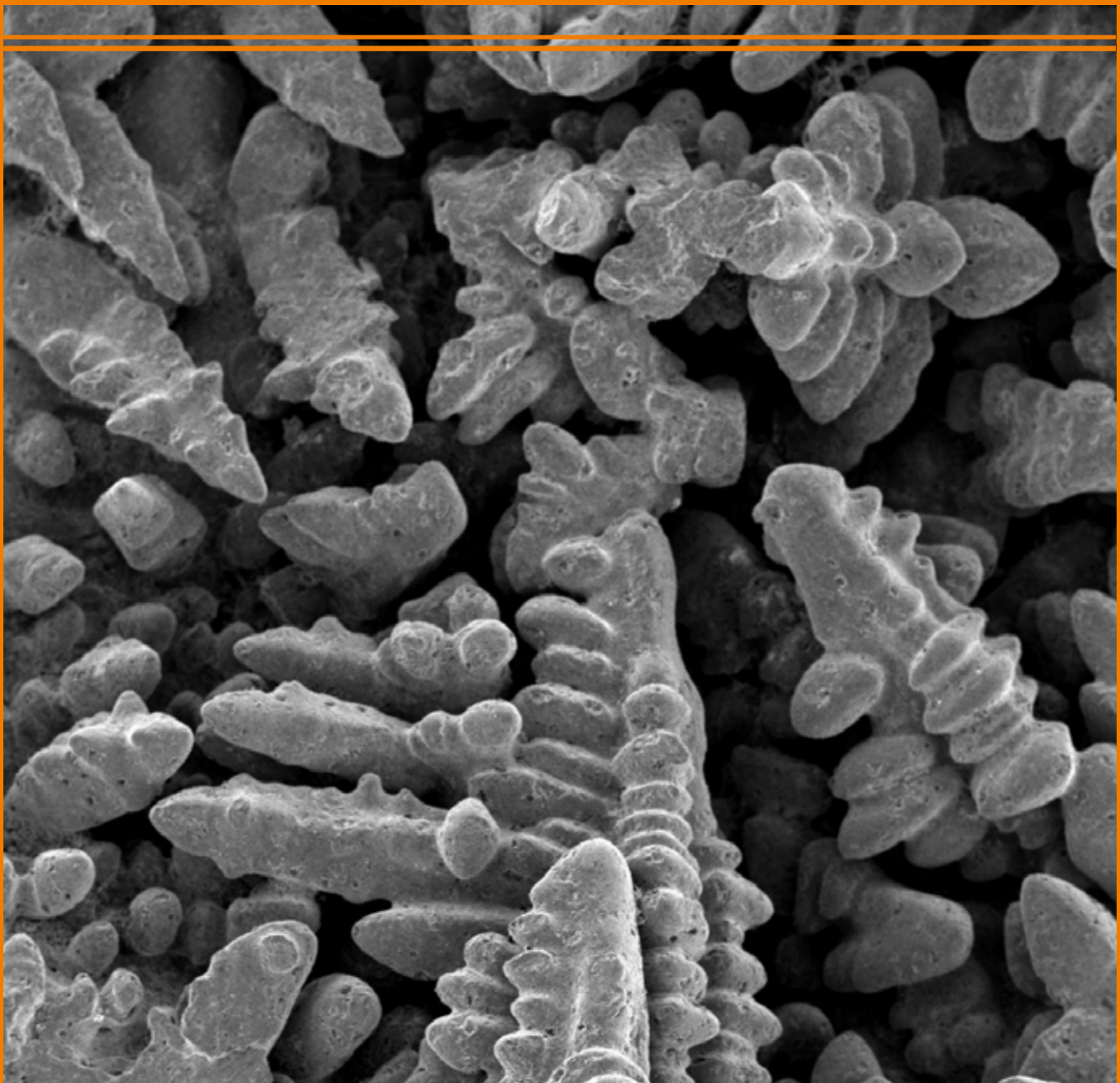




UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE

REVISTA

REMETALLICA





DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA
METALÚRGICA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

EDITADA POR EL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
FACULTAD DE INGENIERÍA / UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE

ISSN 0714-291 Versión Impresa / 2735-6566 Versión Digital / Vol. 36 / N° 24 / 2021

DIRECTOR

Dr. Oscar Bustos Castillo
oscar.bustos@usach.cl

EDITOR GENERAL

Dr. José Luis Martínez
joseluis.martinez@usach.cl

COMITÉ EDITORIAL

Dr. Francisco Alguacil (España)
Dr. Linton Carvajal (Chile)
Dr. Rafael Colás (México)
Dr. Iván Houbart (Bélgica)
Dr. Alberto Monsalve (Chile)
Dr. Patricio Navarro (Chile)
Dr. Juan Pérez Ipiña (Argentina)
Dr. Cristián Vargas (Chile)
Dr. Enrique Vera (Colombia)

TRADUCCIÓN E INTERPRETACIÓN INGLÉS

Dr. (c) Luisauris Jaimes (Universidad de Santiago de Chile)

SUPERVISIÓN Y PRODUCCIÓN

Francisco Rodríguez
francisco.rodriguez@usach.cl

DISEÑO Y DIAGRAMACIÓN

Rodrigo Calderón
rodrigo.calderon@usach.cl

FOTO PORTADA

Martensita de bajo carbono.
Gentileza de Dr. Felipe Castro.

CORRESPONDENCIA

Dr. Oscar Bustos
oscar.bustos@usach.cl

ÍNDICE

Rodrigo Allende

Aumento de productividad en una planta de fabricación de electrodos de acero AWS 70S-6 mediante modificación de la etapa de trefilación húmeda. _____ 3-8

Alberto Monsalve

Fragilización por hidrógeno y Brush Plating. _____ 9-18

Francisca Rojas

Evaluación electroquímica de nuevos inhibidores de corrosión para molienda de minerales con agua de mar. _____ 19-24

Matías Bordone

Caracterización de material y determinación de propiedades de fractura de un acero TWIP. _____ 25-39

Rodrigo Allende

Arqueometalurgia: Una mirada al desarrollo de culturas prehispánicas mediante la fabricación, uso y distribución de piezas metálicas. _____ 41-49

Nicole Rodríguez

Estudio de la influencia de gases de protección en el esfuerzo de corte de soldaduras de filete fabricadas por GMAW-SC. _____ 51-58

Gerardo Cifuentes

El triángulo virtuoso de la corrosión-protección electroquímica. _____ 59-69

Determinación de la respuesta a fatiga de GLARE (Glass Reinforced Laminate) reforzado con nanotubos de carbono

Determination of the fatigue response of GLARE (Glass Reinforced Laminate) reinforced with carbon nanotubes

C. Valderrama¹, R. Solís², A. Artigas^{3,4}, A. Monsalve^{3,4}

¹Academia Politécnica Aeronáutica, Fuerza Aérea de Chile.

²CIDCA, Fuerza Aérea de Chile.

³Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

⁴Programa de Integridad Estructural.

alberto.monsalve@usach.cl

Resumen

Se investigó la respuesta a fatiga de GLARE (Glass Reinforced Laminate) fabricado con resina epóxica reforzada con nanotubos de carbono (NTC). Para la fabricación del Glare se utilizó Al 2024-T3, fibra de vidrio S2-5433, resina epóxica L20 y endurecedor EPH-161. Se usaron NTC comerciales. Las muestras se prepararon íntegramente en el taller de materiales compuestos de la Empresa Nacional de Aeronáutica (ENAER). Se utilizaron probetas rectangulares de 50 x 140 mm de acuerdo a la norma ASTM E647. Con el fin de reforzar la resina epóxica utilizada, se agregaron NTC en las dosificaciones de 0,5 y 1% en peso. Se determinaron las curvas carga versus número de ciclos utilizándose cinco niveles de carga y tres probetas por cada nivel. Se determinaron las curvas de Paris para cada una de las configuraciones fabricadas, determinándose los coeficientes C y m. La metodología experimental consideró en todos los casos una perforación circular de 7,7 mm de diámetro en el centro de cada probeta, dos entallas ubicadas perpendiculares al eje de aplicación de carga de 2 mm y una pregrieta de 3 mm de longitud. Los resultados se compararon con los resultados obtenidos con GLARE fabricado sin refuerzo a través de ensayos de fatiga, obteniéndose en todos los niveles una mejora en la vida a fatiga.

Palabras Clave: GLARE; Nanotubos de Carbono; Fatiga; Curva de Paris.

Abstract

The fatigue behaviour of GLARE (Glass Reinforced Laminate) fabricated with an epoxy resin reinforced with carbon nanotubes was investigated. 2024-T3 aluminum alloy, glass fiber S2-4533, L20 epoxy resin and EPH-161 hardener were used. Commercial CNT were added to epoxy resin. Samples were prepared in composite materials laboratory of "Empresa Nacional de Aeronáutica" (ENAER). Rectangular-shaped samples (50x140 mm), in accordance with ASTM E647 standard were tested. In order to reinforce the epoxy resin, 0.5wt% and 1wt% of CNT were added. The load vs number of cycles curve were determined using five load levels and three probes per level. Paris curve for each of the fabricated configurations were plotted, determining the C and m coefficients. The experimental methodology considered in all cases a 7.7 mm diameter hole in the center of the samples, two notches perpendicular to the load direction 2 mm and a precrack of 3 mm in length. The results were compared with those obtained in GLARE without CNT, obtaining in all cases an enhancement in the fatigue behavior in the cases of GLARE reinforced with CNT.

Keywords: GLARE; Carbon Nanotubes; Fatigue; Paris Curve.

Introducción

A partir de los años 80, se han desarrollado principalmente para la industria aeronáutica materiales metálicos reforzados con fibras. El GLARE (Glass Laminate Reinforced), es uno de estos materiales y consiste en láminas de aluminio entre medio de las cuales, se insertan láminas de fibra de vidrio. En la unión de estas láminas se utiliza resina epóxica. Las propiedades mecánicas que presentan estos materiales, son suficientemente elevadas como para que hayan sido ya introducidos a la industria aeronáutica, especialmente por la empresa AIRBUS. En la Figura N° 1 se muestra un esquema del GLARE, donde puede verse la estructura, consistente en capas de aluminio entre las cuales, se introducen láminas de fibra de vidrio (Botelho *et al.*, 2006).

Las láminas de fibra de vidrio a su vez pueden ser fabricadas a partir de un conjunto de láminas unidireccionales según la nomenclatura descrita en la Tabla N° 1. Por ejemplo GLARE 3A significa que cada lámina de fibra de vidrio corresponde a dos capas de fibra, una orientada a 0° y otra a 90° respecto de la dirección de laminación de la lámina de aleación de aluminio. La expresión GLARE 3 2/1 0.4 significa 2 láminas de aleación de Al de 0,4 mm de espesor y 1 lámina de fibra de vidrio de tipo 3A.

Los nanotubos de carbono (NTC) han sido objeto de investigación desde que fueron descubiertos en 1991 por Iijima. Los NTC consisten en tubos delgados y largos que son básicamente láminas de grafeno enrolladas en cilindros y se caracterizan por elevadas

propiedades mecánicas térmicas y eléctricas (Rau-nika *et al.*, 2017), presentando una relación de largo sobre diámetro superior a 106. Su rigidez se encuentra entre las más altas entre los materiales conocidos. Por medio de microscopía de fuerza atómica, se ha medido un módulo de elasticidad de 1TPa con una resistencia tensil (UTS) de 63 GPa (Harris, 2004). En comparación la fibra de carbono presenta un módulo de elasticidad de 800 GPa y la fibra de vidrio de sólo 70 GPa. Además, los nanotubos de carbono pueden deformarse mucho antes de fracturarse, mostrando una gran capacidad de recuperar su forma inicial después de ser deformados. Una de las

Tipo	Dirección de la fibra	Espesor del prepreg (mm)
GLARE 2A	0°/0°	0,250
GLARE 2B	90°/90°	0,250
GLARE 3	0°/90°	0,250
GLARE 4A	0°/90°/0°	0,375
GLARE 4B	90°/0°/90°	0,375
GLARE 5	0°/90°/90°/0°	0,500
GLARE 6	45°/45°	-

Tabla N° 1. Tipos de GLARE fabricados de uso comercial.

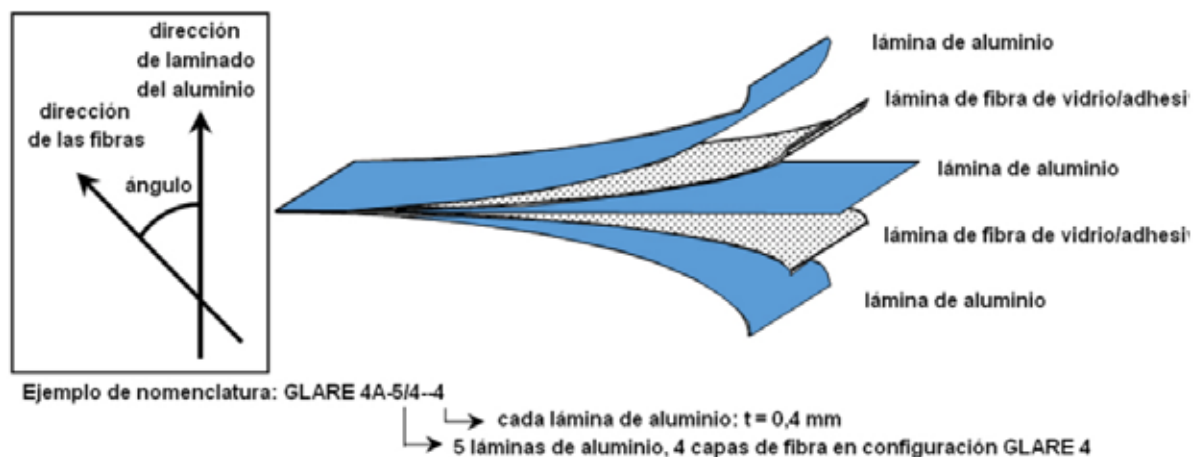


Figura N° 1. Estructura del GLARE mostrando las capas de Al y de fibra de vidrio.

tendencias actuales es la de incorporar NTC a materiales poliméricos con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de éstos. A su vez, estos polímeros reforzados con NTC pueden utilizarse en la fabricación de materiales compuestos con propiedades mejoradas a partir del empleo de estos polímeros reforzados.

En el presente trabajo, se busca mejorar aún más las propiedades mecánicas del GLARE, a través del refuerzo de la resina epóxica con partículas de nanotubos de carbono.

Experimental

En el Taller de Materiales Compuestos de la Empresa Nacional de Aeronáutica (ENAER) se fabricó GLARE 3 2/1 0,4, cuyo significado se aclaró en el punto anterior. Las láminas de aluminio correspondieron a la aleación 2024 T3. La resina utilizada correspondió a la resina L 20 con el endurecedor EPH 161, fabricada por la compañía alemana "R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH". Se agregaron NTC en concentraciones de 0,5 y 1% en peso. La mezcla de los NTC con el endurecedor se realizó por medios ultrasónicos para evitar la aglomeración de los NTC y seguidamente se agregó el endurecedor a la resina en proporción 1:4. La mezcla obtenida se utilizó para impregnar la fibra de vidrio, que fue la de denominación comercial S2-4533. Seguidamente se realizó la unión de las planchas de aleación de Al y la lámina de fibra de vidrio impregnada con la mezcla de resina, endurecedor y NTC, tras lo cual se realizó el curado de acuerdo a las siguientes condiciones

(Valderrama, 2019): 16 h a 30°C seguido de 8 h a 60°C, ver Figura N° 2.

Para los ensayos de fatiga se utilizó la probeta mostrada en la Figura N° 3a.

Las dimensiones de las probetas utilizadas están basadas en la norma ASTM E647 (ASTM International, 2013). Con el fin de comparar los resultados de ensayos de fatiga con probetas que a futuro serán impactadas balísticamente con munición de calibre 7,62 mm, se realiza una perforación circular de 7,7 mm en el centro de cada una. Con el objeto de asegurar que el crecimiento de grietas por fatiga se realice en los vértices de la perforación, se realizan dos entallas de 2 mm de largo a los largo de un plano ecuatorial de la perforación circular como se muestra en la Figura N° 3b. Los ensayos de fatiga fueron realizados en una máquina de fatiga resonante RUMUL modelo MIKROTRON de 20 kN de capacidad. Con el fin de alejarse de la influencia de la entalla fabricada mediante retiro de material, se hizo crecer la grieta desde 2 hasta 5 mm (es decir se produjo un incremento de 3 mm en la longitud de la grieta a cada lado de la perforación). Enseguida, se contabilizó el número de ciclos necesarios para producir un incremento en la longitud de grieta desde 5 hasta 10 mm como se muestra en la Figura N° 4. En todos los ensayos de fatiga realizados, se utilizó un razón de carga $R=0,5$.

Se obtuvieron curvas carga versus número de ciclos (curvas S-N) y curvas de Paris.



Figura N° 2. Plancha de GLARE durante el proceso de curado.

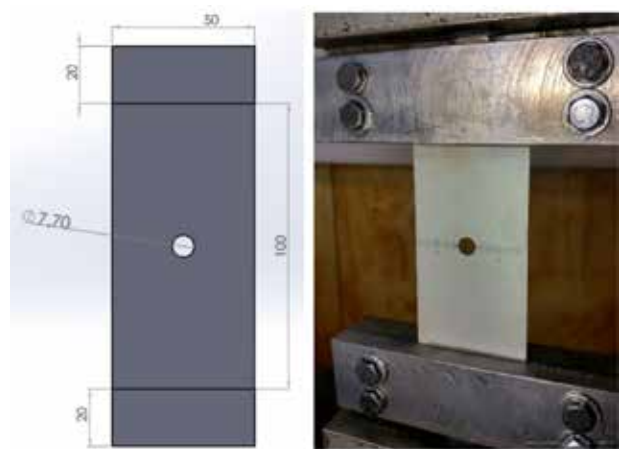


Figura N° 3. (a) Modelo de probeta para ensayo de fatiga según norma ASTM E647; (b) probeta montada en la máquina de fatiga.

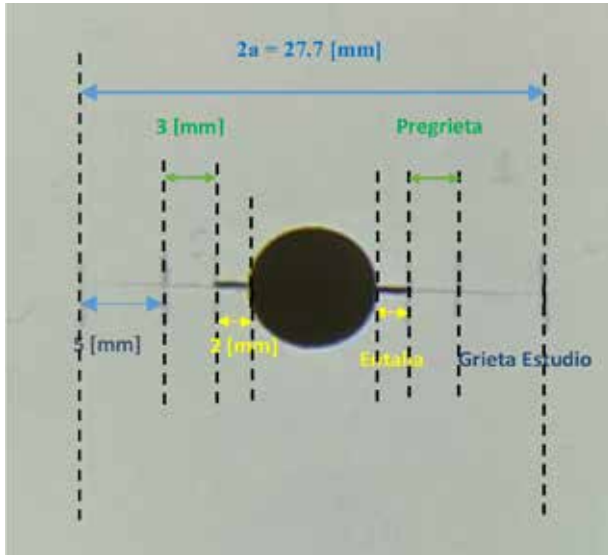


Figura N° 4. Esquema de la medida de crecimiento de grieta durante los ensayos de fatiga.

Resultados y Analisis

Los resultados obtenidos corresponden a: curvas carga-número de ciclos y curvas de Paris.

a) Curvas Carga-Número de Ciclos

Se determinaron las curvas carga versus número de ciclos para las tres dosificaciones de NTC estudiadas: 0, 0,5 y 1% en peso de NTC. Se utilizaron cinco niveles de carga y en cada nivel de carga se ensayaron 3 probetas. Los resultados se muestran en la Figura N° 5, pudiéndose apreciar que a medida que aumenta la dosificación de NTC, las curvas se desplazan hacia la derecha. Esto significa que la adición de NTC a la resina epóxica, mejora el comportamiento a fa-

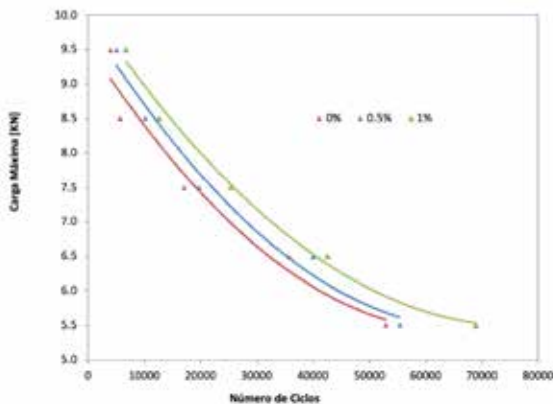


Figura N° 5. Curvas carga máxima versus número de ciclos para las dosificaciones de NTC estudiadas

tiga del material compuesto, resultado que puede explicarse debido al efecto reforzador que genera la adición de NTC, dadas las extraordinariamente altas propiedades mecánicas que presentan.

b) Curvas de Paris

La metodología usada consistió en obtener una tabla de valores de longitud de grieta versus el número de ciclos, luego de lo cual se procedió a ajustar una curva entre ambos valores, ver Figura N° 6. A partir de esta curva se calculó la derivada da/dN .

Para la obtención de la curva de Paris, el valor de ΔK se obtuvo a partir de la relación (ASTM International, 2013):

$$\Delta K = \frac{\Delta P}{B} \sqrt{\frac{\pi \alpha}{2W} \sec \frac{\pi \alpha}{2}} \quad (1)$$

en que ΔP corresponde a $P_{max} - P_{min}$, B es el espesor de la probeta (en este caso 1,7 mm), W es el ancho de la probeta (50 mm) y $\alpha = 2a/W$.

Finalmente se trazó la gráfica $\log(da/dN)$ versus $\log(\Delta K)$ para cada una de las dosificaciones estudiadas, ver Figura N° 7.

A partir de estas curvas fue posible encontrar las pendientes de la zona lineal de la curva, pudiendo deducirse a partir de esta linealización, los coeficientes C y m de la ecuación de Paris: $da/dN = C(\Delta K)^m$. Dichos valores son los que se muestran en la Tabla N° 2. Como se observa, a medida que aumenta la dosificación de NTC, disminuye el coeficiente m , lo que supone que la velocidad de crecimiento de grieta disminuye al aumentar el porcentaje de NTC

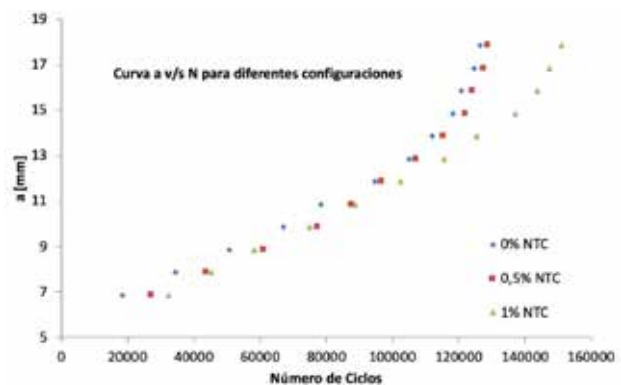


Figura N° 6. Longitud de grieta en función del número de ciclos para las dosificaciones de NTC estudiadas.

	$C \left[\frac{(mm)^m}{(MPa \cdot m)^m} \right]$	m
0% NTC	$7,27 \times 10^{-7}$	2,2082
0,5% NTC	$2,15 \times 10^{-6}$	1,8276
1% NTC	$3,94 \times 10^{-6}$	1,4356

Tabla N° 2. Valores de los coeficientes C y m de la ecuación de Paris para las dosificaciones estudiadas.

agregados. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos para las curvas carga versus número de ciclos mostrados en la Figura N° 5. La disminución en la velocidad de crecimiento de grieta a medida que aumenta la dosificación de NTC agregados se explica por el efecto de refuerzo que generan los NTC, dadas sus elevadas propiedades mecánicas.

La Figura N° 7 muestra además que en los primeros estados de crecimiento de grieta, el efecto retardador en la velocidad de crecimiento de grieta es menos efectivo para las muestras reforzadas con 1% NTC. No está claro a qué se pueda deber este efecto, sin embargo, cuando la grieta se encuentra ya en una etapa de crecimiento más avanzada, la menor velocidad de crecimiento de grieta corresponde a la dosificación de 1% de NTC, seguida de la de 0,5% NTC.

Esto demuestra que la incorporación de NTC a la resina epóxica usada en la fabricación de GLARE, efectivamente retarda el crecimiento de grieta por fatiga.

Lo anterior se ve reflejado también en las curvas de carga versus número de ciclos. En efecto, a medida que aumenta la dosis de NTC añadida, aumenta el número de ciclos necesarios para producir un incremento determinado en la longitud de grieta.

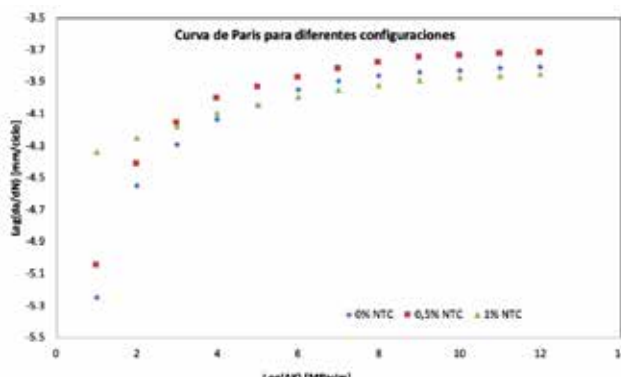


Figura N° 7. Comparación entre las curvas de Paris obtenidas para las dosificaciones estudiadas.

Conclusiones

Se investigó la influencia que ejercen los nanotubos de carbono en la propagación de grietas por fatiga. Se utilizaron dos dosificaciones: 0,5 y 1% en peso de NTC, los que fueron agregados a la resina epóxica usada en la fabricación de GLARE 3 2/1 0,4. El análisis se realizó desde el punto de vista de las curvas carga versus número de ciclos y a través de la curva de Paris.

Se encontró que a medida que aumenta la dosificación de NTC, las curvas de carga versus número de ciclos se desplazan hacia la derecha. Este desplazamiento en las curvas muestra que la incorporación de NTC, mejora el desempeño a fatiga de GLARE.

El estudio además indica que a medida que aumenta la dosificación de NTC, se produce una disminución en la velocidad de crecimiento de grieta por fatiga a altos valores de ΔK , lo que demuestra que el comportamiento a fatiga mejora. Este resultado es concordante con el resultado obtenido a partir de las curvas carga versus número de ciclos.

La mejora en el comportamiento a fatiga encontrado al aumentar la cantidad de NTC agregados, puede deberse a las buenas propiedades mecánicas de los NTC, que generarían un incremento en la resistencia a la propagación de grietas.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la DICYT (Dirección de Investigaciones Científicas y Tecnológicas) de la Universidad de Santiago de Chile, a la Empresa Nacional de Aeronáutica (ENAER), así como también a AFOSR (Air Force Office for Science and Research), por el financiamiento otorgado y al Programa de Integridad Estructural de la USACH.

Referencias

ASTM International. 2013. E647. Standard test method for measurement of fatigue crack growth rates.

Botelho EC, Silva RA, Pardini LC, Rezende MC. 2006. A Review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures. *Materials Research* 9: 247-256. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392006000300002>

Harris PJF. 2004. Carbon nanotubes composites. *International Materials Review* 49: 31-43. <https://doi.org/10.1179/095066004225010505>

Iijima S. 1991. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* 354: 56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>

Raunika A, Aravind Raj S, Jayakrishna K, Sultan MTH. 2017. Carbon nanotube: A review on its mechanical properties and application in aerospace industry. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 270: 012027. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/270/1/012027>

Valderrama C. 2019. Evaluación de la respuesta a fatiga del GLARE con resina reforzada con nanotubos de carbono y sometida a impacto balístico. Tesis, Academia Politécnica Aeronáutica, Chile.

Aspectos cristalográficos de la formación de ferrita Widmannstätten en aceros de bajo y medio contenido de carbono

Crystallographic aspects of Widmannstätten ferrite formation in low and medium carbon steels

Felipe Castro Cerda^{1,2}

¹ Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile.

² Delft University of Technology, Department of Materials Science and Engineering, Netherlands.

felipe.castro@usach.cl

Resumen

Se analizaron metalografías de la microestructura Widmannstätten en aceros de bajo y medio carbono de acuerdo a la posible relación de orientación entre las fases FCC y BCC. Se propone analizar 2 relaciones de orientación: Bain $\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 001 \rangle_{\alpha}$ y Kurdjumov – Sachs $\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$. Se midió la difracción de electrones retrodispersados para evaluar las orientaciones de las placas, y luego se aplicó una metodología de reconstrucción del grano austenítico basada en las relaciones de orientación propuestas. Se comprobó que la relación que permite obtener las orientaciones medidas en placas de ferrita Widmannstätten es la Kurdjumov – Sachs, dentro de una tolerancia angular de 5°. Se propone una posible justificación de las observaciones metalográficas basada en dicha relación de orientación.

Palabras Clave: Metalurgia física; Acero; Ferrita; Widmannstätten; Relación de orientación.

Abstract

Metallography of the Widmannstätten microstructure in low and medium carbon steels were analyzed according to the possible orientation relationship between the FCC and BCC phases. It is proposed to analyze 2 orientation relationships: Bain $\{001\}_{\gamma} // \{001\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 001 \rangle_{\alpha}$ and Kurdjumov – Sachs $\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$. Backscattered electron diffraction was measured to assess plate orientations, and then an austenitic grain reconstruction methodology based on the proposed orientation relationships was applied. It was verified that the relation that allows to obtain the orientations measured in Widmannstätten ferrite plates is the Kurdjumov – Sachs, within an angular tolerance of 5°. A possible justification of the metallographic observations based on said orientation relationship is proposed.

Keywords: Physical metallurgy; Steel; Ferrite; Widmannstätten; Orientation relationship.

