diferente espesor.

Se pueden tener tres casos de banda:

- Banda de dispersión pequeña: es poco filtrante y la fase orgánica puede arrastrar a la solución acuosa.
- Banda de dispersión normal: es el valor entre 8 a 14 [cm].
- Banda de dispersión muy elevada: indica un arrastre mecánico de las emulsiones; las fases se contaminan entre sí.

Arrastre de fases

En los procesos de Extracción por Solventes se producen atrapamientos de una fase en otra en la forma de microgotas que no logran ser separadas en los decantadores; junto a sólidos, crud y otros contaminantes.

Los principales problemas asociados a la presencia de orgánico en el electrolito de avance y solución de refino son:

- Impacto en la calidad catódica, obtención de cátodos quemados en casos críticos. Mala calidad del depósito en zonas impregnadas con orgánico al sembrar cátodos permanentes e incremento de impurezas.
- Contaminación ambiental y riesgos de incendio en nave por alta volatilidad a las temperaturas de operación.
- Impactos importantes en los costos de operación por: pérdidas de fase orgánica, mano de obra adicional en limpieza de circuito, deterioro de celdas que utilizan brea como recubrimientos, mayores requerimientos de Cobalto y otros aditivos por aumento de corrosión anódica.
- Obstrucción en sistemas de distribución en lixiviación.

Los arrastres de acuoso en orgánico (A/O) cargado constituyen una de las permanentes preocupaciones de los operadores, puesto que de su adecuado control depende la estabilidad técnico – económica de los procesos SX – EW, la calidad catódica y las condiciones ambientales.

Los principales problemas asociados al incremento de los arrastres de acuoso en orgánico se pueden resumir en:

- Contaminación del electrolito con Cloro, Manganeso, Nitrato, Aluminio, Sílice, Hierro, Yodo, sólidos y otros.
- Mayor corrosión anódica.
- Mayor contaminación catódica.
- Mayor contaminación ambiental en la nave.
- Mayores pérdidas de electrolito por arrastres en reextracción, mayor requerimiento de purgas.
- Pérdida de Cobre, H_2SO_4 , Cobalto y aditivos desde electrolito.

Para controlar los arrastres de acuoso en orgánico se pueden considerar aspectos operacionales o alternativos:

Operacionales

- Operar las etapas E-1 y S-2 en continuidad acuosa.
- Incorporación de coagulantes y/o floculantes compatibles con la fase orgánica al PLS en niveles controlados.
- Minimizar la formación de crud.
- Optimizar el grado de agitación sin alterar eficiencias.

Alternativos

- Empleo etapa de lavado del orgánico cargado.
- Empleo de coalescedores.
- Decantación adicional en estanque de orgánico.
- Combinación de las anteriores.

Formación de Borra o Crud

En ocasiones ocurren problemas de solubilidad del complejo extraído en la fase orgánica a medida que el metal o complejo metálico es capturado y extraído por el reactivo orgánico fresco, el cual, al irse cargando, introduce una molécula mucho más grande al sistema constituido por la fase orgánica. Esto se refleja en un aumento de la viscosidad de la fase orgánica.

Este complejo no es siempre fácilmente disuelto en la fase orgánica y, a veces, a causa de este problema de solubilidad ocurren saturaciones que provocan la formación de una tercera fase, entre la fase orgánica y la fase acuosa.

Esta sustancia ha recibido el nombre de "borra" corresponde a una emulsión estable de aspecto gelatinoso compuesta de acuoso, de orgánico y de una pequeña cantidad de sólidos finos (sean externos, por ejemplo, arcillas traídas por la fase acuosa desde la lixiviación, o bien precipitados en el propio circuito de SX, por ejemplo, hidróxidos, jarositas u otros productos del cambio de pH en las soluciones).

Bibliografía

- Castillo J., Biela F., Navarro P. (2012). Estudio de separación de fases en sistemas líquido-líquido usando LIX 984N en fase orgánica. *Revista de Metalurgia*. 48, 107-117.
- Castillo J. (2012). Separación de fases en sistema líquido-líquido para extracción por solvente de cobre. Tesis para obtener el grado de Doctor. Universidad de Santiago de Chile.
- Kordosky G., Virnig M., Boley B. (2006). *Solvent Extraction in Hydrometallurgy: Present and Future*. Tsinghua Science & Technology.
- Navarro P. & Jara S. (2013). Analysis phase separation profiles in copper extraction. *Hydroprocess*
- Ocaranza J. (2011). Anuario de estadísticas del cobre y otros minerales. COCHILCO. 12, 22-35.

CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN ÁCIDA DE RELAVES ANTIGUOS PROVENIENTES DEL PROCESO DE FLOTACIÓN DE MINERALES SULFURADOS DE COBRE

C. Vargas, A. Arancibia y P. Navarro

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile
Avda. L.B. O'Higgins 3363, Casilla 10233, Santiago, Chile.
E-mail: cristian.vargas@usach.cl

Resumen

En este trabajo se caracterizó y determinaron las mejores condiciones para lixiviar por agitación un relave antiguo proveniente de la flotación de minerales sulfurados de cobre, como vía de tratamiento para aumentar el espacio disponible de disposición para relaves frescos y también para generar solución ácida que pueda alimentar una planta SX-EW ya existente.

Los parámetros evaluados para determinar las mejores condiciones de lixiviación por agitación fueron la concentración de ácido sulfúrico, razón sólido/líquido y temperatura. Los parámetros que se mantuvieron constantes a lo largo de las pruebas fueron la granulometría, el volumen de pulpa, la velocidad de agitación y tiempo de agitación.

De acuerdo a lo anterior, las mejores condiciones fueron: lixiviar con ácido sulfúrico (98% de pureza) a una concentración de ácido 40 g/L, razón sólido/líquido $\frac{1}{4}$ y temperatura ambiente. Con estas condiciones se lograron recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%. Además, se generó una solución rica en cobre de aproximadamente 1,3 g/L, la cual puede ser tratada en planta de óxido ya existente vía extracción por solvente y electro obtención.

Palabras Clave: cobre, relave, lixiviación ácida.

Introducción

La disposición de los "depósitos de relaves" provenientes de procesos de flotación de cobre, son uno de los temas importantes asociados a las faenas mineras. Esto se debe a que las leyes de los minerales en los yacimientos explotados han disminuido, obligando a las empresas mineras a extraer grandes volúmenes de minerales para lograr mantener los niveles de producción de finos, e incrementado así, la cantidad de desechos que deben ser dispuestos. Al tener mayor cantidad de desechos se debe tener muy presente los riesgos asociados, ya que se hace más difícil el manejo y control de estos. Por este motivo es imprescindible buscar una forma de aumentar el espacio disponible para la disposición de relaves frescos, tratando los relaves antiguos.

El relave en estudio data del año 1960, en esos tiempos trataban leyes de cobre cercanas al 1% y sus relaves contenían entre 0,4 y 0,5 % en cobre, por lo tanto el relave en estudio presenta leyes superiores a las que tienen los minerales que se tratan hoy en día, además, al ser producto de flotación posee granulometría fina. Estos hechos permiten que la lixiviación por agitación, como vía hidrometalúrgica, sea una alternativa viable de tratamiento.

Se estima que los productos de lixiviación ácida por agitación del relave sean una solución rica en cobre y un ripio de características ácidas, el cual deberá ser sometido a estudio para conocer su capacidad de arrastre de componentes metálicos, sus características físicas y químicas, (para evitar una posible contaminación ambiental y estabilizar su comportamiento a largo plazo) y finalmente proponer una alternativa para su disposición y reubicación.

Procedimiento Experimental

En este estudio se trabajó con muestras de relave antiguo proveniente de una faena minera y ácido sulfúrico de uso industrial de 98 % de pureza. La muestra de relave inicial contenía un cierto nivel de humedad, por lo que se dejó secar en el horno a 100°C por 4 horas. Una vez seco se disgregó y pesó. Para asegurar la homogeneidad de la muestra, se roleó 10 veces por punta cada vez que fue necesario subdividirla. A partir de la muestra inicial de relave, se prepararon las cargas tanto para la caracterización inicial como para las pruebas de lixiviación ácida.

Una vez preparadas las cargas se procedió a realizar la caracterización del relave, la cual contempló: análisis granulométrico, determinación de gravedad específica, análisis químico convencional, difracción y fluorescencia por rayos X y análisis mineralógico.

Para la determinación del consumo de ácido, se midió el pH a la pulpa y con una bureta graduada se fue agregando ácido sulfúrico hasta obtener un pH 2 (condición necesaria para lixiviar cobre); cada 15 minutos se controló el pH y se agregó ácido las veces necesarias para mantener el pH constante. Una vez lograda la condición de lixiviación, se midió el volumen de ácido agregado y considerando la densidad del ácido, se determinaron los gramos de ácido agregados al sistema. Finalmente el consumo de ácido se expresó de acuerdo a los gramos de ácido utilizados por kilogramo de relave lixiviado.

Las pruebas de lixiviación por agitación se realizaron en un reactor de vidrio de 600 ml de capacidad y se realizó agitación mecánica constante de 500 rpm. En la mayoría de los casos se trabajó a temperatura ambiente (20°C aprox.) y durante un tiempo de 3 horas. Las pruebas realizadas fueron las siguientes:

- Cinética de lixiviación. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 30 g/L de ácido sulfúrico, 5 horas de lixiviación.

- Efecto de la concentración de ácido sulfúrico. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 3 horas de lixiviación, evaluando 10, 20, 30, 40 y 50 g/L de ácido sulfúrico en la solución lixivante.

- Efecto de la razón S/L. Condiciones: 40 g/L de ácido sulfúrico, 3 horas de lixiviación, evaluado las razones 1/4, 1/5, 1/6 y 1/8.

- Efecto de la temperatura. Condiciones: Razón S/L: 1/4, 40 g/L de ácido sulfúrico, 3 horas de lixiviación, evaluado 20, 30, 40 y 50 °C.

Resultados y Discusiones

3.1 Caracterización del relave.

3.1.1 Análisis granulométrico.

En la Fig. 1 se presenta la curva granulométrica del relave en estudio. Este análisis se realizó en duplicado para evaluar la reproducibilidad de los resultados. En la figura se incluyen los tamaños ultrafinos, los que fueron determinados vía analizador laser.

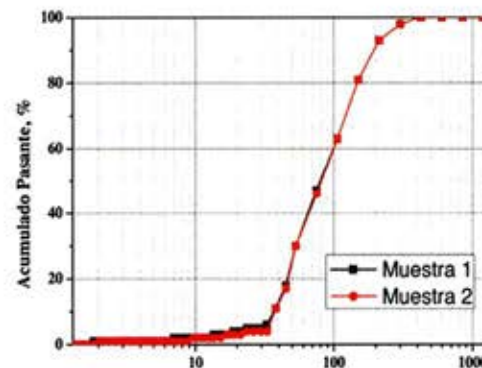


Figura 1. Análisis granulométrico del relave en estudio.

El análisis granulométrico indicó que la muestra posee un P_{80} de 148 µm, P_{50} 82 µm y P_{25} 50 µm. Con esta información se puede decir que el relave posee una granulometría fina, con un 29,7 % bajo la malla 200 ASTM (75 µm).

3.1.2 Gravedad específica.

En la tabla 1 se muestran los valores que permitieron calcular la gravedad específica mediante picnometría.

Tabla 1. Resultados gravedad específica.

Variables	Muestra 1, g	Muestra 2, g	Muestra 3, g
M	42,0	30,4	31,5
B	33,7	23,2	24,6
A	84,2	47,7	49,2
P	89,2	52,1	53,3
Gravedad específica, g/ml	2,52	2,57	2,46
Promedio, g/ml	2,5		

El análisis indicó que el relave posee una gravedad específica promedio de 2,5 g/ml.

3.1.3 Acidez.

Respecto a la acidez, el relave posee una concentración de ácido de $1,6 \times 10^{-7}$ mg/L y un pH de 9,3.

3.1.4 Análisis químico convencional.

En la tabla 2 se muestra el resultado del análisis químico convencional, el cual indicó que el relave posee 0,53% de cobre total, 0,47% de cobre soluble en ácido sulfúrico y 2,76% de hierro total.

Tabla 2. Resultado de análisis químico convencional del relave.

Análisis químico convencional Relave		
Cu total (%)	Cu sol (%)	Fe total (%)
0,56	0,47	2,76

Al realizar el balance de cobre con el dato de cobre soluble informado, se obtuvieron recuperaciones sobre el 100%, y considerando que ningún proceso es 100% eficiente, se decidió ajustar la ley de cabeza del relave. En la tabla 3 se muestra el resultado del ajuste realizado a la ley del relave.

Tabla 3. Resultado Cabeza Ajustada.

Análisis químico convencional Relave Ajustado		
Cu total (%)	Cu sol (%)	Fe total (%)
0,63	0,55	2,65

En los balances de cobre, que dan pie a las gráficas presentadas en este trabajo, se utilizó el valor de cobre soluble ajustado.

3.1.5 Difracción y Fluorescencia de Rayos X.

En la tabla 4 se presentan los compuestos identificados en el análisis de difracción por rayos X realizado a la muestra de relave.

Tabla 4. Resultado de análisis de difracción por rayos X.

Análisis por difracción de rayos X Relave	
Especie presentes	Composición
Hidrosilicato de Mg y Fe	$(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Nefelina	$\text{K}(\text{Na,K})_3\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}$
Albita	$(\text{Na,Ca,Al})(\text{SiAl})_3\text{O}_8$
Cuarzo	SiO_2

El análisis indica la presencia de hidrosilicatos, alumino-silicatos y sílice, todos ellos altamente consumidores de ácido. Llama la atención que no se reporten especies de cobre, considerando que el relave proviene de procesos de recuperación de cobre y que ningún proceso es 100% eficiente. Esto se puede deber a que las especies de cobre presentes en el relave, se encuentren bajo el límite de detección del equipo y no alcancen a ser informadas.

En la tabla 5 se presentan los elementos identificados en el análisis de fluorescencia por rayos X. El elemento más abundante en el relave es el oxígeno, seguido por el silicio y el aluminio. Esto respalda el análisis de difracción, ya que informó la presencia de hidrosilicatos, alumino-silicatos y sílice.

Tabla 5. Resultado de análisis de fluorescencia por rayos X.

Análisis de fluorescencia por rayos X			
Elemento	Concentración (%)	Elemento	Concentración (%)
O	44,70	Mn	0,29
Si	20,00	S	0,09
Al	9,13	Ba	0,06
Ca	8,74	P	0,04
Na	5,26	Sr	0,03
Fe	5,21	Cl	0,02
K	1,80	Cr	0,02
Mg	1,78	Zr	0,02
C	1,42	Rb	0,01
Cu	0,92	Zn	0,01
Ti	0,44	Ge	0,005

3.1.6 Análisis Mineralógico.

Las especies mineralógicas presentes en el relave, se muestran en la tabla 6. De este análisis destacan las especies mineralógicas correspondientes a óxidos de cobre, ya que son las especies que se lixivian en ácido sulfúrico. Estas especies son la malaquita y la crisocola, las cuales representan el 0,74% del relave.

Tabla 6. Resultado de Análisis Mineralógico.

Especies	Formula química	% peso
Malaquita	$\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$	0,52
Crisocola	$(\text{Cu},\text{Al})_4\text{H}_4(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}\cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,22
Calcopirita	CuFeS_2	0,42
Calcosina	Cu_2S	0,01
Covelina	CuS	0,01
Bornita	Cu_5FeS_4	0,07
Pririta	FeS_2	0,42
Magnetita	Fe_3O_4	0,04
Hematita	Fe_2O_3	0,41
Limonita	$\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,05
Rutilo	TiO_2	0,05
Ganga no metalica	-	97,78

3.2 Consumo de ácido.

Se utilizaron 11,04 g de ácido en 0,1 Kg de relave. Por lo tanto el consumo de ácido es de 110,4 g / Kg de relave lixiviado.

Considerando que luego de 1 hora a las condiciones señaladas el cobre disuelto es 0,4446 g (valor determinado mediante análisis químico), se puede expresar el consumo de ácido en Kg de ácido / Kg de cobre disuelto el cual es 24,83.

Este análisis reveló que el relave consume mucho ácido. Esto se debe principalmente a la presencia de hidrosilicatos, aluminio-silicatos y sílice, especies minerales altamente consumidoras de ácido. También hay que considerar que el relave presenta un pH inicial de 9,3, por lo que requiere de mucho ácido para lograr las condiciones de lixiviación (pH 2).

3.3 Ensayos de Lixiviación.

3.3.1 Cinética de Lixiviación.

Esta prueba se desarrolló considerando que el consumo mínimo de ácido para lixiviar el cobre soluble presente en el relave es 110,4 g de ácido / Kg de relave lixiviado, valor determinado en la prueba de consumo de ácido. Por lo tanto y para asegurar las condiciones de lixiviación se agregó un exceso de ácido, trabajando finalmente con 111,46 g de ácido / Kg de relave, lo que en términos de concentración es cercano a 30 g/L de ácido.

En la figura 2 se presenta la gráfica de la prueba de cinética de lixiviación. Esta indica que la lixiviación del relave posee cinética tal que luego de 1 hora se obtienen recuperaciones cercanas al 80%.

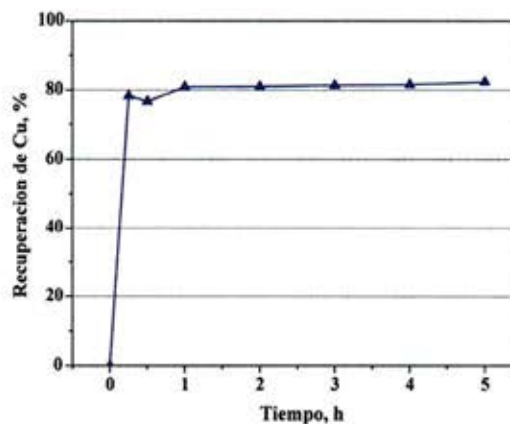


Figura 2. Prueba de cinética de lixiviación, utilizando una concentración de ácido de 30 g/L.

3.3.2 Efecto de la concentración de ácido.

Las concentraciones de ácido sulfúrico evaluadas fueron: 10 g/L, 20 g/L, 30 g/L, 40 g/L y 50 g/L. Se trabajó a una razón sólido/líquido 1/4 y a temperatura ambiente. En la figura 3 se muestra el efecto de lixiviar a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico.

Se puede observar que en las curvas de concentraciones 10 g/L y 20 g/L en un inicio existe disolución de cobre, lo cual se refleja en el gráfico con un aumento de la curva a medida que pasa el tiempo, pero luego la curva comienza a bajar. Esto se puede explicar en términos de las condiciones de trabajo, donde los pH

fueron 5,94 y 5,50 respectivamente. Claramente estos valores de pH de trabajo no son suficientes para alcanzar las condiciones de lixiviación y por lo tanto no se logra una adecuada recuperación de cobre y se promueve la precipitación de éste.

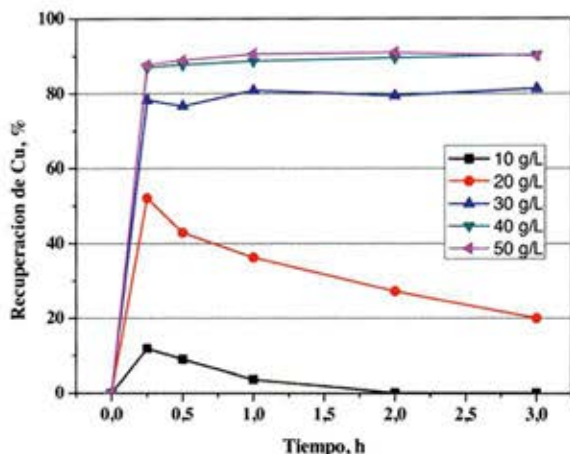


Figura 3. Efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la recuperación de Cu.

Esta condición mejora al trabajar con una concentración de 30 g/L, concentración que está por sobre la condición mínima de lixiviación que asegura una recuperación de cobre soluble.

En el caso de las curvas de 40 g/L y 50 g/L se observa que bajo estas condiciones se recupera más cobre soluble que al lixiviar con 30 g/L. Entre ellas no hay mayor diferencia en cuanto a recuperación, ambas llegan a recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%. Pero, considerando que al trabajar con mayor cantidad de ácido el costo de operación se incrementa, se recomienda lixiviar el relave a la menor concentración de ácido posible, que en este caso corresponde a 40 g/L.

3.3.3 Efecto de la razón sólido-líquido.

Estas pruebas se desarrollaron a una concentración de ácido de 40 g/L y a temperatura ambiente; por lo tanto además de mantener constante la granulometría, agitación y tiempo de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de ácido y la temperatura. Las razones sólido/líquido evaluadas fueron: 1/4, 1/5, 1/6 y 1/8.

En la figura 4 se puede observar que las curvas son muy semejantes, por lo que en términos prácticos se

podría trabajar con cualquiera de las razones planteadas, pero en función de ir bajando el nivel del tranque de relaves se recomienda trabajar con la razón que tenga mayor masa de relave, que en este caso es la razón 1/4.