Introducción

La microestructura tipo Widmannstätten en aceros es el resultado del crecimiento de placas de ferrita (o cementita) en austenita. A pesar de que esta microestructura ha sido extensamente descrita en la literatura, todavía no se tiene completa claridad respecto al mecanismo específico que da origen a este tipo de crecimiento. Tal vez la hipótesis de crecimiento más simplificada es la analogía al crecimiento dendrítico, donde la ventaja cinética que produce la formación de una protuberancia en una intercara plana α/γ explicaría la desestabilización del crecimiento planar de la ferrita, dando paso a una estructura Widmannstätten. Ignorando aspectos cristalográficos, ésta hipótesis podría jugar un rol en el crecimiento de una morfología de agujas secundarias. Sin embargo, no podría extenderse para entender la formación de agujas primarias ni para explicar una microestructura en forma de placas. Es claro que la cristalografía juega un rol fundamental en el crecimiento de la microestructura Widmannstätten, como se ha demostrado en estudios anteriores.

La observación metalográfica de la morfología tipo Widmannstätten revela un ordenamiento de las placas respecto al grano de austenita en el cual crecieron. Este ordenamiento consiste en la relación de orientación de Kurdjumov - Sachs (KS), que puede definirse en índices de Miller como $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$,

$\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 111 \rangle_\alpha$ ¹. La relación KS entre las fases BCC y FCC no solamente se presenta en la morfología tipo Widmannstätten, sino también en la ferrita tipo alotriomorfa, bainita y martensita. Mas generalmente, es la relación de orientación predominante en transformaciones controladas por difusión y controladas por el movimiento de la intercara. Volviendo a la observación metalográfica de la morfología Widmannstätten, es posible observar que la distribución de las placas no necesariamente sugiere una relación tipo KS. Por ejemplo considerar la Figura N° 1, que muestra la microestructura de un acero comercial con 0.44%C en peso enfriado lentamente desde el rango austenítico. El grano austenítico previo es claramente delineado por la precipitación de ferrita de borde de grano, mientras que las placas de Widmannstätten crecen desde el borde de grano hacia el interior, formando entre ellas ángulos cercanos a los 90°. Considerar ahora el caso de una estructura martensítica (Figura N° 2), donde la orientación entre las fases BCC y FCC es tipo KS, pero la subestructura rara vez se observa formando ángulos de 90°. ¿Es posible que estas placas de ferrita Widmannstätten tengan una orientación cristalográfica diferente a la KS? Durante el desarrollo del presente estudio vamos a explorar las posibilidades desde la perspectiva científica, aplicando herramientas de evaluación cuantitativa como la difracción de electrones retrodispersados.

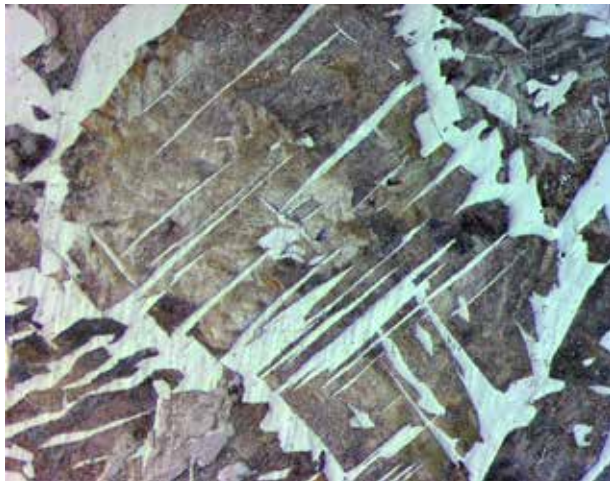


Figura N° 1. Ferrita Widmannstätten en un acero comercial de 0.44%C en peso. Notar que las placas forman ángulos cercanos a 90° entre ellas.

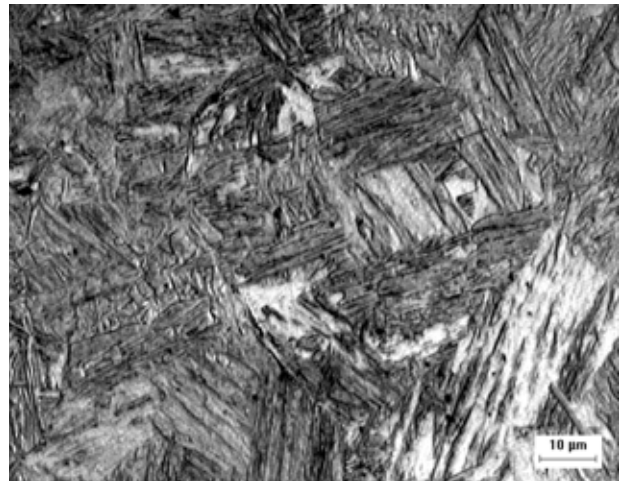


Figura N° 2. Martensita en estado "templada en agua" de un acero comercial con 0.2%C en peso.

¹ $\{ \}$ y $\langle \rangle$ representan familia de planos y de direcciones, respectivamente. Se entiende por familia a todas las posibles permutaciones equivalentes de un set de índices hkl.

Definiendo una relación de orientación

Primero que todo es necesario proponer una posible relación de orientación que explique la observación descrita en la Figura N° 1. La estructura cúbica de la ferrita tiene una relación de ortogonalidad entre sus planos basales $\{100\}_\alpha$, por lo tanto es razonable pensar que la dirección de crecimiento normal a los planos basales resultaría en placas orientadas a 90° entre sí. La idea de una dirección de crecimiento $\langle 100 \rangle$ no es necesariamente hipotética, ya que se ha observado experimentalmente que el crecimiento de una dendrita en el líquido es la misma $\langle 100 \rangle$. Una transformación de fase sólido/sólido tipo FCC \rightarrow BCC podría mostrar esa dirección de crecimiento si es que la relación de orientación existente coincidiera con la propuesta por Bain, $\{001\}_\gamma // \{001\}_\alpha$, $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 001 \rangle_\alpha$. La Figura N° 3 muestra esquemáticamente esta relación.

Tenemos hasta el momento una observación experimental que es necesario interpretar y un posible mecanismo que podría ajustarse a la observación realizada. Al plantear la relación de orientación tipo Bain como una posible alternativa a la KS, la pregunta planteada en la introducción da lugar ahora a la formulación de una hipótesis de trabajo específica, que podría plantearse como "El crecimiento de placas de ferrita Widmannstätten se lleva a cabo de acuerdo a la relación de orientación tipo Bain". A continuación, someteremos esta hipótesis a una evaluación científica.

Relaciones de orientación en aceros

Es natural pensar que una transformación de fases que ocurre en sólidos puede manifestarse mediante una relación de orientación definida. Es razonable también pensar que estas relaciones de orientación van a ser específicas de cada sistema, dadas las características de las estructuras cristalinas involucradas.

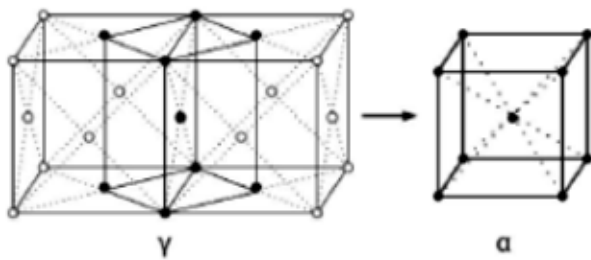


Figura N° 3. Representación esquemática de la relación de orientación de Bain.

Tomando el mismo ejemplo de la orientación tipo Bain en Fe, un grano de austenita que dé origen a una placa de ferrita debe mostrar que los planos $\{001\}_\gamma$ deben ser necesariamente paralelos al plano $\{001\}_\alpha$ en alguna de las direcciones $\langle 001 \rangle_\alpha$ definidas por la relación de orientación. Si la transformación se suscribe a un único grano, o a un monocristal, las posibles combinaciones de la relación de Bain son solamente tres. Estas combinaciones pueden visualizarse con la ayuda de la Figura N° 3, donde solo hay tres posibles planos basales de ferrita para un único plano basal de la austenita y cada uno de estos planos basales solamente tiene una posible combinación independiente $\langle 110 \rangle_\gamma // \langle 001 \rangle_\alpha$. Por lo tanto $3 \times 1 = 3$ permutaciones posibles. Esquemáticamente, si el grano de austenita se define con una orientación g_1 , de acuerdo a la relación de orientación de Bain solo pueden existir tres posibles relaciones de orientaciones en la ferrita Widmannstätten, g_2 , g_3 , y g_4 . La Figura N° 4 representa la situación descrita anteriormente mediante las flechas sólidas. En una microestructura observada metalográficamente (cf. Figuras N° 1 y N° 2) a temperatura ambiente es extremadamente complejo medir las orientaciones de la austenita, ya que esta fase es inestable. Es mucho más probable encontrar el caso opuesto, donde es posible observar las orientaciones de los productos de transformación. Por lo tanto, nos encontramos en una situación donde el dato experimental nos debe conducir a determinar la orientación del grano austenítico mediante alguna metodología que correla-

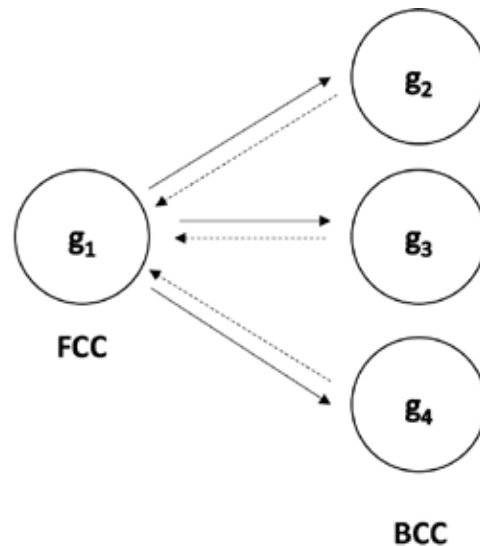


Figura N° 4. Combinaciones posibles para un grano de austenita de orientación g_1 que solamente puede dar origen a placas de ferrita de orientaciones g_2 , g_3 y g_4 de acuerdo a la relación de Bain.

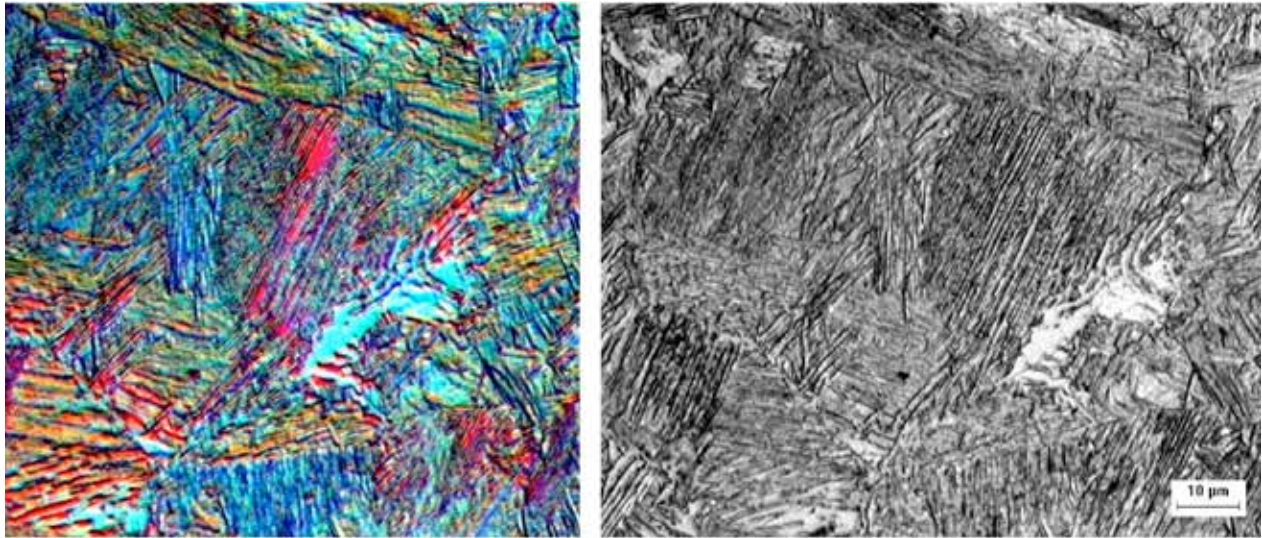


Figura N° 5. Ferrita Widmannstätten en un acero de 0.2%C en peso. La imagen muestra el contraste cristalográfico que se obtiene al aplicar luz polarizada ligeramente oblicua (izquierda) en la misma área iluminada con luz directa (derecha). La imagen de la izquierda fue post-procesada con un ajuste de brillo y contraste digital automático (ImageProPlus).

cione las orientaciones g_2 , g_3 , y g_4 ; y que entregue como resultado g_1 (seguir la dirección de las flechas segmentadas de acuerdo al esquema de la Figura N° 4). Imaginemos que se determinan inequívocamente las orientaciones g_2 , g_3 , y g_4 en las placas de ferrita circunscritas en un único grano de austenita de orientación desconocida mediante alguna técnica experimental (suponer que se conocen las orientaciones de las placas de ferrita Widmannstätten de la Figura N° 1). Las placas de orientación g_2 tendrán solamente 3 posibles orientaciones del grano de austenita: $g^{(i)}_2$, $g^{(ii)}_2$, y $g^{(iii)}_2$. Si se repite este ejercicio para las placas de orientación g_3 y g_4 , se tendría un total de nueve posibles orientaciones del grano original de austenita. Lo que resta ahora es encontrar cuál de esas nueve posibles orientaciones es común a las tres orientaciones g_2 , g_3 , y g_4 de las placas de ferrita Widmannstätten circunscritas al único grano de austenita, que corresponde a la solución original g_1 . Esta metodología tiene la restricción inherente a la resolución un problema lineal de n incógnitas, donde se requieren n ecuaciones independientes (i.e.: se requiere que cada grano de austenita presente como mínimo tres orientaciones diferentes de las placas de ferrita Widmannstätten). Con la metodología anteriormente descrita, solo resta ahora enfocar el estudio a la determinación experimental de las orientaciones g_2 , g_3 , y g_4 de las placas de ferrita Widmannstätten.

Mediciones experimentales de orientación

Es evidente que hemos agotado al máximo la información que la microscopía óptica puede entregar respecto al crecimiento de placas tipo Widmannstätten. El principio físico de reflexión de luz visible solo permite diferenciar cualitativamente las orientaciones de un grano respecto a otro, mediante la aplicación de modos de iluminación específicos, filtros y polarizadores. En el contexto de la descripción anterior, en el mejor de los casos la microscopía óptica permitiría bajo ciertas circunstancias específicas diferenciar si es que $g_2 \neq g_3$, tal como se muestra en la Figura N° 5. Este caso es todavía más complejo de obtener experimentalmente en estructuras cúbicas simples, como la BCC, y requiere de un cuidadoso ajuste de las condiciones operativas del microscopio óptico. La razón de esta dificultad es que, incluso en planos de índices de Miller irracionales, la densidad atómica planar no varía considerablemente para que se detecte un contraste considerable de luz visible.

Se requiere una técnica basada en un principio físico distinto que permita determinar la orientación cristalográfica de cada grano. La técnica seleccionada para este estudio es la difracción de electrones retrodispersados, o EBSD. El principio de funcionamiento de esta medición se basa en la difracción de los electrones del haz incidente y la medición de los

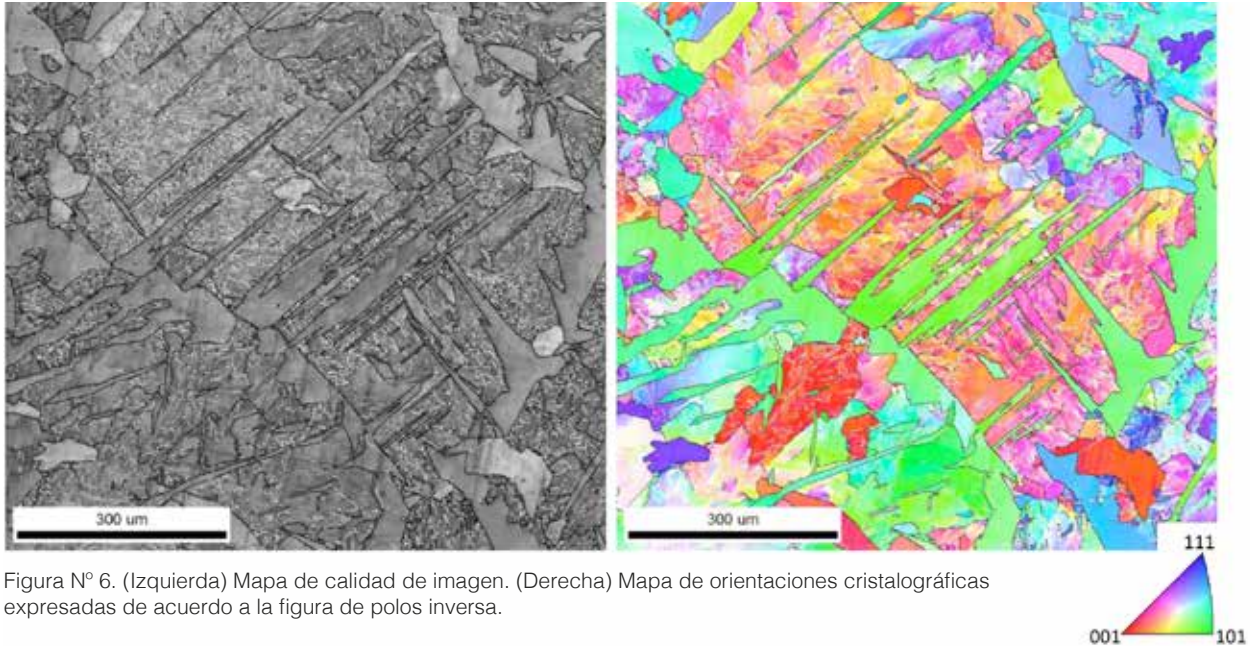


Figura N° 6. (Izquierda) Mapa de calidad de imagen. (Derecha) Mapa de orientaciones cristalográficas expresadas de acuerdo a la figura de polos inversa.

patrones capturados por el detector (patrones Kikuchi). Los patrones Kikuchi son el resultado de la parte del haz que cumple la ley de Bragg al producir una interferencia constructiva con la región de la superficie sobre la cual se proyecta; por lo tanto, contienen información cristalográfica de dicha superficie. Los patrones Kikuchi son analizados para determinar (i) el tipo de estructura y (ii) la rotación de la celda unitaria respecto a un sistema de referencia externo (i.e. la orientación del cristal). Para el presente análisis se utilizó un sistema marca TSL-OIM montado en un microscopio FEG-SEM marca FEI modelo Quanta 450 equipado con un filamento de emisión de campo. La medición se realizó en una muestra preparada metalográficamente mediante lijado y pulido estándar hasta pasta de diamante de diámetro 1 μm . La etapa final de pulido se realizó con una mezcla de sílica coloidal en solución levemente básica (tipo OP-U, marca Struers) por 45 minutos. La medición se realizó a una distancia de trabajo de 16 mm sobre una muestra rotada 70° respecto a la horizontal. Las imágenes se obtuvieron a través de un mallado hexagonal con un paso de 1.5 μm , siendo el tamaño total del barrido dependiente de la zona de medición. Se midieron aproximadamente 10 granos austeníticos, equivalentes a una superficie de $\sim 10 \text{ mm}^2$. La información cristalográfica fue post-procesada utilizando el sistema EDAX-TSL-OIM-Data Collection (version 8), procediendo a eliminar los puntos de medición con un índice de

confiabilidad (CI) menor al 0.1. No se aplicó ningún otro tipo de limpieza o modificación de los patrones indexados.

Los datos obtenidos mediante EBSD pueden ser expresados en imágenes con distintos tipos de información. La Figura N° 6 (izquierda) muestra una imagen que contiene información respecto a la calidad del patrón, lo que quiere decir que se asigna un valor numérico a este parámetro, al que posteriormente se le asigna una escala de brillo en escala de grises a cada pixel de la imagen. En la figura, se observa que las fases y constituyentes tienen tonalidades de gris relativamente homogéneas. Se observan, además, líneas blancas y negras, que corresponden a bordes de grano de bajo ángulo (menor a 15°) y de alto ángulo (mayor a 15°), respectivamente. La Figura N° 6 (derecha) muestra información respecto a la orientación cristalográfica de cada punto, en este caso la orientación cristalina se asocia al color de cada pixel de acuerdo a la leyenda de la parte inferior derecha de la imagen. Este tipo de mapa permite reconocer y definir granos mediante la selección de un criterio, como por ejemplo la rotación que existe entre un punto y otro. Para poder definir una orientación cristalográfica, primero se define un sistema de referencia externo en coordenadas cartesianas. Luego, cada medición de orientación es expresada en términos de la rotación necesaria para hacer coincidir el sistema de referencia externo con el sistema de referencia de la celda cristalina a la

que corresponde el patrón. Después, mediante la aplicación de álgebra lineal, el set de rotaciones en el espacio puede transformarse en coordenadas cartesianas y luego a índices de Miller. En el caso de la Figura N° 6, los colores representan la proximidad de cada grano a cada eje de simetría de la estructura cúbica, donde los colores rojo, verde y azul representan orientaciones cercanas a los polos $\{100\}$, $\{110\}$, y $\{111\}$, respectivamente. De esta manera, por ejemplo, las placas Widmannstätten de color verde dentro del grano original de austenita representan orientaciones cercanas al eje $\{110\}$ paralelo al plano de observación.

Mediante la técnica EBSD es posible obtener inequívocamente las orientaciones g_2 , g_3 , y g_4 de las placas de ferrita, cumpliendo así el requerimiento para determinar g_1 y evaluar la hipótesis planteada a través de la metodología expresada en la sección anterior.

Relación de orientación en la ferrita Widmannstätten

En el caso del presente estudio y tratándose de un número relativamente pequeño de granos y orientaciones involucradas, es razonable intentar resolver el problema mediante cálculos manuales. Sin embargo, otro tipo de problemas que involucran miles de orientaciones distintas y un número de permutaciones de relaciones de orientación del orden de las docenas (la relación KS tiene 24 variantes, por ejemplo) hacen que el problema sea impracticable de resolver sin la ayuda de herramientas computacionales. En virtud de la generalidad del problema,

el grupo de investigación del Prof. Leo Kestens en Gent, Bélgica, desarrolló un código que permite realizar los cálculos de reconstrucción de la orientación original del grano FCC mediante la determinación de las orientaciones de los granos BCC y la metodología descrita en la Sección 3 (al final del presente trabajo se encuentra la bibliografía asociada al trabajo citado).

Para el caso de la orientación cristalográfica de la ferrita Widmannstätten, la hipótesis de trabajo no arrojó solución. Esto significa que si el grano de austenita se reconstruye considerando la orientación de Bain entonces no se obtiene coincidencia de un grano común, por lo tanto, no puede ser la relación de orientación verdadera. Se probó, además, utilizando el mismo código y los mismos datos, la información bibliográfica original que indica que la relación de orientación entre las placas de ferrita y la austenita es la KS. En este caso, si existe una solución aceptable dentro de una tolerancia angular de 5° . Los resultados pueden resumirse en la siguiente tabla.

Relación de orientación	Solución
Bain	No existe
Kurdjumov – Sachs	Existe

Tabla N° 1. Resultados de la reconstrucción de la orientación original FCC a partir de las orientaciones BCC y la definición de una relación de orientación.

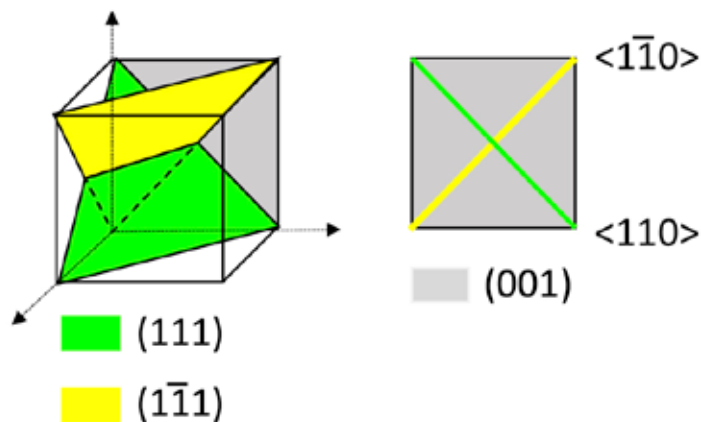


Figura N° 7. Posible variante de la relación KS en la austenita responsable por la observación de placas de ferrita Widmannstätten orientadas cerca de 90° entre sí.

Discusión

Los resultados apuntan a la conclusión evidente que la relación de orientación corresponde a la KS. ¿Cómo puede explicarse entonces el ángulo cercano a 90° que se observa en la Figura N° 1? Una posible respuesta a esta interrogante se encuentra considerando dos planos tipo {111}, en los cuales proyectando las direcciones ortogonales $\langle 110 \rangle$ en una de las caras basales de la estructura cúbica produciría un ángulo de 90°. Si el crecimiento de la placa de ferrita Widmannstätten se lleva a cabo de acuerdo a esta variante de la relación KS, se puede esperar que existan ciertos planos de observación que van a coincidir con la proyección mostrada en la Figura N° 7.

Conclusiones

La relación de orientación de la ferrita Widmannstätten corresponde a la de Kurdjumov –Sachs, $\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$, $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$. Las mediciones de orientación realizadas mediante la técnica de análisis de difracción de electrones retrodispersados permitieron reconstruir la orientación cristalográfica de

cada grano de austenita, considerando una determinada relación de orientación. No se encontró una solución para la relación de Bain, pero el problema muestra una solución única cuando se considera la relación tipo KS.

Agradecimientos

El presente trabajo fue parcialmente financiado con la ayuda de la Dirección de Ciencia y Tecnología (Dicyt) de la Universidad de Santiago de Chile, mediante el proyecto regular código 052114CC. El autor expresa su gratitud al Prof. Leo Kestens, Ghent University, Bélgica por facilitar el equipamiento y el software para realizar las mediciones, y al Dr. Tuan Nguyen-Minh, CRM-Group, Gent, Bélgica, por realizar los cálculos computacionales de reconstrucción cristalográfica. Se agradece al Prof. M. Cabrera de la Universidad Federico Santa María por proporcionar una muestra de material. Se agradecen los comentarios respecto al texto de los Profesores L. Carvajal y B. Schulz, Universidad de Santiago de Chile.

Referencias

H.I. Aaronson, The proeutectoid ferrite and the proeutectoid cementite reactions, in: V.F. Zackay, H.I. Aaronson (Eds.), *Decompos. Austenite by Diffus. Process.*, Metallurgical society of AIME, 1962.

G. Spanos, A.W. Wilson, M. V Kral, New insights into the Widmannstätten proeutectoid ferrite transformation: Integration of crystallographic and three-dimensional morphological observations, *Metall. Mater. Trans. A*. 36 (2005) 1209–1218. <https://doi.org/10.1007/s11661-005-0213-1>.

Para una revisión de las texturas asociadas a transformaciones de fase en aceros se sugiere:
R.K. Ray, J.J. Jonas, Transformation Textures in Steels, *Int. Mater. Rev.* 35 (1990) 1–36.

L.A.I. Kestens, H. Pirgazi, Texture formation in metal alloys with cubic crystal structures, *Mater. Sci. Technol.* 32 (2016) 1303–1315. <https://doi.org/10.1080/02670836.2016.1231746>.

Finalmente, la descripción del código utilizado para calcular las orientaciones en la austenita puede encontrarse en

E. Gomes, L.A.I. Kestens, Fully automated orientation relationship calculation and prior austenite reconstruction by random walk clustering, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 82 (2015) 12059. <http://stacks.iop.org/1757-899X/82/i=1/a=012059>.

E. Gomes, H. Pirgazi, M. Sanjari, M. Mohammadi, L.A.I. Kestens, Automated reconstruction of parent austenite phase based on the optimum orientation relationship, *J. Appl. Crystallogr.* 54 (2021) 569–579. <https://doi.org/10.1107/S1600576721001394>.

Bases termodinámicas en metalurgia: Diagramas de fases de aleaciones

Thermodynamic bases in metallurgy: Alloy phase diagrams

Rodrigo Allende-Seco, Benjamín Becerra, Anmerie Silva y Cristian Wolf
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.
rodrigo.allende@usach.cl

Resumen

La formación en ciencias básicas en cualquier rama de la ingeniería es tarea fundamental para el desarrollo de competencias que requieren ambientes en que se requiere cada vez más supervisión de procesos automatizados. En el pasado la ausencia de programas y la capacidad de procesamiento de datos de la tecnología disponible hacía muy complejo el proceso de cálculo de equilibrio para sistemas a partir de bases de datos. Ya en la década de los sesentas se comenzaban a proponer metodologías para el cálculo de diagramas de equilibrio de fases, situación que en la actualidad ha motivado la disponibilidad de varios programas para cálculos de equilibrio a partir de bases de datos termodinámicos (teóricos y experimentales) en corto tiempo. Los resultados de estos cálculos que han de cumplir con las leyes de la termodinámica y la regla de las fases entre otros. En Metalurgia, el uso de diagramas de equilibrio de aleaciones permite a los ingenieros evaluar la pertinencia de un determinado tratamiento térmico para la formación de una microestructura que maximice el desempeño de una pieza de ingeniería o definir las condiciones mediante las cuales podemos refinar metales. La evaluación de la validez de los datos obtenidos mediante el uso de programas computacionales para cálculo de diagramas de fase requiere de una fuerte comprensión de las bases termodinámicas que los rigen. Es por esta razón que el aprendizaje significativo en termodinámica es un proceso que de ser exitoso facilita el entendimiento de lo que ocurre en un sistema al modificar variables como presión o temperatura. Este trabajo, en lenguaje simple, ejemplifica cómo la comprensión de conceptos base de la termodinámica como la regla de las fases, permite una evaluación de la validez de los diagramas de fases Fe-C obtenidos mediante Thermo-Calc. Se pretende que los comentarios aquí presentados puedan ser transferidos a otros sistemas por los lectores con mentes más inquietas.

Palabras Clave: Termodinámica Metalúrgica; Thermo-Calc; regla de las fases.