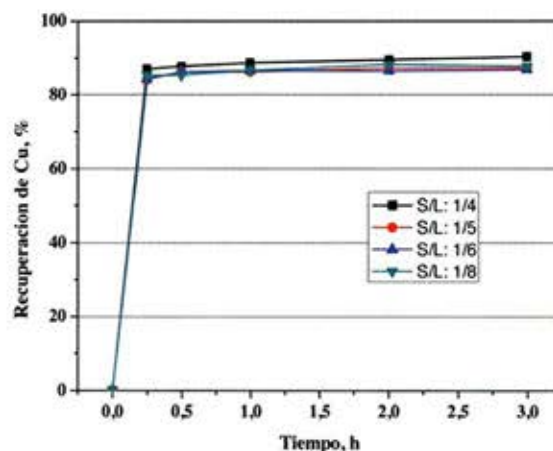


Figura 4. Efecto de la razón S/L en la recuperación de Cu.

3.3.4 Efecto de la temperatura.

Estas pruebas consideraron los resultados de las dos variables analizadas anteriormente, por lo que además de la granulometría, velocidad de agitación y tiempo de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de ácido en 40 g/L y la razón sólido-líquido en 1/4. Las temperaturas evaluadas fueron: 20°C, 40°C, 60°C y 80°C.

En la figura 5 se puede observar que en términos de recuperaciones no existe mayor diferencia entre las curvas, debido a que este parámetro resultó ser independiente de la temperatura de trabajo, pero en términos prácticos es mejor trabajar a la menor temperatura posible, es decir, a temperatura ambiente.

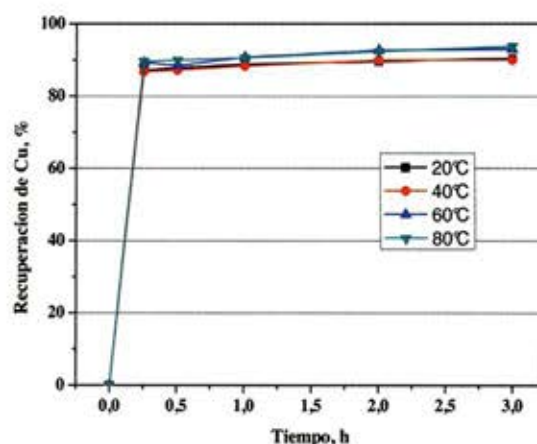


Figura 5. Efecto de la temperatura en la recuperación de Cu.

4. Conclusiones

- El relave estudiado posee granulometría fina con un P80 de 148 μm y un 29,7% bajo los 75 μm , gravedad específica de 2,5 g/ml y un pH de 9,8. Tiene ley de cobre soluble de 0,55% y se compone principalmente de hidrosilicatos, aluminosilicatos y sílice. Las especies minerales que potencialmente se lixivian son la malaquita y la crisocola.

- La prueba de consumo de ácido utilizando ácido sulfúrico de 98% de pureza, indicó que el relave presenta un alto consumo de ácido: 110,4 g de ácido sulfúrico grado / Kg de relave lixiviado, o bien 24,83 Kg de ácido / Kg de cobre disuelto.

- La cinética de lixiviación ácida del relave en estudio es tal que luego de 1 hora se obtienen recuperaciones de cobre soluble cercanas al 80%.

- Las condiciones óptimas para lixiviar el relave fueron: concentración de ácido sulfúrico de 40 g/L, razón sólido/líquido $\frac{1}{4}$ y temperatura ambiente. Con lo cual a un tiempo de 3 horas se logran recuperaciones de cobre soluble cercanas al 90%.

- Con este proceso se puede generar una solución rica en cobre de aproximadamente 1,3 g/L, la cual puede ser tratada en planta de óxidos ya existente vía extracción por solventes y electroobtención.

- La lixiviación ácida por agitación de relaves antiguos de flotación es una alternativa factible para recuperar cobre.

5. Referencias

- Antonijevic M., Dimitrijevic M., Stevanovic Z., Serbula S., Bogdanovic G., "Investigation of the possibility of copper recovery from the flotation tailings by acid leaching", *Journal of Hazardous Materials* 158(1), 2008, pp. 23-34.

- Arancibia A., "Caracterización y estudio de lixiviación ácida de relaves antiguos de flotación provenientes de División El Soldado - Anglo American Sur", Tesis de Ingeniería de Ejecución en Metalurgia, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile, 2011.

- Chisakuta G., Banda M., Chabinga M., "Process Developments at Tailings Leach Plant", *Proceedings of The Third Southern Africa Conference on Base Metals*, 26-29 Junio 2005, Kitwe-ZAMBIA, pp.370-390.

- Montejo, E., "Acid leaching of tailings from El Cobre plant", *Proceedings of 6° Seminario Internacional de Hidrometalurgia del Cobre - Hydrocopper 2011*, 6-8 Julio 2011, Viña del Mar-CHILE, pp.36-38.

- Ramírez N., "Guía técnica de operación y control de depósitos de relaves", Servicio Nacional de Geología y Minería, Departamento de Seguridad Minera, 2007.

- Zhang J., Wu A., Wang Y., Chen X., "Experimental research in leaching of copper-bearing tailings enhanced by ultrasonic treatment", *Journal of China University of Mining and Technology* 18(1), 2008, pp. 98-102.

ESTRUCTURA Y COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE UN ACERO TWIP: RELACIÓN DE HALL-PETCH

STRUCTURE AND MECHANICAL BEHAVIOUR OF A TWIP STEEL: HALL-PETCH RELATIONSHIP

F. de las Cuevas^{1,a}, M. Reis^{2,b}, A. Ferraiuolo^{3,c}, G. Prato Longo^{4,d}, L.P. Karjalainen^{5,e}, J. Alkorta^{1,f}, J. Gil Sevillano^{1,g}

¹CEIT y TECNUN (Universidad de Navarra), M. Lardizábal 15, 20018 San Sebastián, España

²ISQ, Lisboa, Portugal, ³CSM, Roma, Italia,

⁴DUFERCO-La Louvière, Bélgica, ⁵Oulu University, Oulu, Finlandia

^afdlcuevas@ceit.es, ^bmmrodrigues@isq.pt, ^ca.ferraiuolo@c-s-m.it, ^dg.prato longo@duferco.be,

^epentti.karjalainen@oulu.fi, ^fjalkorta@ceit.es, ^gjgil@ceit.es

Resumen

El presente trabajo estudia la dependencia del tamaño de grano en las propiedades mecánicas a tracción de un acero TWIP para un rango amplio de tamaños de grano obtenidos por crecimiento después de la recristalización completa de un acero laminado en frío. El comportamiento plástico cuasi lineal típico de los aceros TWIP u otros materiales que deforman por maclaje ha sido también observado, siendo la tasa de endurecimiento por deformación más alta para los granos más finos. El límite elástico convencional $\bar{\sigma}_y$ o la tensión de fluencia para un valor constante de deformación plástica $\bar{\sigma}_\epsilon$ están relacionados con el tamaño de grano de acuerdo con la relación clásica de Hall-Petch (H-P). Finalmente, mediante medidas por EBSP-OIM FEG-SEM y FIB-ISE se ha resuelto el abundante maclaje de espesor nanométrico generado en las estructuras deformadas responsable de su extraordinario endurecimiento por deformación

Palabras clave: acero TWIP, relación de Hall-Petch, twinning, tamaño de grano

Abstract

The present work study the grain size dependence of the tensile properties of a TWIP steel determined for a wide range of grain sizes obtained by grain growth after complete recrystallization of cold rolled

material. The near-linear stress-strain behaviour typical of either TWIP steels or other materials that deform by twinning has been observed, the work hardening rate being larger for the smaller grain sizes. The conventional yield stress $\bar{\sigma}_y$ or the flow stress at any given constant plastic strain $\bar{\sigma}_\epsilon$ are related with the grain size according to the classical Hall-Petch (H-P) relationship. Finally, profuse twinning of nanometric thickness is resolved in deformed specimens by means of OIM-EBSP FEG-SEM and FIB-ISE which is responsible of his outstanding work hardening.

Keywords: TWIP steel, Hall-Petch relationship, mechanical twinning, grain size.

Introducción

La exigencia creciente de reducir emisiones de gases contaminantes a la atmósfera lleva a los fabricantes de automóviles a realizar un esfuerzo para desarrollar vehículos con un menor consumo de combustible. La principal labor para conseguirlo va encaminada a una disminución del peso del vehículo manteniendo el acero estructuralmente pero usando secciones mucho más esbeltas^[1,2]. En los últimos diez años, se han propuesto los aceros TWIP (Twinning Induced Plasticity), austeníticos a temperatura ambiente con alto contenido de Mn que se deforman por maclaje, cuyas propiedades se sitúan claramente muy por encima de las curvas resistencia-

ductilidad de todos los aceros de alta resistencia existentes en el mercado actual (incluidos los aceros TRIP). Por tanto, suponen una revolución más que una mejora gradual de las propiedades mecánicas en el campo de los materiales estructurales^[3].

Los aceros TWIP contienen manganeso en el orden del 20% y la energía de defectos de apilamiento de la austenita se controla para maximizar la participación del maclaje mecánico en su deformación plástica^[1, 2, 4, 5]. Las maclas de deformación, con forma de bandas de espesor submicrométrico o nanométrico, se extienden hasta topar con una frontera de fuerte desorientación cristalina y subdividen rápidamente los granos del acero TWIP en dominios cristalinos progresivamente más finos, transformando la estructura de grano original en una nanoestructura de dominios paralelepípedicos, lo que representa un mecanismo físico dinámico de Hall-Petch. A esa subdivisión se atribuye el excepcional endurecimiento por deformación mostrado por estos aceros, común al de otros materiales cuyo mecanismo preferente de deformación es también el maclaje mecánico^[5, 6]. Técnicamente, su extraordinario endurecimiento por deformación les confiere alta ductilidad, gran resistencia tras deformación y alta capacidad de disipación de energía cinética en forma de trabajo plástico^[1, 2, 7].

Este trabajo presenta resultados de un proyecto de investigación Europeo sobre propiedades y procesamiento de aceros TWIP. Aquí describiremos resultados de las propiedades mecánicas a tracción del acero TWIP de composición en peso 22% Mn, 0.6% C para tamaños de grano dentro del rango $1.5 \mu\text{m} < D < 50 \mu\text{m}$, obteniendo la relación fenomenológica de Hall-Petch^[8, 9] realizado por F. de las Cuevas y col. complementando con un estudio de las microestructuras de deformación obtenidas mediante dos técnicas microscópicas de alta resolución espacial y angular: OIM-EBSP FEG-SEM y FIB-ISE.

Métodos y Materiales

En una fase anterior de la presente investigación, se obtuvieron las condiciones de recrystalización y crecimiento de grano de la microestructura austenítica de chapas de acero TWIP laminadas en frío tras laminación en caliente, con una composición de 22% Mn y 0.6% C y 2.5 mm de espesor. Para ello se realizaron tratamientos

de recocido barriendo temperaturas entre 450° C y 1200° C y tiempos comprendidos entre 1 s y 12 h. La cinética de recrystalización del acero a una temperatura y tiempo dados se estudió mediante la cinética de ablandamiento (suponiendo la fracción recrystalizada como la fracción ablandada) a partir de medidas de dureza Vickers. Finalmente, se obtuvieron chapas con textura cristalográfica casi aleatoria y grano austenítico recrystalizado y crecido de forma equiáxica con tamaños dentro del rango de $1.5 \mu\text{m} \leq D \leq 50 \mu\text{m}$. Así mismo, se obtuvo una ecuación empírica de crecimiento de grano muy útil para controlar los tiempos de recocido para obtener el tamaño de grano recrystalizado y crecido deseado^[10].

Para investigar la dependencia de las propiedades mecánicas a tracción con el tamaño de grano de la microestructura austenítica se llevaron a cabo ensayos de tracción cuasiestáticos a una velocidad de deformación de 10⁻³ s⁻¹ a temperatura ambiente usando una máquina electromecánica de tracción INSTRON convencional, utilizando probetas con la geometría de la norma ASTM E 8M-04 (sub-size, 6 mm de anchura, 32 mm de gauge length), mecanizadas por EDM (electroerosión) después de someterlas al tratamiento de recocido para obtener diferentes tamaños de grano austeníticos. El tamaño de grano se determinó mediante análisis de imágenes de orientaciones cristalográficas de electrones retrodispersados, recogidas en un microscopio electrónico de barrido, SEM (scanning electron microscopy) de marca comercial Philips XL30 provisto con un módulo TXL para el empleo de la técnica de microscopía OIM-EBSP (orientation imaging microscopy – electron back-scattered patterns). Se utilizó el criterio de definición de junta de grano a partir de una desorientación mínima de 12°. Las juntas de macla de recrystalización $\Sigma 3$, que son juntas de alto ángulo, fueron tomadas en cuenta para el cálculo del tamaño de grano (D) usando el método de longitud media interceptada (su efecto endurecedor es similar, en las aleaciones FCC, al de otras juntas de fuerte desorientación), y el error de la medida fue calculado empleando metalografía cuantitativa de acuerdo con R. L. Higginson y C. M. Sellars^[11].

Resultados y discusión

Ensayos de tracción cuasiestáticos

En el trabajo de F. de las Cuevas y col.^[8, 9] se realizaron estos ensayos por duplicado a temperatura ambiente con una velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} utilizando probetas de tracción con cinco tamaños de grano diferentes dentro del rango de $1.5 \mu\text{m} \leq D \leq 50 \mu\text{m}$. Se observa una excelente reproducibilidad de los experimentos, tal y como se describe en la tabla 1 donde se recogen los valores de tamaño de grano (D), límite elástico convencional (σ_y), tensión máxima (σ_u), elongación máxima (ϵ_u), pendiente de endurecimiento para una deformación verdadera plástica de 0.1 [$(d\sigma/d\epsilon)_p$] ($\epsilon_p = 0.1$), y alargamiento a rotura sobre una longitud inicial de 25 mm (A%).

Tabla 1: Resultados de lo ensayos de tracción cuasiestáticos a 10^{-3} s^{-1} . Ensayos realizados por duplicado de probetas con cinco tamaños diferentes de grano^[8, 9].

D (μm)	σ_y (MPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u	$[(d\sigma/d\epsilon)_p](\epsilon_p=0.1)$ (MPa)	A%
1.5 \pm 0.02	445	1624	0.42	3327	50
	456	1586	0.37	3324	50.8
6.2 \pm 0.12	303	1481	0.44	2727	56.7
	311	1377	0.38	2745	46.8
12.2 \pm 0.28	260	1502	0.52	2400	73.3
	254	1409	0.46	2394	66.7
19 \pm 0.21	250	1431	0.5	2340	69.2
	225	1379	0.49	2368	66
40.7 \pm 0.80	213	1234	0.42	2732	56.6
	209	1170	0.4	2651	52.7

En la Figura 1, se observa que el acero TWIP de composición 22% Mn y 0.6% C presenta en todo ese rango de tamaños de grano el comportamiento lineal tensión-deformación plástica típico de los materiales de baja energía de defectos de apilamiento y muy alta ductilidad. El endurecimiento por deformación o pendiente de endurecimiento $d\sigma/d\epsilon$ normalizado por el módulo de cortadura ($G = 81 \text{ GPa}$), calculado para la dirección $\langle 110 \rangle$ del vector de Burgers de las dislocaciones, cuantitativamente está de acuerdo con el de otras aleaciones de estructura FCC con muy baja energía de defectos de apilamiento, como se muestra en la Ec 1.

$$\bar{\Theta} = \frac{\partial \bar{\sigma}}{\partial \bar{\epsilon}} \cong \frac{G}{30} \quad (1)$$

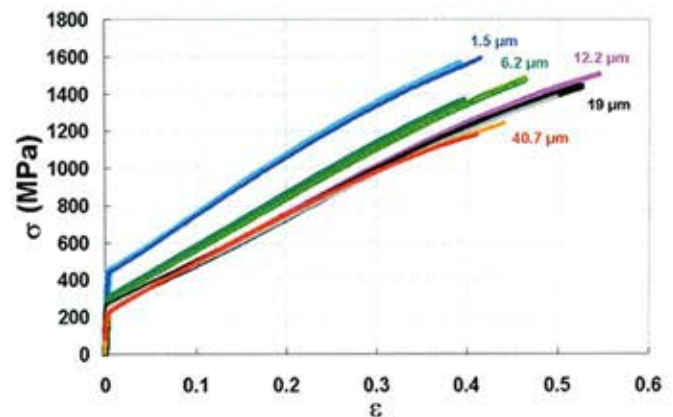


Figura 1: Tensión verdadera frente a deformación verdadera para el acero TWIP de composición 22% Mn-0.6% C. Ensayos por duplicado para cada tamaño de grano a velocidad de deformación de 10^{-3} s^{-1} y temperatura ambiente^[8, 9].

Tomando los valores numéricos de la pendiente de endurecimiento para una deformación plástica de 0.1 [$(d\sigma/d\epsilon)(\epsilon_p = 0.1)$], tabla 1, se aprecia que existe una clara dependencia del tamaño de grano. Aunque la diferencia de las pendientes de endurecimiento no es muy grande, todas se sitúan en el rango $0.03 < \Theta/G < 0.04$, y el endurecimiento por deformación es más alto para el tamaño de grano más pequeño.

Con los datos obtenidos en las curvas de tracción podemos obtener la relación fenomenológica de Hall-Petch^[12, 13] descrita en la Ec. 2:

$$\bar{\sigma}_\epsilon = (\bar{\sigma}_\epsilon)_0 + (K_{HP})_\epsilon D^{-1/2} \quad (2)$$

Donde el primer factor $(\bar{\sigma}_\epsilon)_0$ es la tensión de fluencia para tamaño de grano extrapolado a infinito y $(K_{HP})_\epsilon$ es un factor empírico dependiente de la deformación denominado pendiente de Hall-Petch y D es el tamaño de grano calculado por el método de longitud media interceptada teniendo en cuenta las maclas de recristalización $\Sigma 3$ como juntas de grano. En la Figura 2 representamos los valores experimentales de la tensión macroscópica de fluencia frente a la inversa de la raíz cuadrada del tamaño de grano junto con los parámetros de ajuste de la Ec. 3.

La pendiente de Hall-Petch $(K_{HP})_\epsilon$ se va incrementando significativamente al aumentar la deformación, desde $357 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ para el límite

elástico convencional, hasta $608 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ para una deformación plástica uniforme de 0.4. Normalizándola por el producto de $Gb^{1/2}$ obtenemos $0.27 \leq (K_{HP})_c / G\sqrt{b} \leq 0.47$ (con módulo de vector de Burgers $b = 0.258 \text{ nm}$). Estos valores experimentales de pendientes de Hall-Petch son similares a los de otros aceros TWIP de composición 31% Mn-3.07% Al-2.91% Si ($357 \text{ MPa } \mu\text{m}^{1/2}$ para el límite elástico) disponibles en la bibliografía^[14], y su aumento en función de la deformación plástica durante el ensayo de tracción es una característica común con otras aleaciones de baja SFE.

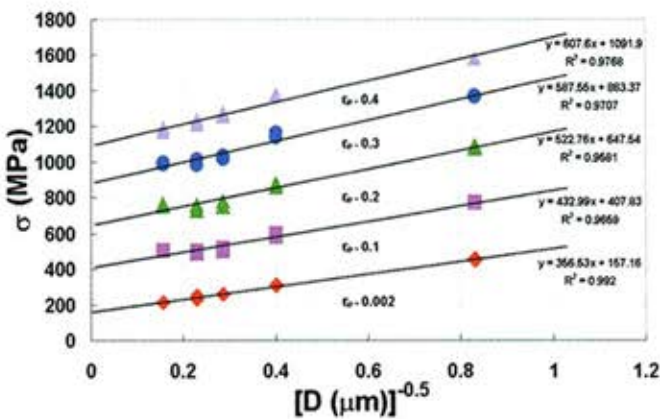


Figura 2: Relación de Hall-Petch para el acero TWIP de composición 22% Mn-0.6% C. Valores obtenidos a partir de los ensayos de tracción a temperatura ambiente y 10^{-3} s^{-1} ^[8, 9].

Microestructuras de deformación

Para comprender físicamente el efecto de los procesos de deformación plástica que tienen lugar en los aceros TWIP, hemos realizado un estudio de las microestructuras deformadas utilizando dos potentes técnicas microscópicas: Microscopía de Imagen de Orientaciones utilizando patrones de difracción de electrones retrodispersados acoplados a un microscopio electrónico con filamento de emisión de campo (FEG-SEM EBSP-OIM) y un microscopio de cañón de iones de Galio con imagen de electrones secundarios (FIB-ISE). El objetivo ha sido obtener una excelente resolución espacial y angular de las microestructuras deformadas resolviendo, en lo posible, las micromaclas y nanomaclas mecánicas de la microestructura responsables del extraordinario endurecimiento por deformación que caracteriza al acero TWIP.

En la Figura 3 se muestran imágenes de las microestructuras con tamaño de grano inicial de 1.5 y $40 \mu\text{m}$, obtenidas utilizando FIB-ISE. Las imágenes FIB-ISE presentan un alto contraste orientacional^[15] y evidencian una alta densidad de maclas mecánicas de espesores del orden de décimas de nanómetros. Asimismo se observan dos sistemas de maclas mecánicas producidos consecutivamente a medida que progresa la deformación plástica. Este fenómeno está presente en el interior de muchos granos en ambas micrografías. Para la deformación estudiada $\bar{\epsilon} = 0.4$, la fracción superficial cubierta por maclas es muy grande y es imposible discernir entre matriz austenítica y maclas mecánicas de deformación. Existe una clara diferencia a nivel cualitativo en cuanto a la fracción en volumen del maclaje mecánico entre los dos tamaños de grano estudiados ya que después de la misma deformación plástica, $\epsilon_p = 0.4$, la microestructura de grano grueso ($40.7 \mu\text{m}$) parece contener mayor densidad de maclas que la de grano fino ($1.5 \mu\text{m}$). La medida cuantitativa de la fracción de volumen de maclas promedio en la muestra es muy difícil de calcular.

Como hemos visto en la Figura 1, la pendiente de endurecimiento para el tamaño de grano fino, $1.5 \mu\text{m}$ es ligeramente mayor que el de tamaño grande, $40.7 \mu\text{m}$, esto podría contraponerse a las observaciones de las microestructuras de la Figura 3, porque aparentemente la densidad de maclas es mayor para la microestructura de tamaño de grano grande que mecánicamente ha endurecido menos. En trabajos anteriores, la fuerte pendiente de endurecimiento de las curvas de tracción verdaderas para tamaños de grano finos de aceros TWIP así como su baja fracción en volumen de maclas mecánicas han sido también observadas^[16, 17]. Esto resultaría un problema para la explicación del excelente endurecimiento por deformación basándose únicamente en el efecto Hall-Petch^[6]. Una posible explicación a este puzzle podría ser la influencia del tamaño de grano en la energía de defectos de aplilamiento SFE^[18, 19]. Podría darse que las microestructuras finas aumenten esa energía, provocando un maclaje menos intenso y un mayor protagonismo del deslizamiento, creación y aniquilación de dislocaciones.

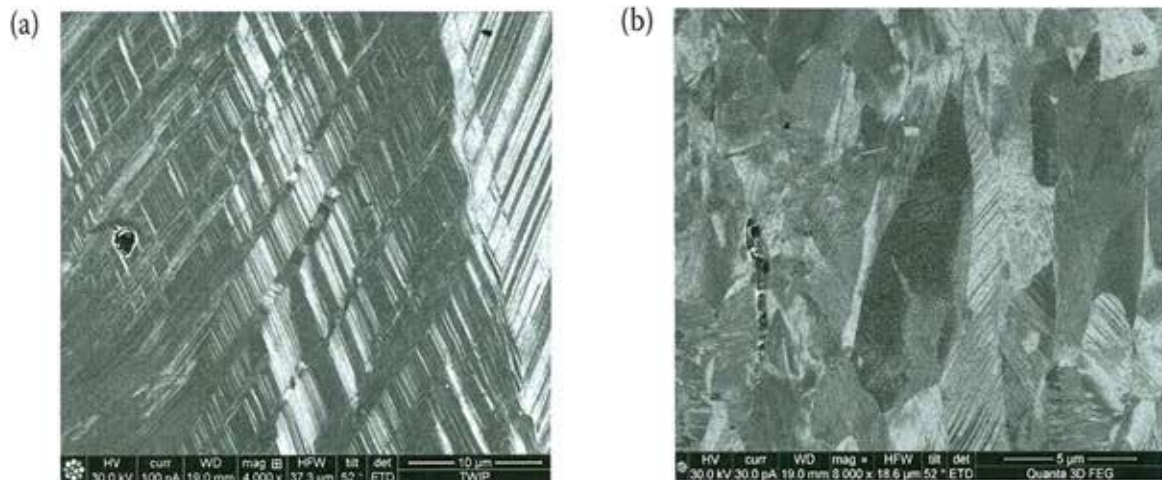


Figura 3. Microestructura tras una deformación plástica a tracción $\bar{\epsilon} = 0.4$ a temperatura ambiente y velocidad de deformación 10^{-3} s^{-1} . Imágenes FIB-ISE (contraste orientacional). Eje de tracción vertical. (a) Tamaño de grano $D = 40.7 \mu\text{m}$. (b) Tamaño de grano $D = 1.45 \mu\text{m}$.

Finalmente, con la intención de detectar maclas del orden de nanómetros y poder discernir en la microestructura entre matriz y macla, hemos realizado barridos de EBSP-OIM llevando el equipo al límite de resolución angular y espacial. Para ello elegimos un paso de 150 nm. Esto nos ha resuelto bastante bien la microestructura deformada, tal y como se representa en la Figura 4. En ella aparece una curvatura fortísima de un par de maclas en la proximidad de una junta de grano; eso es debido a que el grano ha continuado deformándose por deslizamiento después de la generación de un primer sistema o familia de maclas mecánicas y la deformación es muy heterogénea, al menos en las cercanías de las juntas de grano. Podemos concluir que la fracción volumétrica de maclas resueltas del orden de nanómetros es bastante alta.

En trabajos realizados por J. Gil Sevillano^[20] y O. Bouaziz y col.^[21] se concluye en la importante contribución que tienen las finas láminas nanométricas de maclas mecánicas tanto en su espaciado como en su espesor para el endurecimiento macroscópico de aceros TWIP o materiales con estructura FCC. En nuestro caso, mediante el empleo de dos técnicas microscópicas de alta resolución espacial y angular, ha sido posible resolver la microestructura de deformación maclada llegando hasta el orden de nanómetros, comprobando mediante ensayos mecánicos de tracción la importancia de la escala nanométrica de las maclas mecánicas responsables de las excelentes propiedades mecánicas de los aceros TWIP.

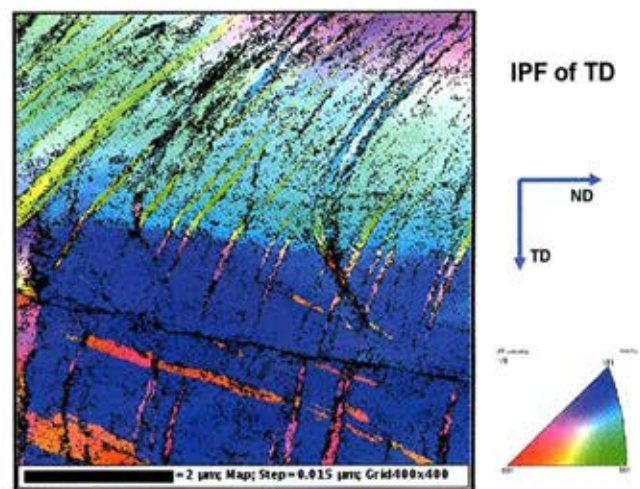


Figura 4. Figura inversa de polos de la dirección externa TD. Estructura maclada después de una $\epsilon_p = 0.4$ a temperatura ambiente y 10^{-3} s^{-1} , con tamaño de grano inicial de $40.7 \mu\text{m}$. Eje de tracción vertical.

Conclusiones

- Tanto el límite elástico σ_y como la tensión de fluencia para un valor constante de deformación plástica σ_ϵ están relacionados con el tamaño de grano mediante la **relación fenomenológica de Hall-Petch** para la velocidad de deformación a tracción 10^{-3} s^{-1} .

- El espaciado y espesor nanométrico de las láminas de macla que atraviesan progresivamente los granos austeníticos son los responsables del extraordinario endurecimiento por deformación de los aceros TWIP.

- Técnicas microscópicas potentes de alta resolución espacial y angular son necesarias para resolver las finas microestructuras macladas de deformación. FIB-ISE nos proporciona un alto contraste orientacional, mientras que el EBSP-OIM FEG-SEM nos ayuda a discernir entre maclas y matriz austenítica a través de la figura inversa de polos.

- En el rango de tamaños de grano estudiado $1.5 \mu\text{m} \leq D \leq 50 \mu\text{m}$, para 10^{-3} s^{-1} , la pendiente de endurecimiento es mayor para los tamaños de grano más pequeños. Sin embargo, el estudio cualitativo realizado muestra que la microestructura más fina parece tener menos fracción en volumen de maclas mecánicas que la microestructura de grano grande para una misma deformación plástica.

- La comprensión del comportamiento mecánico del acero TWIP necesita un estudio más profundo. El endurecimiento basado en un efecto Hall-Petch dinámico no tiene en cuenta los campos de tensiones internos que se generan durante la deformación plástica en las juntas de alto ángulo, tanto juntas de grano como juntas de maclas necesarios para la modelización del comportamiento plástico de los aceros TWIP.

Agradecimientos: Trabajo realizado con financiación de la Unión Europea, Research Programme of the Research Fund for Coal and Steel (proyecto RFSR-CT-00030) y el Ministerio Español de Ciencia e Innovación (action MAT2005-23927-E).

Referencias

1. Frommeyer, G. and O. Graessel, *High manganese steel material for mfg. pipes, bars, etc. useful for crash-stable automobile bodywork, cryogenic vessels and pipelines*. 1999.
2. Frommeyer, G. and O. Grassel, *High strength TRIP/TWIP and superplastic steels: development, properties, application*. Revue De Metallurgie-Cahiers D Informations Techniques, 1998. 95(10): p. 1299-1310.
3. Frommeyer, G., U. Brux, and P. Neumann, *Supra-ductile and high-strength manganese-TRIP/TWIP steels for high energy absorption purposes*. Isij International, 2003. 43(3): p. 438-446.
4. Frommeyer, G.a.G., O., *Patent: Light Constructional Steel and the Use Thereof*. PCT/EP98/04044. WO 99/01585.
5. Grassel, O. and G. Frommeyer, *High-strength and ultra-ductile FeMn (Al,Si) TRIP/TWIP light-weight steels for structural components in automotive engineering*. Stahl Und Eisen, 2002. 122(4): p. 65-69.
6. Bouaziz, O. and N. Guelton, *Modelling of TWIP effect on work-hardening*. Materials Science and Engineering A, 2001. 319-321: p. 246-249.
7. Grassel, O., et al., *High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development -- properties -- application*. International Journal of Plasticity, 2000. 16(10-11): p. 1391-1409.
8. F. de las Cuevas, M.R., A. Ferraiuolo, G. Pralongo, L.P. Karjalainen, J. Alkorta, J. Gil Sevillano. *Hall-Petch relationship of a TWIP steel in XI Congreso Nacional de Propiedades Mecánicas de Sólidos*. 2008. El Bosque (Cádiz).
9. F. de las Cuevas, M.R., A. Ferraiuolo, G. Pralongo, L.P. Karjalainen, J. Alkorta, J. Gil Sevillano, *Hall-Petch relationship of a TWIP steel*. Key Engineering Materials, 2009. **In press**.
10. F. de las Cuevas, M.R., A. Ferraiuolo, G. Pralongo, L.P. Karjalainen, V. García Navas, J. Gil Sevillano. *kinetics of recrystallization and grain growth of cold rolled TWIP steel*. in *Thermec '09*. 2009. Berlin.
11. Sellars, R.L.H.a.C.M., *Worked Examples in Quantitative Metallography*. 2003.
12. Petch, N.J., *The cleavage strength of polycrystals*. J. of Iron and Steel Inst., 1953. 174: p. 25-28.
13. Petch, N.J., *The fracture of metals*. Progress in Metal Physics, 1954. 5: p. 1.
14. R.Ueji, K.H., N. Tsuchida, K. Kunishige, *High Speed Deformation of Ultrafine Grained TWIP Steel*. Mater. Sci. Forum, 2007. 561-565: p. 107-110.
15. Minor, C.A.V.a.A.M., *Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining*. Mrs Bulletin, 2007. 32.
16. Bouaziz, O., S. Allain, and C. Scott, *Effect of grain and twin boundaries on the hardening mechanisms of twinning-induced plasticity steels*. Scripta Materialia, 2008. 58(6): p. 484.
17. Ueji, R., et al., *Tensile properties and twinning behavior of high manganese austenitic steel with fine-grained structure*. Scripta Materialia, 2008. 59(9): p. 963.
18. Zhao, Y.H., et al., *Influence of stacking fault energy on the minimum grain size achieved in severe plastic deformation*. Materials Science and Engineering A, 2007. 463(1-2): p. 22-26.
19. Wang, Z.W., et al., *Influence of stacking fault energy on deformation mechanism and dislocation storage capacity in ultrafine-grained materials*. Scripta Materialia. **In Press, Corrected Proof**.
20. Gil Sevillano, J., *An alternative model for the strain hardening of FCC alloys that twin, validated for twinning-induced plasticity steel*. Scripta Materialia, 2009. 60(5): p. 336.
21. Bouaziz, O., C.P. Scott, and G. Petitgand, *Nanostructured steel with high work-hardening by the exploitation of the thermal stability of mechanically induced twins*. Scripta Materialia, 2009. 60(8): p. 714.

TWIP, ACEROS DE ALTO PORCENTAJE DE MANGANESO. SUS MECANISMOS Y FENÓMENOS ASOCIADOS. PARTE I.

De Barbieri F., Monsalve A. y Guzmán A.

Departamento de Ingeniería Metalúrgica
Universidad de Santiago de Chile
fdebarbieri@gmail.com

1. Resumen

La industria automotriz durante este último tiempo, ha puesto un gran énfasis en los materiales utilizados, basados en la disminución de peso, mejor seguridad, estabilidad, confort, acústica, corrosión y reciclado. Los aceros son en el presente los materiales más utilizados para la fabricación de carrocerías de automóviles con un 99% de uso de este material en la zona de protección de los pasajeros y un 60-70% en el resto de las partes^[1], figura 1.

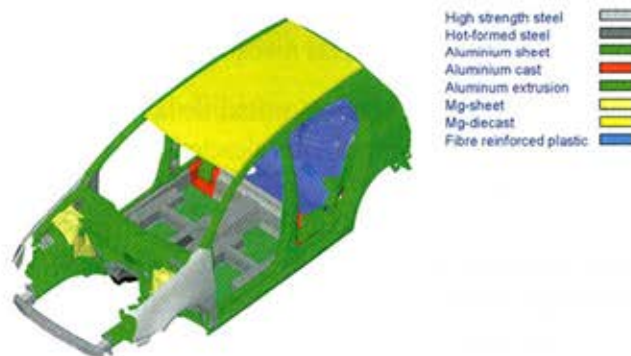


Figura 1. Materiales utilizados en el diseño de automóviles^[1].

Es por esto que los aceros de alto porcentaje de manganeso se han desarrollado fuertemente durante los últimos 20 años. Uno de estos aceros son los denominados TWIP "Twinning Induced Plasticity", lo que quiere decir, plasticidad inducida por maclado mecánico, los cuales se caracterizan, dependiendo de su composición química y tratamientos termomecánicos, por una alta deformación total (60-95%), un alto esfuerzo a la tracción UTS (800-1100 MPa) y una excelente conformabilidad, debido principalmente a la formación de maclas durante la deformación plástica, las cuales actúan como barreras al deslizamiento de dislocaciones.

Los aceros TWIP de alto porcentaje de Mn (>12%), no experimentan transformaciones de fases durante su procesamiento o enfriamiento. Para generar una transformación se debe aportar al sistema un nivel de energía suficiente para generar una transformación de fase. Específicamente, durante la deformación plástica, los aceros de alto porcentaje de Mn pueden experimentar tres tipos de mecanismos de endurecimiento por deformación: maclas mecánicas (TWIP), martensita ϵ (hcp) y α (bcc) inducida por deformación y/o esfuerzo, fenómeno denominado TRIP (Transformation Induced Plasticity)^[1,2,3] y deslizamiento de dislocaciones.

2. Desarrollo Histórico

Descubiertos por Sir Robert Hadfield en 1888^[4], los aceros de alto porcentaje de manganeso son materiales que han sido altamente atractivos en aplicaciones estructurales, debido principalmente a su excelente balance entre resistencia mecánica y ductilidad, propiedades mecánicas buscadas por los ingenieros desde siempre.

Como se muestra en la figura 2, durante la última década ha aumentado considerablemente las patentes e investigación sobre estos aceros austeníticos.

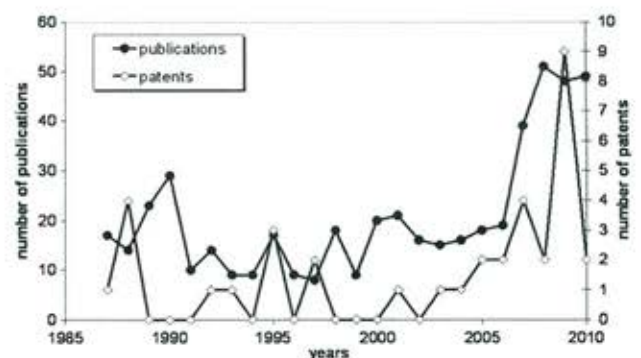


Figura 2. Evolución Histórica de los aceros TWIP^[4].

En 1929, Hall y Krivobok^[5] describieron en detalle la microestructura de los aceros Hadfield. Ellos obtuvieron una microestructura 100% austenítica sólo después de un tratamiento térmico a una temperatura sobre los 500°C seguido de un temple. Tofaute y Linden^[6] mostraron en 1936 que los contenidos de manganeso y carbono requeridos para estabilizar esta estructura austenítica seguía la siguiente relación:

$$\%Mn + 13 \%C \geq 17 \quad (1)$$

donde el C y Mn están expresados en porcentaje atómico.

En relación a la evolución de la microestructura con la deformación plástica a temperatura ambiente, en 1935, Chevernard^[7] fue el primero en asumir la formación de una fase dura durante la deformación, gracias a las investigaciones sobre el endurecimiento por deformación de aceros Hadfield por termomagnetometría. Algunos años más tarde Troiano y McGuire^[8] concluyeron que la interpretación de la transformación de fase inducida mecánicamente en aleaciones binarias Fe-Mn se debía a dos modos de transformación de la austenita a martensita: martensita- ϵ y martensita- α . La fase ϵ fue descubierta por Schmidt en aleaciones Fe-Mn con contenidos de manganeso entre 12 y 29 %.

En 1950, por difracción de rayos X, algunos investigadores observaron un gran endurecimiento por deformación en aceros Hadfield, sin la presencia de martensita- ϵ . Sin embargo detectaron la presencia de defectos planares sugiriendo la ocurrencia de maclado mecánico. Un par de años más tarde la presencia de maclado fue confirmada por microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Simultáneamente, en 1957 Collet et al^[9], observaron que las líneas de deslizamiento en estos aceros Hadfield se cruzaban sin ningún tipo de desviación, incluso después de deformaciones plásticas mayores a un 35%, como se muestra en la figura 3.

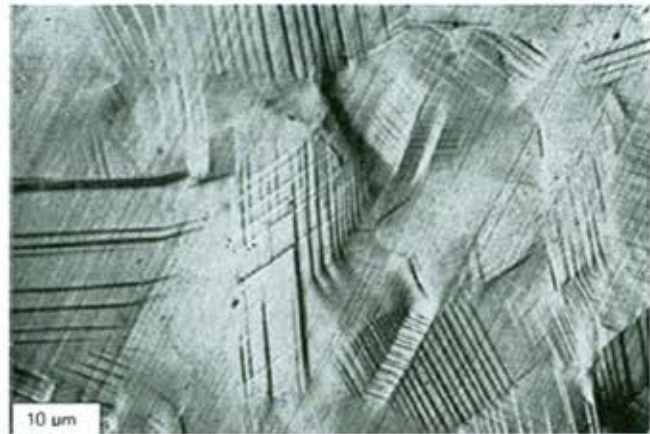


Figura 3. Intersección de las líneas de deslizamiento sin desviación después de un 35% de deformación plástica en aceros Hadfield^[9].

Los investigadores concluyeron que la forma planar de deslizar de las dislocaciones debido a la imposibilidad de que éstas puedan efectuar deslizamiento cruzado (cross-slip), era otro de los posibles mecanismos que contribuían con el gran endurecimiento por deformación en estos aceros. Sin embargo, estas líneas de deslizamiento fueron mal interpretadas por los autores confundiéndolas con maclas mecánicas.

Durante la primera mitad de la década de los 70's, comenzó el interés por estas aleaciones disminuyendo el porcentaje de carbono y aumentando el porcentaje de manganeso. Producto de sus innumerables observaciones sobre la forma de apilamiento de las dislocaciones en los bordes de macla, Rémy fue el primero en suponer que los bordes de macla podían actuar como obstáculos al deslizamiento de dislocaciones.

Años posteriores, Charles^[10] usó una aleación de Fe-30Mn-5Al-0.5C a -196°C para aplicaciones criogénicas. Obtuvieron una resistencia máxima a la tracción de 1200 MPa con un 70% de elongación. Charles observó que a medida que la temperatura a la cual se deformaba este acero era más baja, la fracción de maclado mecánico aumentaba.