Abstract

Training in basic sciences in any branch of engineering is a fundamental task for the development of competencies that require environments in which more and more supervision of automated processes is required. In the past, the absence of programs and the data processing capacity of the available technology made the equilibrium calculation process very complex for systems based on databases. Already in the sixties, methodologies for the calculation of phase equilibrium diagrams began to be proposed, a situation that today has led to the availability of several programs for equilibrium calculations from thermodynamic databases (theoretical and experimental). in a short time. The results of these calculations must comply with the laws of thermodynamics and the rule of phases among others. In Metallurgy, the use of alloy equilibrium diagrams allows engineers to evaluate the relevance of a certain heat treatment for the formation of a microstructure that maximizes the performance of an engineering piece or to define the conditions through which we can refine metals. The evaluation of the validity of the data obtained using computer programs for the calculation of phase diagrams requires a strong understanding of the thermodynamic bases that govern them. It is for this reason that meaningful learning in thermodynamics is a process that, if successful, facilitates the understanding of what happens in a system by modifying variables such as pressure or temperature. This work, in simple language, exemplifies how the understanding of basic concepts of thermodynamics, such as the phase rule, allows an evaluation of the validity of the Fe-C phase diagrams obtained using Thermo-Calc. It is intended that the comments presented here can be transferred to other systems by readers with more restless minds.

Keywords: Metallurgical Thermodynamics; Thermo-Calc; Phase Rule.

Introducción

La palabra termodinámica deriva del griego *therme* que significa “calor” y *dynamis* que significa “movimiento” y es la rama de la física que estudia los fenómenos relacionados con la energía, trabajo y calor. La Termodinámica es un área de estudio que está presente en prácticamente en todos los planes de estudios de Ingeniería Metalúrgica. Puede ser aplicada tanto al área de procesos de extracción y refinación de metales como a la Ciencia e Ingeniería de materiales. La interpretación y construcción de diagramas de equilibrio es una competencia mínima que deben cumplir quienes han sido formados en Metalurgia, mientras la construcción de los diagramas de fase en la actualidad ha sido facilitada por el desarrollo de softwares que emplean bases de datos como Thermo-Calc o FactSage. No obstante, la interpretación de los resultados obtenidos mediante estos softwares requiere de una revisión crítica empleando conocimientos que tienen relación con los principios básicos de la termodinámica, adquiridos en la formación profesional.

Tal como se mencionó, el uso de softwares para realizar cálculos que permitan evaluar los estados de equilibrio de un sistema es una tarea habitual que ha sido facilitada por tutoriales disponibles en la web (particularmente en YouTube). Por ejemplo, definiendo las condiciones de un sistema, esto es, temperaturas, presión, elementos, componentes, tamaño del sistema y las fases, en equilibrio en menos de 5 minutos podemos construir un diagrama Fe-C siguiendo el paso a paso del ejemplo N° 3 de los tutoriales de Thermo-Calc disponibles en el canal “Thermo-Calc Software”. Los resultados arrojados por Thermo-Calc sin duda son un excelente ajuste matemático que minimiza la energía libre de Gibbs para representar los estados de equilibrio, pero podrían representar al sistema de manera errónea. La identificación de errores, como las violaciones a la regla de las fases, son fácilmente identificables para ingenieros e ingenieras con formación en termodinámica.

La formación en termodinámica habitualmente comienza con una fuerte componente de estudio conceptual, en qué términos como fase, sistema, equilibrio, energía, entalpía y entropía, entre otros, son bien definidos pero muchas veces poco relacionados y/o aplicados al quehacer del ingeniero. Estas descripciones usualmente son encontradas en los capítulos iniciales de los libros clásicos de Termodinámica de Materiales y Termodinámica Metalúrgica.

Una revisión conceptual de las cuatro leyes de la termodinámica y aplicada a la vida real es la que se

presenta en la comedia romántica española “Las leyes de la termodinámica”, dirigida por Mateo Gil estrenada en 2018 y disponible actualmente en Netflix. ¡Alerta de Spoiler! En la película se relata la vida de Manel, un candidato a doctor que trabaja en termodinámica de sistemas complejos, quien busca explicar por qué una de sus relaciones amorosas estaba destinada al fracaso por las leyes de la termodinámica. La película es un buen material para introducir las leyes de la termodinámica y romper con la tensión inicial de cursos de termodinámica metalúrgica, para facilitar el inicio del proceso de enseñanza-aprendizaje tan importante en cualquier tópic de estudio.

El presente trabajo ha sido realizado por un equipo conformado por un académico a cargo de una de las coordinaciones de Termodinámica Metalúrgica II de la Universidad de Santiago de Chile, el segundo semestre de 2021 (Rodrigo Allende-Seco) y tres estudiantes de Ingeniería Civil en Metalurgia (Anmerie, Benjamín y Cristian), en el contexto de una actividad extraprogramática motivada por mentes inquietas que buscaban profundizar en sus aprendizajes sobre la Termodinámica Metalúrgica aplicada y al uso de softwares para cálculos de diagramas de fase. Durante la primera fase de esta actividad, la de revisión del estado del arte, nos hemos dado cuenta que el uso de softwares es un proceso que se puede realizar de manera autónoma y autodidacta sin mayor complejidad, dado que el material disponible en la web es suficientemente claro y no requiere de grandes requisitos de Hardware. No obstante, la validez de los diagramas de fase obtenidos es posible evaluarla siempre que algunos conceptos básicos estén suficientemente comprendidos.

Con el contenido del presente documento, se pretende realizar una aproximación inicial a las bases termodinámicas para la interpretación de los diagramas de fases en aleaciones, aplicaciones de la regla de las fases, la demostración de la regla de la palanca y la evaluación de diagramas de fases obtenidos mediante la versión académica 2021b de Thermo-Calc (libre y gratuita). Los diagramas de fases de equilibrio permiten determinar el comportamiento de un sistema en condiciones de equilibrio y estimar el comportamiento del sistema en condiciones fuera del equilibrio. En el estudio del comportamiento de los sistemas en condiciones fuera del equilibrio, es fundamental definir las condiciones bajo las que se ha de realizar tratamientos térmicos, con el afán de generar en una pieza de ingeniería la microestructura favorable a las propiedades que se requieran durante su uso.

Es fundamental para la Industria 4.0 el aprendizaje de softwares que puedan solucionar problemas en la industria, pero el desconocer las bases sobre las que se sostiene la construcción de los diagramas de fases de aleaciones en programas como Thermo-Calc, se generan cajas negras en que ciertos datos se transforman en representaciones gráficas de ajustes matemáticos que difícilmente puedan ser aplicables en ingeniería. Por esa razón, lo que se pretende argumentar en este trabajo es la necesidad de aprendizajes significativos en ciencias básicas como una etapa previa al uso de softwares. Este trabajo pretende ser el primero de una serie que incluya las bases termodinámicas en Metalurgia y Materiales.

En los próximos artículos se tratarán las bases para: (1) sistemas de óxidos, sulfuros, cloruros y carburos, (2) escorias y matas y (3) electrolitos acuosos y sales fundidas.

Equilibrio

Gran parte de la “magia” de la metalurgia ocurre durante los tratamientos térmicos. En estos tratamientos térmicos se modifican características propias de la microestructura como la cantidad, distribución, orientación y estructura de defectos. Estos procesos en metales se realizan en estado sólido y son descritos como transformaciones de fases. A medida que profundizamos en las transformaciones de fase nos preocupan los cambios que ocurren en un *sistema* fuera del equilibrio, por ejemplo, al calentar un acero hipoeutectoide tipo 1030 (aleación bifásica) a la temperatura en que austenita es estable (región monofásica), enfriar rápidamente y luego calentar bajo la temperatura crítica (temple y revenido) se obtiene martensita revenida (fases metaestable y distribuciones de carburos finos) que presenta una mayor resistencias mecánicas que su par enfriado lentamente, una combinación de ferrita y cementita. Entender lo que ocurre en el equilibrio es tarea fundamental para extender las ideas a sistemas fuera de él.

Para comenzar con el estudio de los diagramas de *fases* debemos definir fase. Entenderemos fase como una parte del sistema que posee composición y propiedades homogéneas y que es apreciablemente distinta de las otras partes del sistema. Los *componentes* de un sistema son los diferentes compuestos químicos o elementos que lo componen, y, a su vez la composición de un sistema o fase se puede describir conociendo las cantidades relativas de cada componente.

El análisis y estudio de las transformaciones de fase, se ocupa de cómo la o las fases, que constituyen un sistema, se modifican al cambiar las condiciones del sistema (composición y/o temperatura). ¿Cuál es el origen y razón de que se produzca una transformación? Intuitivamente, la respuesta tiene que ver con la búsqueda de estabilidad. El estado final en relación con el estado inicial es más estable. Es aquí cuando la termodinámica nos proporciona una de las reglas fundamentales: la estabilidad de una fase en un sistema, a presión y temperatura constantes, está determinada por su *energía libre de Gibbs (G)*, que se modela como

$$G = H - TS \quad (1)$$

donde H corresponde a la entalpía, T a la temperatura absoluta y S la entropía del sistema. La entropía es una medida de la aleatoriedad del sistema. La entalpía es el flujo de energía térmica, por lo que es una medida del calor del sistema. La entalpía se puede escribir como

$$H = E + PV \quad (2)$$

donde E es la energía interna del sistema, P y V son la presión y el volumen del sistema. La energía interna es una manifestación de la energía potencial y cinética totales de los átomos presentes en el sistema. La energía potencial se debe a la interacción entre los átomos y arreglos atómicos del sistema (enlaces); mientras que la energía cinética surge del movimiento de átomos y moléculas (rotaciones y de traslaciones). Al producirse una reacción o una transformación de fase, el calor que se absorbe o se genera depende de la variación de la energía interna del sistema. Pero, a su vez, dependerá de la variación del volumen en el sistema. Si consideramos la *presión constante*, la energía generada o absorbida del sistema estará determinada por el cambio de energía interna. Si consideramos también que en la mayoría de los casos nos encontraremos en presencia de fases condensadas, es decir, sólidas y líquidas, el término que considera el volumen y la presión será tan pequeño en comparación con la energía interna del sistema que podremos realizar una buena aproximación; la entalpía estará dada por la energía interna.

$$H \approx E \quad (3)$$

Un sistema se encuentra en equilibrio cuando está en su estado de mayor estabilidad, es decir, no poseerá variaciones *ad infinitum*. Hablaremos de un

sistema en equilibrio termodinámico, cuando se encuentra equilibrio mecánico, químico y térmico simultáneamente. Una consecuencia importante de las leyes de la termodinámica es que, a presión y temperatura constantes, en un sistema cerrado, es decir, uno de composición y masa constantes, estará en un estado de equilibrio estable si posee el mínimo valor de la energía libre de Gibbs, lo que podemos modelar matemáticamente como

$$dG = 0 \quad (4)$$

A bajas temperaturas, las fases que se encuentren en estado sólido son más estables, ya que poseen una unión atómica más fuerte y, por lo tanto, la energía interna o entalpía es más baja. Por el contrario, a altas temperaturas, las fases con mayor libertad de movimiento de los átomos, gases y líquidos se vuelven más estables. Esto lo podemos apreciar de la definición de energía libre de Gibbs, Ecuación 1. Si consideramos variaciones de presión, las fases con volúmenes pequeños se ven favorecidas por las presiones altas, esto lo podemos apreciar en la definición de entalpía, Ecuación 2. La definición de equilibrio modelada por la Ecuación 3 se puede representar gráficamente de la siguiente manera como se observa en la Figura N° 1.

Si la energía libre de Gibbs en un sistema dado fuera posible de evaluar para todas las configuraciones concebibles, podríamos apreciar que la configuración de equilibrio estable tiene la energía libre de Gibbs

más baja. Si nos imaginamos que todas las configuraciones atómicas se pueden representar mediante puntos a lo largo del eje de las abscisas, con el eje de las ordenadas representan la energía libre de Gibbs, ilustrado en la Figura N° 1, se puede inferir que la configuración de coordenadas representadas por A sería el estado de equilibrio más estable. En este punto, pueden existir pequeños cambios en la disposición atómica y no producen ningún cambio en la energía libre de Gibbs, por lo que satisface la Ecuación 3. Por otra parte, siempre existirán otras configuraciones, por ejemplo, la representada por el punto B, que se tratarán de mínimos locales de energía libre de Gibbs y, por lo tanto, también podemos aplicar la Ecuación 3, pero que no poseen el valor más bajo posible de energía libre de Gibbs. Nos encontramos con dos estados de equilibrio los cuales se denominan *equilibrio estable*, representado por A y *equilibrio metaestable* representado por B en la Figura N° 1. Para los estados intermedios, los cuales $dG \neq 0$ son inestables y en la práctica sólo existirán momentáneamente. Si los átomos se disponen en un estado inestable, se reorganizarán minimizando la energía libre de Gibbs y esto es debido a las fluctuaciones térmicas. De manera similar, si un sistema se encuentra en un estado de *equilibrio metaestable*, con el tiempo, se transformará al estado estable.

Esto resulta aún más gráfico si es que lo ejemplificamos con el equilibrio mecánico. Una buena analogía es considerar una caja de fósforos. Cuando ésta se apoya sobre una de sus caras más estrechas (Figura N° 2c), se encuentra en un estado de equili-

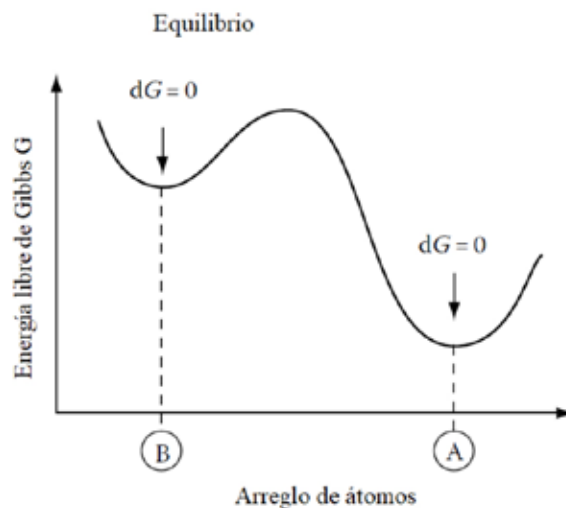


Figura N° 1. Variación esquemática de la energía libre de Gibbs con la disposición de los átomos. La configuración "A" tiene la energía libre de Gibbs más baja. La configuración "B" tiene la energía libre de Gibbs baja pero en un mínimo local.

brio metaestable debido a que puede reducir su energía potencial apoyándose sobre una de sus caras mayores (Figura N° 2a), donde se encontrará en equilibrio estable. Hay que considerar también que, para pasar del estado metaestable al estable, la caja debe balancearse sobre uno de sus cantos (Figura N° 2b), lo que resulta un estado de equilibrio inestable y, a su vez, requiere de un gasto energético adicional.

El diamante y el grafito a presión y temperatura ambiente son ejemplos de equilibrio metaestable y estable respectivamente; con el tiempo, el diamante en esas condiciones se transformará en grafito.

Toda transformación que resulte en una disminución de la energía libre de Gibbs es posible, por lo tanto, un criterio necesario para todas las transformaciones de fase es

$$G = G_1 - G_2 < 0 \quad (5)$$

donde G_1 es la energía libre de Gibbs del estado inicial y G_2 del estado final. Una transformación no irá directamente al estado de equilibrio estable, sino que, en la mayoría de los casos pasa por toda una serie de estados metaestables intermedios. En algunos casos, los estados metaestables pueden durar mucho tiempo, casi indefinido como en el caso del diamante convirtiéndose en grafito, y otros pueden durar muy poco. A pesar de que la termodinámica clásica no proporciona una respuesta a la pregunta “¿Qué tan rápido ocurre una transformación de fase?”,

profundizando, podremos comprender que la razón de la diferencia de velocidades se encuentra radicada en la “joroba” de la energía libre de Gibbs entre los estados estable y metaestable de equilibrio de la Figura N° 1, también desarrollada en el ejemplo de la caja de fósforos. En la mayoría de los casos, las barreras energéticas o jorobas más altas conducen a velocidades de transformación más lentas, pero esto escapa del objetivo de la termodinámica pues las velocidades de las reacciones son objetivo de otra importante ciencia conocida como Cinética Metalúrgica.

Para una revisión más detallada sobre equilibrio termodinámico se sugiere la revisión del libro *Introduction to the Thermodynamics of Materials* (1) y también el libro *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Porter y Easterling, 2009).

Diagramas de fases

Los diagramas de fases son representaciones gráficas de las diferentes fases presentes en un sistema (aleación) a diferentes composiciones, temperaturas y presiones. Dicho de otra manera, un diagrama de fases permite identificar las regiones de temperatura-composición (y temperatura-presión o composición-presión) en las que las diferentes fases son termodinámicamente estables (cuando $\Delta G=0$). A partir de tales diagramas de fases, es posible obtener el número de fases, sus composiciones y las proporciones relativas de las fases en función de la temperatura, la presión y la composición de la aleación.

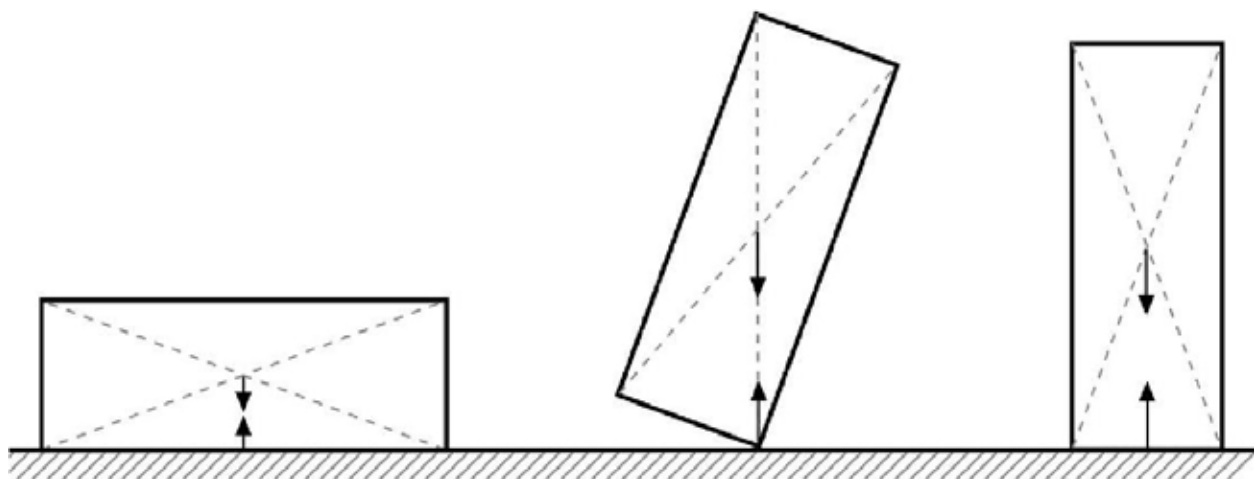


Figura N° 2. Equilibrio mecánico en una caja de fósforos. (a) Estable, (b) inestable y (c) metaestable.

Aunque una gran mayoría de las aleaciones de ingeniería existen en estado metaestable o de no equilibrio, la tendencia de los materiales es siempre moverse hacia el equilibrio, siempre que se disponga de las condiciones adecuadas. Por tanto, el conocimiento de los diagramas de fase es muy útil y completamente necesario para quienes nos dedicamos a la metalurgia. Un diagrama de fase también se conoce como *diagrama de equilibrio*. Dado que el diagrama de fase generalmente representa el estado de una aleación en condiciones de equilibrio, también se lo denomina ocasionalmente *diagrama de fase de equilibrio*. Esto lo distingue de los diagramas de fase fuera del equilibrio (diagramas de fases metaestables) que se han vuelto populares y útiles en los últimos tiempos debido al desarrollo de varias técnicas diferentes de procesamiento fuera del equilibrio. Pero tenga en cuenta que de no especificarse, un diagrama de fase debe considerarse un diagrama de fase de equilibrio.

Representación de diagramas de fases

La Figura N° 3 representa el diagrama de fases de un elemento puro. La temperatura se representa en el eje de abscisas (X) y la presión en el de ordenadas (Y). El diagrama de fases indica las regiones en las que las fases sólida, líquida y gaseosa son estables a diferentes temperaturas y presiones. A una presión particular, digamos P_1 , a medida que aumenta la temperatura, el sólido se transformará en la fase lí-

quida en el punto de fusión T_m , y si la temperatura continúa aumentando, el elemento se transformará en la fase de vapor en el punto de ebullición T_b . Es usual usar los subíndices m y b para denotar melting y boiling que en inglés significan fusión y ebullición. A una presión más baja, digamos P_2 , el elemento puede transformarse directamente de la fase sólida a la fase gaseosa a medida que aumenta la temperatura. Pero, a alguna presión intermedia, P_t , por ejemplo, a medida que aumenta la temperatura, alcanzaremos una temperatura T_t , a la que coexisten las tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Este punto, O, con las coordenadas (P_t, T_t) se llama punto triple. Un punto triple es aquel en el que coexisten tres fases diferentes, en este caso sólido, líquido y gas. A veces, este punto también se denomina punto invariante, ya que la presión y la temperatura a las que coexisten las tres fases son fijas; nada se puede variar. Veremos más adelante que la regla de las fases para este punto arroja grados de libertad nulos.

Sin embargo, en la práctica actual, los metales puros no se utilizan con frecuencia como materiales de ingeniería; habitualmente tratamos con aleaciones que contienen dos o más elementos presentes en ellas. Si ahora consideramos una aleación que contiene dos metales, por ejemplo, necesitamos trazar el diagrama de fase que muestra la variación de presión, temperatura y composición. Representar esta situación tridimensional en un plano bidimensional no es fácil. Pero, afortunadamente para nosotros, quienes nos dedicamos a la metalurgia, la mayoría de las operaciones con materiales se llevan

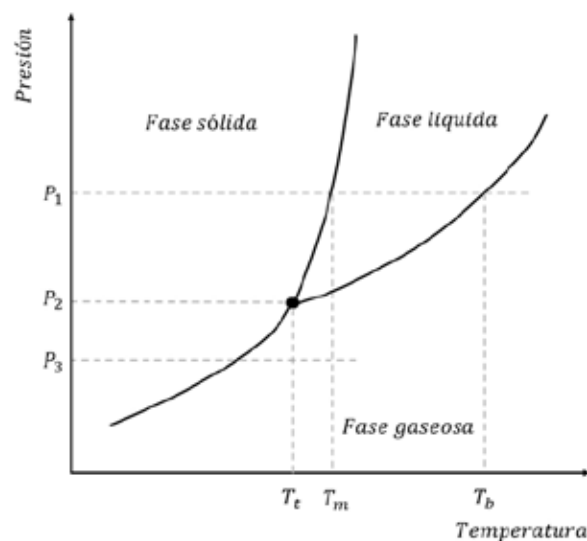


Figura N° 3. Diagrama de fase típico de un elemento puro. Se indican las regiones de presión-temperatura sobre las que las fases sólida, líquida y gaseosa son estables. En el punto O, coexisten las tres fases: sólida, líquida y gaseosa. Este punto se conoce como punto triple.

a cabo a presión atmosférica y, por lo tanto, la presión puede considerarse una constante y representar únicamente los efectos de la temperatura y la composición sobre el sistema, es decir, estamos considerando una sección transversal del diagrama de temperatura-presión-composición a una presión constante de generalmente 1 atmósfera.

En la Figura N° 4 se presentan diagramas de fase típicos entre dos metales. Se presentan dos diagramas, el de la izquierda es un diagrama para un sistema isomorfo con forma de lenteja y a la derecha, un diagrama para un sistema eutéctico, con forma de Pikachu. Se muestran adicionalmente puntos que serán empleados luego para aplicar la regla de las fases. La temperatura se representa en el eje Y y la composición en el eje X. El metal A está representado en el lado izquierdo del diagrama y el metal B en el lado derecho. La composición del metal B aumenta del 0% en el lado izquierdo al 100% en el lado derecho. De manera similar, la composición del metal A disminuye del 100% en el lado izquierdo al 0% en el lado derecho. La temperatura aumenta de abajo hacia arriba. La temperatura suele representarse en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$), Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) o Kelvin (K) por lo que es útil recordar las conversiones de una escala a otra o bien disponer de una app en tu teléfono móvil que te permita cambiar de unidades. La composición de la aleación se puede expresar en porcentaje atómico, porcentaje en peso o porcentaje molar. El porcentaje atómico representa el número de átomos de un tipo como una fracción del número total de átomos en la aleación,

y generalmente se designa como %at (at%). El porcentaje en peso, por otro lado, representa el peso de un tipo de átomos como una fracción del peso total de la aleación y se designa como %p (o en inglés wt% por weight). De manera similar, el porcentaje en moles es el número de moles de un tipo de componente como una fracción del número total de moles en el sistema. Esto se representa como %mol (o mol%).

El uso de %at o %p es más común para elementos metálicos o no metálicos, mientras que el %mol se usa más comúnmente para expresar la composición cuando están involucradas mezclas de compuestos. Por ejemplo, utilizamos términos como 30%at de Ni, 0,6%p en peso de C o 20%mol de NiO. El cambio de %at a %w (y viceversa) es fácil cuando conocemos los pesos atómicos de los elementos que componen la aleación y basta aplicar una regla de 3 simple. Para las transformaciones %mol \leftrightarrow %p debemos considerar los pesos moleculares.

Los diagramas de fase se clasifican en unario, binario, ternario, cuaternario, quinario, etc., dependiendo de si el número de componentes involucrados es uno, dos, tres, cuatro, cinco, etc. Aunque la mayoría de las aleaciones de ingeniería contienen una gran cantidad de componentes (la cantidad de algunos de los componentes puede ser muy pequeña, menos del 1%), la representación de diagramas de fase con más de dos componentes en un plano bidimensional no es fácil. Sin embargo, una forma conveniente de representar diagramas de fase de orden superior

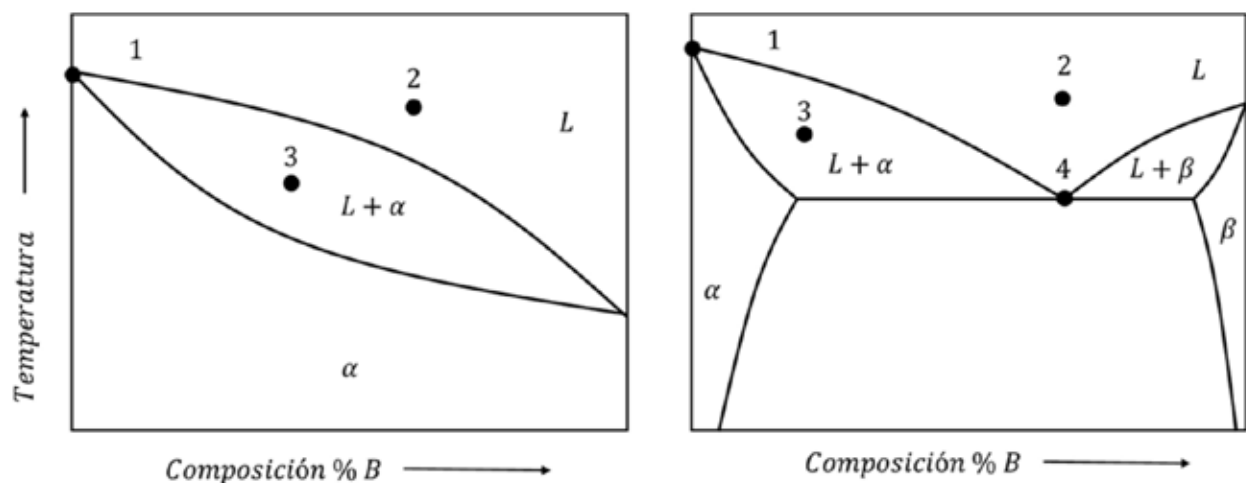


Figura N° 4. Diagramas de fases binarios típicos entre dos metales A y B. a) sistema isomorfo y b) sistema eutéctico.

(más de dos componentes) en dos dimensiones, por ejemplo, en un papel, es considerar solo una sección del diagrama de fase. En consecuencia, un diagrama de fase ternario (que contiene tres componentes) se representa trazando los campos de fase en función de la composición a una temperatura constante (denominadas secciones isotérmicas, y también asumiendo que la presión es constante). Es decir, la constitución completa de las aleaciones se obtiene apilando una sección isotérmica sobre la otra en el orden de temperatura creciente. Así, el diagrama de fase ternario, a temperatura constante, está representado por un triángulo equilátero, cuyos vértices corresponden a los componentes puros. La Figura N° 5 representa un esquema de un diagrama de fase ternario.

Los diagramas de fase binarios y ternarios de aleaciones comunes y comercialmente importantes se pueden encontrar en varios libros de referencia. Ejemplos de estos libros son el volumen 3 de la serie ASM Metals Handbook titulado Alloy Phase Diagrams (2021) o el libro Phase equilibria in iron ternary alloys de G.V. Raynor y V.G. Rivlin (Raghavan *et al.*, 1987). Además, usando programas como FactSage o ThermoCalc podemos construirlos si disponemos de las bases de datos termodinámicas adecuadas.

Más adelante, mostraremos algunos aspectos elementales del uso de ThermoCalc para cálculo en equilibrio. Para aquellos que no se encuentren familiarizados con la forma correcta de leer las composiciones y/o calcular la cantidad relativa de las de las fases en equilibrio, se les sugiere revisar el capítulo cinco del libro Experimental Techniques in Materials and Mechanics de C. Suryanarayana (2011).