Kim et al^[11], considerado como el padre de los aceros TWIP, propuso en la primera mitad de la década de los 90's, una modificación de la composición química que utilizó Charles, con el fin de obtener las mismas propiedades mecánicas, pero a temperatura ambiente.

La composición propuesta fue Fe-25Mn-1.5Al-0.5C-0.1N. Con la disminución del manganeso y el aluminio se pudo obtener por primera vez un acero con un alto desempeño en las operaciones de conformado.

En la primera mitad de la década de los 90's, en Japón (Kobe Steel, Nippon Steel) se publicaron las primeras patentes de aceros TWIP, seguidos por los investigadores koreanos (Posco Company). En la segunda mitad de los 90's, Thyssen Krupp y el Instituto Max Planck lanzaron las primeras patentes en Europa, seguidos por los franceses.

3. Mecanismos y fenómenos asociados.

Los mecanismos que intervienen en el excelente balance entre la resistencia mecánica y la ductilidad de estos aceros son^[12]:

- Envejecimiento dinámico por deformación.
- Maclado Mecánico (Mecanismo de deformación dependiente de la T y Composición).
- Energía de Falla de Apilamiento (EFA).
- Efecto Dinámico de Hall-Petch.

1. Envejecimiento Dinámico por Deformación.

La característica más reconocible de la interacción dinámica entre los átomos de carbono y la movilidad de las dislocaciones en la mayoría de los diagramas ternarios de FeMnC es la presencia del fenómeno de envejecimiento dinámico por deformación en un rango específico de temperaturas alrededor de la temperatura ambiente.

A temperatura ambiente y a velocidades de deformación cuasi-estáticas, la curva esfuerzo-deformación de un acero TWIP de composición Fe-22Mn-0.6C, presenta una forma típica dentada, como se muestra en la figura 4.

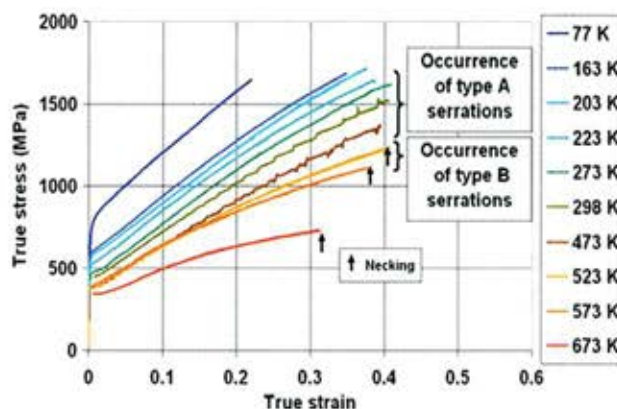


Figura 4. Curva esfuerzo-deformación de un acero TWIP Fe22Mn0.6C a diferentes temperaturas de ensayo^[12].

La ocurrencia de este tipo de comportamiento en los aceros austeníticos de alto porcentaje de manganeso ha sido muy bien descrita en la literatura como el efecto de Portevin Le Chatelier (PLC). Este fenómeno está relacionado con la interacción dinámica entre el deslizamiento de dislocaciones y la movilidad de los átomos solutos a medida que aumenta la temperatura y se ha evidenciado experimentalmente que aquellos aceros austeníticos libres de carbono no presentan este fenómeno.

Dastur y Leslie^[13] fueron los primeros investigadores que estudiaron este fenómeno en los aceros austeníticos Hadfield, por el año 1981. Postularon que la fuente principal del aumento del endurecimiento por deformación se debe al mecanismo de endurecimiento dinámico por deformación el que está relacionado con el efecto Portevin Le Chatelier, en donde existiría una fuerte interacción entre los átomos solutos (Mn-C) con el campo de deformaciones de las dislocaciones, las cuales quedan bloqueadas, aumentando la densidad de dislocaciones y de esta forma el endurecimiento por deformación.

2. Mecanismo dependiente de la composición y temperatura.

En cuanto al mecanismo de deformación dependiente de la temperatura y de la composición, se pueden dividir en tres grupos dependiendo de las características del proceso de disociación de las dislocaciones, con vectores de Burger del tipo $b=a/2[110]$ ^[14]:

- Mecanismo propuesto por Venables.

- Modelo basado en procesos deviatoricos (Cohen y Weertman).
- Modelo basado en la presencia de fallas de apilamiento extrínsecas (Mahajan y Chin).

Venables sugiere que una dislocación de borde en el plano de deslizamiento corta a una que no yace en este plano, siendo esta última una dislocación de tornillo. La dislocación de borde se mueve y se anclan la de tornillo, generando un espiral que se enrolla en la dislocación de tornillo. Ya que los dos brazos de la dislocación que se enrolla rotan en dirección opuesta, una sección se desvía al plano superior y la otra al plano inferior. El vector de Burger del segmento entre las dos secciones cambia de valor, siendo igual a la suma o diferencia de los otros dos vectores de Burger, como se visualiza en la figura 5.

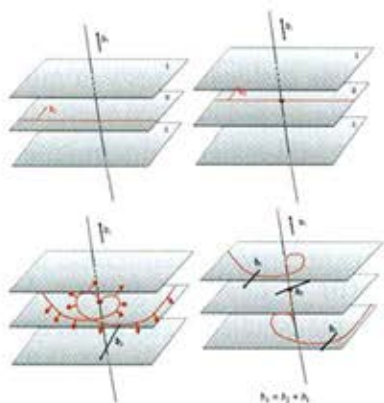


Figura 5. Esquema del mecanismo propuesto por Venables^[14,17].

Cohen y Weertman consideran la disociación de la dislocación perfecta en una dislocación parcial tipo Frank "sessile" (no desliza) y una dislocación parcial tipo Shockley "glissile" (o sea que se mueven sólo por deslizamiento puro), cuando se encuentran con las atmósferas de Lomer –Cottrell. Como se visualiza en la figura 6, la deformación por maclado ocurre en el plano conjugado. Una dislocación parcial de Frank "sessile" se crea por cada dislocación parcial de Schockley generada.

Mahajan y Chin proponen la disociación de dos dislocaciones perfectas co-planares en tres dislocaciones parciales de Schockley en tres planos compactos consecutivos adyacentes, resultando en una configuración de falla de apilamiento que actúa como tres capas para la nucleación de las maclas.

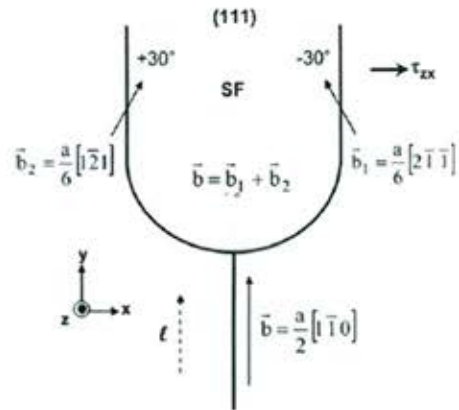


Figura 6. Mecanismo propuesto por Cohen y Weertman en Idrissi et al^[14,18].

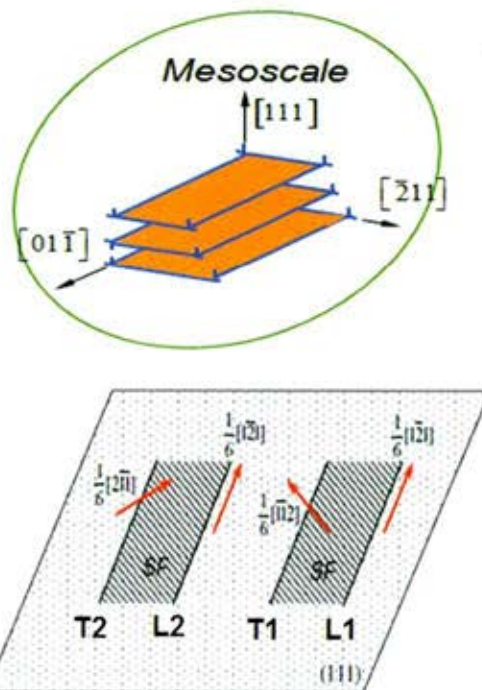


Figura 7. Mecanismo propuesto por Mahajan y Chin^[14,19].

De acuerdo a la figura 7, la dislocación l1 genera la primera capa de falla de apilamiento. Debido a la fuerza repulsiva entre t1 e l2, l2 está forzada a cambiar su plano de deslizamiento a la siguiente capa. Más aún, t1 y t2 pueden reaccionar entre ellas para crear otra dislocación parcial que es exactamente la misma que l1 y esta parcial sólo puede deslizar en una tercera capa por lo mismo ya mencionado. Por lo cual, de acuerdo a esta configuración se nuclea un embrión de macla de tres capas.

3. Energía de Falla de Apilamiento.

La secuencia de apilamiento normal de un cristal FCC es ABCABCABC..., en donde las capas B y C van sobre los huecos de la capa A. Una falla de apilamiento esta tipificada como un defecto planar y es donde una región localizada en el cristal pierde su secuencia regular de apilamiento de átomos.

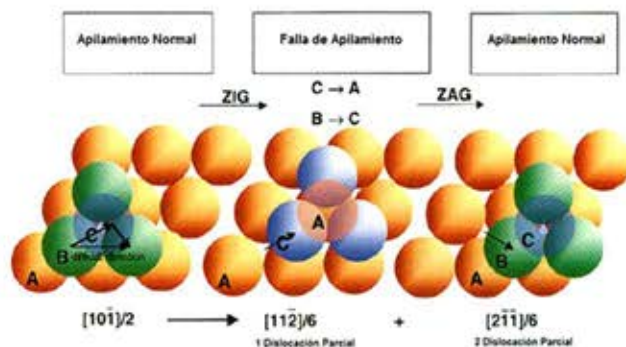


Figura 8. Secuencia de Apilamiento normal y Falla de Apilamiento.

En la figura 8^[15], se puede ver el apilamiento normal de una estructura FCC y un plano atómico que se quiere desplazar hacia la derecha. Como es energéticamente más favorable hacer un zig-zag que cruzar derecho, la dislocación perfecta se disocia en dos dislocaciones parciales.

En el zig se forma una secuencia de apilamiento ACA que es una macla. Por lo que las maclas y las fallas de apilamiento son una consecuencia del movimiento de una dislocación parcial.

Después que la segunda dislocación parcial se ha desplazado, el apilamiento vuelve a ser normal, pero ha dejado una zona deslizada atrás.

Como se ve en la figura 9, existen dos posibles fallas de apilamiento en un cristal FCC, Intrínseca y Extrínseca.

La falla de apilamiento intrínseca puede ser formada por el movimiento de una dislocación parcial del tipo Shockley en un plano compacto, considerando que el movimiento de esta dislocación es plano por medio produciendo una estructura HCP en una red FCC. De esta forma la falla de apilamiento intrínseca podría ser un embrión hcp de martensita.

La falla de apilamiento extrínseca puede ser formada por el movimiento de dos dislocaciones parciales del tipo Shockley en dos planos compactos consecutivos. De esta forma la falla de apilamiento extrínseca puede producir una macla.

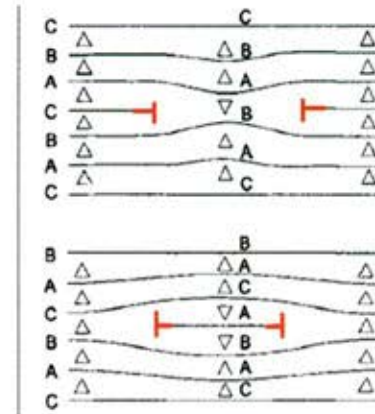


Figura 9. Falla de Apilamiento Intrínseca y Extrínseca.

La falla de apilamiento en una estructura FCC visto desde el punto de vista de la teoría de dislocaciones es una dislocación extendida, consistente en una región HCP rodeada por dislocaciones parciales. La creación de una zona con una secuencia de apilamiento distinta a la FCC, introduce una región con una mayor energía libre que la FCC. Por tanto, la diferencia entre la repulsión de las dos dislocaciones parciales y la energía de superficie de la falla de apilamiento es la EFA^[16].

Las dislocaciones parciales se mueven juntas manteniendo el equilibrio de la región fallada. Debido a esto es que deben mantenerse en el mismo plano y por esta razón es que si las dos dislocaciones parciales (extendidas) fueran de tornillo, no podrían efectuar deslizamiento cruzado. Para hacerlo se debieran recombinar en una dislocación perfecta. Esto último es posible, pero se requiere energía. Mientras mayor el ancho de la región (menor SFE) es más difícil producir la constricción de la región fallada.

4. Efecto Dinámico de Hall Petch.

Finalmente, el efecto dinámico de Hall Petch está relacionado como sigue: aumentando la deformación plástica se forman maclas muy finas, subdividiendo los granos austeníticos originales, generando una mayor obstaculización al deslizamiento de las dislocaciones, aumentando el endurecimiento por deformación^[3].

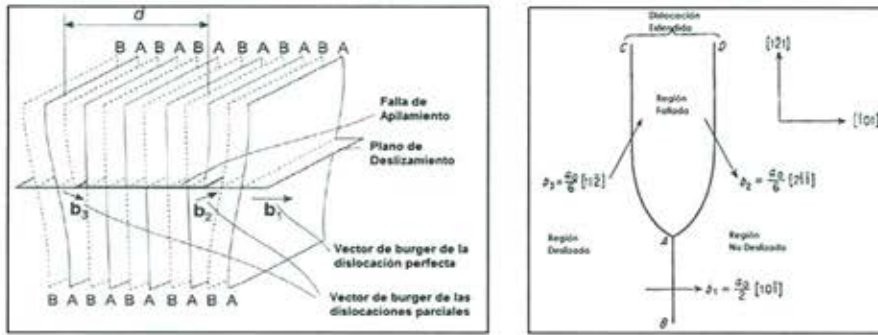


Figura 10.- Esquema de una dislocación extendida^[16].

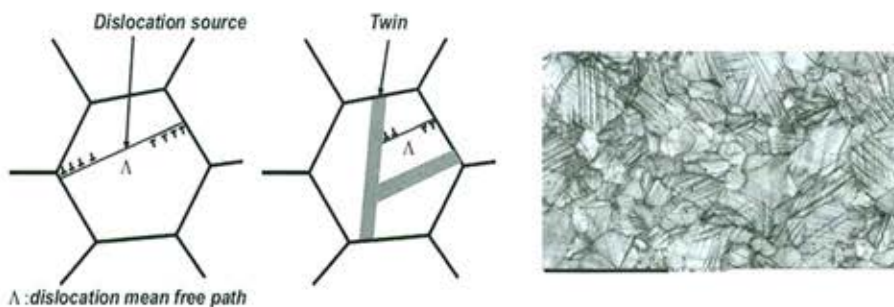


Figura 11.- Efecto dinámico de Hall Petch, generando una obstaculización al deslizamiento de una dislocación^[3].

4. Comentarios

En esta Parte I correspondiente a este trabajo se dio a conocer la historia de la evolución de los aceros de alto porcentaje de manganeso, TWIP, así como también se analizaron los mecanismos y fenómenos asociados a este comportamiento. En la parte II, se analizarán las propiedades mecánicas, termodinámicas y las aplicaciones futuras en la industria.

5. Agradecimientos

Los autores desean agradecer al proyecto DICYT-USACH, denominado "Influence of Al and Si in the fatigue life of twinning-induced plasticity steels".

6. Referencias.

- [1] B.C. De Cooman, Kwang-geun Chin, Jinkyung Kim, "High Mn TWIP Steels for Automotive Applications, New Trends and Developments in Automotive System Engineering" (2011).
 - [2] Y. Tomota, M. Strum y W. Morris, "Microstructural

Dependence of Fe-High Mn Tensile Behaviour", Metallurgical Transactions A, Volume 17A, (Marzo 1986) 537.

- [3] O. Grassel, L. Krugger, G. Frommeyer, L.W. Meyer, High strength Fe-Mn (Al,Si) TWIP/TRIP steels development, properties, application, Int. Journal of Plasticity, 16, (2000), 1391-1409.
 - [4] R.A. Hadfield, Science 1888;12:284
 - [5] J.H.Hall, Trans AIME Iron Steel Div 1929:382
 - [6] W Tofaute, K. Linden, Arch Eisenhüttenwes 1936;10:515
 - [7] P. Chévenard, Métaux 1935;10:203
 - [8] A.R. Troiano, F.T. McGuire, Trans ASM 1943;31:346.
 - [9] G. Collet, C. Crussard, A. Kohn, J. Plateau, G. Pomey, M. Weiz, Rev Métall 1957;54(6):433-86.
 - [10] J. Charles, A. Berzhegan, A. Luttus, P.L. Dancoisne, Met Prog

1981;71.

- [11] Y.G. Kim, T.W. Kim, S.B. Song, In: Proc. ISATA conference 1993; Aachen, Germany.
 - [12] O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy, D. Barbier, "High Manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships", Solid State and Materials Science 15 (2011) 141-168.
 - [13] Y.N. Dastur, W.C. Leslie, Metall Trans 1981;12:749.
 - [14] H.Idrissi, K. Renard, L. Ryelandt, D. Scryvers, P.J. Jacques, "On the mechanism of twin formation in Fe-Mn-C TWIP steels", ActaMaterialia 58 (2010) 2464-2476.
 - [15] E. H. Leet, M. H. Yoo, T. S. Byun, J. D. Hunn, K. Farrell and L. K. Mansur "On the origin of deformation microstructure in Austenitic Stainless Steel: Part II- Mechanism", Acta mater. 49 (2001) 3277-3287.
 - [16] D. Hull, D.J. Bacon, "Introduction to Dislocations", 4 edición, 2001.
 - [17] J.A. Venables, PhilosMag A 1974;30:1165.
 - [18] J.B. Cohen, J. Weertman, Acta Metall 1963;11:996.
 - [19] S Mahajan, G.Y. Chin, Acta Metall 1973;21:1353.

OBTENCIÓN DE UN ACERO CON COMPORTAMIENTO TRIP A PARTIR DE UN ACERO DE ELECTRODO ER 70S-6.

A. Guzmán, A. Monsalve, F. de Barbieri.

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

1. Resumen

En el presente trabajo se busca obtener un acero con comportamiento TRIP (Transformation Induced Plasticity) y evaluar la influencia de la microestructura inicial sobre las propiedades finales. Para esto, se utilizó como materia prima el acero ER 70S-6 fabricado por la Compañía Siderúrgica Huachipato (CSH), cuya composición química es 0,09% C, 1,44% Mn y 0,81 % en masa.

Para la fabricación, se utilizó un proceso combinado de recocido intercrítico a 800°C y enfriamientos continuos (temple en agua, aceite y normalizado), trabajando paralelamente con dos microestructuras iniciales: ferrítica/perlítica (F/P) y ferrítica/martensítica (F/M).

Las velocidades de enfriamientos fueron: 200°C/s, 120°C/s y 20°C/s correspondiente a temple en agua, temple en aceite y normalizado respectivamente. Las probetas obtenidas en cada caso fueron caracterizadas desde el punto de vista microestructural (microscopía óptica, electrónica, de fuerza atómica y difracción de rayos X) y mecánico (ensayos de tracción y anisotropía), logrando obtener el producto final a través de un proceso combinado de recocido intercrítico a 800°C seguido de un tratamiento térmico de normalizado. El acero obtenido presentó las características microestructurales y mecánicas típicas de los aceros con comportamiento TRIP comerciales, lográndose también un afinamiento del tamaño de grano ferrítico al comenzar con una microestructura ferrítico/martensítica, lo que se tradujo en mejores propiedades mecánicas.

2. Introducción

En los últimos años han surgido nuevos tipos de materiales que compiten fuertemente con el acero, entre los que destacan las aleaciones de aluminio, polímeros y materiales compuestos^[1]. Es por este motivo, que las industrias acereras han desarrollado una nueva familia de aceros denominada AHSS (Advanced High Strength Steel) [2], la cual está compuesta por los aceros Dual Phase (DP), Transformation Induced Plasticity (TRIP), Complex Phase (CP) y Martensíticos (M). Esta nueva familia de aceros tiene la particularidad de presentar resistencias máximas a la tracción que oscilan entre 600 – 900 MPa, con elongaciones a la fractura entre 15 – 35 %. En la figura 2.1 se muestra las principales propiedades mecánicas de los aceros AHSS.

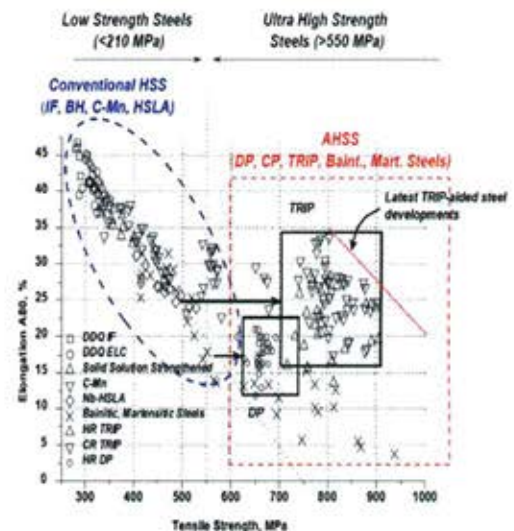


Figura 2.1.- Propiedades mecánicas de los aceros TRIP comparadas con las de otros aceros.