La regla de las fases

Hasta ahora hemos estado definido términos como “fase”, “componente”, etc. Repasemos los conceptos y examinemos ahora estos términos de una manera un poco más crítica y veamos lo que realmente queremos decir con ellos. Una fase puede definirse como una parte homogénea de un sistema que es físicamente distinta, químicamente homogénea y mecánicamente separable (en teoría) de otras partes del sistema. Una fase puede existir en estado sólido, líquido o gaseoso. Dos fases diferentes tendrán un límite (intercara) entre ellas y las características físicas, químicas y mecánicas variarán de manera discontinua y abrupta a través del límite. La fase líquida de cualquier material generalmente se representa con la letra “L”, mientras que las fases

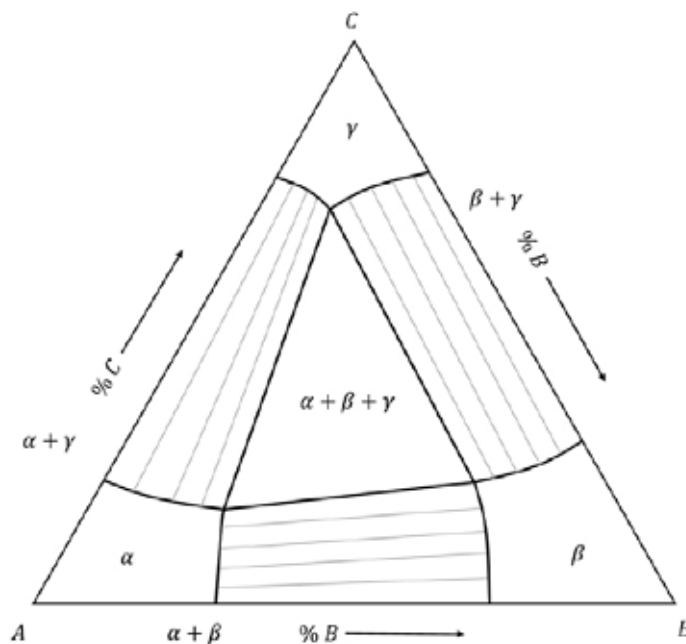


Figura N° 5. Esquema de un diagrama de fase ternario entre los metales A, B y C. Las líneas horizontales en los campos de dos fases representan las líneas de unión (tie lines), que ayudan a determinar las composiciones y cantidades de las diferentes fases presentes.

sólidas se representan con letras griegas minúsculas: α , β , γ , δ , etc.

Un componente es una sustancia química distinta a partir de la cual se forma la fase. Puede entenderse como una sustancia químicamente distinta y esencialmente indivisible. Los componentes son normalmente elementos puros o compuestos estables. La combinación de varios componentes puede constituir una fase. Por ejemplo, cuando el Ni se disuelve en Cu para formar una solución sólida, es una fase, aunque contiene dos componentes. Por tanto, una fase puede tener más de un componente, pero lo contrario no es cierto. Es decir, un componente no puede tener más de una fase. Pero es posible que exista el mismo componente como otra fase a una temperatura y / o presión diferente. Por ejemplo, el agua puede existir como hielo (por debajo de 0°C), agua (entre 0°C y 100°C) o como vapor (vapor de agua, a temperaturas $> 100^{\circ}\text{C}$), aunque sea un componente. Por tanto, Cu, Au, Al, Si, etc., que son metales puros, son componentes. Los compuestos estables como H_2O , NaCl, NiO también son componentes, aunque contienen más de un elemento.

La relación entre el número de componentes y fases en las condiciones dadas de temperatura y presión está determinada por la regla de fase de Gibbs. La regla de las fases determina el número de fases (P) que pueden coexistir en equilibrio con el número mínimo de componentes (C) que se pueden utilizar para formar el sistema y los grados de libertad (F). La regla de la fase se expresa como

$$F = C + 2 - P \quad (6)$$

Los grados de libertad (F) representan el número de variables independientes (temperatura, composición o presión) que se pueden cambiar sin modificar el número de fases (P) para el número dado de componentes (C).

La mayoría de los materiales de ingeniería se procesan a presión atmosférica o cerca de ella, por lo que normalmente tratamos solo con las fases condensadas (líquida y sólida). En consecuencia, la presión puede considerarse fija en 1 atm, es decir, la presión ya no es una variable. Por lo tanto, la regla de fase se puede escribir en una forma modificada (para los sistemas condensados) como

$$F = C + 1 - P \quad (7)$$

Esta es forma de la regla de fase la que usaremos para determinar los grados de libertad en cualquier sistema dado a presión constante.

Es importante darse cuenta de que la regla de fase debe cumplirse en cada región de cada diagrama de fase. (Hay un proverbio que versa: cada regla tiene sus excepciones. ¡Pero, no hay excepciones a la regla de la fase! Se ha dicho que la regla de la fase de Gibbs, un teorema general de la termodinámica es tan fundamental que es poco probable que alguna vez sea derrocado.)

Aplicaciones de la regla de las fases

Mostremos ahora cómo se puede utilizar la regla de fase para determinar la precisión del diagrama de fase. Como se mencionó anteriormente, no hay excepciones a la regla de fase y cada región del diagrama de fase tiene que obedecerla.

Considere el diagrama de fase binario hipotético que se muestra en la Figura N° 4b. Además, recuerde que un diagrama de fase binario involucra dos componentes, que son A y B. Apliquemos ahora la regla de la fase (Ecuación 7) a diferentes regiones en el diagrama de fase (Figura N° 4b). Considere el punto "1" correspondiente al punto de fusión del componente puro A. De los principios termodinámicos, sabemos que tanto la fase sólida como la líquida están en equilibrio en el punto de fusión. Por lo tanto, en el punto de fusión de A, el líquido A y el sólido A están en equilibrio y, por lo tanto, el número de fases es $P = 2$. Además, dado que estamos considerando solo el componente puro, $C = 1$. Sustituyendo estos valores de C y P en la Ecuación 7 da

$$F = 1 + 1 - 2 = 0 \quad (8)$$

Por tanto, los grados de libertad son cero. Es decir, no podemos cambiar la temperatura (y de todos modos no podemos cambiar la composición ya que estamos tratando con un solo componente) y esperamos tener las dos fases (líquido A y sólido A) en equilibrio. Un argumento similar se aplica al punto de fusión del componente B puro.

Consideremos ahora una situación en la que la aleación binaria existe como una sola fase. Considere el punto "2" correspondiente a la fase líquida, L. Esta es una región monofásica y por lo tanto $P = 1$. Además, el número de componentes es 2, es decir, $C = 2$. La sustitución de estos valores en la Ecuación 7 da el resultado

$$F = 2 + 1 - 1 = 2 \quad (9)$$

Por tanto, hay dos grados de libertad. Es decir, para describir completamente la aleación, podemos especificar hasta dos variables y estas son la composición y la temperatura. En otras palabras, podemos mantener la condición de una sola fase de la aleación mientras variamos la temperatura, la composición o ambas. Existe una situación similar en las otras regiones monofásicas, esto es, las regiones de fase α o β .

De manera similar podemos comprobar que para el punto 3 de la Figura N° 4 los grados de libertad son 1 ($P=2$ y $C=2$). $F=1$ significa que para describir completamente el sistema basta con definir la temperatura o la composición pues al modificar la temperatura las composiciones de las fases en equilibrio quedan fijadas (y viceversa). En el punto 4 de la Figura N° 4b existen 3 fases en equilibrio con lo que $P=2$ y $C=3$, al evaluar F en la Ecuación 7 resulta ser nulo igual que para los metales puros. Los puntos invariantes en cualquier sistema de aleación nos ayudan a identificar el número máximo de fases que podrían coexistir en condiciones de equilibrio a una determinada composición y temperatura. Eso significa que el número máximo de fases que podría existir en un sistema de aleación (a una temperatura y composición de aleación determinadas) es el número de componentes más 1.

En los sistemas de aleaciones se producen muchos tipos diferentes de reacciones invariantes. Las reacciones invariantes comunes que involucran tres fases diferentes y que ocurren en sistemas binarios de aleación se representan en la Figura N° 6. En el Diagrama Fe-C podemos identificar transformaciones las peritética, eutéctica y eutectoide.

Diagramas de fases usando thermo-calc

CALPHAD corresponden a las siglas para cálculo de diagramas de fases (en inglés, *CAL*culacion of *PHA*se *DI*agrams) corresponde a un método introducido por Larry Kaufman y Himo Ansara en 1970. El método se basa en el hecho de que un diagrama de fases es una manifestación de las propiedades termodinámicas de equilibrio de un sistema dado, por lo que es posible calcular un diagrama de fases evaluando las propiedades termodinámicas de todas las fases de un sistema. En la actualidad existen varios programas pagos como FactSage (2021), MTDATA (2021), Pandat Software (2021), Matcalc (2021), JMatPro (JMatPro, 2021) y Thermo-Calc (Thermocalc, 2021), además de programas de código abierto como OpenCalphad (2021), PyCalphad (GitHub, 2021) y ESPEI (Bocklund *et al.*, 2019). El método para el cálculo de diagramas de fases me-

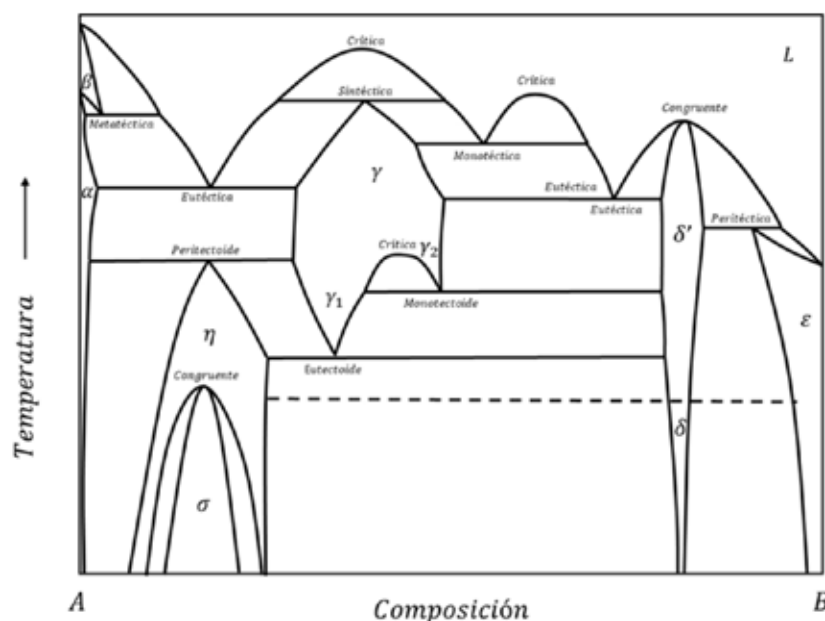


Figura N° 6. Diagrama binario hipotético en que se muestran fases intermedias formadas a partir de varias reacciones invariantes y una transformación polimórfica.

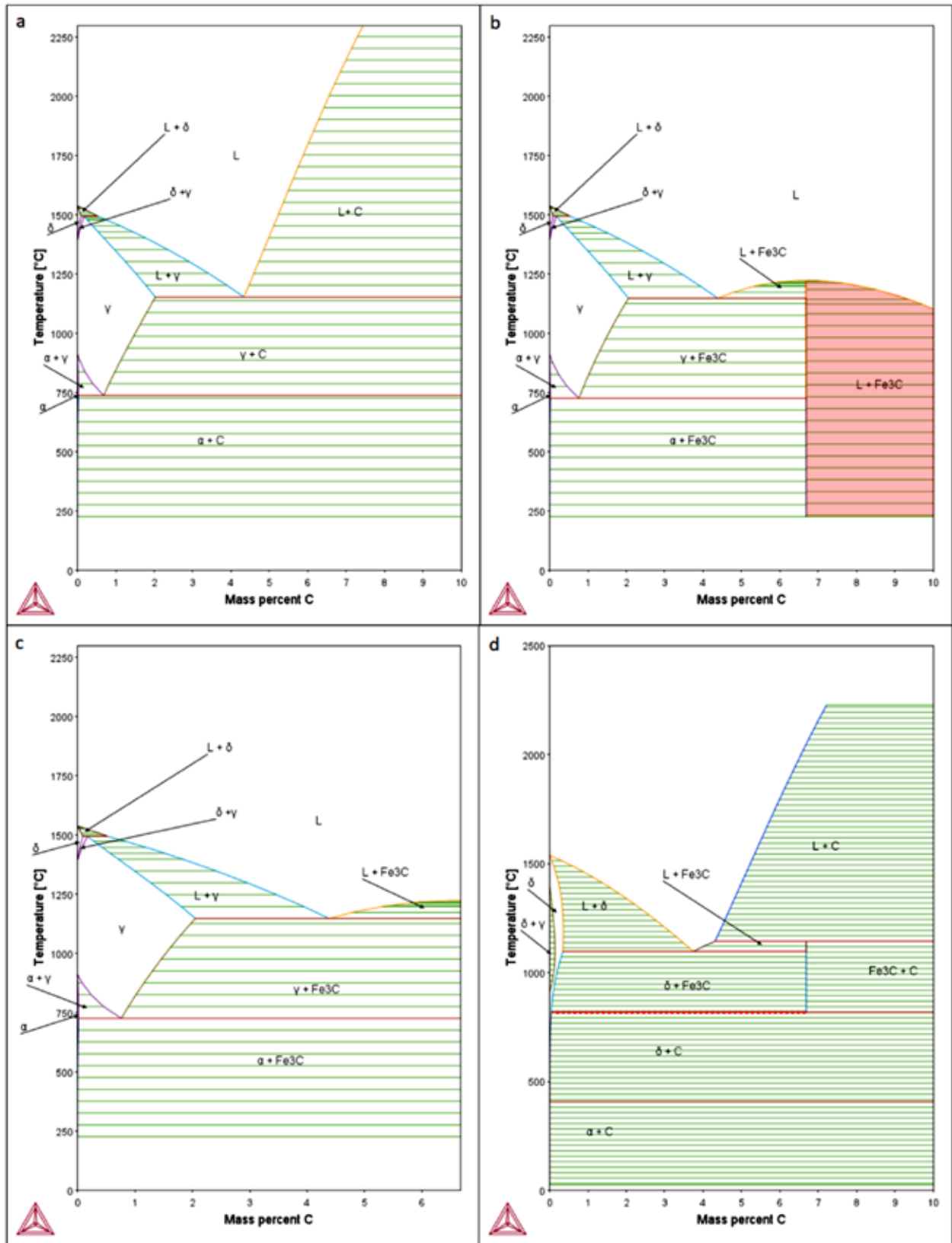


Figura N° 7. Diagramas de de fases del sistema Fe-C obtenidos con la versión académica de Thermo-Calc 2021b.

diente Thermo-Calc es similar a los otros programas mencionados y dado que es posible adquirir de manera gratuita una versión académica desde su página web, mostraremos un ejemplo usando los equilibrios entre Fe y C, estables y metaestables. El método usado para el cálculo de diagramas de fases recopila información experimental sobre los equilibrios de fase en un sistema y la información disponible de estudios termoquímicos y petrofísicos y luego se optimizan algunos parámetros de los modelos matemáticos que describen a cada fase. Esta optimización permite una descripción consistente del diagrama de fases incluso para regiones en las que no se disponen datos y para estados metaestables durante la simulación de transformaciones de fase.

Existen tres factores cruciales para el éxito de los métodos para cálculo de diagramas de fases: (1) La disponibilidad de bases de datos de modelos matemáticos realistas y confiables para la energía libre de Gibbs para cada fase; (2) La disponibilidad de softwares para calcular equilibrios y diagramas de fase con las bases de datos almacenadas; (3) La disponibilidad de personal calificado, con conocimientos de termodinámica metalúrgica y de materiales, para la evaluación de los diagramas calculados y su pertinencia para evaluación de un sistema. Los dos primeros factores se solucionan al emplear alguno de los softwares mencionados y el tercero es más complejo de lograr pues requiere de personas comprometidas con el proceso de enseñanza aprendizaje que logren transferencia de los contenidos vistos en aula a situaciones reales y complejas.

Para mostrar evaluaciones de diagramas de fases usaremos el caso del diagrama Fe-C (estable y metaestable) obtenidos mediante el programa la versión 2021b de Thermo-Calc usaremos la base de datos TCBIN: TC Binary Solution v1.1 (en lo que sigue Thermo-Calc Software TCBIN: TC Binary Solution v1.1 database) (TCBIN, 2021). Para facilitar el entendimiento de lo que viene te recomendamos revisar el video Example T_03 - Fe-C Phase Diagram del canal de YouTube Thermo-Calc Software (2021). Al seleccionar en el Binary calculator los elementos Fe y C, y las fases BCC_A2 (α), FCC_A1 (γ), LIQUID (L), GRAPHITE_A9 (C) y luego presionar el botón "Calculate Phase Diagram" se obtiene la Figura N° 7a. De similar forma seleccionando las fases BCC_A2 (α), FCC_A1 (γ), LIQUID (L) y D011_CEMENTITE (Fe_3C) se obtiene la Figura N° 7b. Las Figuras N° 7a y N° 7b muestran los diagramas Fe-C (estable) y Fe- Fe_3C (metaestable) calculados por Thermo-Calc

bajo las condiciones descritas. Mientras el diagrama estable corresponde a una representación fiel del equilibrio estable del sistema Fe-C el diagrama metaestable muestra un campo bifásico que se extiende más allá la región que define el 100% de la fase cementita (zona achurada en rojo). Por lo que el diagrama ha de ser considerado válido hasta un porcentaje en peso de C de 6,67% (contenido de C en Fe_3C). La Figura N° 7c muestra una representación fiel del equilibrio metaestable del sistema Fe-C.

Una violación a la regla de las fases es las que se obtiene al calcular un diagrama de fases tras marcar la lista completa de fases disponibles en la base de datos. En tal situación se obtiene un diagrama en el que se pueden observar dos campos bifásicos ($\delta+\text{Fe}_3\text{C}$ y $\delta+\text{C}$) que no se encuentran separados por uno monofásico. La línea roja punteada en la Figura N° 7d muestra la separación entre estos campos bifásicos. De la regla de las fases sabemos que en un sistema binario es posible encontrar máximo 3 fases en equilibrio y esto da origen a una transformación invariante en que los grados de libertad son cero. La situación antes descrita muestra que el equilibrio entre las fases $\delta+\text{Fe}_3\text{C}$ y C, se cumple en un rango de composición a temperatura fija en tal caso $F=1$ y no 0 como se mostró en la sección previa. Otras violaciones a la regla de las fases son mostradas en el volumen 3 de la serie ASM Metals Handbook (2021), en el mismo documento se muestran incluso problemas que se relacionan con las curvaturas de las curvas que separan los bordes de fases que son sumamente útiles a la hora de evaluar la validez de los diagramas de fases calculados mediante softwares.

Si el lector desea disponer de otros tutoriales disponibles en el canal de Youtube de Thermo-Calc Software, escritos en español, los invitamos a visitar la siguiente carpeta de Google Drive en que sintetizamos el trabajo de este equipo.

Conclusiones

Con la rápida irrupción de programas computacionales las nuevas generaciones se han volcado a su uso a veces sin mucha preparación, por lo que estos programas se transforman en cajas negras que arrojan resultados que pocas veces son evaluados desde una perspectiva crítica de su validez. Es el caso de programas de modelamiento de propiedades mecánicas, cristalografía y termodinámica, por mencionar solo algunos. El aprendizaje de ciencias

básicas para la evaluación crítica, previo al uso de programas es fundamental. Conocer las bases sobre las que se sostienen programas como Thermo-Calc es de gran utilidad para valorar su utilidad. El uso de programas es una de las herramientas disponibles para el aprendizaje significativo que permita transferencia de contenidos a situaciones reales y complejas con el afán de dar soluciones a problemas identificados.

La brecha generacional entre quienes dictan asignaturas y quienes asisten como estudiantes, a veces dificulta el proceso de aprendizaje y la empatía académico-estudiante, particularmente para una generación que ha sido madurada en la era digital. La situación anterior ha sido fielmente representada en la serie de Netflix Studios *The Chair* (La Directora).

La innovación en docencia, la incorporación del uso de programas y el compromiso de los estudiantes con su proceso de aprendizaje es fundamental, pues los métodos de enseñanza activos descansan en esto. Los estudiantes que no leen y/o no son capaces de preguntarse y responderse a sí mismos no serán exitosos por mucho que los métodos de enseñanza estén a la vanguardia.

Practicar la ciencia de forma consciente y bien informada es lo que realmente supone todo el negocio de hacer ciencia. Además, entender la termodinámica detrás de la metalurgia aporta diversión, satisfacción intelectual y facilita nuestro entendimiento del entorno. Esperamos que hayan disfrutado de leer este trabajo tanto como lo hemos disfrutado escribiendo.

Referencias

ASM Handbook. 2021. Volume 3: Alloy Phase Diagrams - ASM International [Internet]. https://www.asminternational.org/bestsellers/-/journal_content/56/10192/25871543/

ASM International. 2021. Binary Alloy Phase Diagrams, https://www.asminternational.org/online-catalog/alloy-phase-diagrams/-/journal_content/56/10192/57718G/PUBLICATION

Bocklund B, Otis R, Egorov A, Obaied A, Roslyakova I, Liu ZK. 2019. ESPEI for efficient thermodynamic database development, modification, and uncertainty quantification: application to Cu–Mg. *MRS Communications* 9: 618-627.

FactSage. 2021. [Internet]. <https://www.factsage.com>

Gaskell DR, Laughlin DE. 2017. *Introduction to the thermodynamics of materials*. CRC Press, Boca Raton, USA. 2017.

GitHub. 2021. pycalphad [Internet]. <https://github.com/pycalphad>

JMatPro. 2021. Sente Software - JMatPro® [Internet]. <https://www.sentesoftware.co.uk/jmatpro>

Matcalc. 2021. Soluciones de procesamiento metalúrgico [Internet]. <https://www.matcalc-engineering.com/start/>

MTDATA. 2021. Introduction [Internet]. <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/mtdata/introduction.html>

OpenCalphad. 2021. Downloads | OpenCalphad [Internet]. <http://www.opencalphad.com/downloads.html>

Pandat Software. 2021. CALPHAD-based materials design [Internet]. CompuTherm. 2020 <https://computherm.com/software>

Porter DA, Easterling KE. 2009. Phase transformations in metals and alloys (Revised Reprint). CRC Press, Boca Raton, USA.

Raghavan V, Raynor GV, Rivlin VG. 1987. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys: Phase equilibria in iron ternary alloys. ASM International.

Suryanarayana C. 2011. Experimental techniques in materials and mechanics. CRC Press, Boca Raton, USA.

Thermo-Calc. 2021. Computational Materials Engineering [Internet]. Thermo-Calc Software. <https://thermocalc.com/>

Thermo-Calc Software TCBIN. 2021. TC Binary Solution v1.1 database database

Thermo-Calc Software. 2021. Example T_03 - Fe-C Phase Diagram [Internet]. <https://www.youtube.com/watch?v=ibsL71cTcMM>

Propuesta de un mecanismo para la formación de especies más solubles de cobre a partir de bornita pre – tratada con H₂SO₄ y NaCl

Proposal of a mechanism for the formation of more soluble copper species from bornite pre-treated with H₂SO₄ and NaCl

Patricio Navarro

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile.

patricio.navarro@usach.cl

Resumen

Los minerales que son procesados a concentrados son sulfuros, que bajo condiciones de lixiviación convencionales resultan con una baja o nula solubilización. Uno de esos sulfuros es la bornita (Cu₅FeS₄), sobre el cual se han realizado estudios para nuevos medios de lixiviación más capaces de afrontar la problemática, permitiendo la reocupación de la capacidad instalada y hoy ociosa. Mediante pruebas de lixiviación, se dio cuenta que la utilización de ácido sulfúrico como agente pre – tratante aumenta la recuperación del Cu desde un 2,41% hasta un 18,04% tras 15 minutos de lixiviación. Al sumarle cloruro de sodio al sistema, la solubilización de cobre al mismo tiempo alcanzó el 13,86%, pero con un menor contenido de hierro que en el caso anterior. Ensayos realizados con microscopía electrónica de barrido (SEM) indicaron la presencia de especies y morfologías nuevas con el pre – tratamiento con sal, distintas a las observadas cuando solo se utilizó el ácido sulfúrico como agente pre – tratante. Se abordó, entonces, el efecto que tiene, tanto físico como químicamente, la realización de un pre – tratamiento realizado con H₂SO₄ y NaCl sobre un concentrado mayoritariamente bornítico. Se identificó que la utilización de estos reactivos genera ácido clorhídrico gaseoso, tal que este agente mejoraría la solubilidad de cobre mediante la formación de compuestos clorurados menos refractarios. La formación de especies más favorables a la lixiviación a partir de la bornita radicaría en que el estado gaseoso en el cual se forma el HCl penetraría de mejor manera al interior de las partículas.

Palabras Clave: Cobre; Bornita; Sulfuros; Lixiviación; Solubilización.

Abstract

The minerals that are processed to concentrate are sulfides, which under conventional leaching conditions result in little or no solubilization. One of these sulfides is bornite (Cu₅FeS₄), on which studies have been carried out for new leaching media more capable of dealing with the problem, allowing the reoccupation of the installed capacity that is currently idle. Through leaching tests, it was found that the use of sulfuric acid as a pre-treatment agent increases Cu recovery from 2.41% to 18.04% after 15 minutes of leaching. By adding sodium chloride to the system, copper solubilization at the same time reached 13.86%, but with a lower iron content than in the previous case. Tests carried out with scanning electron microscopy (SEM) indicated the presence of new species and morphologies with the pre-treatment with salt, different from those observed when only sulfuric acid was used as a pre-treatment agent. Then, the effect that a pre-treatment with H₂SO₄ and NaCl has on a mostly bornitic concentrate has, both physically and chemically, been addressed. It was identified that the use of these reagents generates gaseous hydrochloric acid, such that this agent would improve the solubility of copper through the formation of less refractory chloride compounds. The formation of species more favorable to leaching from bornite would lie in the fact that the gaseous state in which HCl is formed would better penetrate into the interior of the particles.

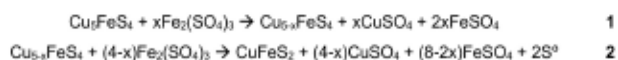
Keywords: Copper; Bornite; Sulfides; Leaching; Solubilization.

Introducción

En Chile, la actividad de la minería del cobre participó en el año 2020 con un PIB nacional de 11,2%, mientras que la participación como mayor productor mundial del metal se cifró en 5.773 mil toneladas métricas, equivalente al 28,5% de la producción mundial (SERNAGEOMIN, 2021).

Con respecto al tipo de participación en la producción de Cu, hasta el año 2011 esta era principalmente por la producción de cátodos del metal (mayormente LIX – SX – EW), para ya en el 2012 ser igualada la producción por la venta de concentrados (Procesos de flotación y pirometalúrgicos). De allí en más, la producción de cátodos ha ido a la baja mientras que los concentrados han ido al alza en una relación inversa desde el punto de vista productivo. Esta relación ha generado una capacidad ociosa instalada en la industria de la hidrometalurgia de un 38% al año 2020 (Revista Minería Chilena, 2020). Esta capacidad se genera debido a la disminución de la presencia de óxidos de cobre, mientras en contraparte los sulfuros de cobre son los más explotados. Estos últimos son refractarios a los procesos tradicionales hidrometalúrgicos, he allí su problemática principal, por lo que es esencial encontrar nuevas metodologías de tratamiento para este tipo de minerales, aprovechando la capacidad instalada que existe hoy en la industria.

Un tipo de mineral de cobre sulfurado es la bornita (Cu_5FeS_4). Su cinética de lixiviación es lenta en condiciones convencionales de solubilización, por lo que se ha estudiado su comportamiento en circunstancias que permitan un mejor desempeño hidrometalúrgico. La importancia en el estudio de este mineral, radica en que si bien su presencia en la naturaleza no es predominante como la calcopirita (CuFeS_2), la bornita tiene una relación Cu:Fe:S de 5:1:4, lo cual la transforma en una materia prima de importancia para la producción de cobre. En este aspecto, se ha estudiado la solubilización de esta especie en medio ácido con sulfato férrico (Dutrizac, 1970), tal que se determinó que el proceso ocurre en dos etapas. Sin embargo, el autor propone que las reacciones que ocurren son del tipo no estequiométrico, tal como se muestra a continuación:



La primera ecuación muestra una reacción desde bornita estequiométrica hacia una no estequiométrica. Esta segunda especie sería parte de la capa de producto externo del mineral, ayudando a la refractariedad del mineral.

Por otro lado, la calcopirita producida en la Ecuación 2, es solubilizada según la siguiente reacción:

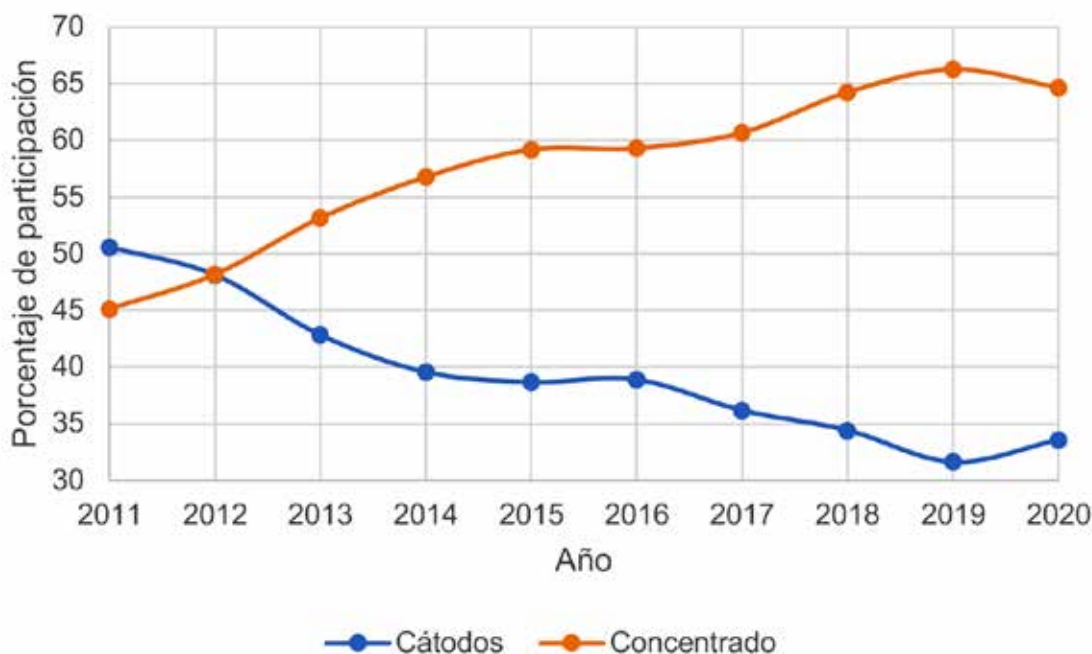
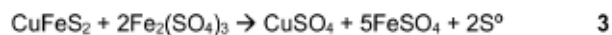


Figura N° 1. Participación de la forma de obtención de cobre en la industria chilena entre los años 2011 y 2020. Fuente: elaboración propia, datos SERNAGEOMIN.



La reacción mostrada en la Ecuación 3 es altamente refractaria en este medio, por lo que la solubilización de la bornita prácticamente se reduce al mínimo.

En estudios similares, en el mismo medio anterior, se observa una transición en el comportamiento cinético cuando se alcanzan valores de solubilización entorno al 25% y 27% (Ugarte y Burkin, 1975). Dicha transición es observable en curvas cinéticas de tiempo versus porcentaje de solubilización de cobre, tal que en la gráfica se advierte una brusca disminución de la pendiente, aplanando la curva, lo cual tendría como razón de ser la rápida formación de las especies no estequiométricas de bornita, tal que son más refractarias en este punto, haciendo poco eficaz la disolución.

También, tras mayores tiempos de lixiviación se ha detectado un compuesto intermedio denominado idaita (Cu_3FeS_4), lo cual confirma lo ocurrido en la reacción mostrada en la Ecuación 1 y confirma la ocurrencia de dos etapas en la reacción.

Trabajos posteriores introdujeron el uso de un medio clorurado, es decir con la presencia de iones de cloro (Cl), para mejorar la solubilidad del sulfuro. En este contexto se identificó la presencia de dos etapas, tras aproximadamente la extracción de un 28% del Cu desde la bornita, pero, a diferencia del medio de solubilización anterior, ocurría a tiempos menores de lixiviación, por lo que el medio clorurado elevaría la tasa inicial de solubilización de cobre (Pesic y Olson, 1983). Esta diferencia radica en la particularidad que el medio clorurado estabiliza la presencia del ion cuproso (Cu^+), acelerando el proceso durante la primera etapa de la disolución de bornita. A pesar de esta mejora, se sigue observando una importante caída en la recuperación del ion posterior a este punto de quiebre observado por los autores. En un estudio comparativo entre medios con y sin ión cloruro, se detectó que solo eleva levemente la pendiente en ambas etapas de la curva cinética cuando existía cloro en el sistema (Dutrizac, 1985).

Posteriormente se realizaron ensayos de pre – tratamientos para sulfuros de cobre. Uno de ellos constaba del pre – acondicionamiento de sulfuros de cobre mediante la adición de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y cloruro de sodio (NaCl) antes de ser sometido a lixiviación (Ibañez, 2013). De esta manera se produce una reacción in – situ correspondiente a:



La reacción presentada en la Ecuación 4 ocurre a temperatura ambiente y produce 1 mol de ácido clorhídrico (HCl) gaseoso a partir de un mol de ácido sulfúrico. A temperaturas superiores a los 50°C, la reacción ocurre de la siguiente manera:



De la Ecuación 5 se desprende que a partir de 1 mol de H_2SO_4 se forman dos moles de HCl gaseoso, por lo que la temperatura a la cual ocurre el proceso de pre – tratamiento debiese tener un impacto en el rendimiento del mismo.

La presencia del pre – tratamiento señalado anteriormente, mejora la solubilización de cobre a partir de la bornita. Un estudio realizado sobre un concentrado de flotación de este mineral (Bahamondes y Gómez, 2016), demostró que al trabajar con una dosificación de 60 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y con una adición de H_2SO_4 correspondiente al 30% con respecto al consumo estequiométrico de la bornita, alcanzó una recuperación de cobre del 33,79% tras 30 días de pre – tratamiento a temperatura ambiente, periodo en el cual además no se detectó la presencia de bornita residual sin reaccionar.

Parte Experimental

Caracterización del concentrado

Para la realización de la investigación se utilizó un concentrado de flotación mayoritariamente bonito procedente de una planta del norte de Chile. Se reportó que su tamaño T80 es igual a 72 μm

La composición mineralógica del concentrado es la presentada la Tabla N° 1.

Especie	Fórmula	Porcentaje en masa [%]
Bornita	Cu_5FeS_4	83,51
Calcopirita	Cu_2FeS_2	5,61
Ganga	-	10,88

Tabla N° 1. Caracterización del concentrado utilizado en los ensayos.

Metodología experimental

Lavado de concentrado

Debido a que la pulpa debe ser acondicionada químicamente durante el proceso de flotación, se realizó un lavado en agua destilada a una temperatura aproximada de 60°C en un vaso de precipitado bajo una razón p/v de 0,1[g/mL]. Se mantiene la mezcla en suspensión mediante agitación magnética durante 20 minutos, con la finalidad de retirar la mayor cantidad de químicos del concentrado sin afectar su composición. Finalmente, el concentrado una vez lavado, es filtrado y posteriormente secado en estufa durante 24 horas a una temperatura de 45°C. Una vez seco, el concentrado es cuidadosamente disgregado y homogenizado para realizar las pruebas.

Pre – tratamiento con NaCl y H₂SO₄

Para esta ocasión, se preparó un pre – tratamiento con una cantidad de NaCl correspondiente a 0 y 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] con una adición de H₂SO₄ equivalente al 30% del consumo estequiométrico de acuerdo a la reacción presentada en la ecuación 6.



Bajo estas condiciones se realizaron los ensayos en base a 3 y 8 [g] del concentrado seco, con una humectación del 10% con respecto a la masa del mismo. Se mantuvieron las muestras durante 7 días de pre – tratamiento en una estufa a 60°C, humectando cada 24 horas para mantener la humedad requerida.

Una vez finalizado el proceso de pre – tratamiento, la muestra de 3 [g] se disgrega para ser lixiviado durante 120 minutos y los 8 [g] se utilizaron para ser estudiada bajo microscopia electrónica de barrido.

Solución lixivante

Se preparó una solución lixivante tal que se pudiese observar la solubilización de cobre y hierro tanto en condiciones sin pre – tratamiento como en las con acondicionamiento.

Se decidió trabajar en un medio ácido – clorurado a un pH de 1,5 y una concentración de ion cloruro ([Cl⁻]) de 60 [g/L].

Lixiviación

El proceso de lixiviación se realizó con 300 [mL] de solución lixivante para las tres muestras estudiadas: Sin ningún pre – tratamiento, pre – tratamiento solo

con ácido y pre – tratamiento con ácido y 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

Se dejó reposar la pulpa formada durante un minuto para evaluar la evolución del pH y corregirlo si era necesario. Luego, la mezcla es depositada en botellas de vidrio con tapa para colocarlas en un agitador orbital a 25°C ajustando las RPM del equipo lo suficiente para que el sólido entre en suspensión. Tras 15 minutos se retiró la primera alícuota de 10 [mL] de solución, reponiendo esa misma cantidad con solución nueva, para posteriormente evaluar el pH y volver a corregir si es necesario. Lo mismo se realizó para alícuotas obtenidas tras 30, 60 y 120 minutos de lixiviación. Todas esas muestras fueron filtradas e etiquetadas para un posterior análisis químico de cobre y hierro.

Microscopia electrónica de barrido

Con la finalidad de observar el efecto de los distintos pre – tratamientos y una vez realizadas estos, se realizaron observaciones al interior de las partículas mediante SEM. Para esto, se procedió a disgregar y homogenizar la muestra de 8 [g]. De allí se retiran 2 [g] para cada una de las muestras, tal que esta cantidad fue montada en una resina. Una vez seca la resina, se pulió la probeta hasta dejar las partículas de concentrado lo suficientemente expuestas para ser observadas en microscopio. Dado que la resina es no conductora, se forró la pastilla de mineral en aluminio y se añadieron 2 tiras de carbono conductor a los costados de cada una. Para mejorar la conductividad, se les aplicó a las probetas un fino recubrimiento de oro.

Resultados y Discusión

Solubilización

Como se aprecia en la Figura N° 2, la solubilización de cobre en el medio ácido – clorurado no sobrepasó el 9% trascurridos 120 minutos de lixiviación cuando el concentrado no está sometido a alguno de los pre – tratamientos señalados. Es así como la presencia de ácido sulfúrico mejoró el rendimiento de la solubilización, sobre todo en los primeros 15 minutos, tal que se alcanzó un 18,04% de cobre en solución. Similar resultado, pero en menor proporción, se obtuvo al utilizar la mezcla de H₂SO₄ con una adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado], tal que se logró la solubilización de un 13,86% del metal.

Si bien el ácido sulfúrico es volátil, la mezcla de H₂SO₄ con sal, sumado a la humectación al inicio de la prueba, provocó que parte del ácido se consumiera

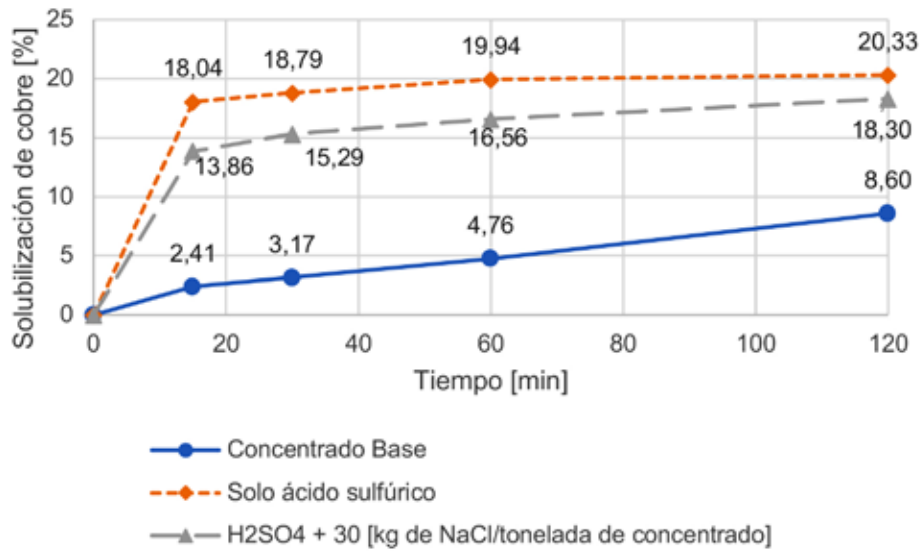


Figura N° 2. Gráfico de la solubilización de cobre en el tiempo para un concentrado bornítico sin pre-tratar y para muestras pre-tratadas solo con H₂SO₄ y H₂SO₄ con la adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

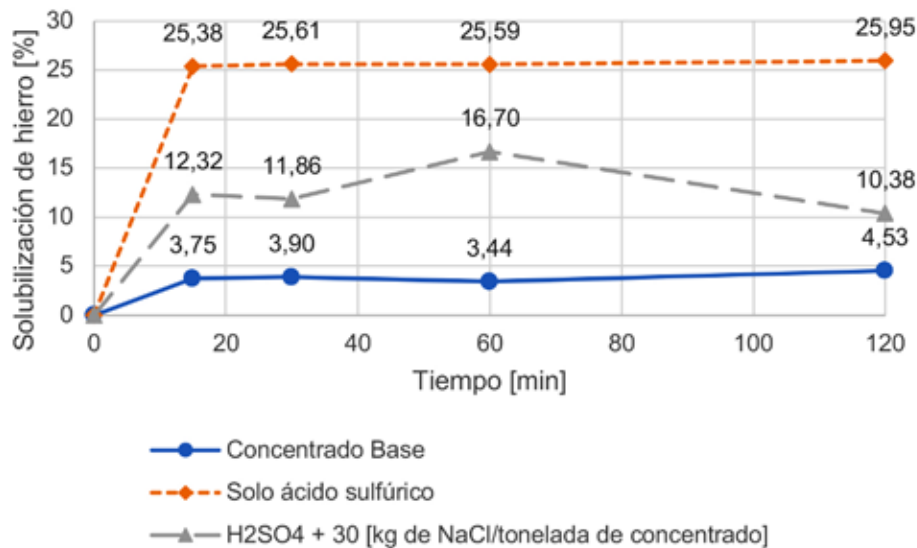


Figura N° 3. Gráfico de la solubilización de hierro en el tiempo para un concentrado bornítico sin pre-tratar y para muestras pre-tratadas solo con H₂SO₄ y H₂SO₄ con la adición de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado].

en favor de formar ácido clorhídrico gaseoso (HCl) según la reacción de la ecuación 4 y 5. Prejuicio de este evento, parte del HCl escapa a la atmosfera no pudiendo penetrar las partículas para un pre-tratamiento mas eficaz y por eso se observó la disminución en la solubilidad de cobre en la Figura N° 2.

Posterior a los 15 minutos, la pendiente es prácticamente idéntica en los 3 casos, por lo que se evidenció que el pre-tratamiento deja de ser efectivo y la solubilización solo se rige al efecto provocado por el medio ácido-clorurado en el que ocurrió la lixiviación. Por otra parte, en la Figura N° 3, se observó que la

solubilización de hierro en condiciones sin pre-tratamiento no alcanzó el 5% tras 120 minutos de lixiviación. Sin embargo, la adición de ácido sulfúrico en el pre-tratamiento, incentivó fuertemente la recuperación de dicho metal, tal que alcanza un 25,38% de solubilización a los 15 minutos, lo cual no es necesariamente bueno debido a que la presencia del ion en solución incentivaría el arrastre de este aguas abajo en un proceso hidrometalúrgico común. Posterior a este tiempo, la pendiente fue prácticamente cero, al igual que el caso base. Se observó además que ante la presencia de sal en el pre-tratamiento, y tras 15 minutos de lixiviación, si

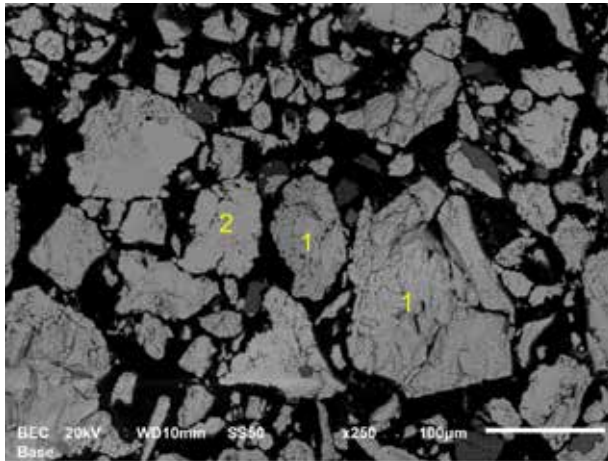


Figura N° 4. Imagen SEM del concentrado bornítico sin pre – tratar. En la imagen es posible identificar 1) bornita y 2) covelita. Aumento 250x.

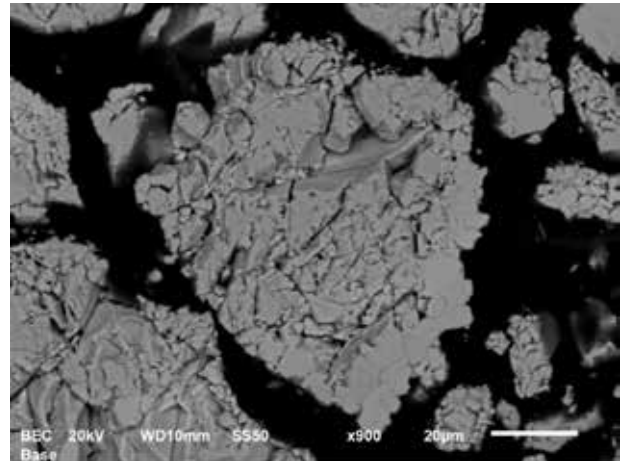


Figura N° 5. Imagen SEM del interior de una partícula liberada de bornita. Aumento 900x.

bien se incrementó la presencia del ion de hierro en solución con respecto al caso base, este incremento es en menor medida que lo observado cuando se utiliza solo H_2SO_4 y la pendiente posterior a este tiempo de muestreo es distinta de cero.

El comportamiento de la solubilidad, tanto del cobre como del hierro, ante la presencia de sal en el pre – tratamiento, dieron indicios que tanto el ácido sulfúrico como el ácido clorhídrico gaseoso tuvieron una participación separada pero sinérgica en la mejora de la solubilización de estos elementos al inicio de la lixiviación, evidencia que se contrastó con ensayos de microscopía electrónica de barrido.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante microscopía electrónica de barrido, se observaron y diferenciaron las distintas partículas tanto pre – tratadas como la que no lo fue.

Bajo este contexto, en la Figura N° 4 se observaron partículas de bornita mayoritariamente liberadas acompañadas de otros minerales como la covelita. En general, presentan tamaños no mayores a las 100 [μm], lo cual coincide con el reporte de la caracterización del T80 de la muestra.

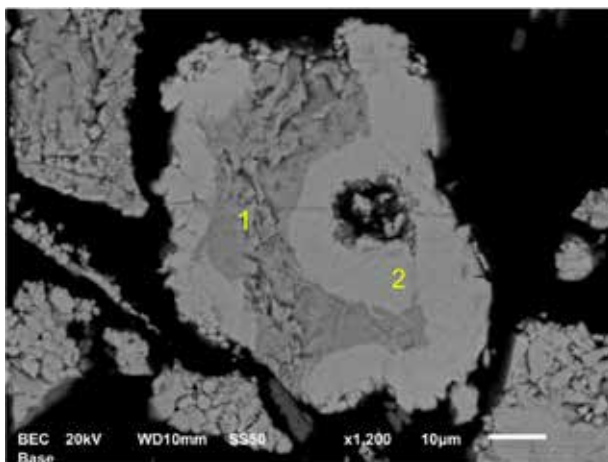


Figura N° 6. Imagen SEM del interior de una partícula mixta de 1) calcopirita y 2) covelita. Aumento de 1200x.

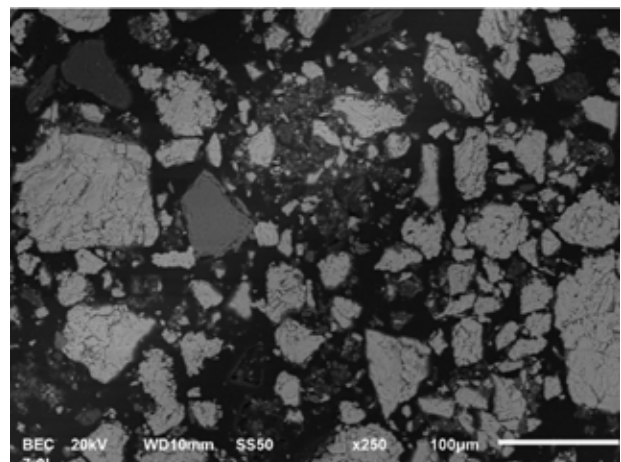


Figura N° 7. Imagen SEM del concentrado bornítico pre – tratado solo con ácido sulfúrico y 7 días de reposo a 60°C. Aumento 250x.

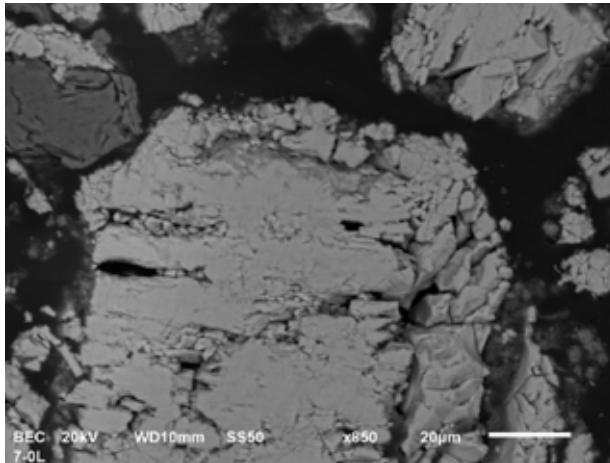


Figura N° 8. Imagen SEM de una partícula de bornita deficitaria en cobre y hierro tras un pre – tratamiento solo con ácido sulfúrico y 7 días de reposo a 60°C. Aumento 850x.

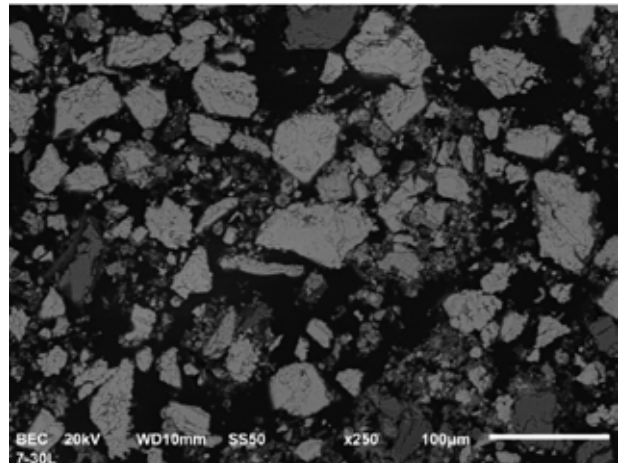


Figura N° 9. Imagen SEM del concentrado bornítico pre – tratado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Aumento 250x.

En la Figura N° 5, se observó con un aumento mayor una partícula liberada de bornita. En ella se aprecia una superficie rugosa y agrietada. Cabe señalar que debido a que la probeta es pulida, las superficies expuestas tienden a mostrar la fragilidad de la partícula en cierto aspecto, por lo que la apariencia superficial da indicios del mineral que se está observando.

A diferencia de la bornita, se encontró que la calcopirita se encontraba mayormente asociada a la covelita en las partículas mixtas y no totalmente liberadas. Esto se aprecia en la Figura N° 6, donde la covelita tiene un acabado más claro y liso que la calcopirita. Si bien esta última se parece a la bornita, la cantidad de rugosidades debido al desprendimiento es menor en comparación a la calcopirita. Estos resultados fueron comparados además mediante análisis químico puntual.

Con la Figura N° 7 se observó el efecto del pre – tratamiento realizado solo con la adición de ácido sulfúrico, destacando la disminución de tamaño y aumento en la disgregación de la muestra, en comparación con lo observado anteriormente en la Figura N° 3.

Sin embargo, se realizó un estudio a un mayor aumento, donde se detecta bornita no estequiométrica como la que se muestra en la Figura 8. A pesar de haber presentado una morfología similar al mineral original, el análisis químico puntual demostró que se está observando un mineral cercano a la idaíta (Cu_3FeS_4) con una estequiometría $\text{Cu}_{3,8}\text{Fe}_{0,6}\text{S}_{3,9}$,

lo que señaló que, bajo estas condiciones de pre – tratamiento, el ácido sulfúrico mejoró la movilidad de Cu desde el mineral, facilitando así su solubilización, incluso solo en agua. Esto significa que en presencia del H_2SO_4 , parte del cobre se transforma en una especie más soluble de este, lo que conlleva a un aumento en la solubilidad del ion.

Se observó que al agregar sal en una proporción de 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado], el tamaño de las partículas de concentrado disminuyó, como se aprecia en la Figura N° 9. Estas se observaron más disgregadas que en las muestras anteriormente mostradas.

Un análisis a mayores aumentos se evidenciaron algunos “desprendimientos” a partir de una partícula principal. De este modo, en la Figura N° 10 se identificó una zona denominada con el número 1, cuya morfología es similar a la de la bornita, pero el análisis puntual determinó que la estequiometría que regía a esta zona era $\text{Cu}_{1,8}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_{4,1}$, por lo tanto se estaría en presencia de una bornita no estequiométrica deficiente principalmente de cobre. En el punto 2 de la imagen, se identifica una zona más oscura y porosa, no identificada anteriormente. En este lugar pareciera que estuviera separándose de la partícula principal. Se realizó un análisis químico puntual el cual reveló que la composición aproximada de este sector es $\text{Cu}_{1,8}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{2,7}$, similar a la atacamita. Este hallazgo sería producto del ataque del ácido clorhídrico durante el pre – tratamiento. Dada la evidencia que se presentó anteriormente en las otras muestras, se podría identificar una sinergia entre el

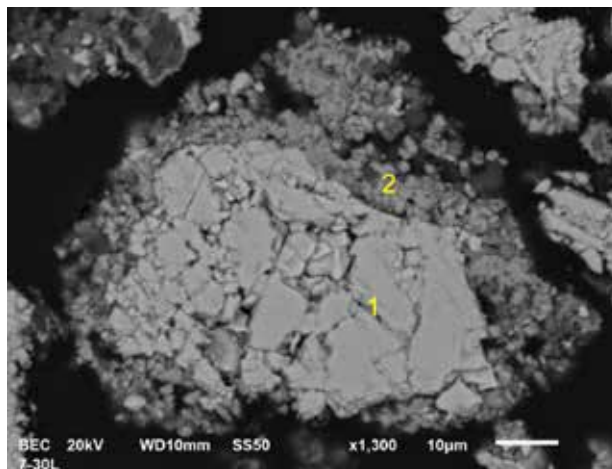


Figura N° 10. Imagen SEM de partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Se identifican dos fases en la partícula siendo una de ellas 1) $\text{Cu}_{3,4}\text{Fe}_{0,9}\text{S}_{4,1}$ y 2) $\text{Cu}_{1,8}\text{Cl}_1(\text{OH})_{2,7}$. Aumento 650x.

H_2SO_4 y el HCl gaseoso durante el pre – tratamiento.

Similar a lo que se identificó en la figura anterior, en la Figura N° 11 se observó la presencia de dos zonas, nuevamente una aparentemente principal y una más disgregada por el exterior de la partícula. En la zona 1 se observó que existe una superficie algo más lisa que las observadas anteriormente, pero con quiebres en su superficie. Se realizó un análisis puntual en esta zona, lo que determinó que se trataba de covelita. Sin embargo, este mineral no se ve similar al identificado en la muestra sin pre – tratar, por lo que correspondería a un compuesto formado por acción principalmente del ácido sulfúrico a partir de bornita. Por otro lado, se observó un sector más oscuro y con mayor disgregación que en la zona 1. Al realizar un análisis químico puntual en el punto 2 de la Figura N° 10, se determinó que nuevamente se encontraba un compuesto similar a la atacamita ($\text{Cu}_{1,7}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,3}$) y algo de hierro residual no identificado anteriormente. Dado estos hallazgos, es posible interpretar que existe una transferencia de hierro a partir de la partícula central, tal que está habría sido en un principio una partícula completa de bornita, donde se volvió a apreciar el efecto sinérgico entre la interacción de los ácidos sulfúrico y clorhídrico.

A mayores aumentos, se identificaron partículas de concentrado especialmente anormales con respecto a lo observado anteriormente. De este modo, en la

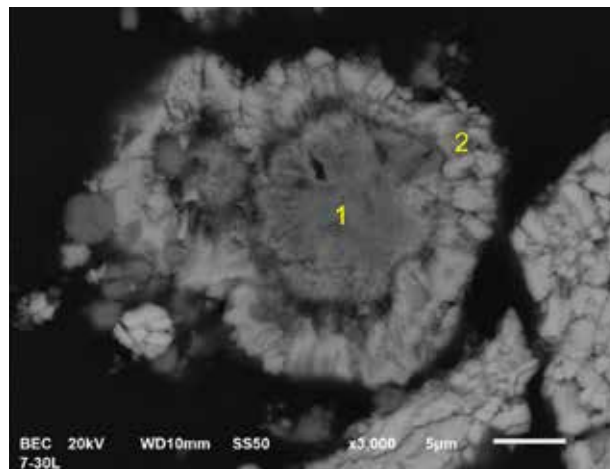


Figura N° 11. Imagen SEM de una partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Se observa en 1) $\text{Cu}_{1,0}\text{S}_{1,0}$ y 2) $\text{Cu}_{1,7}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,3}$. Aumento 1300x.

Figura N° 11 se apreció una partícula con un aparente ataque concéntrico debido a la observación de un fino “acanalamiento” radial en su estructura.

Desde la vista del análisis químico puntual realizado en el punto 1, se está en presencia de un compuesto de difícil interpretación. Como se observó en la Tabla N° 2, esta zona contiene cantidades no despreciables de hierro y azufre. Ahora bien, si no se consideran estos dos elementos, esta zona se asemejó a la atacamita antes encontrada, con una estequiometría $\text{Cu}_{1,5}\text{Cl}_{0,9}(\text{OH})_{3,1}$. Por otro lado, se encontró que en el punto 2 también se encuentra un compuesto de composición similar a la atacamita ($\text{Cu}_{1,5}\text{Cl}_{1,0}(\text{OH})_{3,0}$) donde la presencia tanto el hierro como el azufre evidenciaron un fuerte descenso.

Tanto la morfología como la composición encontrada en esta partícula, permitió inferir que el efecto evidenciado en esta fue principalmente producto del ácido clorhídrico gaseoso por sobre el accionar del ácido sulfúrico.

Con esta evidencia, considerando que el HCl que se forma *in situ* es gaseoso y tiene mayor posibilidad de ingresar por las grietas de las partículas, el ataque del pre – tratamiento se realizó desde el centro hacia afuera de ellas. Con esto presente, y con la ayuda de la Tabla N° 2, se identificó que el pre – tratamiento por el ácido clorhídrico también ocurre por etapas como es el caso del H_2SO_4 . De este modo, la prime-

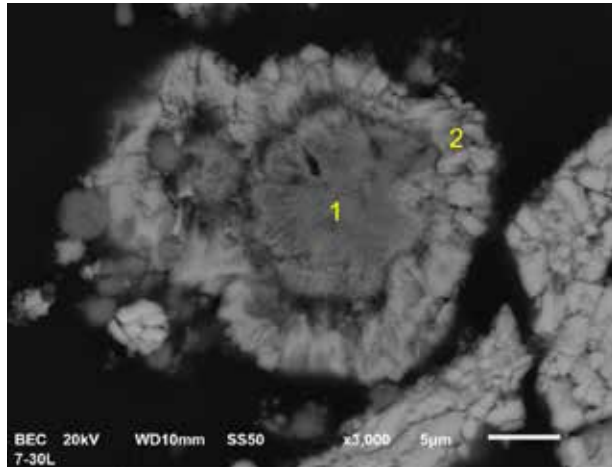


Figura N° 12. Imagen SEM de partícula de concentrado atacada por el pre – tratamiento realizado con 30 [kg de NaCl/tonelada de concentrado] y ácido sulfúrico con 7 días de reposo a 60°C. Aumento 3000x.