Los aceros TRIP, combinan una alta resistencia mecánica con una buena ductilidad [3][4]. Por este motivo son muy atractivos para la industria automotriz, debido a que disminuyen considerablemente el peso del automóvil sin sacrificar la seguridad de los pasajeros. Este balance apropiado entre resistencia mecánica y ductilidad, proviene de la transformación inducida por deformación de la austenita retenida metaestable a martensita durante la deformación plástica [2][5]. La estabilización de la austenita a temperatura ambiente se debe a su enriquecimiento en carbono, el cual ocurre durante el tratamiento termomecánico de fabricación. Otros factores que influyen en la estabilidad de la austenita son su tamaño de grano, el estado de esfuerzo de la matriz circundante y la temperatura [6][7].

La composición química juega un rol muy importante en la fabricación de estos tipos de aceros, siendo los elementos de mayor importancia el carbono (C), silicio (Si) y Manganeso (Mn). La composición química típica de los aceros TRIP, consideran un 0.1-0.4 %C, 1.5-1.8 %Mn, 1.5-2.5 %Si y Fe en balance (% en masa) [8].

La idea que inspira este trabajo es disponer de un proceso de fabricación de aceros con comportamiento TRIP a través de composiciones químicas estándar ya utilizadas en la industria siderúrgica local.

3. Procedimiento Experimental

Se utilizó como materia prima una palanquilla de acero proporcionado por la Compañía Siderúrgica Huachipato, la cual posee una composición química similar a la de un electrodo ER 70S-6. En la tabla 3.1 se muestra la composición química del acero utilizado.

Se utilizaron palanquillas de dimensiones 19 x 34 x 126 mm, las cuales fueron sometidas a un proceso de homogeneización a 1250°C por 40 min, posteriormente fueron laminadas en caliente en pasadas sucesivas llegando a un espesor de 5,9 mm (69% de reducción), cuidando siempre que la temperatura de fin de laminación no

Tabla 3.1.- Composición química del acero estudiado.

	%C	%Si	%Mn	%S	%P
Muestra	0,084	0,81	1,44	0,005	<0,0005
ER 70S-6	0,090	0,95	1,55	0,020	0,02

descendiera de los 860°C (A3). A continuación la muestra fue dividida en dos, a una de ellas se le realizó un tratamiento térmico consistente en elevar la temperatura hasta 850°C por 10 min para luego ser templada en agua obteniendo una microestructura ferrítica/martensítica (F/M), la otra se enfrió lentamente en el interior del horno después de ser laminada, obteniéndose una microestructura ferrítica/perlítica (F/P). Ambos aceros fueron laminados en frío llegando a un espesor final de 1 mm.

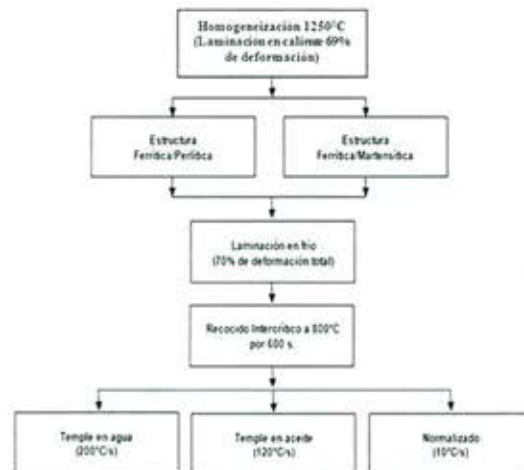


Figura 3.1.- Esquemático del tratamiento termomecánico utilizado.

Para ambas microestructuras iniciales F/P y F/M, se realizó un análisis de la cinética de transformación durante la etapa de recocido intercrítico a 800°C, obteniéndose que con un tiempo de 600 s se obtendría una microestructura compuesta de 50% de ferrita. Los tratamientos térmicos propuestos para obtener una microestructura TRIP consistieron en elevar la temperatura hasta 800°C por 600 s para posteriormente realizar tres tipos de enfriamientos, los cuales consistieron en: normalizado, temple en aceite y temple en agua, cuyas velocidades de enfriamiento fueron 10°C/s, 120°C/s y 200°C/s respectivamente, como se aprecia en la figura 3.2.

Los ataques que se utilizaron en la caracterización fueron nital 3% y LePera. El reactivo nital 3% fue utilizado para delinear los bordes de granos ferríticos y el reactivo LePera para poder apreciar la presencia de austenita, martensita y bainita, debido a que es un ataque de corrosión

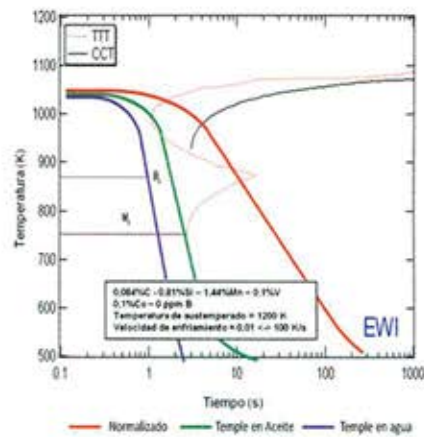


Figura 3.2. Tratamientos térmicos empleados

selectiva. También se usó microscopía electrónica de barrido, fuerza atómica y contraste de interferencia diferencial (DIC: Differential Interference Contrast).

4. Resultados y Discusiones

A continuación se dan a conocer los principales resultados surgidos en el transcurso de esta investigación, discutiéndose algunos detalles de cada uno de ellos.

4.1. Estudio de la cinética de transformación a 800°C.

Con el objetivo de obtener en la microestructura un 50% de ferrita y 50% de austenita se procedió a realizar un estudio de la cinética de transformación durante el recocido intercrítico a 800°C. Para ello se realizaron recocidos intercríticos interrumpidos por un enfriamiento en agua, de tal forma de transformar la austenita presente a 800°C a martensita, midiéndose indirectamente la fracción de austenita a través de la medición de martensita a temperatura ambiente.

4.1.1. Estructura Ferrítica/Perlítica.

En la figura 4.1(a) se muestra la microestructura inicial F/P obtenida después de un enfriamiento lento desde la etapa de laminación en caliente, lográndose apreciar las colonias de perlita y una matriz ferrítica. En la figura 4.1 (b), se muestra la evolución de la microestructura durante el recocido intercrítico, de él se puede concluir que el tiempo crítico de mantenimiento durante el recocido intercrítico fue de 600 s, un mantenimiento superior a este tiempo lleva a un crecimiento del tamaño de grano, lo cual afectaría en las propiedades mecánicas del acero.

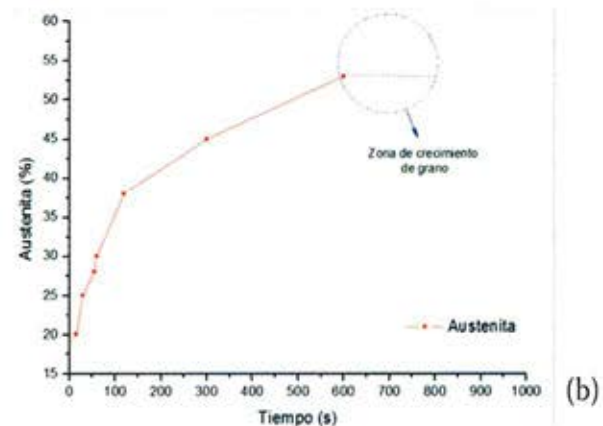
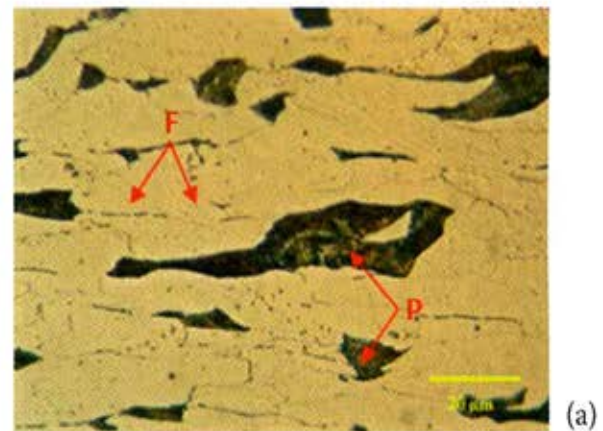


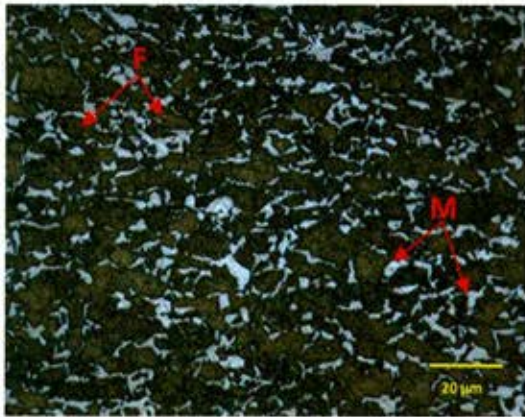
Figura 4.1. (a) Microestructura F/P inicial atacada con nital 3%: F: ferrita; P: perlita; (b) Porcentaje de austenita obtenida al recocer a 800°C el material de estructura F/P y luego templar en agua.

4.1.2. Estructura Ferrítica/Martensítica.

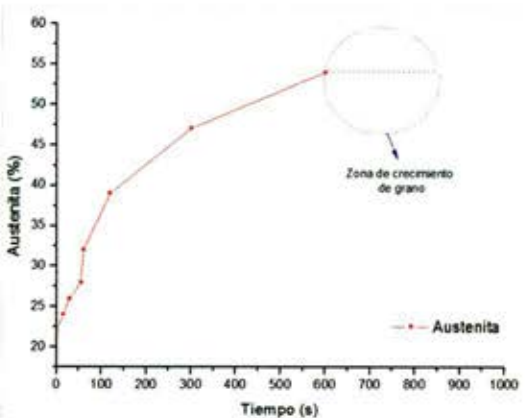
La microestructura original F/M y el porcentaje de austenita medido durante el estudio microestructural a 800°C, se muestran en la figura 4.2. Se observa un incremento en la fracción de austenita desde 32 a 51%, al aumentar el tiempo de mantenimiento a 800°C desde 60 a 600 segundos. A tiempos mayores sólo ocurre crecimiento de grano, por este motivo el tiempo crítico de mantenimiento también sería 600s.

4.1.3. Estudio de microdureza.

Para complementar el análisis microestructural durante el recocido intercrítico, se procedió a realizar ensayos de microdureza a cada una de las probetas, incluyendo las muestras sacadas a diferentes temperaturas. Los resultados se pueden apreciar en la figura 4.3, observándose tres zonas las cuales se definirán como:



(a)



(b)

Figura 4.2. (a) Microestructura F/M inicial atacada con LePera F: ferrita; M: martensita; (b) Porcentaje de austenita obtenida al recocer a 800°C el material de estructura F/M y luego templar en agua.

etapa conocida como recuperación. Posteriormente a temperaturas superiores comienza la etapa de recristalización de la ferrita, nucleando y creciendo nuevos granos libres de distorsión, lo cual provocaría un descenso de la dureza.

- **Nucleación de la Austenita (etapa 2):** Esta zona corresponde entre 700°C y a medida que transcurre el tiempo de mantenimiento durante el recocido intercrítico a 800°C (ver figura 4.3 (b)), a temperaturas superiores a 727 °C (temperatura eutectoide) comienza la nucleación de la austenita, la cual al templar la pieza se transformará a martensita y provocará un aumento en la dureza. Se aprecia también, que a medida que aumenta el tiempo de mantenimiento durante el recocido intercrítico el porcentaje de martensita se incrementa hasta un máximo de 53% para la muestra F/P y un 54 % para la muestra F/M.

- **Etapa de crecimiento de grano (etapa 3):** Esta zona corresponde sobre los 600 s, a tiempos superiores a 600 s la cinética de transformación durante el recocido intercrítico ha finalizado y da comienzo a la etapa de crecimiento de grano, provocando un descenso de la dureza del material. Esto concuerda completamente a lo observado en el análisis metalográfico efectuado anteriormente.

- Zona de Recuperación y recristalización (etapa 1):

En esta zona que corresponde entre 200°C y 400°C (ver figura 4.3 (a)), principalmente se observa que la dureza disminuye, esto es debido que al laminar en frío el material aumenta su energía interna, la cual es almacenada en forma de deformación plástica y defectos reticulares (dislocaciones y vacancias principalmente). Al elevar la temperatura, aumenta el movimiento de las dislocaciones y vacancias, logrando con ello la poligonización de las dislocaciones,

Tabla 4.1.- Evolución de la dureza durante el tratamiento de recocido intercrítico a 800°C.

Probeta	Temperatura (°C)	Dureza muestra F/M (HV)	Dureza muestra F/M (HV)
t ₁	200 °C	338	281
t ₂	400 °C	193	247
t ₃	700°C	285	278
Probeta	Tiempo (s)	Dureza muestra F/M (HV)	Dureza muestra F/M (HV)
t ₄	0	292	284
t ₅	15	312	289
t ₆	30	326	300
t ₇	55	327	309
t ₈	60	343	322
t ₉	120	350	328
t ₁₀	300	354	344
t ₁₁	600	355	347

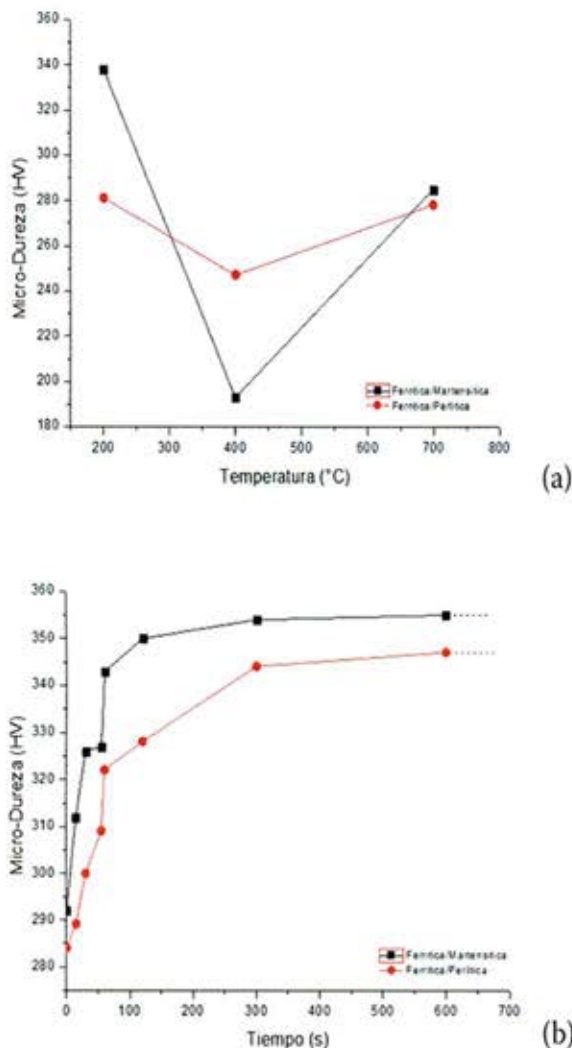


Figura 4.3. (a) Variación de la dureza durante la rampa de calentamiento. (b) Variación de la dureza durante el tratamiento de recocido intercrítico a 800°C.

4.2. Inducción de la Microestructura TRIP.

Una vez realizado el estudio de la cinética de transformación a 800°C y de haber determinado el tiempo de mantenimiento, se procedió a realizar los tratamientos térmicos propuestos para la inducción de la microestructura TRIP. Para esto, se elevó la temperatura hasta 800°C por 600 s, posteriormente se realizaron tres tipos de enfriamientos, los cuales consistieron en: normalizado, temple en aceite y temple en agua, cuyas velocidades de enfriamiento fueron 10°C/s, 120°C/s y 200°C/s respectivamente. Se debe mencionar que se trabajó paralelamente con las dos microestructuras iniciales F/P y F/M.

Según la dureza del material (380 ± 2 HV), la curva de enfriamiento y el análisis metalográfico, la microestructura obtenida a través de temple en agua correspondería a ferrita y martensita, por lo que este tratamiento térmico se descartó completamente, ya que no cumple con el objetivo propuesto de obtener una microestructura típica de los aceros con comportamiento TRIP.

4.2.1. Microscopía Óptica.

Para una correcta caracterización se atacó por 12 s con el reactivo LePera, el cual es una mezcla de dos soluciones. La primera solución es ácido pícrico ($C_6H_3N_3O_7$) en una concentración al 4% peso/volumen en alcohol grado PA. La segunda solución es metabisulfito de sodio ($Na_2S_2O_5$) en una concentración al 1% peso/volumen en agua. Finalmente, el reactivo se preparó mezclando en partes iguales ambas soluciones.

La figura 4.4, correspondiente a un acero de microestructura inicial F/M enfriado en aceite, muestra zonas oscuras que corresponden a ferrita; las zonas claras pueden corresponder a austenita retenida o martensita^[9]. Es preciso la aplicación de otras técnicas de microscopía para proceder a identificar con mayor precisión esta fase clara. Sin embargo, la bainita puede distinguirse debido a su forma acicular y/o angular^[10].

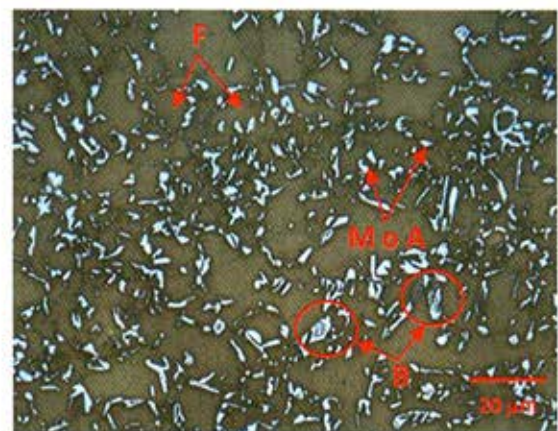


Figura 4.4. Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y templado en aceite (atacado con LePera). Se aprecian dos fases: ferrita (F) (fase oscura) y martensita (M) o austenita (A) (fase clara). La bainita (B) se distingue por ser clara con listones de color marrón en su interior.

En la figura 4.5, correspondiente a un acero de microestructura inicial F/M normalizado, puede apreciarse una microestructura de matriz ferrítica (fase oscura) acompañada de una fase clara que puede corresponder a austenita retenida o martensita. Al igual que en el caso anterior, es necesario la aplicación de otras técnicas de microscopía para identificar de manera más precisa dicha fase, aun cuando la bainita se distingue claramente por poseer "listones" de color marrón, además de su característica forma angulosa.

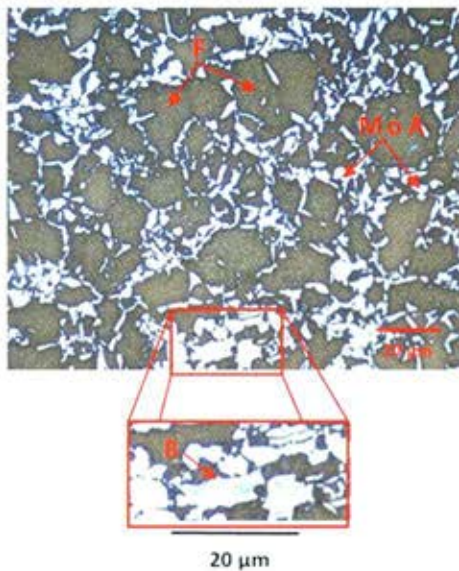


Figura 4.5.- Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y normalizado. Ataque con LePera. Se aprecia ferrita (F), austenita o martensita (MoA) y bainita (B).

4.2.2. Microscopía óptica de contraste de interferencia diferencial (DIC).

El análisis a través de microscopía de contraste interferencia diferencial sólo se realizó a las muestras F/P y F/M normalizadas. Esto debido a que en la microestructura lograda por temple en aceite, no se obtuvo el porcentaje de austenita retenida típica de los aceros TRIP.

A través de esta técnica fue posible visualizar la bainita, debido a su morfología particular y diferenciar las fases por su relieve, debido a la diferencia en la velocidad de corrosión de cada una de ellas. En la figura 4.5 se muestra la microestructura correspondiente a la muestra de estructura original F/P sometida a tratamiento

de recocido a 800°C por 600s y luego normalizada. Se aprecia la presencia de bainita.

En la figura 4.6 se muestra la microestructura correspondiente al material de estructura original F/M sometido a un tratamiento de recocido a 800°C por 600 s y normalizado, pudiendo observarse nuevamente la presencia de bainita con su morfología característica. De esta manera, esta técnica permite confirmar la presencia de bainita, debido a su morfología característica.