Porcentaje en masa [%]					
Elemento	Cu	Fe	S	Cl	O
Punto 1	48,19	6,12	5,64	15,19	24,86
Punto 2	49,17	1,35	0,55	17,62	31,31

Tabla N° 2. Análisis químico puntual de los puntos 1 y 2 de la Figura N° 12.

ra de estas etapas tendría relación con la movilidad del cobre, hierro y azufre a nuevas estructuras más solubles, dado que en el exterior de la partícula existió un descenso de los dos últimos elementos, probablemente solubilizados durante el lavado previo de la muestra (lavado en agua). Una segunda etapa, implicaría una fijación del cobre con el cloro en una estructura similar a la atacamita. Cabe destacar, que no es posible descartar la participación del ácido sulfúrico en estas transformaciones, sobre todo en la capa de producto externa identificada en la Figura N° 12, ya que también podría ser un movilizador del hierro y el azufre en este sector.

Con la evidencia presentada en este artículo, se identificó una propuesta para el mecanismo de acción de un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio con la formación in – situ de ácido clorhídrico gaseoso. Se identificaron acciones sinérgicas entre el H₂SO₄ y el la HCl gaseoso, tal que fue posible identificar la formación de compuestos cercanos a la atacamita, la verificación de la presencia de bornita no estequiométrica y covelita, todo esto como resultado del pre – tratamiento realizado, como se muestra en la Figura N° 13.

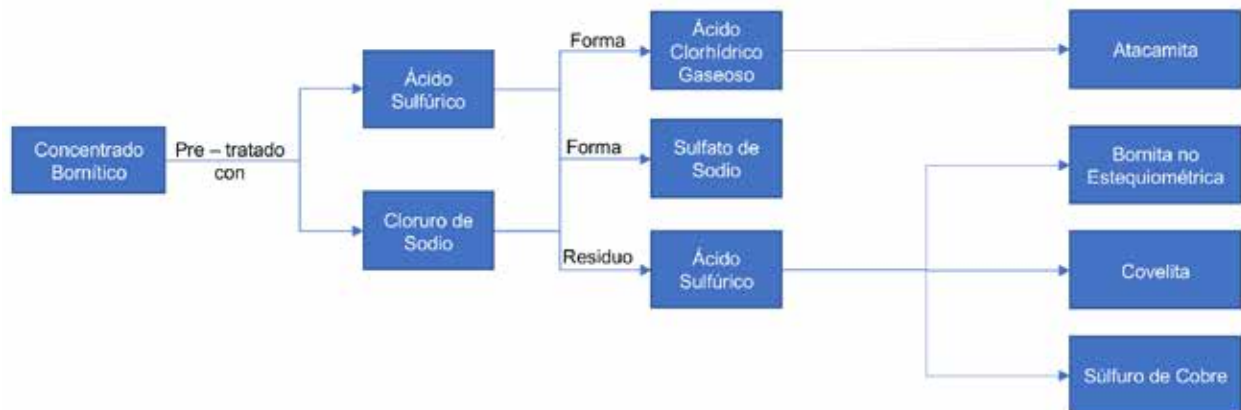


Figura N° 13. Resumen del mecanismo de acción de transformación de un concentrado bornítico a especies más solubles de cobre mediante un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio.

Con respecto al accionar físico del pre – tratamiento, la presencia de un agente acondicionador gaseoso, como es el HCl, permitió el ingreso de este al interior de las partículas, mediante la penetración de grietas o fisuras propias del mineral, tal que también podría ayudar al ingreso del H₂SO₄ a las mismas.

Por lo tanto, existe una cooperación entre reactivos y productos del pre – tratamientos que permite mejorar la formación de especies solubles de cobre a expensas de una menor solubilización de hierro, debido a la sinergia de estos componentes del sistema de acondicionamiento tanto química como físicamente.

Conclusiones

El presente trabajo mostró la mejoría de un pre – tratamiento con ácido sulfúrico y cloruro de sodio, tal que existe una sinergia entre los reactivos y produc-

tos de este sobre un concentrado bornítico, mejorando la solubilización de cobre.

Las pruebas de solubilización mostraron un incremento en la solubilización de cobre a expensas de una menor recuperación de hierro en comparación a la situación base y cuando se pre – trató solo con H₂SO₄ respectivamente.

Por otro lado, las imágenes obtenidas por SEM en conjunto con los análisis químicos puntuales realizados, permitieron identificar el resultado químico y físico de cada uno de los pre – tratamientos estudiados, llegando a la conclusión que al incorporar el NaCl en el sistema de acondicionamiento existe una sinergia con el H₂SO₄, permitiendo obtener especies más solubles de cobre que la bornita y evitando la formación de compuestos no estequiométricos de bornita o calcopirita, productos que retrasan la solubilización en las condiciones de lixiviación estudiadas.

Referencias

BAHAMONDE, F. and GÓMEZ, M., 2016. Estudio Del Pre-Tratamiento De Un Concentrado Bornítico Con Cloruro De Sodio Y Ácido Sulfúrico Con Posterior Lixiviación En Medio Clorurado. Universidad de Santiago de Chile.

DUTRIZAC, J.E., CHEN, T.T. and JAMBOR, J.L., 1985. Mineralogical Changes Occurring during the Ferric Ion Leaching of Bornite. Metallurgical Transactions B, vol. 16, no. 4, pp. 679-693.

DUTRIZAC, J.E., MACDONALD, R. and INGRAHAM, T.R., 1970. The Kinetics of Dissolution of Bornite in Acidified Ferric Sulfate Solutions. Metallurgical Transactions, vol. 1, no. 1, pp. 225-231.

IBÁÑEZ, J., GUERRERO, F., GONZÁLEZ, J.I. and VÁSQUEZ, J., 2013. Copper Concentrate Leaching in Chloride-Sulphate Medium. Copper.

Minería Chilena, 2020. Los Retos De La Metalurgia En Chile Ante La Caída De La Producción De Óxidos. Minería Chilena, -06-22T11:14:03-03:00 [viewed Oct 6, 2021]. Available from: <https://www.mch.cl/2020/06/22/los-retos-de-la-metalurgia-en-chile-ante-la-caida-de-la-produccion-de-oxidos/>.

PESIC, B. and OLSON, F.A., 1983. Leaching of Bornite in Acidified Ferric Chloride Solutions. Metallurgical Transactions B, vol. 14, no. 4, pp. 577-588.

SERVICIO NACIONAL DE GEOLOGÍA Y MINERÍA (SERNAGEOMIN), 2021. Anuario De La Minería De Chile 2020. , Febrero 15,.

UGARTE, F.J. and BURKIN, A.R., 1975c. Mechanism of Formation of Idaite from Bornite by Leaching with Ferric Sulfate Solution. Leaching and Reduction in Hydrometallurgy: London, Institution of Mining and Metallurgy, pp. 46-53.

Análisis Comparativo de la Difusividad Efectiva, Artificial y Real en Materiales Porosos

Comparative analysis of effective diffusivity, artificial and real in porous materials

Jorge Manriquez¹ y Pablo Olivares²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile

²J.E.J. Ingeniería S.A.

jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

Se comparó el transporte de una especie a través de una estructura porosa teórica artificial y una real analizando el efecto que tiene la porosidad y tortuosidad en la difusión de la especie a través de un dominio modelado que representa ambas estructuras. Para la modelación dinámica se usaron las ecuaciones de transporte de especies químicas sin convección y sin el término de reacciones químicas en el dominio. Una vez alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para la estructura artificial es $8,051 \times 10^{-3}$ [mol·m²/s] y la concentración promedio en la salida es $c_{out} = 1,61 \times 10^3$ utilizando $L_0 = 8 \times 10^4$ [m], en tanto que para la estructura real el flujo promedio resultó ser mayor e igual a $2,5 \times 10^{-2}$ [mol·m²/s] y la concentración promedio en la salida menor e igual a $1,43 \times 10^3$ [mol/m³] con $L_0 = 6,4 \times 10^4$ [m]. Los resultados de flujo y concentración muestran que la transferencia de masa se favorece en la estructura real y disminuye a medida que usamos modelos con suposiciones teóricas y geométricas cada vez más diferentes a ésta.

Palabras Clave: Porosidad; Tortuosidad; Difusividad; Transporte; Modelación.

Abstract

The transport of a species through an artificial theoretical porous structure and a real was compared by analyzing the effect that porosity and tortuosity have on the diffusion of the species through a modeled domain that represents both structures. For the dynamic modeling, the transport equations of chemical species without convection and without the term of chemical reactions in the domain were used. Once the steady state is reached, the average flow for the artificial structure is 8.051×10^{-3} [mol·m²/s] and the average concentration at the outlet is $c_{out} = 1.61 \times 10^3$ using $L_0 = 8 \times 10^4$ [m], while for the real structure the average flow turned out to be greater than and equal to 2.5×10^{-2} [mol·m²/s] and the average concentration at the outlet less than and equal to 1.43×10^3 [mol/m³] with $L_0 = 6.4 \times 10^4$ [m]. The flux and concentration results show that mass transfer is favored in the real structure and decreases as we use models with increasingly different theoretical and geometric assumptions than this one.

Keywords: Porosity; Tortuosity; Diffusivity; Transport; Modeling.

Introducción

El modelo introduce el concepto de la difusividad efectiva en materiales porosos mediante la comparación del transporte difusivo a través de una estructura porosa artificial y una más cercana a lo que se encuentra en la realidad respecto de una estructura homogénea simplificada.

Antecedentes Teóricos

Los poros de un granulo no son rectos, ni cilíndricos; más bien son una serie de trayectos tortuosos, con interconexiones que consisten en caminos de área de sección variable (ver Figura N° 1). Por lo tanto, no se puede plantear que la difusión se produce en todos y en cada uno de los tortuosos caminos de una estructura porosa. Por ello es que se define la difusividad efectiva, que describe una difusión promedio que ocurre dentro de un granulo (Scott Fogler, 2001).

La difusividad efectiva toma en cuenta el hecho de que:

- No toda el área normal a la dirección del flujo está disponible para la difusión de las moléculas (es decir, no es toda hueca).
- Los caminos son tortuosos.
- Los poros tienen área de sección transversal variable.
- La difusividad efectiva (D^{eff}) está relacionada con difusión libre (D) por la siguiente expresión:

$$D^{eff} = D \frac{\epsilon}{\tau} \quad (1)$$

Donde ϵ es la porosidad de la estructura y es la tortuosidad, la primera relaciona el volumen de espacio hueco respecto al volumen total. Mientras que la segunda representa una medida de la longitud real por unidad de longitud efectiva que tiene una molécula para difundir en un granulo poroso (Comsol, 2007a; Comsol, 2007b).

Descripción del Modelo

Geometría

A continuación se presentan las geometrías utilizadas en el programa como gránulos porosos, en la izquierda la estructura porosa artificial y en la derecha la estructura ramificada o más "real".

Definición del Modelo para el estudio

La ecuación del modelo en el dominio presentado en la Figura N° 2, correspondiente a la física de trans-

porte de especies diluidas, en su condición dependiente del tiempo es:

$$\partial c_i / \partial t + u \cdot \nabla c_i = \nabla \cdot (D \nabla c_i) + R_i \quad (2)$$

El término de la izquierda corresponde a la variación en el tiempo de la concentración del soluto i , $u \cdot \nabla c_i$ representa al mecanismo de transporte de masa por convección, $\nabla \cdot (D \nabla c_i)$ representa al transporte de masa por difusión y finalmente R_i es el término fuente correspondiente a una reacción química en todo el volumen de control (Szekely y Themelis, 1971; Gaskell, 1992) o dominio en términos de modelación (Comsol, 2007b).

El modelo a estudiar no considera el término convectivo ni una fuente externa por lo que la ecuación resultante es:

$$\partial c_i / \partial t = \nabla \cdot (D \nabla c_i) \quad (3)$$

Donde c_i esta en mol/m^3 y D el coeficiente de difusión en m^2/s .

Condiciones de Borde

Las condiciones de borde son de tres tipos. Una condición de borde de concentración aplicada en el lado vertical izquierdo de las estructuras en Figura N° 2 expresada como:

$$c = c_0 \quad (4)$$

Donde c_0 : Concentración inicial [mol/m^3].

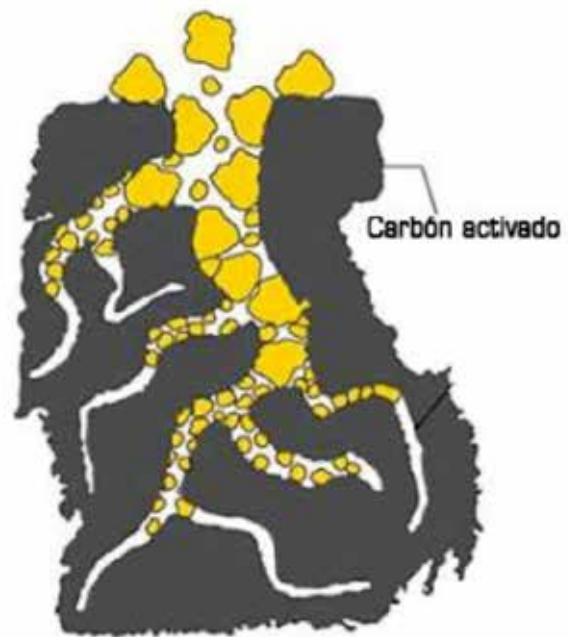


Figura N° 1. Esquema de una estructura porosa, partícula de carbón activado.

El borde vertical derecho de las estructuras en Figura N° 2 se establece según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = k_m(c - c_b) \quad (5)$$

Donde

k_m : Coeficiente de transferencia de masa [m/s]

c_b : Concentración de la solución en el seno del fluido, fuera de la estructura porosa.

Los restantes bordes corresponden a bordes de aislación según:

$$-(D\nabla c_i) \cdot n = 0 \quad (6)$$

La condición inicial está dada por el perfil en forma de campana de la concentración a lo largo del eje x, con su máximo en $x=0$, correspondiente a $c = c_0$.

$$c(t_0) = c_0 \exp(-ax^2) \quad (7)$$

Parámetros

Parámetro	Expresión
Coeficiente de Difusión	10 ⁻⁵ [m ² /s]
Concentración inicial	3 [mol/m ³]
Coeficiente de transferencia de masa	5 [m/s]
Constante adimensional	1000

Tabla N° 1. Parámetros del Sistema.

Resultados y Discusión

Las simulaciones se ejecutaron desde $t=0$ a $t=0,1$ s para el granulo artificial y desde $t = 0$ a $t = x 0,11$ para la estructura más real, tiempos en que las estructuras alcanzan el estado estacionario.

La Figura N° 3 muestra el perfil de concentración luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado. En esta etapa la concentración casi ha alcanzado el estado estacionario, lo cual es visible debido al perfil casi lineal de la concentración a través de ambas estructuras.

En la modelación de materiales porosos, conocer el valor exacto de la concentración en la estructura no es lo más importante debido a que generalmente se asume que el granulo es homogéneo y no detallado tal cual se aprecian las estructuras de la Figura N° 3. En consecuencia lo más interesante es entonces la descripción del flujo. Para calcular el flujo promedio, integramos sobre el borde del flujo y se divide por la longitud L_0 , obteniendo la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} k_m(c - c_b) dS \quad (8)$$

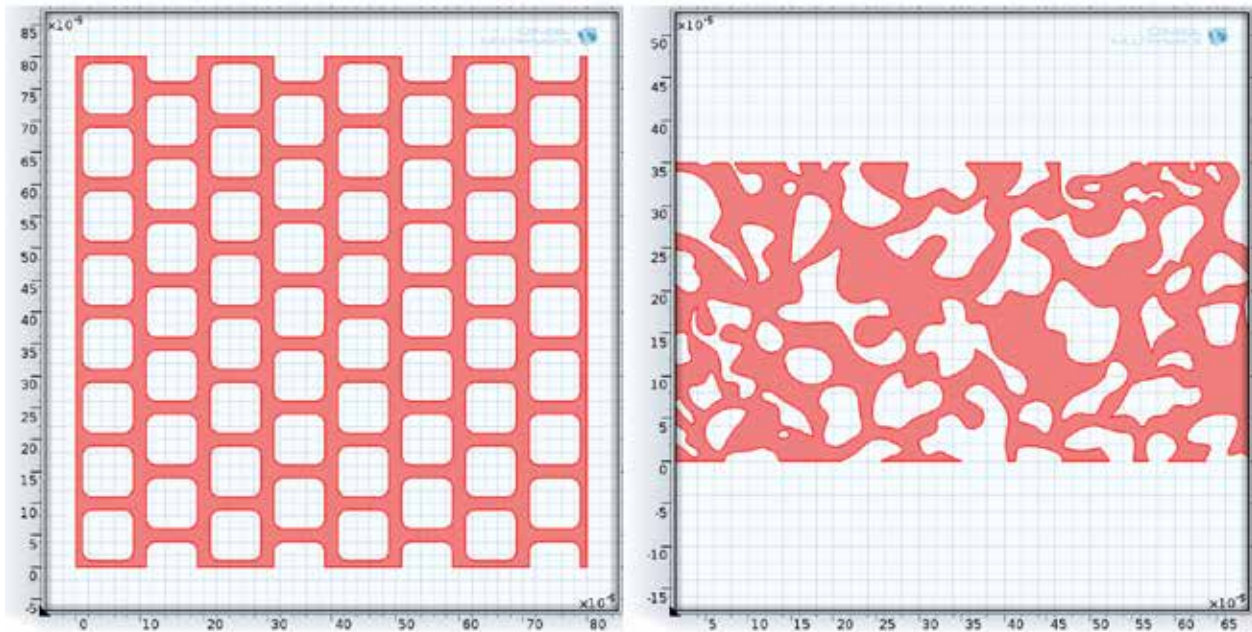


Figura N° 2. Estructuras porosas artificial y real.

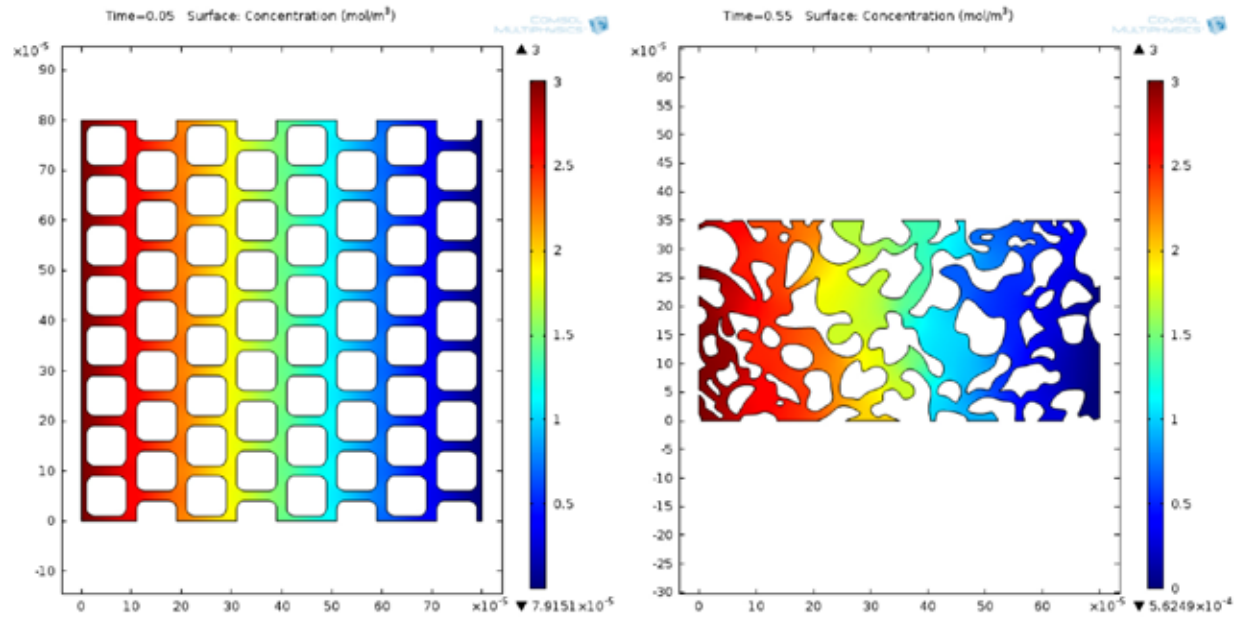


Figura N° 3. Perfil de concentración en estructuras porosas.

El valor del flujo promedio una vez que el sistema alcanza el estado estacionario es de $8,051 \times 10^{-3}$ [mol·m²/s] para el granulo artificial en tanto que el ramificado resulto ser de 0,025 [mol·m²/s] tal cual muestra la Figura N° 4.

Calculando luego la difusividad efectiva de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{Flujo}_{\text{promedio}} = D^{eff} \frac{(c_0 - c_{out})}{L_0} \quad (9)$$

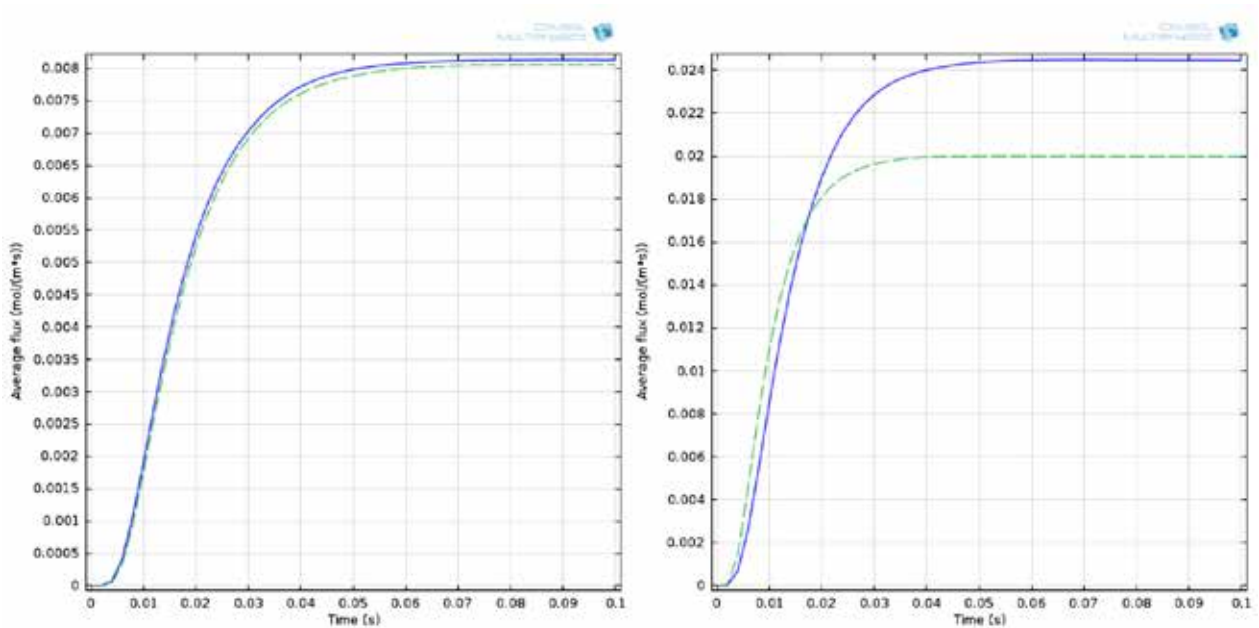


Figura N° 4. Flujo promedio en estructuras porosas, en la izquierda granulo artificial y en la derecha granulo ramificado, las que se identifican con la línea solida azul. Mientras que las segmentadas de color verde representan la aproximación a un modelo 1D homogéneo.

En la que c_{out} (mol/m^3) es la concentración promedio en la salida y L_0 es la longitud de las geometrías a lo largo del eje x. La concentración promedio se obtiene por medio de la siguiente integral:

$$c_{out} = \frac{1}{L_0} \int_0^{L_0} c \, dS \quad (10)$$

Teniendo que $c_{out} = 1,61 \cdot 10^3$ y de $1,43 \cdot 10^3$ [mol/m^3] para el granulo artificial y ramificado respectivamente, utilizando $L_0 = 8 \cdot 10^4$ y $6,4 \cdot 10^4$ [m]. Conocida la concentración de salida y reemplazando el resto en la ecuación 9, obtenemos la difusividad efectiva. Que como se vio anteriormente está relacionada a la difusividad libre a través de la ecuación 1.

La Tabla N° 2 nos entrega los resultados de la difusividad efectiva obtenida de la ecuación 9, la porosidad integrando los huecos y tortuosidad obtenida de la ecuación 1 en ambas estructuras porosas.

Utilizando los valores de la difusividad efectiva en un granulo homogéneo 1D brinda la posibilidad de comparar el flujo promedio de la estructuras porosas presentadas en la Figura N° 2 respecto a un granulo homogéneo simple 1D. La Figura N° 4 (a la izquierda) muestra que existe una excelente concordancia entre el granulo artificial y el modelo simple 1D en todo el rango de tiempo analizado [0, 0,1s]. La diferencia en el flux promedio es apenas visible en estos casos.

En tanto que la Figura N° 4 (a la derecha) muestra que solo hay una buena concordancia entre el granulo ramificado y uno simple 1D en un rango de tiempo entre [0 y 0,02 s]. A partir de los 0,02 se aprecia un desacople entre ambas estructuras.

Estos resultados nos indican que en el caso del granulo artificial si es posible aproximar su comportamiento a una estructura homogénea simple en una dimensión. Mientras que para una estructura más compleja como el granulo ramificado esta suposición puede ser posible solo para rangos de tiempo acotados, en este caso entre 0 a 0,02 s.

Conclusiones

La concentración alcanza el estado estacionario luego de 0,05 s en el granulo artificial y en 0,055 en el ramificado.

Alcanzado el estado estacionario el flujo promedio para el granulo artificial es de $8,051 \cdot 10^{-3}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^2/\text{s}$] y para el granulo ramificado es de $25 \cdot 10^{-3}$ [$\text{mol} \cdot \text{m}^2/\text{s}$].

La concentración promedio en la salida para el granulo artificial es $c_{out} = 1,61 \cdot 10^3$ utilizando $L_0 = 8 \cdot 10^4$ y para el granulo "real" de $1,43 \cdot 10^3$ [mol/m^3] con $L_0 = 6,4 \cdot 10^4$ [m].

La difusividad efectiva, porosidad y tortuosidad muestran que la transferencia de masa es favorecida en una estructura "real".

A medida que la estructura se acerca a un granulo real, el modelo de difusividad efectiva es menos representativo.

Recomendaciones

De las dos últimas conclusiones el próximo estudio será la transferencia de masa en distintas estructuras reales, con diferentes porosidades y tortuosidades.

Parámetro	Granulo artificial	Granulo ramificado
Difusividad Efectiva [m^2/s]	$2,15 \cdot 10^{-6}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$
Porosidad	0,382	0,5536
Tortuosidad	1,73	1,03

Tabla N° 2. Resumen de resultados ($D = 10^{-5}$ [m^2/s]).

Referencias

COMSOL Multiphysics. 2007a. Effective diffusivity in porous materials. Comsol Documentation.

COMSOL Multiphysics. 2007b. Comsol Documentation, COMSOL 4.3b CPU License No: 2079130.

Gaskell DR. 1992. An introduction to transport phenomena in materials engineering. Macmillan Publishing Company, Nueva York, USA.

Scott Fogler H. 2001. Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Pearson Educación, México

Szekely J, Themelis NJ. 1971. Rate phenomena in process metallurgy. John Wiley and Sons, Londres, UK.

Aleaciones con memoria de forma

Shape memory alloys

Estefanía Sepúlveda
Dra (c). Ciencia e Ingeniería de Materiales
Universidad de Santiago de Chile
estefania.sepulveda@usach.cl

Resumen

En los últimos años se ha ido incrementando la investigación sobre aleaciones con memoria de forma en diversas áreas, como biomedicina, ingeniería estructural, informática, automoción, aeroespacial, etc. El creciente interés por estas aleaciones se debe a sus propiedades específicas que permiten el desarrollo de microactuadores, motores, sensores, entre otros productos tecnológicos. Este artículo busca explicar el mecanismo del efecto de memoria de forma, sus propiedades, aplicaciones y potencial para el futuro.

Palabras Clave: Aleaciones con memoria; Martensita; Sensores; Fases.

Abstract

In recent years, there has been increasing research on shape memory alloys in various areas, such as biomedicine, structural engineering, computer science, automotive industry, aerospace, etc. The growing interest in these alloys is due to their specific properties that allow the development of microactuators, motors, sensors, among other technological products. This paper seeks to explain the mechanism of the shape memory effect, its properties, applications, and potential for the future.

Keywords: Memory alloys; Martensite; Sensor; Phases.

Introducción

Las aleaciones con memoria de forma (AMF) se descubrieron en el año 1932 por Arne Ölander (Ölander, 1932), no obstante, no fue hasta 30 años más tarde con el descubrimiento del nitinol (NiTi) por William Buehler (Buehler *et al.*, 1963) y Frederick Wangdel (Kauffman & Mayo, 1997), en donde fue reconocido el potencial de las AMF en aplicaciones técnicas y en ingeniería. Las aleaciones con memoria de forma se destacan entre otros materiales por tener la capacidad de cambiar su estructura y propiedades respecto a un cambio de temperatura o campos de tensión aplicados, lo que ha generado una alternativa a soluciones de distintas ramas como son la biomédica, ingeniería de estructuras, informática, industria aeronáutica, automovilística, aeroespacial. En un estudio realizado por la BCC (McWilliams, 2011), el mercado mundial de materiales inteligentes ascendió a unos 26 billones de dólares el 2014 y se espera que para el año 2025 supere los 98.2 billones de dólares, mientras que la aplicación del mercado con mayor demanda son los actuadores y motores, con unas ventas de casi 10.8 billones de dólares el 2010 y un 55% aproximadamente del mercado de AMF. El principio básico de las AMF se observa en la Figura N° 1.

Ahora bien, el aumento en la producción e investigaciones de las AMF no es únicamente por su capacidad de efecto de memoria, si no a otras propiedades como el efecto superelástico, tener una trayectoria de recuperación limitada, el efecto de doble memoria de forma asistido por tensiones aplicadas, histéresis, entre otras (Jani *et al.*, 2014).

Mecanismo del efecto de memoria de forma

Transformación martensítica

El mecanismo de las AMF está relacionado con la transformación martensítica. La transformación martensítica fue descubierta en el acero en los años 1890's por Adolf Martens (Czichos, 1989), sin embargo, la transformación martensítica, tal como se observa en el sistema Fe-C, se estableció como un proceso irreversible. En el año 1949 Kurdjumov y Khandros (1949), desarrollaron el concepto de transformación martensítica termo elástica en aleaciones de CuZn y CuAl, que explica la transformación reversible de la martensita.

La transformación martensítica para cualquier aleación se puede definir como un mecanismo no difusivo donde las fases madre llamada austenita (fase a

alta temperatura) y el producto llamada martensita (fase a baja temperatura) tienen la misma composición. La falta de difusión es reemplazada por el movimiento de los átomos en forma cooperativa. Si analizamos la Figura N° 2, energía libre en función a la temperatura, observamos que a alta temperatura la austenita es más estable que la martensita y al disminuir la temperatura por debajo de T_E podemos observar que la martensita es estable. A la temperatura T_E ambas fases tienen la misma energía libre y en equilibrio termodinámico. Si deseamos generar martensita, será necesario bajar la temperatura por debajo de T_E , esto es debido a que por debajo de esta temperatura existe la fuerza motriz suficiente para la nucleación de la martensita. La transformación sin difusión entrega un producto con relieve en la superficie y la presencia de muchas imperfecciones de la red.

Como se mencionó anteriormente, la transformación martensítica fue descrita por primera vez en el sistema Fe-C. No obstante, hay ciertas características de esta transformación en particular que pueden entenderse como intrínsecas de la transformación que no ocurren en la transformación martensítica de otras aleaciones. Por ejemplo, la alta dureza, la rapidez de transformación, esto es debido a que el

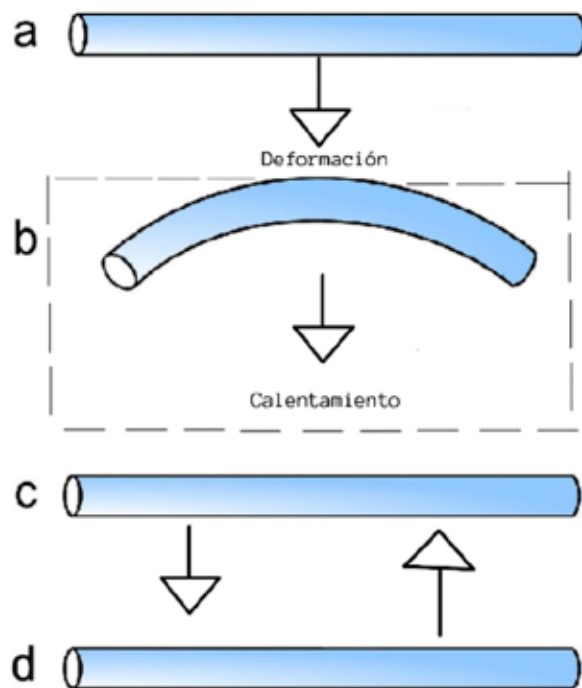


Figura N° 1. Principio de efecto memoria de forma.

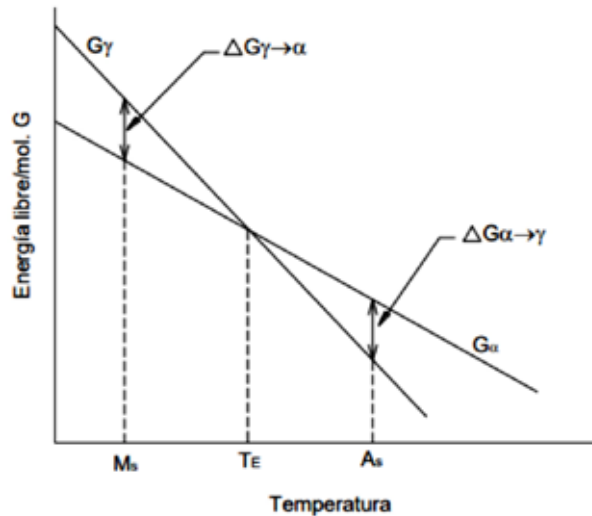


Figura N° 2. Energía libre versus temperatura de la transformación martensítica (Lagoudas, 2008).

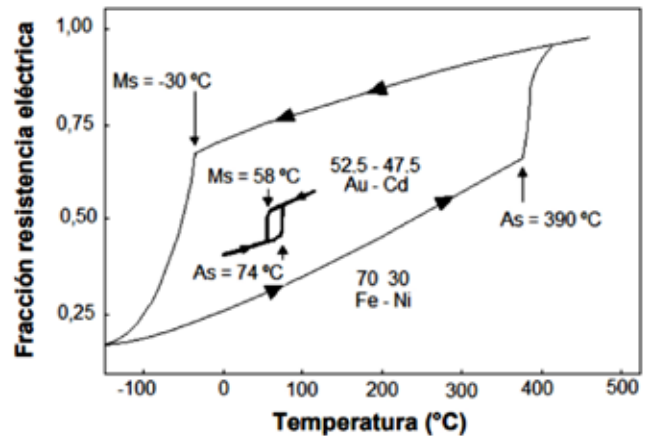


Figura N° 3. Cambio en la resistencia eléctrica durante el calentamiento y enfriamiento en las aleaciones Fe-Ni y Au-Cd (Torres-López *et al.*, 2011).

crecimiento en algunas aleaciones es tan lento que el proceso puede ser seguido con un microscopio; la existencia de un plano de hábito y una relación de orientación ya que no es una consecuencia de la transformación martensítica; en algunos precipitados que definitivamente no se clasifican como martensita también tienen esas características (Nishiyama, 2012).

Martensita termoelástica

Las transformaciones martensíticas termoelásticas han recibido una atención considerable en los últimos años porque el carácter termoelástico del crecimiento y la reversión de la fase martensita es generalmente reconocido como responsable de las interesantes características mecánicas de la pseudoelasticidad y el efecto de memoria de forma. El comportamiento termoelástico es una condición de equilibrio local entre las fuerzas químicas y elásticas (Salzbrenner y Cohen, 1979). Las fuerzas elásticas tienen el origen en dos contribuciones diferentes. La primera es la necesidad de adaptarse a los cambios de volumen y forma de la transformación. Si la acomodación es de forma elástica, la energía elástica asociada se almacena en la aleación durante la transformación de austenita a martensita, y se recupera reversiblemente durante la transformación inversa. Por lo tanto, esta contribución se opone a la transformación (desde austenita a martensita) y fa-

vorece la transformación inversa (desde martensita a austenita). La segunda contribución es la energía disipada en la muestra como trabajo interno durante la transformación. Esta contribución representa la parte irreversible de las energías no químicas y es responsable de la histéresis térmica observada en muchas transformaciones termoelásticas.

En la Figura N° 3 se presentan una transformación martensítica termoelástica correspondiente a la aleación de 70%Fe-30%Ni (lazo externo) y una transformación martensítica no termoelástica correspondiente a la aleación 53,5%Au- 47,5%Cd (lazo interno) (Torres-López *et al.*, 2011). La característica principal de la existencia de la termoelasticidad dentro de una aleación es que la diferencia de volumen entre las dos fases debe ser pequeña, de lo contrario, existirán dislocaciones de ajuste que compactarán la martensita (Mannheim, 1987).

Reversibilidad: Mecanismo del efecto memoria de forma.

En aquellas aleaciones que tengan un gran cambio de volumen en su transformación martensítica, la estabilidad de la transformación martensítica se realiza en conjunto con dislocaciones de ajuste y no ocurre la reversibilidad de la transformación, ya que al aumentar la temperatura, la martensita se transforma por difusión a fases más estables. En las

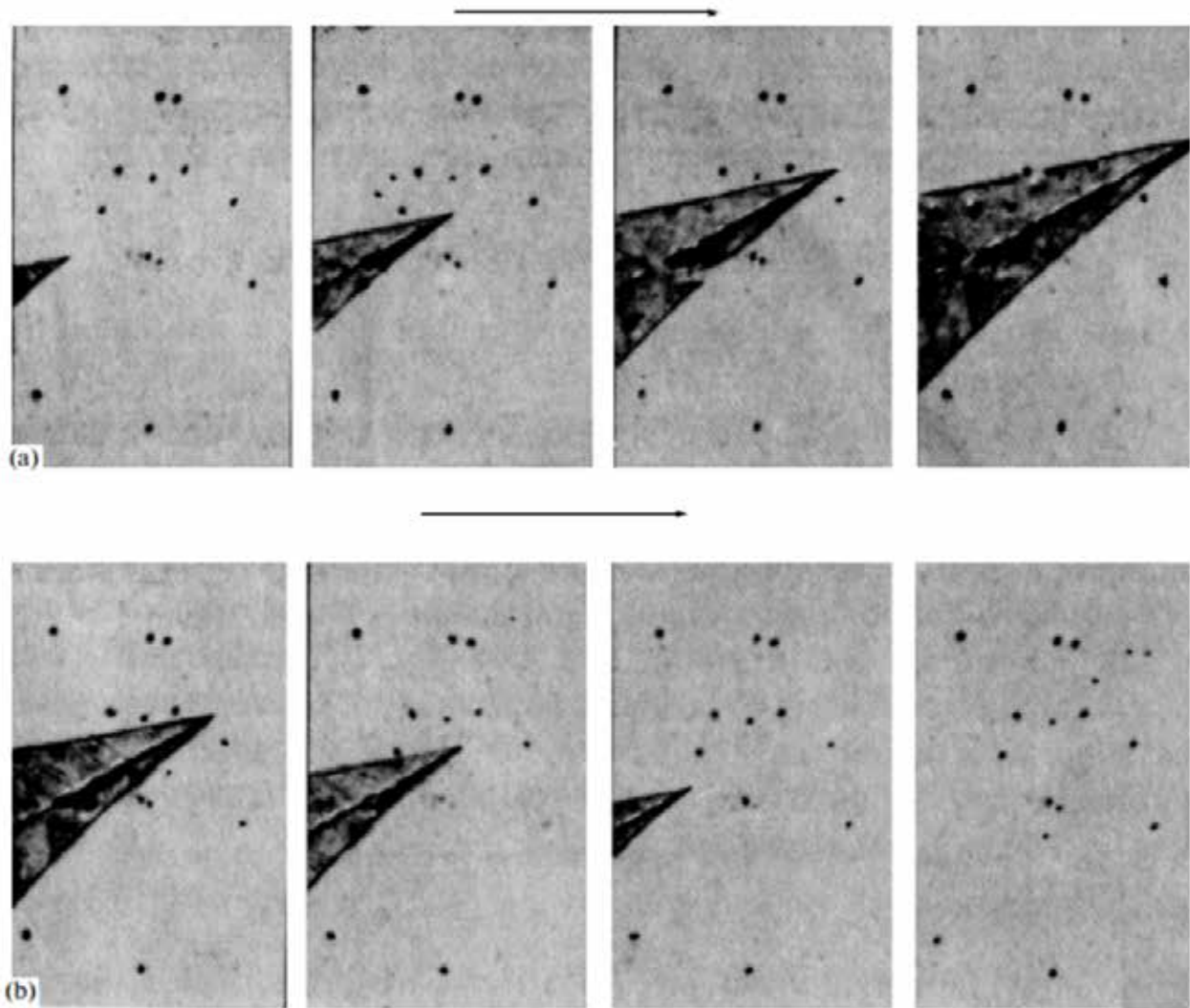


Figura N° 4. (a) Aumento y (b) disminución del tamaño de los cristales de martensita termoelástica en aleaciones de Cu-Al-Ni al enfriar y calentar (Lobodyuk *et al.*, 2011).

transformaciones reversibles, los mismos núcleos se activan siempre; además, en las martensitas termoelásticas, la acomodación de las placas en la matriz es elástica, evitando el anclaje de las dislocaciones, dando vía libre a su desplazamiento tanto en avance como en retroceso, originando el efecto reversible de la transformación (Torres-López *et al.*, 2011). En la Figura N° 4 se observa en la parte (a) el crecimiento de una placa de martensita en una aleación de Cu-Al-Ni, mientras que en la parte (b) el retroceso de la transformación (Lobodyuk *et al.*, 2011).

En resumen, para que una aleación tenga memoria de forma necesita cumplir tres condiciones: sufrir transformación martensítica, el cambio volumétrico entre las dos fases debe ser pequeña y la estructura debe ser ordenada (Mannheim, 1987).

Aplicaciones de las aleaciones con memoria de forma.

Las propiedades de las aleaciones con memoria de forma (Tabla N° 1) a permitido lograr utilizarlas en diversos campos como: Micro actuadores, sistemas microelectromecánicos, robótica, biomédica, aplicaciones industriales, aeroespacial, automovilística, etc (Jani *et al.*, 2014).

En el estudio de la BCC (McWilliams, 2011) se determinó que la mayor aplicación segmento del mercado son los actuadores y motores con casi un 55% del margen total de productos de AMF. Se dará a forma de ejemplo el uso de AMF en la industria automovilística, aeroespacial y biomédica.

Característica de AMF	Consecuencias practicas
Efecto de memoria de forma	El material se puede utilizar como actuador, proporcionando fuerza durante la recuperación de la forma.
Pseudoelasticidad	El material se puede sufrir grandes deformaciones recuperables a niveles de tensión relativamente constantes
Histéresis	Permite la disipación de energía durante la respuesta pseudoelástica.
Alto esfuerzo de actuación (400 a 700 MPa)	Las secciones transversales de componentes pequeños pueden proporcionar fuerzas sustanciales
Alta deformacion de actuación (aprox. 8%)	Las longitudes de componentes pequeñas pueden proporcionar grandes desplazamientos
Alta densidad de energía (aprox. 1200 J / kg)	Se requiere una pequeña cantidad de material para proporcionar un trabajo de actuación sustancial
Actuación tridimensional	Componentes policristalinos de SMA fabricados en una variedad de formas, proporcionando una variedad de configuraciones geométricas útiles
Frecuencia de actuación	La dificultad para lograr altas tasas de enfriamiento de los componentes limita el uso en aplicaciones de alta frecuencia
Eficiencia energética (10-15%)	La cantidad de energía térmica requerida para la actuación es mucho mayor que la producción de trabajo mecánico

Tabla N° 1. Propiedades de las aleaciones con memoria de forma (Jani *et al.*, 2014).

Industria automovilística: En los vehículos modernos, el número de sensores y actuadores está aumentando enormemente debido a la demanda de vehículos más seguros, más cómodos y con mejor rendimiento. En la Figura N° 5 se muestra las principales aplicaciones de las AMF en un automóvil. La mayoría de los componentes seleccionados funcionan ocasionalmente como actuadores lineales (por ejemplo, espejo retrovisor plegable, ajuste de las aletas de control de clima y controles de bloqueo / pestillo) y como actuadores térmicos activos (por ejemplo, control de temperatura del motor, carburación y lubricación del motor y embragues del tren de potencia) (Jani *et al.*, 2014).

Industria aeroespacial: Desde el éxito del acoplamiento AMF para líneas hidráulicas en los aviones de combate F-14 en la década de 1970 (Hartl & Lagoudas, 2007), las propiedades únicas de los AMF han despertado un mayor interés en las aplicaciones aeroespaciales que están sujetas a alta dinámica cargas y limitaciones de espacio geométrico. Algunos ejemplos de estas aplicaciones son actuadores, conectores estructurales, amortiguadores de vibraciones, selladores, mecanismos de liberación o despliegue estructuras inflables manipuladores (Jani *et al.*, 2014; Costanza y Tata, 2020). En la Figura N° 6 se puede observar las principales aplicaciones de las AMF en un avión. Dentro de las investigaciones más recien-

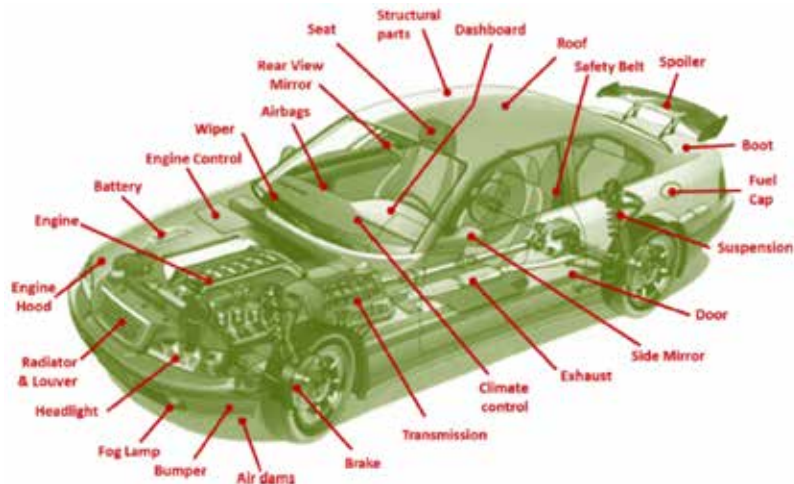


Figura N° 5. Principales aplicaciones en un automóvil de AMF (Jani *et al.*, 2014).

tes apuntan a aplicaciones de amortiguación de vibraciones y aislantes; mientras que dentro de las aplicaciones recientemente patentadas se encuentran sistema de alas telescópicas (Knowles y Bird, 2004), la modificación de la envergadura del ala (Manzo *et al.*, 2005), entre otras (Jani *et al.*, 2014).

Biomédica: El descubrimiento del nitinol inició la fabricación de productos biomédicos. En primera instancia; el nitinol se propuso ser utilizado para implantes de odontología. Posteriormente se desa-

rollaron los brackets superelásticos fabricados con nitinol en el año 1971 (Kauffman y Mayo, 1997). Las AMF se hicieron aún más relevante en la biomedicina tras aplicarse en la cirugía mínimamente invasiva (Song, 2010). Actualmente sus aplicaciones son extensas, como se puede observar en la Figura N° 7, y es un campo de investigación atractivo, debido a que el estudio de la biocompatibilidad, el lograr comprender el comportamiento de AMF y mejorar los diseños de las aplicaciones biomédicas es fundamental para avanzar en la medicina.

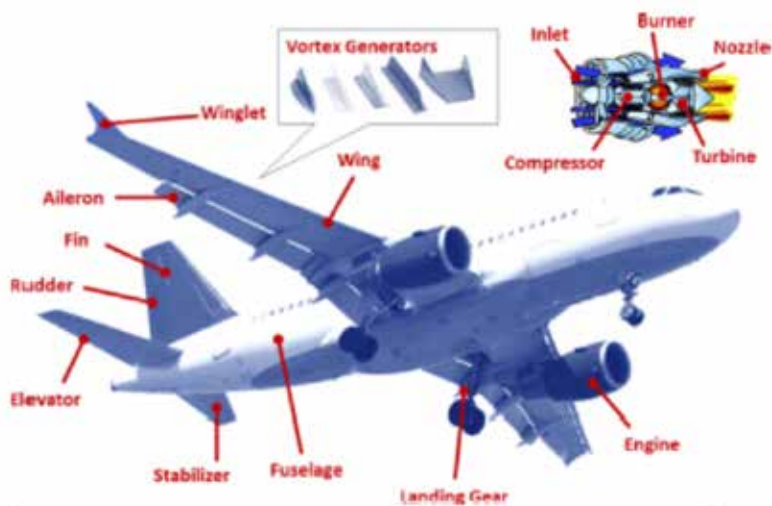


Figura N° 6. Principales aplicaciones de AMF en un avión (Jani *et al.*, 2014).

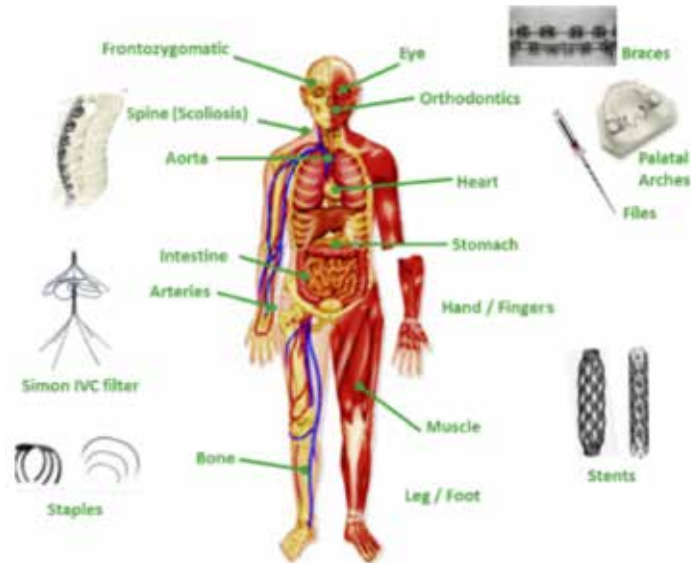


Figura N° 7. Principales aplicaciones de AMF en el campo de la biomedicina (Jani *et al.*, 2011).

Conclusiones

- a. Las aleaciones con memoria de forma han sido un gran avance en tecnologías y aplicaciones industriales, biomedicina, informática, entre otras áreas.
- b. Es relevante considerar los parámetros de diseño como lo son: el rango de temperatura el cual se utilizará el producto, velocidad y fuerza de deformación, forma, tamaño, material, posición, resistencia, entre otros.
- c. Este tipo de aleaciones aún son muy estudiadas.

Se pueden identificar futuros desarrollos para la aplicación de las aleaciones con memoria de forma como:

- i. Desarrollo de nuevos materiales híbridos
- ii. Desarrollo de sistemas de actuadores integrados
- iii. Desarrollo de modelos computacionales robustos que permitan predecir el comportamiento (durabilidad y estabilidad) de las aleaciones con memoria de forma.

Referencias

- Buehler WJ, Gilfrich JV, Wiley RC. 1963. Effect of low-temperature phase changes on the mechanical properties of alloys near composition TiNi. *J Appl Phys* 34: 1475. <https://doi.org/10.1063/1.1729603>
- Costanza G, Tata ME. 2020. Shape memory alloys for aerospace, recent developments, and new applications: A short review. *Materials* 13: 1856. <https://doi.org/10.3390/MA13081856>
- Czichos H. 1989. Adolf Martens and the research on martensite. *ESOMAT* 1989: 3-14. <https://doi.org/10.1051/esomat/198901001>
- Hartl DJ, Lagoudas DC. 2007. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* 221. <https://doi.org/10.1243/09544100JAERO211>
- Jani JM, Leary M, Subic A, Gibson MA. 2014. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities. *Materials Design* 56: 1078-1113. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.11.084>

- Kauffman GB, Mayo I. 1997. The story of nitinol: the serendipitous discovery of the memory metal and its applications. *Chem Educ* 2: 1-21. <https://doi.org/10.1007/s00897970111a>
- Knowles G, Bird RW. 2004. Telescopic wing system. US Patent 6834835B1.
- Kurdyumov G, Khandros L. 1949. On thermoelastic equilibrium under martensitic transformations. *Doklady Akademii Nauk SSSR* 66: 211-214.
- Lagoudas DC. 2008. *Shape memory Alloys: modeling and engineering applications*. Springer, Germany, 2008.
- Lobodyuk VA, Koval YN, Pushin VG. 2011. Crystal-structural features of pretransition phenomena and thermoelastic martensitic transformations in alloys of nonferrous metals. *Physics of Metals and Metallography* 111: 165-189. <https://doi.org/10.1134/S0031918X11010212>
- Manzo J, Garcia E, Wickenheiser A, Horner GC. 2005. Design of a shape-memory alloy actuated macro-scale morphing aircraft mechanism. *Smart Structures and Materials 2005: Smart Structures and Integrated Systems* 5764. <https://doi.org/10.1117/12.601372>
- McWilliams A. 2011. *Smart materials and their applications: technologies and global markets*. BCC Research, USA.
- Nishiyama Z. 2012. *Martensitic transformation*. Elsevier, The Netherlands.
- Ölander A. 1932. An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys. *J Am Chem Soc* 54: 3819-3833. <https://doi.org/10.1021/ja01349a004>
- Ortín J, Planes A. 1988. Thermodynamic analysis of thermal measurements in thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica* 36: 1873-1889. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90291-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90291-X)
- Salzbrenner RJ, Cohen M. 1979. On the thermodynamics of thermoelastic martensitic transformations. *Acta Metallurgica* 27: 739-748. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90107-X](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90107-X)
- Song C. 2010. History and current situation of shape memory alloys devices for minimally invasive surgery. *The Open Medical Devices Journal* 2: 24-31.
- Torres-López EA, Arbeláez-Toro JJ, Hincapié-Zuluaga DA. 2011. Aspectos generales acerca de la transformación martensítica. *Tecnológicas* 31: 159-171. <https://doi.org/10.22430/22565337.114>
- Mannheim R. 1987. Aleaciones con memoria. *Remetallica* 7: 55-61.

Una completa revisión de los orígenes y evolución de los procesos de manufactura de las cadenas

A complete review of the origins and evolution of chain manufacturing processes

Felipe Varela Canales

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Santiago de Chile.

felipe.varela.c@usach.cl

Resumen

El presente trabajo muestra los posibles orígenes, el desarrollo y evolución de los diversos procesos de manufactura de las cadenas, trazando la línea base sobre la existencia de la cadena por miles de años, primeramente utilizada en sistemas de cangilones de agua y en bocetos de Leonardo da Vinci, evolucionando morfológicamente en función de las necesidades o posibilidades de cada taller de artesano, para dar paso con el devenir de los años a su apogeo en la industria marítima en el siglo XIX mediante mecanismos de manufactura por fundición o forja, paralelamente la revolución industrial impulsó la sustitución de la fuerza del herrero por la de las máquinas, pudiendo implementar procesos de manufactura de cadenas soldadas cada vez de forma mas automática. Finalmente se concibe la cadena como un conjunto de eslabones en constante cambio ligado a los avances tecnológicos y necesidades de la historia de la humanidad.

Palabras Clave: Metalurgia; Cadenas; Eslabones; Procesos de manufactura; Fundición; Moldeo en arena; Forja; Soldadura.

Abstract

This work shows the possible origins, development and evolution of the various manufacturing processes of chains, tracing the baseline of the existence of the chain for thousands of years, first used in water bucket systems and in sketches by Leonardo da Vinci, evolving morphologically according to the needs or possibilities of each artisan's workshop, The industrial revolution led to the substitution of the blacksmith's strength by that of machines, allowing the implementation of increasingly automatic manufacturing processes for welded chains. Finally, the chain is conceived as a set of constantly changing links linked to technological advances and the needs of human history.

Keywords: Metallurgy; Chains; Links; Manufacturing processes; Foundry; Sand casting; Casting; Welding.

Introducción

Las cadenas llevan con nosotros miles de años los historiadores antiguos recogen el uso de cadenas metálicas en joyería, grilletes y construcción, las cadenas se usan para diversas actividades y/o acciones, atar sujetar y tirar de cosas y sus diferentes tamaños reflejan sus variados usos. El proceso evolutivo de la manufactura de la cadena ha quedado en registro de la historia de la humanidad, entrelazado por eventos o hitos destacables, algunos como la primera edad de Hierro, el apogeo de la industria naval en europa o la revolución industrial. En cierto sentido las cadenas han conformado un vínculo con el pasado de nuestra sociedad que nunca podremos romper.

Antecedentes históricos

El origen de las cadenas

La cadena ha existido durante miles de años. Los primeros signos de su probable uso se remontan al Antiguo Egipto (en algún momento entre 3150-332 a.C.) para mover agua en sistemas de elevadores de cangilones. Estos sistemas también se utilizaron durante la dinastía Han en China (202 a.C.-220 d. C.) para mover el agua alrededor de las terrazas de arroz. Las primeras ilustraciones chinas muestran una técnica similar a los modernos transportadores de cadenas forjadas, donde los accesorios tiran eficazmente del agua a lo largo de un canal (Church, 2021).

En el 225 a.C, Philo (American Chain Association, 2005) describió un elevador de agua accionado por

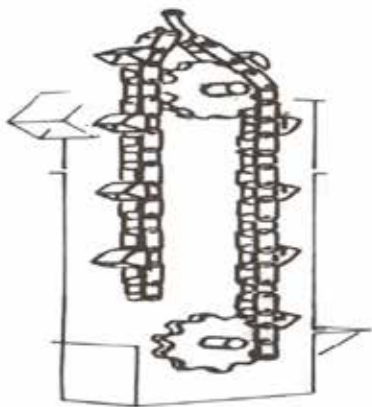


Figura N° 1. Adaptación esquemática del sistema de elevación de agua accionado por cadena de Philo (American Chain Association, 2005).

cadena, como se muestra en la Figura N° 1. En realidad se trataba de una forma de ascensor de cangilones. Más tarde, hay referencias a cadenas de eslabones redondos o forjados en barcos romanos y vikingos, tal como se aprecia en la Figura N° 2

El dilema sobre su autoría

Leonardo da Vinci esbozó los diseños de cadenas (Church, 2021) que se muestran en la Figura N° 3 en el año 1500. Algunos de estos diseños son muy similares a las modernas cadenas de eslabones, de hojas y silenciosas. ¿Significa esto que da Vinci inventó la cadena industrial como la conocemos?. Tal vez no, como muchos de sus diseños, no está claro si pasaron del papel a la vida real. Probablemente haya muchos otros ejemplos de cadenas utilizadas en accionamientos y transportes antes del siglo XIX.