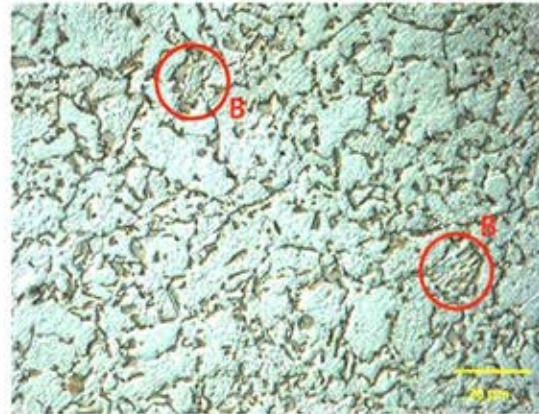


Figura 4.5. Acero de microestructura inicial F/P, recocido a 800°C por 600 s y normalizado, mostrándose la presencia de bainita. Ataque con nital 3%

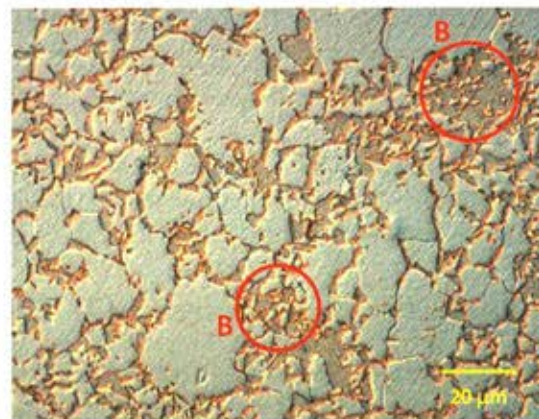


Figura 4.6. Acero de microestructura inicial F/M, recocido a 800°C por 600 s y normalizado, mostrándose la presencia de bainita. Ataque con nital 3%.

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido.

En la figura 4.7 se muestran imágenes de SEM a diferentes aumentos, de ambos aceros (estructura F/M y F/P), después de recocido a 800°C por 600 s y normalizado. Se observa una estructura consistente en

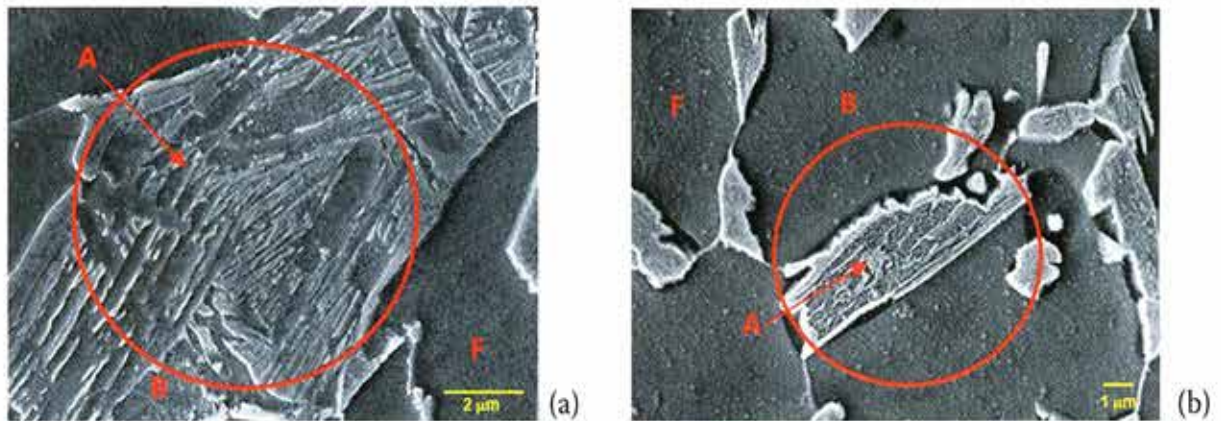


Figura 4.7. (a) Acero con microestructura inicial F/M recocido a 800°C por 600 s normalizado (20.000X), (b) Acero con microestructura inicial F/P recocido a 800°C por 600 s normalizado (15.000X).

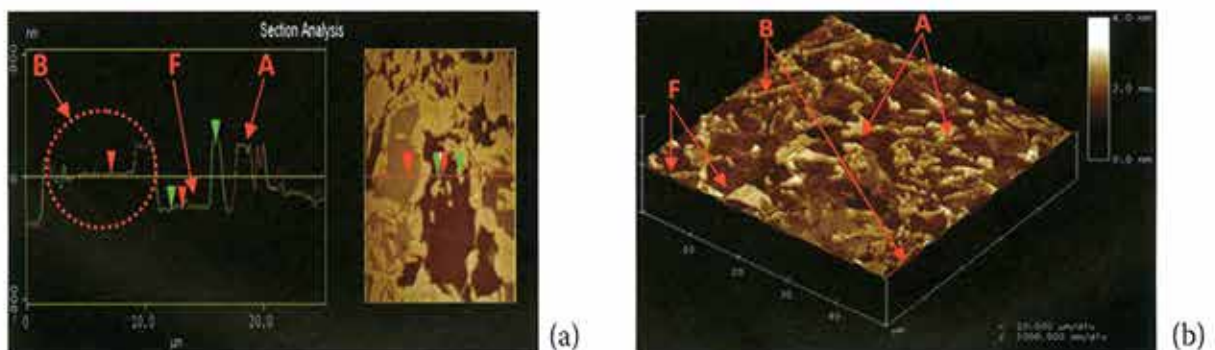


Figura 4.8. (a) Mapa de alturas correspondiente a la muestra F/M normalizada, apreciándose la diferencia topográfica entre cada fase, B: bainita, F: ferrita y A: austenita (b) Imagen AFM de la muestra F/M normalizada, apreciándose la presencia de: ferrita, austenita y bainita.

ferrita (F), austenita retenida (A) y bainita (B). Debido a que la austenita retenida es difícil de identificar y puede presentarse entre los listones de bainita o asociada a la ferrita, es que ha sido necesario utilizar difracción de rayos X para identificar esta fase.

4.2.4. Microscopía de Fuerza Atómica.

La identificación de las fases se realizó utilizando el criterio de alturas [11]. Las piezas fueron atacadas con nital 3%, este reactivo corroe en mayor grado la ferrita, por lo cual es la fase que presenta menor altura, la austenita no es afectada por el nital 3%, por este motivo es la fase que presenta mayor altura, la bainita se identificó de acuerdo a su morfología.

De acuerdo a lo observado en la imagen de AFM, figura 4.8, la bainita presente en este acero corresponde a bainita granular (listones de ferrita con

austenita retenida), lo que corrobora lo discutido y analizado a través de las imágenes de microscopía óptica y electrónica.

4.2.5. Tamaño de Grano.

Se caracterizó el tamaño de grano ferrítico de acuerdo a la norma ASTM E-112, observándose una disminución en él cuando se varía la microestructura inicial. Para el acero con una microestructura inicial F/M el tamaño fue de $7 \pm 1 \mu\text{m}$ (que corresponde a un tamaño ASTM 11), mientras que para el acero con microestructura inicial F/P el tamaño de grano fue de $11 \pm 1 \mu\text{m}$ (correspondiente a un tamaño de grano ASTM 9,5). Esta diferencia se debe al aumento en la cantidad de dislocaciones que genera la martensita en la ferrita, lo que produce nuevos sitios de nucleación de austenita y/o bien a la precipitación de carburos durante el calentamiento.

Tabla 4.2. Porcentajes de austenita presente en la microestructura:
F/M - Normalizada.

Tratamiento térmico	Austenita (%)
Temple en Agua	0
Temple en aceite	2
Normalizado	8

4.2.6. Difracción de rayos X.

Para la cuantificación exacta del porcentaje de austenita retenida presente en la microestructura, se utilizó difracción de rayos X. El rango de barrido de ángulo 2θ abarcó desde los 40° hasta 85° , con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de 1 segundo por paso, encontrándose que el único tratamiento térmico capaz de obtener un porcentaje óptimo de austenita retenida fue el normalizado, como se puede observar en la tabla 4.2.

4.3. Propiedades Mecánicas.

Se midieron las propiedades mecánicas de los aceros obtenidos a través de temple en aceite y normalizados de acuerdo a la norma ASTM E-8.

La tabla 4.3 muestra un resumen de las propiedades mecánicas de las muestras templadas en aceite (TA) y normalizadas (N).

Tabla 4.3 Propiedades mecánicas obtenidas del ensayo de tracción

Probeta	$\sigma_{0.2}$ (MPa)	UTS (MPa)	ϵ (%)	n
F/M - TA	550,5	634,7	25,1	0,14
F/P - TA	500,3	571,5	29,7	0,18
F/M - N	638,4	881,2	16,2	0,14
F/P - N	556,4	802,4	19,4	0,15

En la figura 4.9 se muestra las curvas obtenidas a través del ensayo de tracción, apreciándose la ausencia del fenómeno de fluencia heterogénea en los aceros normalizados. Este fenómeno ha sido reportado en investigaciones realizadas por B.C. De Cooman [12], el cual ha reportado que la presencia de un porcentaje alrededor del 25% de bainita granular en la microestructura de un acero TRIP, conlleva una disminución considerable del fenómeno de fluencia heterogénea y un alto endurecimiento por deformación. Estas mejoras están asociadas al efecto TRIP, en el cual la austenita se transforma a martensita induciendo una alta densidad de dislocaciones en la ferrita, lo que provoca la eliminación o disminución de este fenómeno.

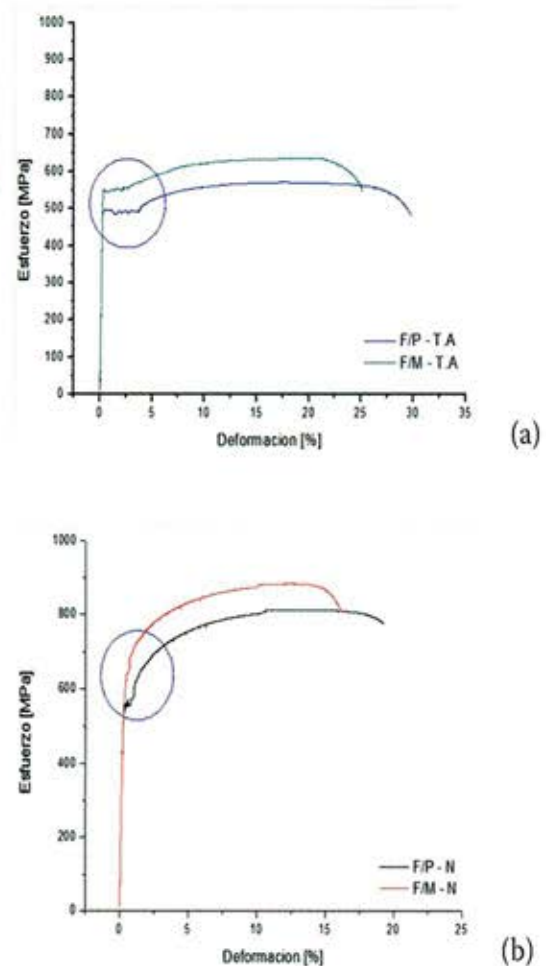


Figura 4.9. Curvas esfuerzo vs deformación ingenieril: (a) Tratamiento de temple en aceite, (b) Tratamiento de Normalizado.

Se evaluó la estabilidad de la austenita presente en la microestructura del acero F/P y F/M normalizada, debido a que es el único tratamiento térmico que cumplió con los porcentajes de austenita (8% de austenita retenida) típicos de un acero con comportamiento TRIP, para lo cual se comparó los contenidos de austenita retenida antes y después de la tracción. Los resultados de los difractogramas obtenidos, se muestran en la figura 4.10, detectándose una disminución del porcentaje de austenita desde un 8% (antes de la tracción) hasta un 2% (después de la tracción), lo cual significa que parte de la austenita retenida se transformó durante el ensayo de tracción, lo que corrobora la presencia del efecto TRIP en el acero.

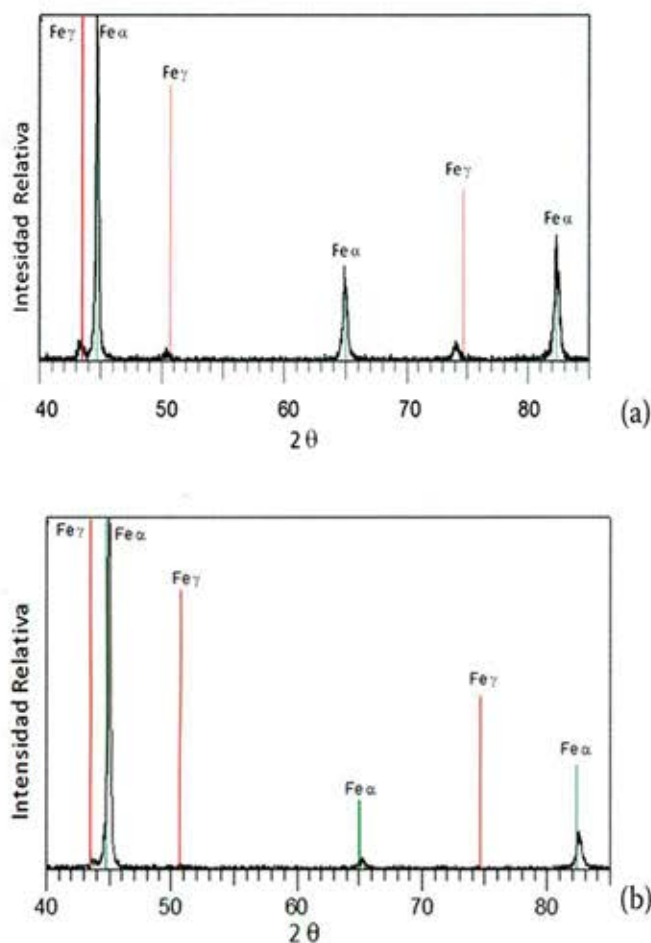


Figura 4.10. Difractogramas del acero de estructura F/M.
a) Sin deformación, b) Ensayado a tracción hasta la rotura.

5. Conclusiones

- A partir de la composición química de un electrodo de soldadura ER 70S-6 se ha logrado definir las características de un tratamiento termomecánico capaz de generar un acero con estructura TRIP consistente en ferrita, bainita y austenita retenida.

- Se ha logrado determinar el tiempo crítico de mantenimiento durante el recocido intercrítico a 800°C para lograr un 50% de austenita y 50% de ferrita, después de templar.

- Se logró caracterizar claramente la microestructura del acero fabricado a través de diferentes técnicas de análisis.

- Es posible variar el tamaño de grano final del acero, modificando su microestructura inicial.

- Se corroboró a través de DRX la presencia del efecto TRIP en el acero obtenido a través de normalizado.

6. Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la DICYT-USACH y al proyecto FONDECYT N°1090311 por el apoyo prestado a la presente investigación.

7. Referencias

- [1] IAE. Improving Sustainability in the Transport Sector through Weight Reduction and the Application of Aluminium. s.l.: International Aluminium Institute, 2007.
- [2] Zackay V., Parker E., "The enhancement of ductility on High-Strength Steels. Trans". ASM, 1967, 60:252-259.
- [3] Petrov R., Kestens L., Houbaert Y., "Recrystallization of a cold rolled trip-assisted steel during reheating for intercritical annealing", ISIJ Int., Vol. 41, N°8, (2001), 883-890.
- [4] Zhang Y., Ma Y., Kang Y. Yu H., "Mechanical properties and microstructure of TRIP steels produced using TSCR process", J Univ Sci Technol B, Vol. 13, N°5, (2006), 416-423.
- [5] Matsumura O., Sakuma Y., "Enhancement of elongation by retained austenite in intercritical annealed 0.4C-1.5Si-0.8Mn steel", T Iron Steel I Jpn, 1987, pp. 570-579.
- [6] Jacques P., Furnemont Q., Lani E., Pardoën T., Delannay F., "Multiscale mechanics of TRIP-assisted multiphase steels: I. Characterization and mechanical testing", Acta Mater, 2007, pp. 3681-3693.
- [7] Shan T., Li S., Zhang W., Xu Z., "Prediction of martensitic transformation and deformation behavior in the TRIP steel sheet forming", Mater Desing, 2008, pp. 1810-1816.
- [8] Zhuan Di Wu, and Hui-sheng Lu, Effect of Thermomechanical Processing on Mechanical Properties of Hot Rolled Multiphase Steel, J Iron Steel Res Int, 2008, pp. 55-60.
- [9] Guzmán A., Obtención de un acero con comportamiento TRIP a partir de un acero de electrodo ER 70S-6 (0,09%C, 1,44%Mn, 0,81%Si), Tesis Ingeniería Civil Metalúrgica, Universidad de Atacama, junio, 2011.
- [10] Amar K., Speer J., Matlock D., "Color tint-Etching for Multiphase Steels", Adv Mater Process, 2003, pp. 27-30.
- [11] Houbaert Y., "Characterization of TRIP Steel by Atomic Force Microscopy and OIM", Mater Sci Eng, 2002, pp. 85 - 90.
- [12] De Cooman B., Structure-properties relationship in TRIP steels containing carbide-free bainite, Curr Opin Solid St M, 2004, 285-303.

USO DE LA ELECTRODEPOSICION DE NIQUEL EN LA FABRICACION DE BLANCOS ANULARES DE URANIO LEU

J. Lisboa¹, J. Marin¹, M. Barrera¹, G. Cifuentes²

¹Departamento de Materiales Nucleares, Comisión Chilena Energía Nuclear
Amunátegui 95, Santiago de Chile, jlisboa@cchen.cl

²Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile
Av. Libertador Bernardo O'Higgins 3363, Santiago de Chile.

Resumen

Los resultados alcanzados en el desarrollo de la tecnología de fabricación de blancos anulares con el objetivo de producir Mo-99 de fisión con blancos que contienen láminas de uranio LEU es satisfactoria^[1]. Se presentan los resultados de la electrodeposición de una fina capa de níquel sobre la superficie del uranio, para lograr depósitos entre 15 a 25 μm de espesor. Fue necesario determinar el potencial para obtener uranio sin presencia de óxido y además determinar a qué intensidad de corriente comienza su formación. Se verificó que la masa de Ni depositada en la lámina de uranio es proporcional al tiempo de electrodeposición y a la intensidad de corriente, análisis de ultrasonido y microscopía electrónica dan cuenta de una buena adherencia y homogeneidad del depósito de Ni. La capa de Ni presenta un alta dureza y tamaño de grano relativamente pequeño con una orientación en el sentido del flujo de corriente.

Palabras clave: Electrodeposición, uranio, níquel.

1. Introducción

Además del uso como combustible para reactores nucleares de investigación, el uranio se utiliza para la producción de ⁹⁹Mo de fisión, que decae en el isótopo metaestable Tc-99m, el cual es el radioisótopo de mayor uso en la medicina nuclear^[2]. La Comisión Chilena de Energía Nuclear (CCHEN) en los últimos 5 años ha trabajado en el desarrollo de la tecnología de producción de ⁹⁹Mo a partir de la irradiación de blancos anulares

que contienen en su interior láminas de uranio LEU. El principal objetivo es lograr ser un productor local de ⁹⁹Mo, a pequeña escala, para satisfacer los requerimientos de medicina nuclear en el país y, de esta forma, reducir la dependencia de suministro extranjero. 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.

En las pruebas de irradiación se ha encontrado dificultad en la remoción de la lámina de uranio desde el blanco, esto se atribuye a la unión entre la lámina de uranio con los tubos de aluminio estructural debido a la mezcla de iones causada por el escape de fragmentos de fisión desde la lámina de uranio. Por esta razón se utiliza el níquel como barrera al escape de los fragmentos de fisión, ubicada entre los tubos de Al estructural y la lámina de uranio. El espesor de esta barrera está determinado por el rango de recuperación de los fragmentos de fisión deseados. La distancia de recuperación máxima es de aproximadamente 7 μm , sin embargo, para proporcionar un rango de seguridad se establece un espesor de capa de 15 μm , que corresponde al doble de la capa máxima. Esta capa debe cubrir completamente la lámina de uranio para evitar la posibilidad de unión localizada con el Al estructural. Este material compuesto debe tener un espesor uniforme para garantizar un ajuste adecuado con el objeto de facilitar el ensamblado y tener una disipación de calor adecuada durante la irradiación^[3]. Los

blancos anulares con níquel como barrera tienen un buen comportamiento bajo irradiación, desde el punto de vista de la transferencia de calor y además se evita la unión entre la lámina de uranio con el aluminio estructural durante la irradiación^[4-5].

En la CCHEN, los resultados alcanzados hasta ahora, indican que las etapas que requieren una atención más exhaustiva, desde el punto de vista técnico, corresponden a “armado y soldadura de blanco anular”, principalmente en lo que concierne a la lámina de níquel utilizada como barrera al escape de productos de fisión. Las razones de este hecho son las siguientes: La especificación más estricta en la etapa de armado del blanco anular corresponde al espacio de aire, el cual permite una muy baja tolerancia, [0.006 – 0.020] mm, entre el conjunto U-Ni y el Al-3003. Como consecuencia de esto, se tiene una abertura muy estrecha donde puede ingresar el conjunto U-Ni. Por esta razón, durante el armado del blanco anular se presenta un problema operacional, el cual consiste en lograr introducir el conjunto U-Ni, sin que la lámina de Ni se arrugue o presente agrietamiento. Para el caso de la etapa de soldadura del blanco anular los resultados obtenidos presentan algunas imperfecciones del tipo porosidad, que de acuerdo a los análisis realizados, provienen del desprendimiento de impurezas presentes en la lámina de Ni, debido a la temperatura alcanzada en el proceso. Por lo tanto, se presume que esta es la causa que no permite un adecuado cordón de soldadura en los blancos anulares.

El desarrollo de la tecnología de fabricación de blanco anular, en la CCHEN, está enfocado a reemplazar la lámina de níquel por un recubrimiento electrolítico de níquel, el cual debe ser caracterizado de manera que cumpla con las especificaciones para ser una efectiva barrera al escape de los productos de fisión. En consecuencia, con el proceso de electrodeposición de Ni en láminas de uranio se pretende solucionar los detalles técnicos explicados precedentemente, y de esta forma mejorar los tiempos de producción y la calidad del blanco anular.

2. Procedimiento Experimental

Para llevar a cabo la electrodeposición se construyó un sistema compuesto de 2 celdas que contienen el electrolito, una celda para calefaccionar el

electrolito y controlar el pH de la solución y la otra para realizar la electrodeposición. La calefacción se realizó a través de un serpentín con circulación de agua calentada con un calefactor de cobre. La agitación de la solución se realizó a través de la recirculación de la solución entre las 2 celdas de acero inoxidable. El ánodo, que corresponde al electrodo positivo en el que se produce la oxidación, se construyó con 2 canastos de acero inoxidable los cuales contienen en su interior calugas de níquel debido a que, si se usa un ánodo que no se disuelve durante el proceso de electrodeposición, las sales de níquel se convierten, por efecto de la electrólisis, en sus ácidos libres, sulfúrico y clorhídrico, con lo que se producirían dos fenómenos: Disminución del pH, ya que aumenta la acidez y disminución de la concentración de sales, influyendo en la eficiencia del proceso^[6]. Como cátodo se utilizó lámina de uranio con dimensiones aproximadas de 100 mm de longitud y 50 mm de ancho, el sistema de electrodeposición se puede ver con más detalle en la figura 1.

Como electrolito se utilizó una solución con una composición de 250 g/L de sulfato de níquel, 60 g/L de cloruro de níquel, 40 g/L de ácido bórico y agua desionizada. Además, a la solución se le agregó 2 ml/L de aditivo Omega que permite darle ductilidad y un semibrillo al depósito de Ni, y 4 ml/L de humectante para bajar la tensión superficial de la solución de Ni, evitando de esta forma que se produzcan poros en el depósito. El sulfato de níquel es la fuente principal de iones de níquel de estas soluciones, mientras que el cloruro de níquel contribuye a la disolución de las formas activadas de níquel y el ácido bórico estabiliza el pH de la solución. Los parámetros iniciales utilizados son los recomendados para la electrodeposición industrial^[7], esto es, pH 4.0, temperatura de 40°C, voltaje aproximado a 2.0 volts.

Las láminas de uranio de dimensiones de 100 x 50 x 0.12 mm fueron sometidas a una limpieza superficial con HNO₃ al 65% durante 10 minutos para eliminar la capa de óxido e inmediatamente después se realizaron las experiencias electroquímicas. Se utilizó una fuente de poder marca Hewlett Packard. El control de pH y temperatura se realizó con un pH/mV/°C meter marca OAKTON. La caracterización de los depósitos se realizó mediante control de espesor utilizando para este un medidor de espesor de películas marca Karl Deutsch,

modelo Leptoskop 2041, un comparador lineal y además se caracterizó el depósito mediante microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y ultrasonido.



Figura 1. Sistema de electrodeposición.

3. Resultados y Discusión

Se determinó el potencial de equilibrio del uranio - 0.33 volts, como se muestra en la figura 2(a).

Sin embargo, como el uranio es muy susceptible de oxidarse, fue necesario realizar una voltametría cíclica para determinar el potencial para el cual se logra uranio metálico sin la presencia de una película de óxido y además determinar a qué intensidad de corriente se comienza a formar este óxido, como se muestra en la figura 2(b), las condiciones usadas para la determinación de las curvas de la figura 2 fueron a un pH 4.0 y temperatura de 42°C, Se uso un potencial por bajo del necesario para tener una formación de óxido y de esta manera es seguro tener depósito sobre la superficie limpia. En el gráfico de la Fig. (2b) el momento en que comienza a formarse depósito de níquel está señalado con líneas verdes para los valores de (-0,660; -0,01006) de potencial e intensidad de corriente, de donde se obtiene que la corriente necesaria para iniciar el depósito de Ni en la superficie del uranio es de 0.5 A.

En la tabla 1 se presentan los resultados de las experiencias realizadas en láminas de uranio natural, de

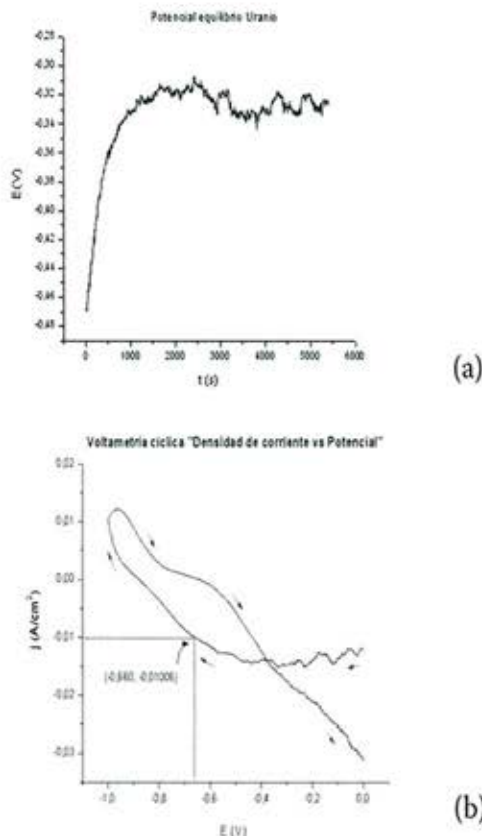


Figura 2. (a) Potencial de equilibrio de uranio y (b) voltametría cíclica en sistema U-Ni.

acuerdo a la secuencia mostrada en la figura 3, se aprecia que la masa depositada se acerca bastante a la predicha por la Ley de Faraday, sin embargo los valores del espesor del depósito de níquel medidos con el equipo Leptoskop difieren con respecto a lo calculado con las corrientes y tiempos de Faraday, esto se atribuye a que a pesar que el uranio posee una muy baja conductividad eléctrica con respecto al Ni, el método de medición considera al sustrato y revestimiento como no conductor y conductor. El aditivo Omega agregado efectivamente mejoró bastante el aspecto del depósito, dejando una superficie más limpia y brillante como se aprecia en la última fotografía de la figura 3.

La distribución superficial del espesor del recubrimiento de níquel para la lámina 11.2 se muestra en la figura 4, cuyo valor promedio corresponde a 32.3 μm , de una población muestral de 24 puntos para la superficie de 50 cm^2 .



Figura 3. Secuencia de la electrodeposición de Ni en U.

Tabla 1. Resultados de la electrodeposición de Ni en U.

ID	I (A)	t (min)	M (g)	e^1 (μm)	M^2 (g)	e^2 (μm)
11.2	3.0	30	1.5	32.3	1.6	18.4
12.1	3.0	40	2.0	45.7	2.2	24.6
10.1	3.2	30	1.6	14.7	1.8	19.7
12.2	3.2	40	1.9	57.5	2.3	26.2
11.1	3.4	20	1.4	9.4	1.2	13.9
8	3.4	30	1.8	39.2	1.9	20.9
12.3	3.4	40	1.9	78.1	2.5	27.9

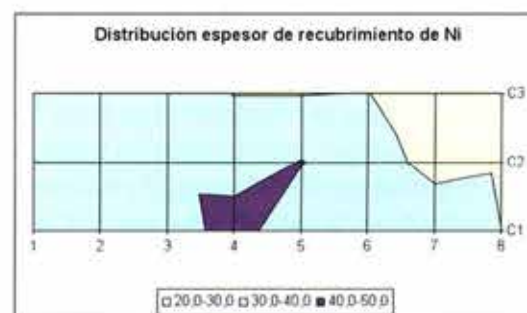


Figura 4. Distribución superficial recubrimiento de Ni.

La mayoría de los valores se ajustan por el centro del rango 30-40 μm . La distribución superficial del depósito de Ni es bastante homogéneo y los mayores valores se encuentran en la parte inferior de la lámina lo que indica que el flujo iónico tiene una trayectoria esperada [8].

Se realizaron análisis de ultrasonido para determinar el grado de adherencia de los depósitos de Ni en uranio, la figura 5 corresponde a una imagen C-Scan de un barrido lineal para la muestra 12.2 donde se ve una señal sin discontinuidad lo que indica cualitativamente que se tiene una buena adherencia del depósito.

La micrografía de la figura 6 muestra un corte transversal de la muestra 8 en la cual se ve la superficie del uranio con un depósito de Ni en ambos costados, los

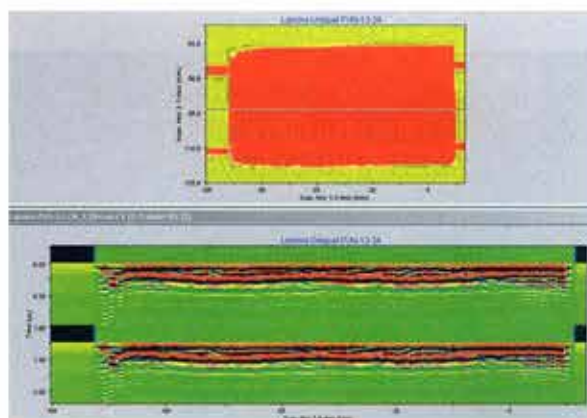


Figura 5. Imagen C-Scan para muestra 12.2.

cuales se observan bastante homogéneos en su espesor, lo que permite garantizar un ajuste adecuado y una adecuada disipación de calor como se indica en [3].

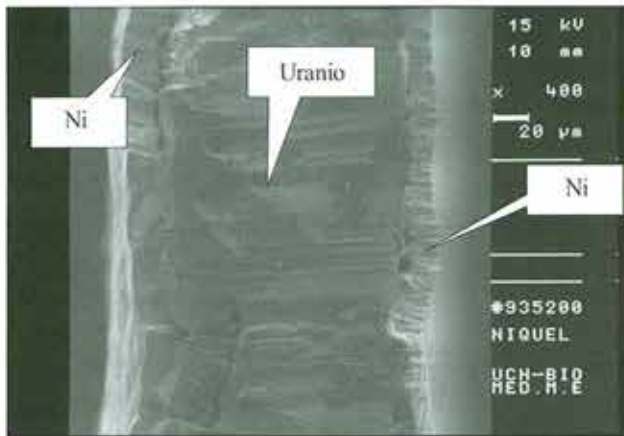


Figura 6. Micrografía corte transversal muestra 8.

La orientación del depósito sigue la trayectoria del flujo de corriente, y como consecuencia el tamaño del grano del depósito es relativamente pequeño [7].

La superficie del depósito se presenta libre de porosidad y en capas que conforman valles y cimas como se observa en la micrografía de la figura 7 y es consecuente con lo encontrado en la señal de ultrasonido C-Scan de la figura 8. La adición del humectante efectivamente corrobora lo indicado por Kanani [8] respecto de la influencia que tiene un surfactante sobre la tensión superficial entre el sustrato y el electrolítico, minimizando de esta manera la presencia de defectos provocados por la presencia de hidrógeno.



Figura 7. Micrografía de superficie de muestra 11.1.

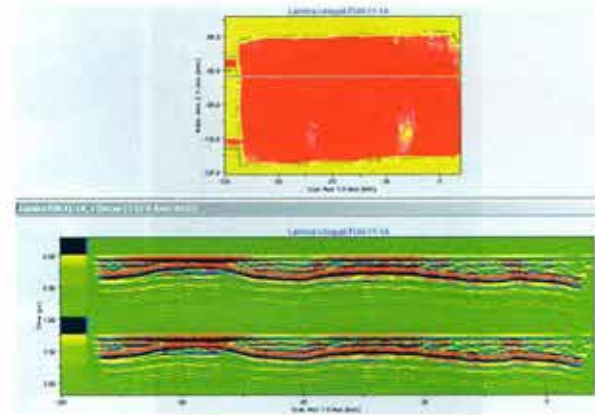


Figura 8. Imagen C-Scan para muestra 11.1.

Se determinó la microdureza Vickers del depósito de Ni, en función de la intensidad de corriente, aplicando una carga de 500 gramos, La tabla 2 muestra una relación directa entre la intensidad de corriente aplicada en el proceso de electrodeposición y la dureza del depósito de Ni obtenida, esto indica que a mayor intensidad de corriente el tamaño de grano del depósito es menor y en consecuencia la dureza se incrementa.

Tabla 2. Dureza del depósito de Ni en función de la intensidad de corriente aplicada.

ID	Dureza (HV-0.5)	Corriente (A)
12.1	398.3	3.0
12.2	406.7	3.2
12.3	426.7	3.4

4. Conclusión

El proceso electrolítico de recubrimiento es factible de realizar en láminas delgadas de uranio, obteniendo un depósito de Ni homogéneo, con buena adherencia y libre de porosidad.

5. Referencias

- [1] R. Schrader et al. "Status the Chilean Implementation of the Modified Cintichem Process for Fission 99Mo Production Using LEU". 30th International meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Washington, USA, 2008.
- [2] G.F. Vandegrift et al. "Converting Targets and Processes for Fission-Product 99Mo from High-to Low-Enriched Uranium". IAEA-TECDOC-1065, Production Technologies for Molibdenum-99 and Technetium-99m. IAEA-Viena, 1999, ISSN 1011-4289.
- [3] J.A. Smaga, J. Sedlet, C. Conner, M.W. Liberatore, D.E. Walker, D.G. Wygmans and G.F. Vandegrift. "Electroplating Fission-Recoil Barriers onto LEU-Metal Foils for 99Mo-Production Targets". Proc. of the 20th International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, October 5-10 Jackson Hole, Wyoming, USA, 1997.
- [4] C.Conner, E.F.Lewandowski, J.L.Snelgrove, M.W. Liberatore, D.E. Walker, T.C.Wiencek, D.J.McGann and G.L.Hofman. "Development of Annular Targets for 99Mo Production". Proc. of the 22nd, International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Budapest, Hungary, 1999.
- [5] C.Conner et al. "Production of Mo-99 from LEU Target-Acid-Side Processing". Proc. of the 23rd International Meeting on Reduced Enrichment for Research and Test Reactors, Las Vegas, Nevada, USA, 2000.
- [6] D.A. Skoog, F.J. Holler and T.A. Nieman. "Principios de Análisis Instrumental", 5ta Edición, Mc Graw-Hill, Madrid, España, 2001. 28023.
- [7] C. INCO Limited, 1989. "Guía para el Niquelado". Publicación revisada en 1999.
- [8] Nasser Kanani, "Electroplating – "Basic Principles, Processes and Practice". First Edition, Berlin, Alemania, Elsevier, 2005.

APLICACIÓN DE PARÁMETROS OPERACIONALES EN EL TRATAMIENTO DE UN MINERAL RADIOACTIVO, PROSPECTO PRODUCTORA.

P. Orrego¹; M. Dides¹, P. Fleming¹, J.P. Orellana²

⁽¹⁾: Comisión Chilena de Energía Nuclear; Departamento de Materiales Nucleares; Sección Geología y Minería; Amunátegui 95, Santiago, Chile, Casilla 188-D, e-mail: porrego@cchen.cl

⁽²⁾: JosePablo.Orellana@snclavalin.com

Resumen

Este reporte sintetiza el pilotaje efectuado al mineral de uranio proveniente del prospecto Productora, ubicado en las cercanías de Vallenar en la III Región de Chile.

El trabajo consiste en chancar y acondicionar el mineral para luego lixiviarlo en pila, "tipo pad", con soluciones sulfúricas. Las soluciones ricas obtenidas fueron concentradas mediante el proceso de extracción por solventes. Finalmente el uranio fue precipitado de estas soluciones con hidróxido de amonio, logrando la obtención de Diuranato de Amonio (ADU), de pureza comercial.

De los resultados obtenidos se determinó que la recuperación promedio alcanza al 87% del U3O8 presente en el mineral. Con consumos de ácidos de 29 (kg/t) de H₂SO₄ para mineral con ley promedio de 0,1% de U3O8. En la etapa de extracción por solvente se obtienen avances con concentraciones de 24 (g/L) de U3O8. Los avances fueron precipitados con NH₄OH obteniendo ADU con leyes de U3O8 que variaron entre 65 y 81%.

Palabras Claves: Uranio, lixiviación, extracción por solventes, precipitación.

Application of Operational Parameters in the Treatment of a radioactive mineral, Prospecto Productora.

Abstract

This report summarizes the work done in the pilot uranium ore from Productora prospect, located near the city of Vallenar III Region of Chile.

The work consisted of crush and conditioning the mineral, then it is leached with sulfuric acid solutions in pad. PLS solutions obtained were concentrated using solvent extraction. Finally, uranium is recovered from feed solutions by precipitation with ammonium hydroxide achieving ADU of commercial purity.

The results obtained are the recovery of 87% of U3O8 with acid consumption of 29 (kg/t) of H₂SO₄ for mineral with law of 0.1% U3O8. At the solvent extraction stage advances obtained had concentrations of 24 g/L of U3O8. Advances were precipitated to finally obtain ADU with laws between 65-81% of U3O8.

Keywords: Uranium, Leaching, Solvent Extraction, Precipitation.

1. Introducción

La obtención de concentrados de uranio mediante técnicas de lixiviación – extracción por solventes y precipitación, fueron aplicadas a nivel industrial en el mundo, en décadas pasadas^[1-2]. Los trabajos a nivel laboratorio, de este tipo, fueron desarrollados e implementados en Chile en los años ochenta^[3], logrando la obtención de concentrados de Diuranato de Amonio, ADU, ((NH₄)₂U₂O₇), de pureza nuclear a partir de minerales y soluciones que contienen este elemento.

El escalamiento de laboratorio a semi-piloto surgió de la necesidad de revalidar los parámetros operacionales, en base a los resultados y experiencias logradas con mineral del Prospecto Productora, propiedad de la Comisión Chilena de Energía Nuclear

(CCHEN), para, posteriormente, escalar a un nivel mayor de operación. Éste prospecto se encuentra en las cercanías de la ciudad de Vallenar, III Región de Atacama. Se estima que su potencialidad es de 300 (t) de uranio como recurso geológico. Personal de CCHEN ha explorado la Anomalía-1 donde se estima que existen alrededor de 60 (t) de uranio como Recursos Indicados, como elemento principal y 236 (t) de Recursos Inferidos.

2. Procedimiento Experimental

El mineral, 54 (t), para el desarrollo del pilotaje fue extraído de zanjas por personal del laboratorio de geología y transportadas al Centro de Estudios Nucleares de Lo Aguirre, ubicado en el kilómetro 20 de la ruta 68.

El mineral fue chancado hasta llegar al 100% bajo 3/8", el que posteriormente fue aglomerado con soluciones de refino, proveniente de la planta de SX y ácido de pureza técnica, con dosis de 18 a 25 (kg/t) de H_2SO_4 , obteniéndose glómeros con 12% de humedad, éstos presentaron buena resistencia mecánica en la lixiviación; el material aglomerado era cargado a la pila, con un área de riego de 4 m² y una capacidad de 5 (t), donde permanecía por 24 (h), antes de iniciar los ciclos de lixiviación. Estos ciclos, consistieron en adicionar soluciones sulfúricas con concentraciones variables entre 9 y 44 (g/L), dependiendo de la recuperación de uranio. Esta adición se realizó mediante goteo con flujos específicos que fluctuaron entre 0,07 a 0,17 (L³/min/m²) lo que junto al área de regado reguló el tiempo de lixiviación. Las soluciones ricas generadas en esta etapa, fueron alimentadas a la planta de SX, logrando ser concentradas y purificadas. Éstas soluciones de PLS presentaban un contenido en U_3O_8 de 1,8 (g/L) y pH 1, las que se contactaron con la fase orgánica, compuesta por Alamine 336 (extractante aniónico, amina del tipo terciaria) y kerosene, la fase orgánica cargada, fue lavada con agua industrial para eliminar los arrastres de fase acuosa, evitando de esa forma la formación de precipitados finos, en la etapa de re-extracción. Posterior al lavado, el uranio fue re-extraído con soluciones de Na_2CO_3 , generándose avances cuyas concentraciones en U_3O_8 variaron entre 12 y 24 (g/L). La recuperación del uranio de estas soluciones de avance, se realizó mediante precipitación con NH_4OH , previa acidificación con H_2SO_4 , este proceso se realizó en forma discontinua. Todas las experiencias de precipitación

fueron realizadas a 60°C; una vez obtenido el ADU, fue lavado con soluciones acuosas a pH 8, en dos etapas, para eliminar restos de solución de sobrenadante. El secado fue realizado a 100°C, durante 6 horas, el material seco fue muestreado para ser caracterizado física y químicamente, finalmente fue envasado y almacenado en la bodega de materiales nucleares del CEN Lo Aguirre.

3. Resultados Experimentales y Discusión

3.1 Aspectos Mineralógicos

La muestra de mineral, presenta una ley promedio de 0,1011% de U_3O_8 y corresponde a menas opacas con teñidos limonitizados en las superficies libres, la mineralización correspondía a Davidita (Fe^{2+} , TR, U, Ca, Na, Zr, Th)(Ti^{4+} , Fe^{3+} , U, V^{3+} , Cr^{3+})₃(O, OH)₇, mineral tipo ilmenita, débilmente magnético, además, exhibía minerales secundarios idiomorfos a pulverulentos tipos Torbernita ($(Cu(UO_2)_2Si_2O_5)_3 \cdot 5H_2O$) y gran cantidad de Autunita ($Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12(H_2O)$), éstos se localizaban en los sistemas de fractura de la roca, normalmente junto a minerales de manganeso, que son indicadores de procesos relacionados a ambientes oxidados, asociados a rellenos de guías o venillas y en menor cantidad en forma diseminada. Al prevalecer la alteración argílica o sílica se originan penetraciones de minerales en la roca originando un diseminado de uranio^[4].

En La Tabla 1, se presenta un resumen del análisis químico de los elementos y compuestos más destacados presentes en el mineral.

Tabla 1: Análisis Químico del mineral del Prospecto Productora.

Especie	%
U_3O_8	0,1011
CuO	0,6
Fe_2O_3	14,0
SiO_2	47,2
Al_2O_3	19,2
CaO	1,1
MnO_2	0,9
MgO	1,2
P_2O_5	0,6
Na	3,7
K	2,5
Mo	0,008
V	0,004

3.2 Aglomeración y Lixiviación.

El mineral fue aglomerado hasta una humedad del 12%, mostrando buena resistencia mecánica, lo que se observó en el momento de la descarga de la pila, ya que la totalidad del mineral se encontraba homogéneamente húmedo, no presentando canalizaciones de las soluciones lixiviantes.

Los ciclos de lixiviación, en la mayoría de los casos fueron cuatro, ajustándose a las condiciones de operación preestablecidas.

El mineral de cabeza, los rípios y las soluciones generadas fueron analizados por uranio mediante la técnica espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP óptico), las impurezas como Fe, Cu, Ca, Mn, Si, por espectrometría de absorción atómica con llama. Además, a las soluciones se les midió el pH que varió entre 0,8 y 1,4 y el potencial óxido – reducción entre 0,52 y 0,77 V_{SHE}, condiciones bajo las cuales el (UO₂(SO₄)₃)⁴⁻ es estable.

La Tabla 2 presenta los datos de flujos específicos, razones de lixiviación y concentración de ácido de las diferentes soluciones de riego utilizadas.

Tabla 2: Parámetros utilizadas en la lixiviación del mineral del Prospecto de Productora.

Pad	Flujo Específico L/min·m ²	Lixiviación							
		R1	C1	R2	C2	R3	C3	R4	C4
		L/kg	g/L	L/kg	g/L	L/kg	g/L	L/kg	g/L
1	0,175	0,38	44	0,49	13				
2	0,153	0,24	35	0,44	34				
3	0,127	0,37	17	0,32	17	0,09	13	0,13	20
4	0,107	0,26	10	0,24	10	0,29	18		
5	0,109	0,23	11	0,22	24	0,22	24	0,22	12
6	0,064	0,22	9	0,22	20	0,22	21	0,22	24
7	0,105	0,25	14	0,22	29	0,25	31	0,25	33
8	0,072	0,23	20	0,22	18	0,22	34	0,21	21
9	0,065	0,23	18	0,22	18	0,23	15	0,20	15

R: Razón de lixiviación C: Concentración de H₂SO₄

La Figura 1, muestra la recuperación de U₃O₈ en función del tiempo, se comprobó que la recuperación es de 50% al quinto día de lixiviación, a partir del décimo día son mayores a 75% y por sobre el 80%, a los 15 días de tratamiento, este comportamiento puede ser atribuido al efecto que tiene sobre el mineral el manejo de las soluciones de lixiviación y la presencia de Torbernita y

Autunita minerales donde el uranio se encuentra en su forma hexavalente y en forma diseminada en las grietas de la roca, lo que implica una acción más eficiente del ácido sobre el material a disolver. El comportamiento del mineral es similar en todos los casos con variaciones en las recuperaciones finales, algo esperado en este tipo de pruebas.

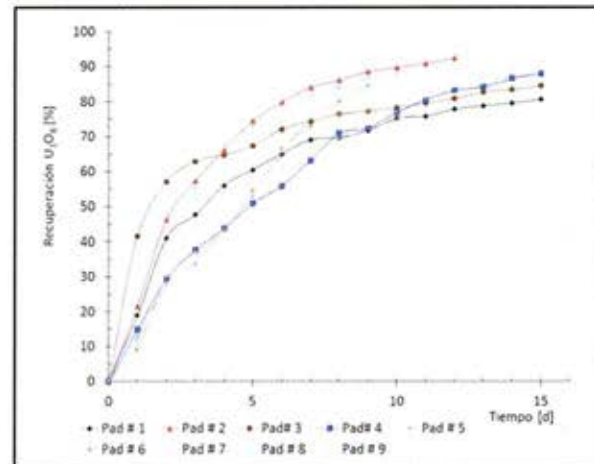


Figura 1: Recuperación de U₃O₈ en función del tiempo.

Tabla 3: Resultados globales de las Lixiviaciones de Productora.

Pad	Tiempo Lix. [d]	Sólido				Extracción U ₃ O ₈ %	Consumo	
		Cabeza		Rípios			H ₂ SO ₄ kg/t	kg/kg U ₃ O ₈
		U ₃ O ₈ %	Fe %	U ₃ O ₈ %	Fe %			
1	15	0,14	6,2	0,018	5,8	80,9	44,3	35,2
2	12	0,14	6,2	0,013	5,8	92,5	27,6	21,6
3	15	0,14	6,2	0,023	5,8	86,5	23,9	19,8
4	15	0,01	6,4	0,023	5,7	88,9	30,1	40,7
5	13	0,07	5,2	0,011	4,0	85,2	26,1	45,0
6	15	0,09	5,2	0,022	4,3	76,8	26,5	38,9
7	15	0,06	5,9	0,007	4,2	90,6	34,8	64,1
8	15	0,03	5,2	0,004	3,9	88,8	23,5	89,1
9	15	0,03	5,9	0,003	3,7	92,0	22,9	75,3

La Tabla 3, presenta los resultados globales logrados en el transcurso de este pilotaje, se muestran parámetros tales como el tiempo de riego, leyes de cabeza y rípios, recuperación de U₃O₈ y consumo de ácido por tonelada de mineral tratado y por kilo de U₃O₈ recuperado. De los resultados mostrados en esta Tabla, es destacable el porcentaje de recuperación de U₃O₈, 87% como promedio de todas las pilas tratadas. El consumo de ácido es variable y está en relación directa con el contenido de uranio en el mineral, independiente de la ley de U₃O₈, el consumo promedio es de 29 (kg/t) de H₂SO₄, sin embargo, a medida

que la ley de U_3O_8 disminuye, el consumo de ácido por kilo de $(U_3O_8)_{recuperado}$ aumenta, para leyes de 0,14% es de 26 (kg/kg), para mineral con leyes intermedias de U_3O_8 , este consumo es 47 (kg/kg) y para leyes bajas, 0,03%, es de 82 (kg/kg), lo que indica que para recuperar la misma cantidad de uranio inevitablemente se debe consumir una mayor cantidad de ácido, debido a la presencia de otros tipos de menas en el mineral que presentan diferentes cinéticas de disolución.

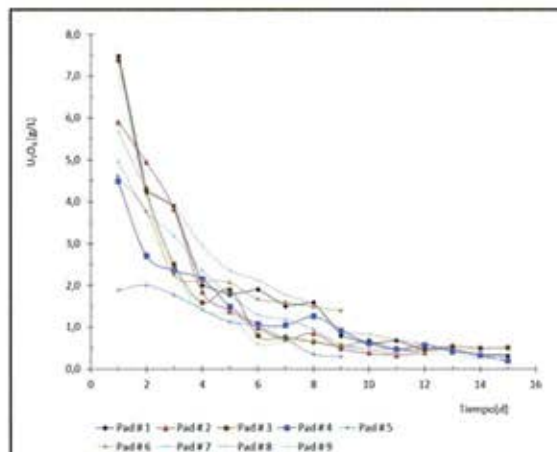


Figura 2: Variación de la concentración de uranio en las soluciones de lixiviación.

En la Figura 2, se observa que las mayores concentraciones de uranio, en todas las pilas analizadas, se obtienen durante los primeros 5 días de operación, lo que permitió alimentar la planta de extracción por solvente con soluciones con contenidos de U_3O_8 y H_2SO_4 constante 1,8 (g/L) y 10 (g/L) respectivamente; el resto de las soluciones era utilizada como soluciones intermedias, útiles en otros ciclos del tratamiento de otra pila, permitiendo con ello una flexibilidad en el manejo de las soluciones de lixiviación mejorando la eficiencia del proceso, en todos los casos el riego era distribuido en toda el área de la pila, implicando buenas recuperaciones.

La tabla 4 muestra un análisis de soluciones, donde se aprecia el contenido de otros elementos que se disuelven junto al uranio.

El nivel de algunas de las impurezas presentes en las soluciones generadas, no constituyen riesgo para el funcionamiento de la planta de SX, en especial los contenidos de Si, generador de *crud* y la de los otros elementos que son principalmente cationes.

Tabla 4: Impurezas presentes en los PLS generados en la lixiviación de mineral de Productora.

PAD	Fe	Cu	Ca	Mn	Si
	g/L	g/L	g/L	g/L	g/L
1	5,9	2,5	0,4	0,8	0,5
2	6,1	1,9	0,5	0,9	0,5
3	6,2	2,0	0,4	0,9	0,5
4	6,4	2,1	0,5	0,8	0,3
5	5,8	2,0	0,5	0,8	0,2
6	3,6	4,1	0,9	0,5	0,4
7	5,4	2,0	0,4	0,9	0,5
8	5,8	2,0	0,4	0,8	0,4
9	6,3	2,1	0,4	0,8	0,4

3.3 Extracción por Solventes

Esta técnica es ventajosa para la concentración y purificación de soluciones que contienen uranio en medio sulfúrico^[5-6], por lo que para concentrar las soluciones procedentes de la lixiviación se operó la planta de extracción por solventes *Hazen Quinn* con capacidad de tratamiento de 40 (L/h) de solución fresca en forma continua. En la Figura 3 se puede apreciar el esquema utilizado durante la operación.

Los principales parámetros controlados, son los flujos de PLS, de orgánico, soluciones de lavado, acondicionamiento y Na_2CO_3 , los que influyen directamente en las razones O/A de operación, además, se tenía un estricto control sobre la altura de la banda de dispersión y la continuidad de fases en los mezcladores.

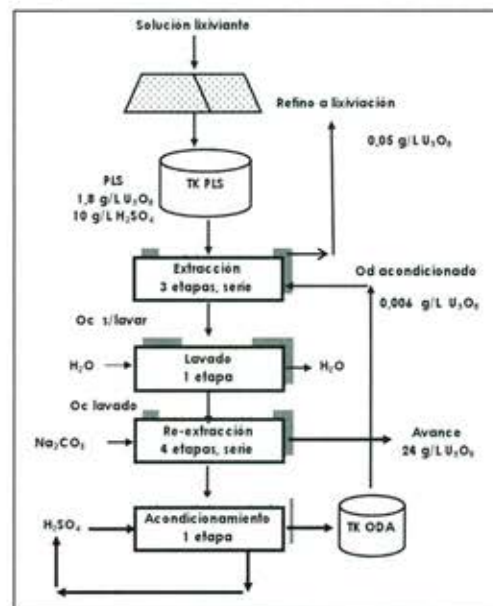


FIGURA 3: Esquema del proceso de concentración de los PLS provenientes de la etapa de lixiviación.

Las soluciones de alimentación a la planta de SX presentaron un contenido en U_3O_8 de 1,8 (g/L) y pH 1, las que se contactaron con la fase orgánica en tres etapas dispuestas en serie. El diagrama de Mc Cabe Thiele para la etapa de extracción, es presentado en la Figura 4, éste muestra que tres etapas son suficientes para obtener un refinado con concentraciones de U_3O_8 menores a 0,1 (g/L), durante la operación los refinados logrados contenían concentraciones menores a 0,01 (g/L). La inexistencia de borras generadas por la presencia de precipitados finos, en las etapas de re-extracción demostró que la etapa de lavado cumple con su objetivo, al eliminar los arrastres de fase acuosa.

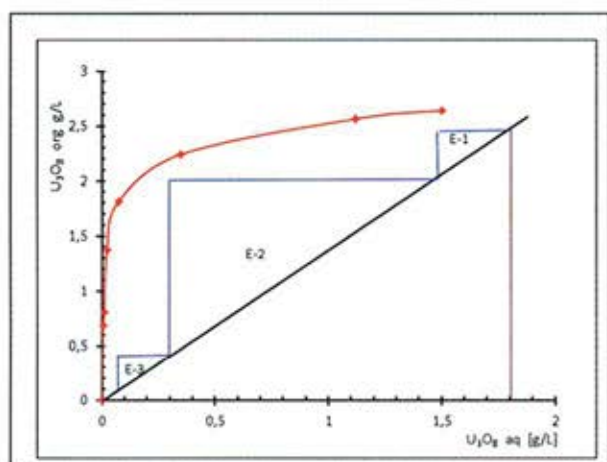


Figura 4: Diagrama Mc Cabe Thiele, etapas de extracción.

En el diagrama, que se muestra en la figura 4, se presentan dos tipos de curva. La curva correspondiente a la Isoterma de equilibrio, que fue obtenida en laboratorio y la curva tipo escalera, correspondiente al proceso real de la planta; ésta demuestra un porcentaje inferior de eficiencia, ya que no se alcanza el equilibrio.

Las soluciones de avance generadas fueron almacenadas, para posteriormente recuperar el uranio contenido en ellas, mediante precipitación con hidróxido de amonio.

3.4 Precipitación a Diuranato de Amonio (ADU).

El esquema utilizado en esta etapa es mostrado en la figura N° 6.

Los parámetros controlados en esta operación, son principalmente flujo específico de solución sulfúrica

en la etapa de acidificación y del precipitante, tiempo de acondicionamiento y madurez del precipitado, que consistió en dejar agitando por un tiempo definido la pulpa. Todas las experiencias de precipitación fueron realizadas con temperaturas de 60°C; una vez obtenido el ADU, éste era lavado con soluciones acuosas a pH 8, para eliminar los restos de solución sobrenadante conteniendo uranio y secado a 100°C por 6 horas y envasado.

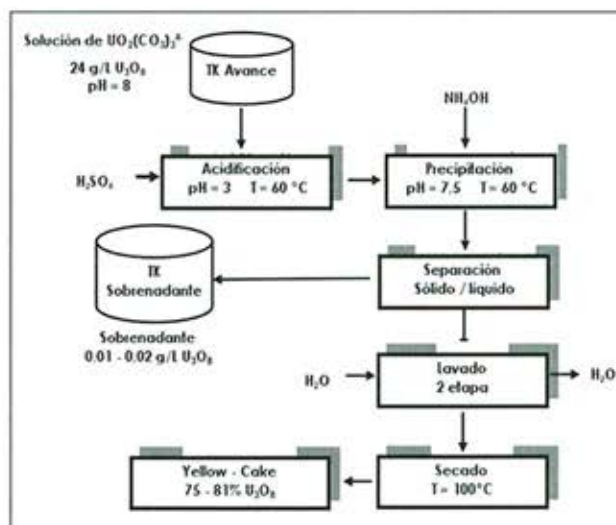


Figura 6: Esquema del proceso de precipitación de soluciones de Carbonato a $(NH_4)_2U_2O_7$.

Tabla 6: Especificaciones del Yellow – Cake obtenido a partir de mineral del Prospecto de Productora

Elemento	(%)	Especificaciones máximas
U_3O_8	65 - 81	70% mínimo
PO_4^{3-}	6,2	4,0
Mo	0,4	0,6
SO_4^{2-}	15,0	10,0
B	0,2	0,2

En la tabla 6, llama la atención el alto contenido de PO_4^{3-} , presente en el ADU, esto se debe a que el mineral contiene Autunita^[4], que es un fosfato doble, el cual es soluble en soluciones sulfúricas y bajo las condiciones de operación, continúa en la línea de proceso. Su eliminación requiere de la aplicación de técnica de extracción por solventes, con el uso de reactivos tales como D_2EHPA - $TOPO$. Por otro lado, también el SO_4^{2-} no cumple con los requisitos de un concentrado comercial, sin penalización.

Al inicio de la precipitación, el uranio está presente como complejo de carbonato soluble, pH 8, por lo que mediante la adición de H_2SO_4 se acidifica, permitiendo usar NH_4OH , precipitando el uranio a pH 7,5. Durante el lavado del ADU, no fue eliminado totalmente el ion sulfato, quedando algo de éste ocluido y contaminando el precipitado. La causa se debe a fuerzas electroestáticas que se generan entre el ion NH_4OH , que es origen básico, y la del ion sulfato, que es origen ácido, manteniendo unido el sulfato al ADU, por lo que se requieren más etapas de lavado para su eliminación.



Figura 5 "Yellow Cake" obtenido por el tratamiento del mineral proveniente de Productora.

El difractograma, de la figura 6, demuestra que las partículas cristalinas obtenidas son de ADU, además, hay presencia de U_2O_5 , que corresponde a una mezcla de óxidos.

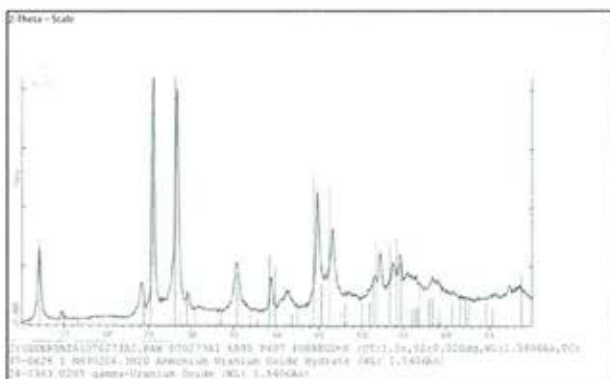


Figura 6. Difractograma de Rayos X, muestra de ADU obtenido durante el proceso de precipitación.

4. Conclusión

La realización de este pilotaje permitió, escalar a un mayor nivel de operación lo realizado. Los resultados obtenidos confirman la validez de los parámetros operacionales aplicados en los diferentes procesos llevados a cabo a nivel laboratorio, para la obtención de concentrados de uranio desde sus minerales. Éstos, además, permiten visualizar que el diagrama de flujos desarrollado presenta grandes ventajas por su baja inversión y bajos costos de producción, lo que contribuiría a impulsar el beneficio de minerales uraníferos, de características geológicas similares al aquí tratado.

La experiencia adquirida, en este pilotaje, fue aplicada en la recuperación de uranio, desde soluciones ácidas, provenientes de la División Radomiro Tomic (DRT), CODELCO Chile.

Estas técnicas se aplican actualmente en los laboratorios de la CCHEN, Lo Aguirre, para recuperar y purificar concentrados de uranio propio y proveniente de otras fuentes.

5. Bibliografía

1. R.C. Merrit, "The Extractive Metallurgy of Uranium", Colorado School of mines Research Institute, 1971.
2. "PRODUCTION OF YELLOW CAKE AND URANIUM FLUORIDES", Proceedings of an Advisory Group Meeting, Paris, 5 - 8 June 1979, INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 1980
3. Remetallica, revista del Departamento de Metalurgia, N° 6, Santiago, Chile, Noviembre 1984
4. Alarcón B., "Estudio Petro-calográfico de muestra de Productora, Vallenar" Informe interno CCHEN, Abril 2008.
5. Lo, Baird Hanson, "Handbook of solvent extraction", 1983.
6. Ritcey, G.M; Lucas, B.H; "Stage wise Separation of Uranium, Thorium and Rare Earths by Liquid-Liquid Extraction", Mines Branch Technical Bulletin, TB 113, Canada, Dept. of Energy, Mines and Resource, Ottawa, 1969.