El desarrollo evolutivo de la cadena

La tecnología tardó algún tiempo en ponerse al día con el concepto de la cadena (Church, 2021). Los problemas en la fabricación y procesamiento del acero impidieron el crecimiento de la cadena hasta el siglo XIX, cuando las nuevas tecnologías hicieron realidad las cadenas y los rodamientos de acero. En la década de 1800, un francés llamado Gull obtuvo una patente para una cadena similar para usar en una bicicleta. Esta cadena, llamada "Cadena de gaviota", todavía se utiliza hoy en día en aplicaciones colgantes. Cuando se inventó la cadena moldeada en el siglo XIX, las cosas comenzaron a moverse con bastante rapidez. Primero vino la cadena desmontable fundida, que se compone de eslabones fundidos idénticos. A continuación, apareció la cadena de pivote, que tiene un pasador separado. La cadena



Figura N° 2. Cadena romana perteneciente al museo arqueológico nacional, Madrid.

desmontable fundida y la cadena de pivote se han mejorado a lo largo de los años y todavía se utilizan hoy en día en algunas aplicaciones especiales. Están siendo reemplazados, gradualmente, por una cadena transportadora de acero de gran paso.

Métodos de fabricación de cadenas

Fabricación mediante el proceso de fundición de eslabones.

Si hacemos referencia a la concepción de los procesos de manufactura metalúrgica en la Primera Edad de Hierro, la perspectiva puede llegar a ser desoladora, ya que ha sido un tópico que se ha venido ignorando, muchas veces por falta de datos, el estudio de hallazgos metálicos, haciéndose hincapié sobre todo en hallazgos cerámicos. No obstante se rescata los estudios metalúrgicos de la Primera Edad de Hierro en Aragón, que dan cuenta de diversas manufacturas de artilugios, armas y herramientas, entre ella algunas de las primeras cadenas, fabricadas por la técnica de moldeo en arena.

Los moldes utilizados para la fabricación de cadenas tienen una variedad tipológica (Royo Guillen, 1980), basada en las necesidades o posibilidades de cada taller de artesano, algunos de ellos se destaca la implementación de dos aros unidos por un vástago recto, para la producción de una serie de piezas fundidas.

Otro ejemplo singular son algunos restos de moldes aparecidos en las zonas de el Cabezo de Monleón y en el Cascarujo ambos correspondientes a España,



Figura N° 3. Adaptación esquemática de la idea de cadena extraída de los bocetos originales de Leonardo da Vinci (Church, 1921).

donde presentaron matrices para fundir varios eslabones a la vez, como se pueden visualizar en la figura N°4 para el esquema representativo de la cadena, concretamente 3 eslabones en la zona de el Calabezo de Monleón y 4 eslabones en la zona de el Cascarujo respectivamente. La cronología del molde en arena esta dada por el autor A. Beltrán contextualizada en la Primera Edad del Hierro.

Desde el siglo XIX y a comienzos del siglo XX se ha seguido el proceso de fabricación mediante el moldeo, es decir, el molde 'se compone de una pluralidad de piezas, normalmente cuatro, pero dicho moldeo tiene desventajas prácticas que serán fácilmente evidentes para los expertos en moldeo en arena, aunque además es especial, se necesitan maquinaria y equipos complicados. También se han hecho intentos de fundir cadenas con moldes hechos a mano, como el que se muestra según la Figura N° 5 en la patente de MoGlashan & Wilhams (1913), expedida en enero de 1913, pero tales procesos han involucrado una multiplicidad de operaciones y son particularmente lentos.

Ahora bien, el 8 de febrero de 1918, R.R Rust presentó método de fabricación de cadenas de fundición que posteriormente se patentó en 1921. El método de fabricación de cadenas de fundición del señor R.R Rust se puede visualizar en la Figura N° 6, ahora bien respecto a la fabricación de cadenas de ancla, estas tienen como uno de sus objetivos la provisión de un método simple mediante el cual la cadena se puede fundir de forma económica y rápida. En un molde de arena dividido, las piezas de los cuales se puede apisonar con una máquina, por lo que se



Figura N° 4. Adaptación esquemática de la distribución tipológica y cuantitativa de los objetos de adorno y rituales en Aragón, (relación de símbolos empleados en su elaboración) (Royo Guillen, 1980).

puede superar todas las desventajas inherentes a la fundición de cadenas a partir de moldes permanentes y moldes de arena hechos a mano (Rust, 1921), y también reducir el costo sobre los métodos de forjado en uso actual, mientras que al mismo tiempo, la cadena resultante tiene todas las propiedades deseadas.

Con el venir de los años en 1972 según la United Ind. Inc. patentó un método y un sistema para moldear una pluralidad de eslabones de cadena espaciados y eslabones de conexión entre ellos en el mismo mecanismo de moldeo (USP, 1972). Tal cual como se logra visualizar en la Figura N°7, Los moldes para fundir los eslabones espaciados se forman en las porciones de carga y arrastre del sistema de moldeo, y los lados adyacentes de los moldes son intersectados por rebajes verticales alargados que reciben conjuntos de almas sobresalientes que contienen canales arqueados para completar los moldes para los eslabones espaciados.

Las unidades de alma sobresalientes también contienen moldes para fundir los eslabones verticales de conexión entre los eslabones separados horizontalmente, como se logra visualizar en la Figura N°8. Después de fundir dos o más cadenas de eslabones múltiples, pueden conectarse entre sí para proporcionar una cadena de cualquier longitud deseada fundiendo eslabones de conexión entre los eslabones finales de cada cadena utilizando otros conjuntos de almas.

En síntesis el proceso de fabricación por medio de fundición de eslabones, ha evolucionado con el pasar de las décadas y en particular, este proceso de manufactura confiere a los componentes de hierro fundido propiedades que dependen de el diseño del componente (Eslabón), la metalurgia y el método de aplicación. Factores como el grosor de la pared local influyen en el tipo de microestructura que se desarrolla, y el material tendrá propiedades locales dependiendo de la historia metalúrgica y térmica local.

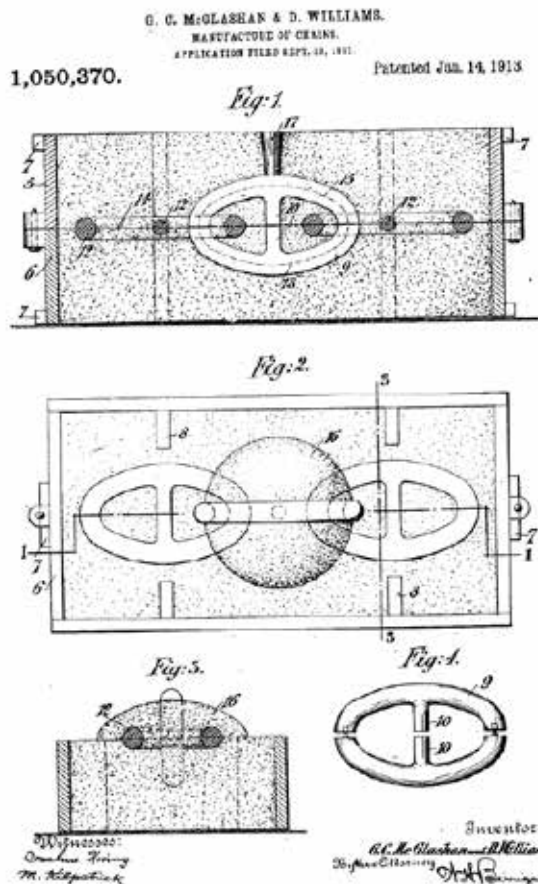


Figura N° 5. Patente de manufactura de cadenas presentada por MoGlashan & Williams (1911).

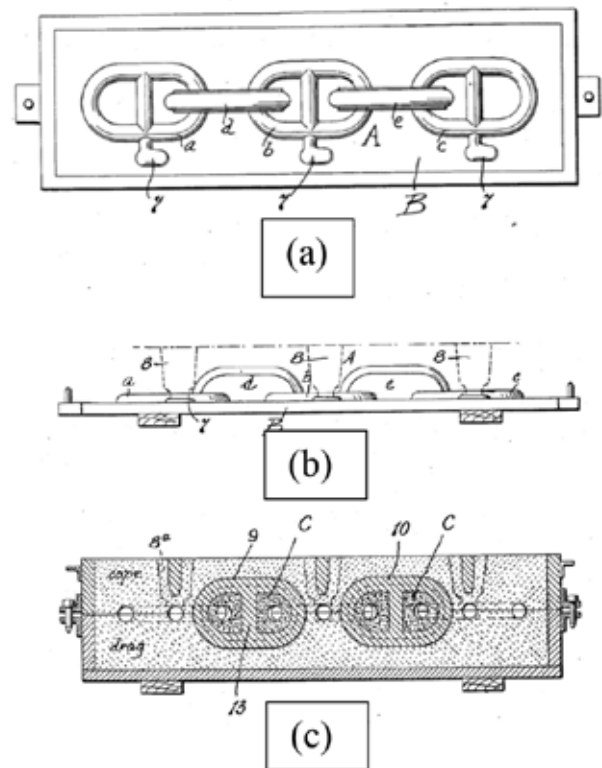


Figura N° 6. (a) Esquema de una vista en planta de un patrón dividido y su patrón utilizado tardíamente en la formación del medio molde, (b) esquema de una elevación lateral de (a) y (c) esquema de una sección longitudinal a través de un molde completado (Rust, 1921).

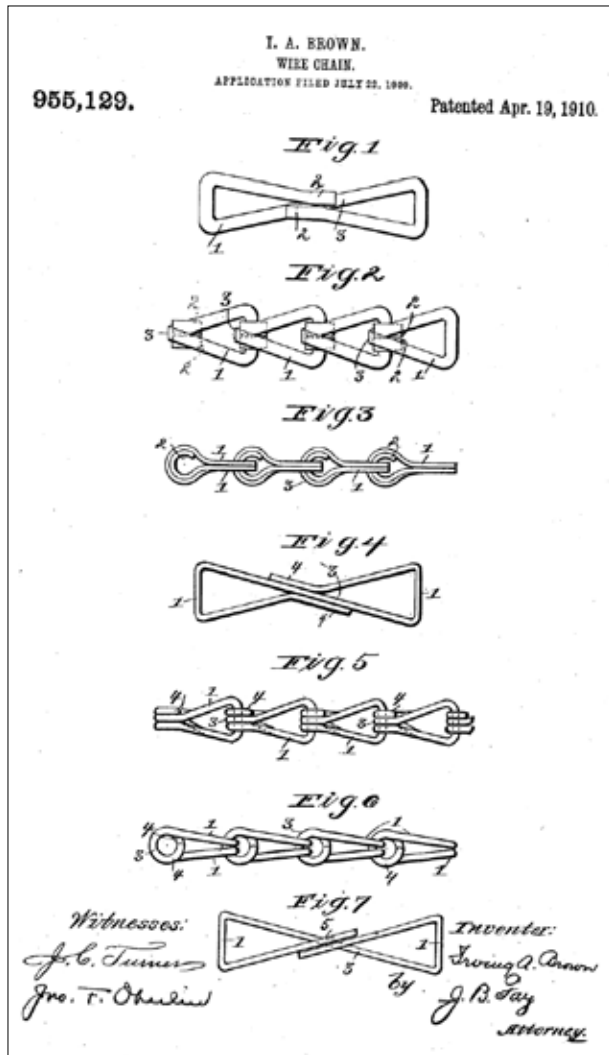


Figura N° 10. Patente de manufactura de cadenas metálicas presentada por Irving A. Brow (1910).

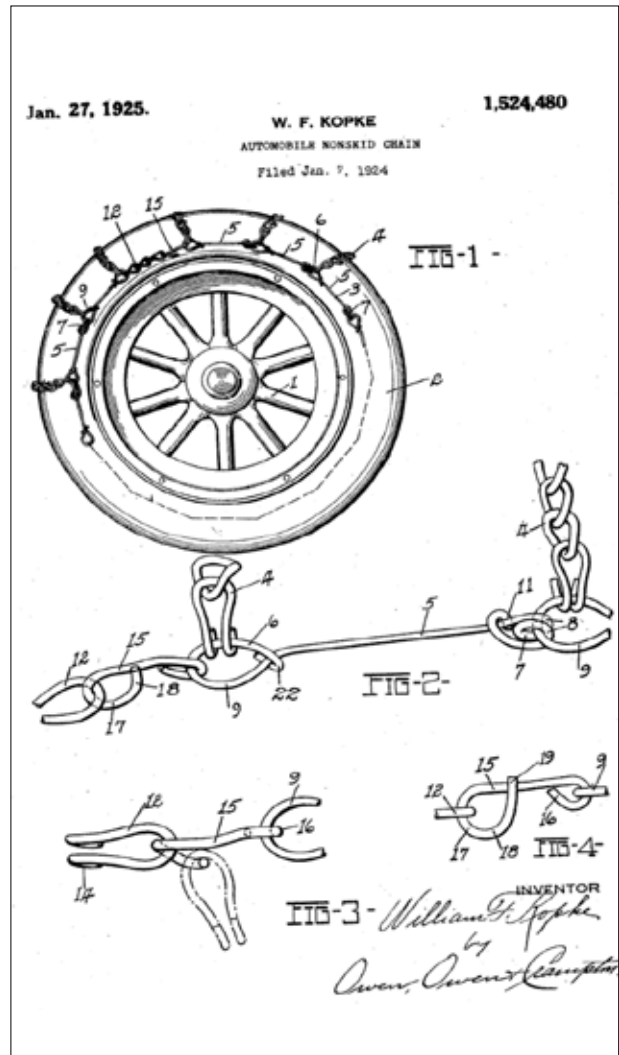


Figura N° 11. Patente de manufactura de cadenas antideslizantes para ruedas presentada por William F. Kopke (1925).

nexión con un neumático ordinario. En la Figura N° 11 se muestra la rueda con la incorporación de la cadena antideslizante. Esta cadena se conforma con una serie de cadenas laterales y cadenas transversales. Cada lado de la cadena consta de una pluralidad de eslabones. Cada eslabón está formado por un alambre pesado doblado en sus extremos para formar los bucles grandes y los bucles dobles pequeños. Cada uno de los bucles grandes está provisto de ganchos de enganche que se doblan alrededor de la parte del cuerpo del eslabón y doblado cerca de la porción de bucle del alambre para cerrar el gancho.

Paralelamente el 14 de marzo de 1919, se presentó la patente de una maquina elaboradora de cadenas (Rehuss, 1923), Figura N° 12, que en cierto modo sería una de predecesora de los sistemas manufactura avanzada que en la actualidad operan en los procesos de fabricación de las cadenas, ahora bien el aparataje incluyó una 'disposición relativamente simple, sustancial y compacta de piezas para' conformar automáticamente 'longitudes continuas de cadena partir de eslabones que serán de mayor perfección mecánica de lo que ha sido posible hasta la época; la invención contemplaba especialmente medios novedosos para cortar tramos sucesivos de

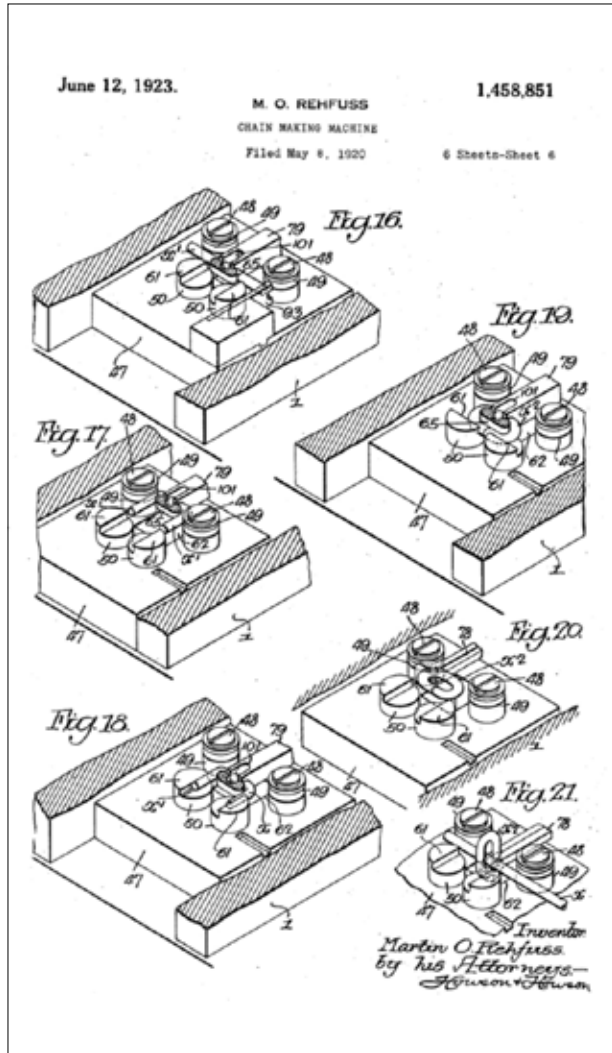


Figura N° 12. Patente de una máquina elaboradora de cadenas presentada por Martín O Rehfuss (USP, 1923).

barra o material de alambre y formarlos en una serie de eslabones conectados cerrados por un lado. Otro objeto de la invención fue proporcionar una máquina que tenga las características anteriores que incluirá un dispositivo novedoso para manipular los eslabones a medida que se formen cinco sucesivamente para permitir que cada material de barra que se va a formar en el siguiente eslabón. El mecanismo contempló un dispositivo simple y sustancial para agarrar cada eslabón después de su formación y luego, girarlo en un eje transversal en un ángulo de 90 grados de modo que un tramo recto de alambre

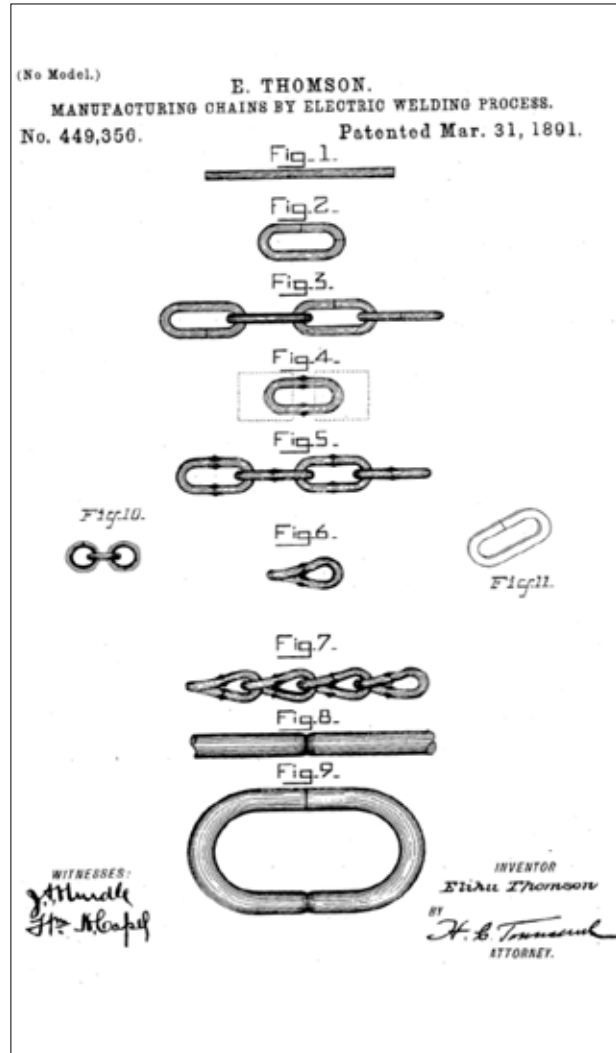


Figura N° 13. Patente de un proceso de manufactura de cadenas por arco eléctrico (Thomson, 1891).

del cual el siguiente eslabón que se va a formar, se pueda pasar a través de él antes de la operación de conformado.

En síntesis el proceso de fabricación de eslabones de cadena mediante procesos de conformado como la forja, ha sido una de los mecanismos más antiguos donde sus antecedentes se encuentran en la labor de los herreros y la fraguas ancestrales. Este proceso aprovecha la plasticidad del material y en algunos casos, en virtud de los elevados niveles de deformación inherentes al proceso, éste se realiza normalmente en caliente.

Fabricación de cadenas mediante proceso soldadura eléctrica

La fabricación de cadenas mediante procesos de soldadura eléctrica, tiene registro desde el siglo XIX (Thomson, 1891), la manufactura de cadenas por esta vía, se puede visualizar en la Figura N° 13, donde es aplicable a cadenas conformadas por doblado de alambre metálico en la forma deseada para cada eslabón, así como a aquellas formas de cadena en las que cada eslabón consiste en una pieza de chapa cortada en un lado para permitir ser enhebrado en el otro.

La invención del señor E. Thomson del año 1891, consistió en formar una cadena con sus elementos sucesivos enlazados o roscados entre sí, pero sin unión ni soldadura previa para cada eslabón, tal que posteriormente se procedía a soldar los eslabones consecutivamente o todos juntos para formar la cadena soldada completa. El conformado del eslabón se llevaba a una sección adecuada de metal y esta

era doblado aproximadamente a la forma deseada, al mismo tiempo enroscando el eslabón doblado en la línea de la cadena, siguiendo con esta norma, se construye una cadena de cualquier extensión y luego se procede con la soldadura de la cadena en los extremos de encuentro de cada eslabón (Senft Electric, 1928), preferiblemente por el proceso de soldadura eléctrica, con equipos similares a la Figura N° 14.

Con el devenir de los años el proceso de fabricación de cadenas de eslabones vía doblado y soldadura no ha presentado muchas variaciones (Rainer *et al.*, 2005), en la base de su metodología pero destacaremos algunos detalles del proceso de fabricación del último siglo.

Para la fabricación de cadenas de eslabones que logren sostener cargas mas pesadas Figura N°15 a, primeramente se manufacturan a través de un perfiladora, en la que una pinza coloca la materia prima (alambre de acero), sobre unos rodillos que lo enderezarán, posteriormente unas cuchillas de acero realizan una serie de muescas en ambos lados del alambre, estas muescas marcarán el lugar en el que se cortará en piezas del tamaño de un eslabón, unas cuchillas mecanizada hacen el corte final en las muescas, después los brazos de rodillo enrollan un trozo de alambre cortado alrededor de un taco de acero, tal como se visualiza en la Figura N°15 b, una vez que los rodillos forman un eslabón una herramienta lo toma y lo gira, así posiciona el eslabón terminado para que pueda conectarse con el siguiente eslabón como se logra visualizar en la Figura N° 15 c. Una vez hecha la cadena la siguiente etapa consiste en reforzarla, aquí es cuando pasa a solda-

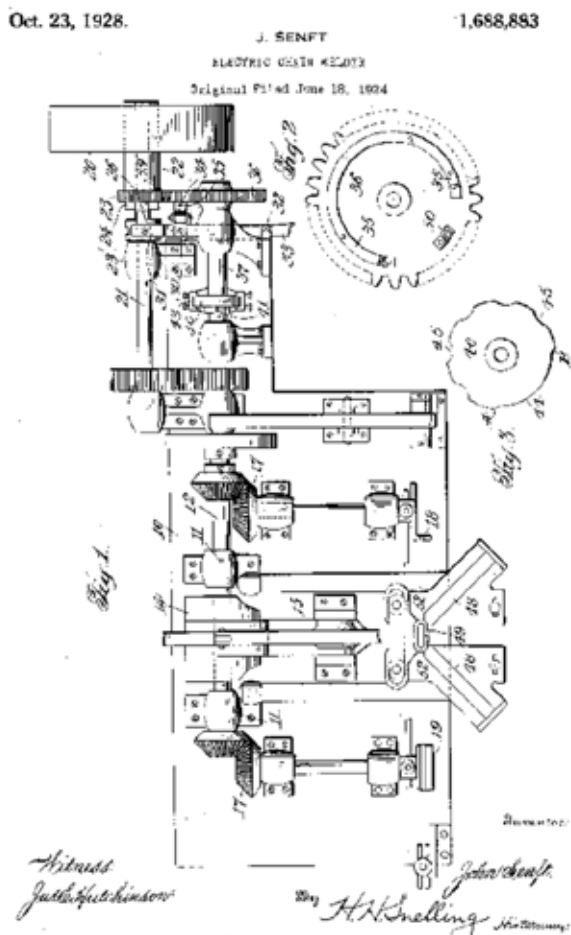


Figura N° 14. Soldadora eléctrica de cadenas Patentado el 23 de octubre de 1928 por John Senft (Senft Electric, 1928).

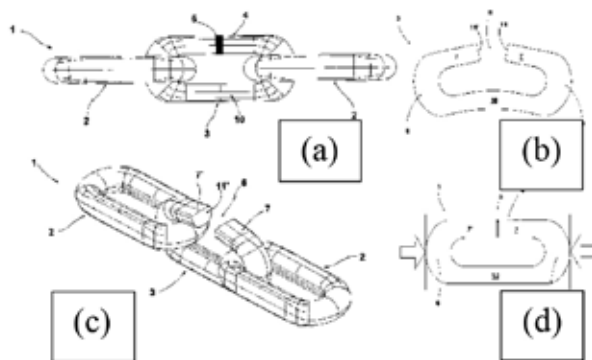


Figura N° 15. Cadena de eslabones y método de fabricación de una cadena de eslabones (Rainer *et al.*, 2005).

dura, unos martillos a izquierda y derecha empujan en el eslabón y 2 bloques de cobre entran en acción desde los laterales, actúan como electrodos y transmiten a ambos lados del eslabón una corriente eléctrica la corriente fluye a través del hueco del eslabón, mientras los martillos lo empujan el eslabón alcanza una temperatura de 997°C el alambre se funde y el eslabón se fusiona Figura N° 15 d.

El siguiente paso consiste en un sistema de poleas que deja caer la cadena recién soldada en una bobina de tratamiento térmico, una corriente eléctrica recorre la bobina de cobre calentando la cadena que está dentro hasta que se pone color naranja y alcanza los 940°C, las poleas bajan la cadena a una bañera para que se temple, el extremo cambio de temperatura altera la microestructura del acero y lo hace más duro pero la experiencia confirma una cadena quebradiza, por eso es necesario una etapa de revenido, pasando la cadena a una segunda bobina térmica no tan caliente como la primera y después a otro baño frío así se evita que sea frágil finalmente se pasa la cadena por un sistema de control de calidad, en el que consiste de un calibrador de cadena, que analiza la resistencia de las cadenas y averigua si aguantarán la tensión solicitada.

Conclusiones

En esta revisión bibliográfica se logró dar con una completa revisión sobre los orígenes y evolución de los procesos de manufactura asociado a las cadenas de eslabones, destacando a las cadenas como un elemento de participación fundamental en el desarrollo de la humanidad, estando presente en los grandes hitos como la Primera Edad de Hierro, el desarrollo naval de europeo y la revolución industrial hasta nuestras fechas.

Con respecto a las cadenas de eslabones fundidos las propiedades locales de cada eslabón pueden variar esencialmente en el volumen de la pieza fundida. Esto dificulta la optimización del componente con buena precisión. Sin embargo, en la actualidad, la incorporación de modernas herramientas de simulación para predecir la solidificación local y la microestructura, permiten hoy en día calcular las propiedades locales de los materiales para todas las partes de la pieza fundida, y determinar con gran precisión su comportamiento de tensión y comportamiento de la deformación.

Con respecto al proceso de fabricación de las cadenas de eslabones forjados, este proceso permitió fabricar piezas (eslabones) de materiales ferrosos y no ferrosos, en dimensiones, geometrías y pesos muy variados, que sería, dependiendo de los casos particulares muy difíciles de obtener mediante otras operaciones. Ahora bien, la revolución industrial y los avances tecnológicos de la época significaron, la sustitución de la fuerza del herrero por la de las máquinas. En la actualidad existe una gran variedad de equipos para la fabricación de cadenas, los cuales permiten la obtención de piezas de tamaños que van desde cadenas de joyería hasta cadenas industriales. Con respecto a la manufactura de las cadenas soldadas a lo largo de el último siglo a recurrido a una metodología equivalente, basada en el proceso de corte, posterior doblado a la formato del eslabón y aplicación de la soldadura a en la unión, lo anterior puede concebirse como una etapa categorizada de gran consumo energético (como la soldadura por resistencia). La principal variable restrictiva de este proceso convencional es principalmente la soldabilidad de la calidad del acero utilizado, que depende en gran medida del contenido de carbono y de los elementos de aleación.

Referencias

- American Chain Association. 2005. Standard handbook of chains: Chains for power transmission and material handling. CRC Press, Boca Raton, USA.
- Brown IA. 1910. Of Cleveland, Ohio. Wire Chain. Specification of Letters Patent. Serial No. 509,034.
- Church P. 2021. A brief history of chain: from Ancient Egypt to Jubilee Business Park. Fbchain. Com. <https://www.fbchain.com/blog/a-brief-history-of-chain-ancient-egypt-to-jubilee-park>
- Enciclopedia Britannica. 2021. Cadena. <https://www.britannica.com/technology/chain-connecting-device>.
- Kopke WF. 1924. Automobile Nonskid Chain Patented United States Patent en 1924 en Michigan, USA.

MoGlashan GT, Williams D. 1913. Manufacture of cams. Application filed. Patented

Rainer B, Berghoff J, Wirtz T. 2016. Cadena de eslabones y método de fabricación de una cadena de eslabones, patentado.

Royo Guillén JI. 1980. Hallazgos metalúrgicos de la Primera Edad del Hierro en Aragón. Real Academia de la Historia-IFC, España.

Rust RR. 1921. Method of making cast chains. Application filed. Patented US1398706A

Thomson B. 1891. Manufacturing chains by electric welding process. Patented Mar.31,1891.

USP. 1923. M. O. Refhuss Chain Making Machine. Patented en 1923 en USA.

USP. 1928. J. Senft electric chain welder, Patented Oct. 23, 1928.

USP. 1972. US Patent Wheeler Apparatus for making cast chain Inventor: J. Stanley Wheeler, Baltimore, USA.



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA
METALÚRGICA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE