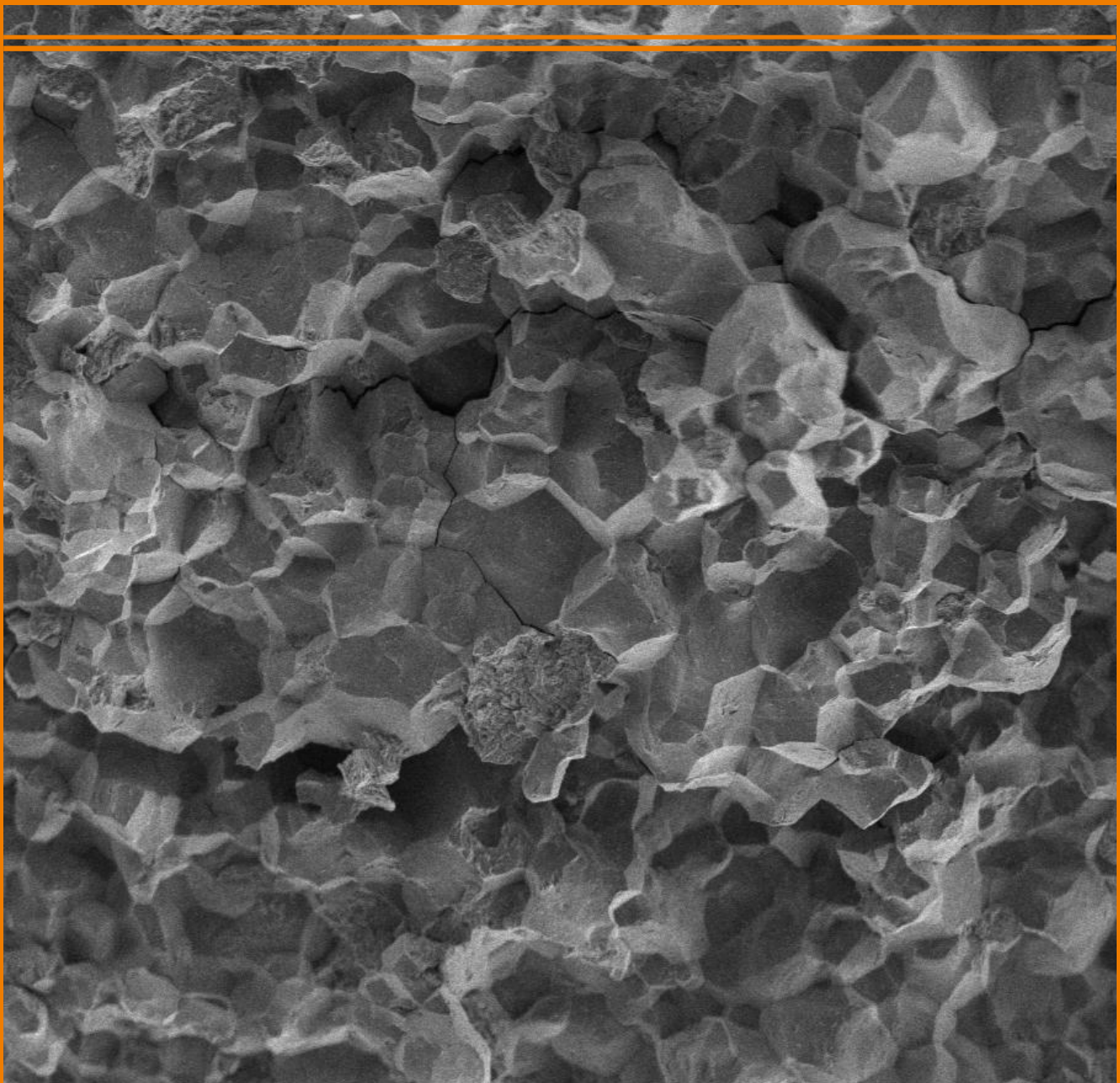




UNIVERSIDAD
DE SANTIAGO
DE CHILE

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

COMITÉ EDITORIAL

Francisco Javier Belzunce, Universidad De Oviedo, España

Juan Pérez Ipiña, CONICET, Argentina

Nelson Garza Montes de Oca, UANL, Monterrey, Mexico

Yaneth Pineda, UPTC, Colombia

Felipe Castro, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Usach, Chile

Alberto Monsalve, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Usach, Chile

Miguel Maldonado, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Usach, Chile

Alexis Guzmán, Departamento de Metalurgia, Universidad de Atacama

Álvaro Salinas, Departamento de Mecánica, Universidad de Talca

Flavio de Barbieri, Departamento de Metalurgia, Universidad Técnica Federico Santa María, Chile

Enzo Tesser, Armada de Chile

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

Modelos constitutivos y predicción de propiedades mecánicas en aceros multifásicos

Constitutive models and prediction of mechanical properties in multiphasic steels

Alberto Monsalve

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería.
Universidad de Santiago de Chile.
alberto.monsalve@usach.cl

Resumen

Un tema de permanente investigación en ciencia e ingeniería de materiales es el de los aceros multifásicos, que son aceros que contienen varias fases: ferrita, bainita, martensita y austenita retenida. Cada una de estas fases otorga ciertas propiedades, por ejemplo, la ferrita entrega conformabilidad, la bainita y la martensita, resistencia mecánica y la austenita ductilidad. Esta combinación de propiedades hace posible que el acero multifásico, sea un material de excepcionales propiedades mecánicas. Otro aspecto relevante dice relación con la necesidad de predecir las propiedades mecánicas de este tipo de aceros, las cuales dependerán precisamente de las fases presentes y de las transformaciones que puedan ocurrir durante los procesos de deformación. Se ha investigado acerca de la forma en que dichas propiedades mecánicas pueden ser predichas. El presente artículo muestra algunos de los avances más relevantes que se han hecho los últimos años en la predicción de propiedades mecánicas a partir de modelos constitutivos, contrastándose los resultados de dichos modelos con los valores reales obtenidos experimentalmente, mostrando una buena correspondencia entre ambos valores.

Palabras Clave: Propiedades mecánicas; Modelos constitutivos; Aceros multifásicos; Austenita retenida.

Abstract

Research in multiphasic steels is a constant subject in science and engineering of materials. These steels contain several phases: ferrite, bainite, martensite and retained austenite. Each of these phases give some properties to steels. For example, ferrite increase formability, bainite and martensite enhance the mechanical strength and austenite gives ductility. This combination on properties makes it possible that multiphasic steels have exceptional mechanical properties. Other relevant aspect to study is the importance of prediction of mechanical properties in this kind of steels, which precisely depend of the phases present in the steel and the transformations that can occur during deformation process. It has been investigated about how the mechanical properties can be predicted. The present paper shows some of the most important advances of the last years related to prediction of mechanical properties from constitutive models, comparing the results obtained from these models with experimental results, showing a good agreement between predicted and experimental data.

Keywords: Mechanical properties; Constitutive models; Multiphasic steels; Retained austenite.

Introducción

La resistencia mecánica de un sólido es una función de la temperatura, la deformación plástica y la velocidad de deformación, de tal manera que puede plantearse la existencia de una función que cumpla la siguiente condición:

$$F(\sigma, T, \varepsilon, \dot{\varepsilon}) = 0 \quad (1)$$

en que T corresponde a la temperatura absoluta, ε y $\dot{\varepsilon}$ corresponden a la deformación y a la velocidad de deformación respectivamente. El término $\partial\sigma/\partial\varepsilon$ representa el endurecimiento por deformación y debe ser calculado manteniendo constante ya sea la temperatura o la velocidad de deformación:

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\varepsilon}\right)_T \text{ o } \left(\frac{\partial\sigma}{\partial\dot{\varepsilon}}\right)_\varepsilon.$$

Dependencia de la resistencia mecánica con la deformación plástica

Durante la deformación en frío, la componente plástica de dicha deformación es capaz de endurecer el material, debido a la generación de dislocaciones. Estas dislocaciones, interaccionan entre sí, obstaculizando su movimiento, lo cual explica el fenómeno de endurecimiento por deformación. En general, se ha encontrado que este mecanismo de endurecimiento por deformación actúa en la gran mayoría de los metales y aleaciones, habiéndose planteado varios modelos constitutivos, los cuales se exponen a continuación. Antes, es preciso recalcar que el requisito para que se produzca endurecimiento por deformación es que la deformación sea aplicada en frío, dado que si es aplicada en caliente, se produce recristalización dinámica, mecanismo que aniquila las dislocaciones y además genera recristalización y por lo tanto ablandamiento en el material.

Modelo de Hollomon

En el año 1945, John Herbert Hollomon, publica en el volumen 162 de la revista Transaction of AIME, un artículo denominado "Tensile deformation" (Hollomon, 1945), en que plantea que el endurecimiento debido a la deformación se puede expresar como:

$$\Delta\sigma = K\varepsilon_p^n \quad (2)$$

en que K y n son constantes propias del material, ε_p corresponde a la deformación plástica y $\Delta\sigma$ es el incremento en el límite elástico debido a la deformación plástica introducida al material.

Es importante hacer notar que el valor obtenido de la ecuación 2 no corresponde al valor del esfuerzo de fluencia, sino que al incremento del esfuerzo de fluencia producto del endurecimiento por deformación. Así por ejemplo, si la deformación plástica es cero, el término $\Delta\sigma$ es cero. Otra forma de expresar la ecuación 2 es a través de:

$$\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon_p^n \quad (3)$$

en que σ_0 corresponde al límite elástico del material en ausencia de deformación plástica. A esta última ecuación se la suele denominar ecuación de Ludwik (Dieter, 2011).

Otros modelos de fluencia

Otros modelos usualmente usados para representar el fenómeno de endurecimiento por deformación son el modelo de Voce (Hosford, 2005), que considera una dependencia exponencial entre el esfuerzo y la deformación, la ley de potencia generalizada, consistente en un modelo potencial, el modelo de Ramberg-Osgood que incluye el módulo de elasticidad y la ecuación de Prager, que modela el esfuerzo y la deformación a través de una función hiperbólica.

Ecuación de Voce

$$\sigma = c(1 - me^{-m\varepsilon}) \quad (4)$$

en que c , m y n parámetros propios del material.

Potencia generalizada

$$\sigma = c(m + \varepsilon)^n \quad (5)$$

en que c , m y n parámetros propios del material.

Ecuación de Ramberg-Osgood

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \left[1 + \alpha \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^{n-1} \right] \quad (6)$$

$$\alpha \approx \frac{3}{7} \quad m = \frac{1}{n}$$

σ_0 , E y m dependen del material (Liu, 2005).

Dependencia de la resistencia mecánica con el tamaño de grano: Modelo de Hall-Petch

El endurecimiento debido al efecto del tamaño de grano se modela a través de la ecuación de Hall-Petch, propuesta en los años 1952-1953, estableciéndose una relación entre el incremento del esfuerzo de fluencia y el tamaño de grano a través de (Meyers *et al.*, 2001; Meyers y Chawla, 2009):

$$\Delta\sigma = Kd^{-1/2} \quad (7)$$

O bien, en su forma más típica:

$$\sigma = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (8)$$

en que d representa el tamaño de grano, K es una constante cuyas unidades deben ser consistentes con las usadas para expresar el tamaño de grano y σ_0 es un esfuerzo relacionado con la fricción que se debe vencer para mover dislocaciones en la red. Este término se relaciona con la resistencia intrínseca que presenta un plano atómico determinado a deslizar sobre otro.

Dependencia de la resistencia mecánica con la densidad de dislocaciones: Modelo de Mecking-Kocks

Usualmente, los esfuerzos y deformaciones se representan ya sea en función de esfuerzo y deformaciones normales o bien de esfuerzo y deformaciones en corte. Esto tiene su origen en que a nivel microscópico, el deslizamiento de planos atómicos se relaciona con esfuerzos cortantes (τ) y con deformaciones en corte (γ). La relación entre un esfuerzo normal externamente aplicado al sólido de valor σ con el esfuerzo de corte resuelto (τ) sobre un determinado plano se puede plantear como:

$$\sigma = M\tau \quad (9)$$

en que M es el factor de orientación, definido como:

$$M = 1/m \quad (10)$$

siendo m el factor de Schmid. Para comprender a cabalidad el sentido de M (y de m) es preciso analizar la distribución de esfuerzos desde el punto de vista de la Ley de Schmid (Courtney, 2009), y en-

tender que el esfuerzo macroscópico aplicado sobre un sólido cristalino, se traduce en un esfuerzo cortante sobre cada plano del cristal, dependiendo de la orientación de dicho plano respecto de la dirección de tracción y de la dirección de deslizamiento. Dado que los procesos de deformación se explican sobre la base de esfuerzos de corte, la deformación producto de dichos esfuerzos, corresponde a la deformación en corte γ . De esta forma, el endurecimiento por deformación puede expresarse también como la variación en la densidad de dislocaciones debido a la deformación en corte introducida al material, es decir:

$\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}$ = velocidad de incremento en la densidad de dislocaciones debido a la deformación.

Este incremento en la densidad de dislocaciones depende de la densidad de dislocaciones pre existentes, de la temperatura y de la deformación, es decir:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \gamma} = f(\rho, \gamma, T) \quad (11)$$

El esfuerzo de corte τ se puede expresar como un esfuerzo relacionado con la fricción de la red τ_0 y otro asociado al incremento en la densidad de dislocaciones a través de:

$$\tau = \tau_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho} \quad (12)$$

La densidad de dislocaciones se expresa en (m⁻²), dado que corresponde a líneas de dislocación por unidad de área; b es el vector de Burgers que se expresa en (m); μ corresponde al módulo de corte (N/m²) y α es una constante adimensional que depende del material.

La deformación plástica genera dislocaciones a través del mecanismo de multiplicación de dislocaciones conocida como mecanismo de Frank-Read (Hertzberg *et al.*, 2012). De acuerdo al modelo propuesto por Mecking y Kocks (Bouquerel *et al.*, 2006), las dislocaciones se crean y se aniquilan durante el proceso de deformación. La creación conduce a un término denominado $\left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^+$ y la aniquilación al término $\left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^-$, de tal manera que:

$$\frac{\partial \rho}{\partial \gamma} = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^+ + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^- \quad (13)$$

Esto quiere decir que durante el proceso de deformación, la variación en la densidad de dislocacio-

nes obedece a la creación y a la aniquilación de las mismas.

Al moverse, la dislocación puede encontrar obstáculos, lo que supone la generación de nuevas dislocaciones a través del citado mecanismo de Frank-Read. Por lo tanto, la distancia a la que dichos obstáculos se encuentren, influirá en el término de generación de nuevas dislocaciones: al disminuir la distancia entre obstáculos, aumentará el término de generación de nuevas dislocaciones, por lo que:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^+ = \frac{1}{\lambda b} \quad (14)$$

En que el término λ corresponde a la distancia entre obstáculos.

Al existir varios tipos de obstáculos, cada uno de ellos actúa como un camino paralelo, pudiendo definirse una distancia promedio a través de:

$$\frac{1}{\lambda} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i} \quad (15)$$

En que λ_i representa el camino libre medio del obstáculo i .

En un material policristalino, cuando el mecanismo de deformación es el de deslizamiento de dislocaciones, los obstáculos pueden ser considerados como los límites de grano. En este caso, λ se relaciona con el tamaño de grano a través de:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{d} + k\sqrt{\rho} \quad (16)$$

En que d corresponde al tamaño de grano y k es una constante adimensional.

Por otro lado, el término relacionado con la aniquilación de dislocaciones se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}\right)^- = -f\rho \quad (17)$$

Siendo f una constante adimensional relacionada con la aniquilación de dislocaciones.

Por lo tanto, dado que $d\gamma = M d\varepsilon$, (ver apéndice A), el término $\frac{\partial \rho}{\partial \gamma}$ se puede escribir como:

$$\frac{\partial \rho}{M d\varepsilon} = \frac{1}{bd} + \frac{k\sqrt{\rho}}{b} - f\rho \quad (18)$$

Esta relación permite calcular el incremento en la densidad de dislocaciones a medida que el só-

lido se deforma. Dado que la densidad de dislocaciones está en ambos lados de la igualdad, es necesario definir una rutina de cálculo basada en diferencia finitas de la siguiente manera (Salinas *et al.*, 2019):

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta \varepsilon} = \frac{\rho_i - \rho_{i-1}}{\varepsilon_i - \varepsilon_{i-1}} = M \left(\frac{1}{bd} + \frac{k\sqrt{\rho_{i-1}}}{b} - f\rho_{i-1} \right) \quad (19)$$

La estrategia de cálculo supone conocer el valor inicial de la densidad de dislocaciones de una determinada fase en ausencia de deformación, lo cual suele ser un dato de literatura. Se parte con $\rho = \rho_0$ para $\varepsilon = 0$. Luego se supone un incremento en la deformación de un determinado valor, por ejemplo 10^{-5} . A continuación, a partir de la ecuación de diferencias finitas, se calcula la densidad de dislocaciones para cada nivel de deformación. A continuación se utiliza la ecuación ($\tau = \tau_0 + \alpha \mu b \sqrt{\rho}$), de la siguiente forma, teniendo presente que:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (20)$$

A partir de esta relación puede calcularse el valor del esfuerzo debido al incremento en la densidad de dislocaciones.

Dependencia de la fracción transformada de austenita a martensita con la deformación: Modelo de Olson-Cohen

En aceros multifásicos que presentan austenita retenida, es posible que dicha austenita se transforme en martensita debido a la deformación introducida. Olson y Cohen (1975), plantean que la martensita puede nuclearse en las intersecciones de bandas de deslizamiento de la austenita retenida. Estas bandas de deslizamiento, aumentan con el aumento de la deformación; además, las intersecciones aumentan lentamente a bajas deformaciones y luego, para mayores deformaciones, aumentan rápidamente. Esto último se debe a que cuando la deformación es baja, las bandas de deslizamiento son paralelas y cuando dicha deformación es alta, comienzan a aparecer bandas de deslizamiento no paralelas. A través de la suposición de que las bandas de deslizamiento en la austenita se consumen a una velocidad constante, se llega finalmente a que la fracción de martensita originada por la transformación de austenita retenida, puede calcularse a partir de:

$$f_{\alpha'} = 1 - \exp\{-\beta_{OC}[1 - \exp(-\alpha_{OC}\epsilon)^n]\} \quad (21)$$

α_{OC} depende de la energía de falla de apilamiento y por tanto, de la temperatura. β_{OC} es proporcional a la probabilidad de que la intersección de dos bandas de deslizamiento formen un embrión de martensita y dicha probabilidad depende de la temperatura. El parámetro n es fijo y sólo depende del material.

Samek *et al.* encontraron que $n=2$ (Samek *et al.*, 2006).

Tamaño de grano austenítico

Cuando la austenita, cuyo tamaño de grano inicial es d_{yini} , se transforma en martensita, forma agregados de martensita y austenita (M/A). Se supone que de cada grano de austenita, se genera sólo un cristal de martensita de forma esférica, debido a la deformación. El tamaño del cristal de austenita cambia por lo tanto en función de la deformación.

Si el tamaño de grano inicial de la austenita es d_0 , por conservación de volumen, se debe cumplir que:

$$\frac{\pi}{6}d_0^3 = \frac{\pi}{6}d_\gamma^3 + \frac{\pi}{6}L_i^3 \quad (22)$$

Los términos d_γ y L_i representan el tamaño de grano de la austenita después de la transformación y el tamaño de grano de la martensita respectivamente. Si se supone que el tamaño de grano de la martensita es función de la cantidad de martensita transformada y del tamaño de grano inicial de la austenita, se tiene:

$$L_i = f_{\alpha'}d_\gamma \quad (23)$$

Debe tenerse presente que cuando se alude al tamaño de grano de la martensita, al estar constituida por listones, el tamaño de grano hace referencia al ancho de dichos listones. El tamaño de grano de la austenita no transformada se puede calcular a partir de:

$$d_\gamma(\epsilon) = d_0\sqrt[3]{1-f_{\alpha'}} \quad (24)$$

En esta ecuación, $d_\gamma(\epsilon)$ corresponde al tamaño de grano de la austenita y $f_{\alpha'}$ representa la fracción de martensita en volumen. Si no hay transformación de austenita a martensita, $f_{\alpha'}$ es cero y $d_\gamma(\epsilon)=d_0$.

Al sustituir este tamaño de grano en el modelo de Mecking-Kocks (ec. 18), se llega a:

$$\frac{\partial \rho}{M\partial \epsilon} = \frac{1}{b} \left(\frac{1}{d_0\sqrt[3]{1-f_{\alpha'}}} + k\sqrt{\rho} \right) - f\rho \quad (25)$$

Esta expresión se utilizará para evaluar el incremento en la densidad de dislocaciones de la austenita, valor que se utilizará para evaluar la resistencia de la austenita con ayuda de la ecuación 20.

Modelo de Rodríguez-Gutiérrez

Respecto de la fase martensita, la pregunta es ¿cuál es la ley de endurecimiento de la martensita? Para responder esta pregunta, se debe enumerar los mecanismos de endurecimiento de la martensita: endurecimiento por solución sólida, tamaño del listón de martensita, densidad de dislocaciones y presencia de carburos. Rodríguez y Gutiérrez (2003) propusieron un modelo del tipo Voce, para representar la curva esfuerzo verdadero versus deformación verdadera, a través de:

$$\sigma = \sigma_0 + \alpha MG\sqrt{b} \sqrt{\frac{1 - \exp(-Mf\epsilon)}{fL}} \quad (26)$$

L es el tamaño de grano de la martensita (o ancho del listón), f es una constante relacionada con la aniquilación de dislocaciones y ϵ es la deformación.

Modelos de mezcla para aceros multifásicos

Anteriormente se ha dicho que los aceros multifásicos están constituidos por varias fases. A partir de esto es razonable plantear que la predicción de propiedades mecánicas debe obedecer a una regla ponderada de las propiedades de cada una de las fases. Si se consideran dos fases A y B, puede plantearse que:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A f_A + \sigma_B(1 - f_A) \quad (27)$$

La fracción en volumen de A es f_A ; σ_A y σ_B son las propiedades de A y B respectivamente.

Esto corresponde a una mezcla en la que a ambos constituyentes se les aplica una fuerza F que se distribuye entre ambos constituyentes. En la Figu-

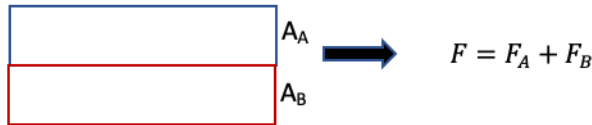


Figura N° 1. Deducción del modelo de mezcla para un material compuesto constituido por dos componentes, A y B.

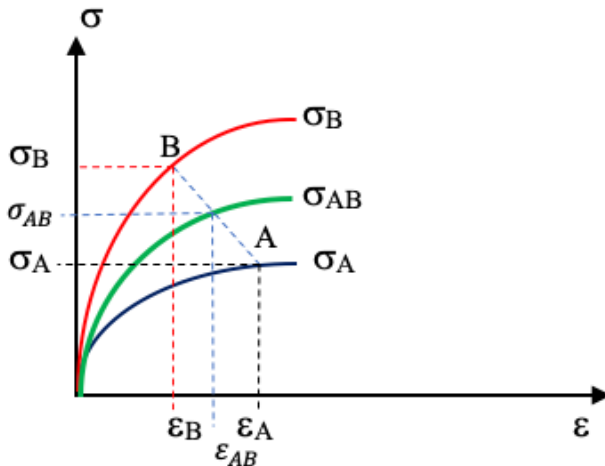


Figura N° 2. Esquema del modelo de mezcla para un material constituido por un componente blando (A) y uno duro (B).

ra N° 1 puede verse una representación gráfica de este modelo, en la que el componente A tiene área A_A y el componente B área A_B . Al aplicar una fuerza F , dicha fuerza se divide en dos, F_A y F_B . La fuerza aplicada sobre A genera un esfuerzo $\sigma_A = F_A/A_A$. La fuerza aplicada sobre B define a su vez un esfuerzo $\sigma_B = F_B/A_B$.

$$F = F_A + F_B \quad (28)$$

Al dividir por el área, queda:

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F_A}{A} + \frac{F_B}{A} = \frac{F_A}{A} \cdot \frac{A_A}{A_A} + \frac{F_B}{A} \cdot \frac{A_B}{A_B} = \sigma_A f_A + \sigma_B f_B \quad (29)$$

Coeficiente de partición

En el caso de dos constituyentes cuya resistencia intrínseca sea muy diferente, se postula que los es-

fuerzos y deformaciones se reparten entre ambos constituyentes a través de un coeficiente de partición q definido como (Alvarez *et al.*, 2020):

$$q = \frac{\sigma_B - \sigma_{AB}}{\epsilon_B - \epsilon_{AB}} \quad (30)$$

En la Figura N° 2, el punto que se modela corresponde al material compuesto de coordenadas $(\epsilon_{AB}, \sigma_{AB})$. Este punto resulta de la contribución de la fase B correspondiente al punto (ϵ_B, σ_B) y de la fase A correspondiente al punto (ϵ_A, σ_A) .

Notar que q corresponde a la pendiente del trazo que une los puntos A y B.

Un ejemplo

El siguiente es un ejemplo de modelización de propiedades mecánicas a partir del modelo planteado. El acero corresponde a la composición mostrada en la Tabla N° 1 (Tesser *et al.*, 2021).

Este acero fue fundido y colado obteniendo un lingote de 100 mm x 100 mm x 350 mm. Luego fue forjado a temperaturas entre 900 y 1200°C, obteniéndose palanquillas de 25 mm x 160 mm x 1000 mm. Las palanquillas fueron laminadas en caliente a temperaturas entre 850 y 1100°C hasta reducir el espesor a 15 mm. Las placas obtenidas, luego de enfriarlas al aire, fueron sometidas a un tratamiento térmico consistente en austenización a 910°C por 1200 s seguido de un tratamiento isotérmico bainítico a 400°C por 1500 s.

El modelo aplicado utilizó los parámetros especificados en la Tabla N° 2, en la que destacan los siguientes parámetros: ρ_0 densidad de dislocaciones ($1/m^2$), μ módulo de corte (GPa), b vector de Burgers (m), α constante en la ecuación 20, M factor de Taylor, k constante en la ecuación 18, f constante en la ecuación 17, σ_0 constante en la ecuación 26 y n constante en la ecuación 21 (Alvarez, 2022).

El resultado de la modelación de propiedades mecánicas para este acero se muestra en las Figu-

C	Mn	Si	Cr	Al	Cu	Mo	Ni	P	S	Fe
0,166	1,872	1,534	0,242	0,343	0,099	0,017	0,05	0,005	0,022	Bal.

Tabla N° 1. Composición química del acero estudiado.

Parámetro	Ferrita	Austenita	Bainita	Martensita
Densidad de dislocaciones ρ_0 (m^{-2})	3×10^{12}	10^{12}	10^{13}	-
Módulo de corte μ (GPa)	78,5	72	78,5	78,5
Vector de Burgers b (m)	$2,48 \times 10^{-10}$	$2,58 \times 10^{-10}$	$2,48 \times 10^{-10}$	$2,48 \times 10^{-10}$
Constante α ec. (20)	0,55	0,55	0,55	0,55
Factor de Taylor M	3	3	3	3
Constante k ec. (18)	0,015	0,01	0,022	0
Constante f ec. (17)	5,5	4	5	12,5
Constante σ_0 ec. (26)	220	200	420	900
Constante n ec. (21)	2	2	2	2

Tabla N° 2. Parámetros usados en la modelación de las propiedades de tracción del acero de la Tabla N° 1.

ras N° 3 y N° 4. En primer lugar, en la Figura N° 3 se muestra el comportamiento de la fase ferrita de acuerdo al modelo de Mecking-Kocks desarrollado en las ecuaciones 20 y 21, donde se ha supuesto un endurecimiento por deformación debido al incremento en la densidad de dislocaciones. Esta fase blanda, se endurece a medida que es deformada, pero siempre permanece por debajo de la curva correspondiente a las fases duras, en este caso bainita y martensita (BM), en color verde. En la simulación de esta curva se consideró que la austenita se transforma en martensita por efecto

TRIP, lo cual queda descrita por el modelo de Olson y Cohen (ecuación 22). Para la ley de endurecimiento de la martensita se utilizó la ecuación 27, la cual toma en cuenta la deformación plástica y el tamaño del listón de martensita.

Para modelar la composición de la fase blanda (ferrita) y la dura (BM), se utilizó la ecuación del factor de partición descrito por la ecuación 31, trazándose cada uno de los factores de partición en la figura 3 como los segmentos de color negro que unen los pares de puntos de ambas fases (BM y ferrita).

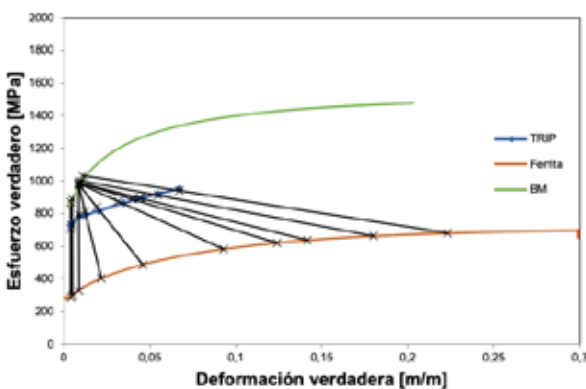


Figura N° 3. Curva esfuerzo deformación experimental (azul). En verde se muestra la curva predicha por el modelo para la fase dura (BM) y para la ferrita (anaranjado). Los puntos correspondientes al modelo de mezcla entre ambas fases (BM y ferrita) se muestran con cruces.

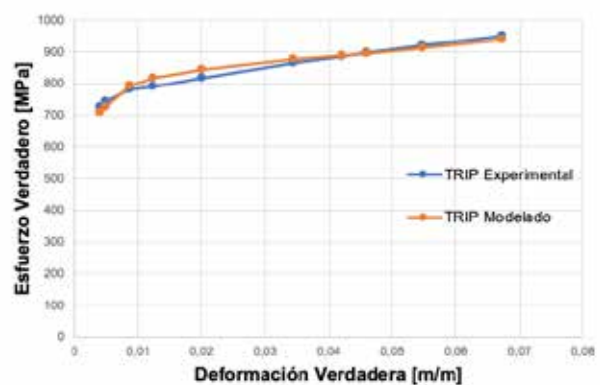


Figura N° 4. Curva esfuerzo verdadero versus deformación verdadera para el acero multifásico modelado de acuerdo a la metodología expuesta (color anaranjado) y resultado experimental (azul).

Finalmente en la Figura N° 4, se muestran el resultado experimental y el resultado a partir del modelo, pudiendo apreciarse una aceptable similitud entre ambas curvas. Es de destacar el gran endurecimiento por deformación que se obtiene, ya que la fluencia plástica comienza alrededor de los 700 MPa llegando a un esfuerzo máximo de 950 MPa a 7% de deformación.

Conclusiones

Se ha descrito el conjunto de ecuaciones constitutivas que permiten modelar un acero multifásico que posee cuatro fases: ferrita, austenita retenida, bainita y martensita. Se ha planteado el concepto de coeficiente de partición entre fases duras y blandas y se ha aplicado el conjunto de ecuaciones al modelo de la curva esfuerzo versus deformación de un acero con comportamiento TRIP, obteniéndose un ajuste razonable entre ambas curvas.

Los valores de las constantes de las ecuaciones usadas han sido obtenidas de la literatura o bien han sido calibradas de acuerdo a los resultados parciales de cada parte del modelo. Es un desafío continuar la investigación en el sentido de afinar el valor de dichas constantes para cada caso específico a estudiar, dada la gran variedad de aceros que es deseable modelar desde el punto de vista de las propiedades mecánicas.

Apéndice 1

A partir de la ley de Schmid se tiene que el esfuerzo cortante resuelto sobre un plano de deslizamiento (caracterizado por su normal NPD) y en la dirección de deslizamiento (DD) es:

$$\tau = \sigma \cos\phi \cos\lambda \quad (\text{A.1})$$

En que ϕ es el ángulo entre la dirección de tracción y la normal al plano de deslizamiento, en tanto que λ es el ángulo entre la dirección de tracción y la dirección de deslizamiento (DD).

El término $\cos\phi \cos\lambda$ recibe el nombre de factor de Schmid y se denota por m , es decir:

$$m = \cos\phi \cos\lambda \quad (\text{A.2})$$

A su vez, el factor $1/m$ se denomina factor de orientación y se denota por M , es decir: $M = 1/m$

Para el caso de deformaciones, en la figura se muestra un espacio $1' 2' 3'$, en que los ejes coor-

denados coinciden con las direcciones de deslizamiento.

Al suponer un sólido de dimensiones unitarias, el desplazamiento en la dirección 3' es du , por lo que la matriz de desplazamiento será:

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ du & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.3})$$

Esta matriz se puede escribir como la suma de una matriz simétrica más una antisimétrica:

$$u_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & du/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ du/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 & 0 & -du/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ du/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

Si se divide por uno, los desplazamientos se transforman en deformaciones (recordar que se partió de un sólido unitario). La primera matriz corresponde a la matriz de deformación y la segunda a la de rotación respecto al eje 2'. De esta forma, las matrices de deformación y rotación quedan respectivamente:

$$\epsilon_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & dy/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ dy/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad \omega_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -dy/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ dy/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

Si se representa la deformación referida a dos sistemas coordenados, ver Figura N° A.2, el del cristal de coordenadas (x_1, x_2, x_3) y el del sistema de deslizamiento (x'_1, x'_2, x'_3) , es posible definir una matriz de transformación para obtener las coordenadas de cualquier punto usando como referencia el sistema de deslizamiento, a partir de las coorde-

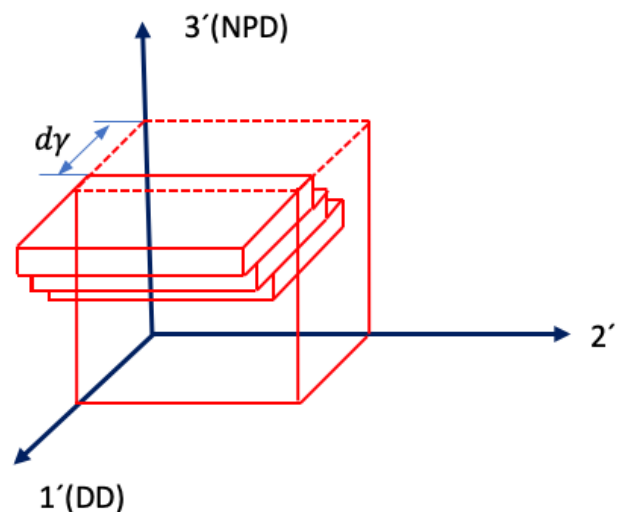


Figura N° A.1. Deformación de un cristal en el plano $1'2'$.

nadas referidas al sistema del cristal, a partir de los cosenos directores como:

$$a_{ij} = \cos(x'_i, x_j) \tag{A.6}$$

En que x'_i corresponde a las coordenadas del sistema de deslizamiento y x_j al sistema de referencia del cristal. La transformación inversa será la matriz definida por:

$$l_{ij} = \cos(x_i, x'_j) \tag{A.7}$$

Por lo tanto:

$$l_{ij} = \begin{pmatrix} l_{11}' & l_{12}' & l_{13}' \\ l_{21}' & l_{22}' & l_{23}' \\ l_{31}' & l_{32}' & l_{33}' \end{pmatrix} \tag{A.8}$$

Si se desea transformar la matriz de deformación que está expresada en el sistema de referencia del sistema de deslizamiento, al sistema de referencia del cristal, se debe premultiplicar por la matriz de transformación y postmultiplicar por la matriz transpuesta de transformación, por lo tanto:

$$(d\epsilon^c) = (l)(d\epsilon^s)(l)^T \tag{A.9}$$

$$(d\epsilon^c) = \begin{pmatrix} l_{11}' & l_{12}' & l_{13}' \\ l_{21}' & l_{22}' & l_{23}' \\ l_{31}' & l_{32}' & l_{33}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & dy/2 \\ 0 & 0 & 0 \\ dy/2 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{11}' & l_{21}' & l_{31}' \\ l_{12}' & l_{22}' & l_{32}' \\ l_{13}' & l_{23}' & l_{33}' \end{pmatrix} \tag{A.10}$$

$$(\epsilon^c) = \begin{pmatrix} l_{11}' & 0 & l_{12}' \\ l_{21}' & 0 & l_{22}' \\ l_{31}' & 0 & l_{32}' \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_{11}' & l_{21}' & l_{31}' \\ l_{12}' & l_{22}' & l_{32}' \\ l_{13}' & l_{23}' & l_{33}' \end{pmatrix} \frac{dy}{2} \tag{A.11}$$

$$(d\epsilon^c) = \begin{pmatrix} l_{11}'l_{13}' + l_{12}'l_{13}' & l_{13}'l_{21}' + l_{11}'l_{23}' & l_{13}'l_{31}' + l_{11}'l_{33}' \\ l_{23}'l_{11}' + l_{21}'l_{13}' & l_{23}'l_{21}' + l_{22}'l_{23}' & l_{23}'l_{31}' + l_{22}'l_{33}' \\ l_{33}'l_{11}' + l_{31}'l_{13}' & l_{33}'l_{21}' + l_{32}'l_{23}' & l_{33}'l_{31}' + l_{32}'l_{33}' \end{pmatrix} \frac{dy}{2} \tag{A.12}$$

$$d\epsilon_{11} = 2l_{13}'l_{13}' \frac{dy}{2} = l_{11}'l_{13}' dy \tag{A.13}$$

$$m = \cos\phi\cos\lambda = l_{11}'l_{13}' \tag{A.14}$$

Por lo que:

$$d\epsilon_{11} = mdy = \frac{1}{M} dy \tag{A.15}$$

$$dy = M d\epsilon \tag{A.16}$$

$$d\epsilon_{ij} = l \tag{A.17}$$

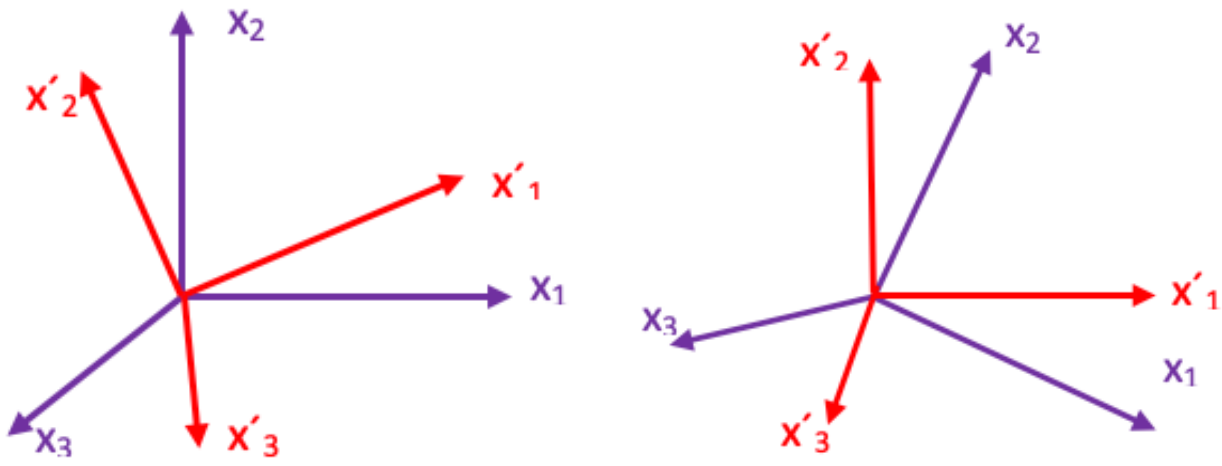


Figura N° A.2. Sistemas de referencia usados en describir la rotación de un cristal.

Referencias

- Alvarez P, Muñoz F, Celentano D, Artigas A, Castro-Cerda FM, Ponthot JP, Monsalve A. (2020). Modeling the mechanical response of a dual-phase steel based on individual-phase tensile properties. *Metals* 10: 1-13. <https://doi.org/10.3390/met10081031>
- Álvarez P. 2022. Modelamiento del comportamiento mecánico en ensayos de tracción de aceros TRIP generados a partir de aceros comerciales. Tesis, Magíster en Ingeniería Mecánica, Universidad de Santiago de Chile.
- Bouquerel J, Verbeken K, De Cooman BC. 2006. Microstructure-based model for the static mechanical behaviour of multiphase steels. *Acta Materialia* 54: 1443-1456. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.10.059>
- Courtney TH. 2009. Mechanical behavior of materials - Second Edition. In *Zhurnal Eksperimental'noi i Teoreticheskoi Fiziki*.
- Dieter GE. 2011. Mechanical metallurgy. In *Mechanical metallurgy*. <https://doi.org/10.5962/bhl.title.35895>
- Hertzberg R, Vinci R, Hertzberg J. 2012. Deformation and fracture mechanics of engineering materials. John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, USA.
- Hosford W. 2005. Mechanical behavior of materials. Cambridge University Press, Cambridge, UK.
- Liu AF. 2005. Mechanics and mechanisms of fracture: An introduction. ASM International, Ohio, USA.
- Meyers MA, Vöhringer O, Lubarda VA. 2001. The onset of twinning in metals: A constitutive description. *Acta Materialia* 49: 4025-4039. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00300-7](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00300-7)
- Meyers M, Chawla K. 2009. Mechanical behavior of materials. *Choice Reviews Online* 46: <https://doi.org/10.5860/choice.46-6830>
- Olson GB, Cohen M. 1975. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metallurgical Transactions A*, 6: 791-795. <https://doi.org/10.1007/BF02672301>
- Rodríguez R, Gutiérrez I. 2003. Unified formulation to predict the tensile curves of steels with different microstructures. *Materials Science Forum* 426-432: 4525-4530. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.426-432.4525>
- Salinas A, Celentano D, Carvajal L, Artigas A, Monsalve A. 2019. Microstructure-based constitutive modelling of low-alloy multiphase TRIP steels. *Metals* 9. <https://doi.org/10.3390/met9020250>
- Samek L, De Moor E, Penning J, De Cooman BC. 2006. Influence of alloying elements on the kinetics of strain-induced martensitic nucleation in low-alloy, multiphase high-strength steels. *Metall Mater Trans A* 37: 109-124. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0157-0>
- Tesser E, Silva C, Artigas A, Monsalve A. 2021. Effect of carbon content and intercritical annealing on microstructure and mechanical tensile properties in FeCMnSiCr TRIP-Assisted Steels. *Metals* 11. <https://doi.org/10.3390/met11101546>

Sensor Sumergible Multivariable para la Supervisión y Optimización del Proceso de Flotación

Multivariable submersible sensor for the supervision and optimization of the flotation process

Miguel Maldonado, Ignacio Ramos, José Martínez, Alfredo Artigas
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería.
Universidad de Santiago de Chile.
miguel.maldonado@usach.cl

Resumen

Este artículo describe el desarrollo y validación de un sensor sumergible que proporciona en línea y en tiempo real mediciones asociadas a las propiedades de la dispersión de aire y suspensión de partículas en la zona de colección de máquinas de flotación industriales. La tecnología proporciona en forma simultánea y en tiempo real mediciones de la concentración de aire (*gas holdup*), la densidad, viscosidad y temperatura de la pulpa mineral suspendida bajo la espuma en una máquina de flotación. El sensor comprende una celda de exclusión de gas, un flujómetro másico Coriolis y una unidad de procesamiento de datos. La celda de exclusión de gas es un tubo con ambos extremos abiertos y que tiene una contracción gradual en su área de sección transversal que se asemeja a un cono invertido truncado. El flujómetro másico Coriolis consiste de un tubo único recto de titanio de una pulgada que está conectado mediante *flanges* a la celda de exclusión de gas. Cuando el dispositivo sensor se sumerge verticalmente en la pulpa mineral aireada, se induce un flujo descendente continuo de pulpa sin burbujas a través del dispositivo; en donde la magnitud del flujo inducido es proporcional a la concentración de aire en la región en donde el dispositivo sensor está sumergido. En este artículo se presenta su validación en distintas máquinas de flotación industriales. La tecnología fue desarrollada en el Laboratorio de Flotación de la Universidad de Santiago, protegida por la USACH mediante múltiples patentes nacionales e internacionales y licenciada a la Empresa de base Científico Tecnológica U-Sensing Spa para su transferencia tecnológica.

Palabras Clave: Sensor; Multivariable; Optimización; Burbujas; Flotación.

Abstract

This article describes the development and validation of a novel submersible sensor that measures on-line and in real-time variables related to the properties of gas dispersion and particle suspension in the collection zone of industrial flotation machines. The sensing technology provides measurements of the gas holdup and the density, viscosity, and temperature of the slurry under the froth. The device comprises a gas exclusion cell, a Coriolis mass meter, and an electronic processing unit. The gas exclusion cell is a tube that exhibits a gradual contraction in its cross-sectional area that resembles a truncated inverted cone. The Coriolis meter consists of a one-inch Titanium straight tube assembled to the gas exclusion cell by flanges. When the sensor device is vertically immersed in the aerated slurry, a flow of slurry without bubbles is induced through the sensor, whose magnitude is proportional to the concentration of gas in the region where the sensor is immersed. This article presents the sensor validation in different industrial flotation machines. The technology was developed in the Laboratory of Flotation at the University of Santiago, protected under patents, and licensed to the spinoff U-Sensing SpA for facilitating its transfer to the industry.

Keywords: Sensor; Multivariable; Optimization; Bubbles; Flotation.

Introducción

La supervisión, control y optimización del proceso de flotación requiere del desarrollo de nuevos sensores que proporcionen información en tiempo real del estado del proceso. Por ejemplo, los avances en la tecnología de procesamiento de imágenes han permitido que cámaras digitales monitoreen la superficie de la espuma, lo que ha permitido la aplicación de estrategias de control de velocidad de rebose de espuma (Supomo *et al.*, 2008). Desafortunadamente, actualmente no existen sensores que proporcionen información acerca de las condiciones hidrodinámicas en la zona de colección de las máquinas de flotación, esto es, debajo de la espuma. La zona de colección, caracterizada por la interacción de partículas suspendidas en agua y burbujas, comprende el mayor volumen en una máquina de flotación y su rendimiento establece el límite para la máxima recuperación alcanzable. Entre las variables que caracterizan la zona de colección, podemos mencionar aquellas relacionadas a la dispersión del aire, tales como, la velocidad superficial del gas, la concentración de gas, el tamaño de burbujas y el flujo del área superficial de la burbuja. Además, las características relacionadas con la suspensión de partículas son igualmente importantes y entre ellas podemos mencionar la concentración de sólidos, la viscosidad de la pulpa, el tamaño de las partículas, composición mineral, entre otras. En particular, se ha determinado que la concentración volumétrica de gas se correlaciona directamente con el flujo del área interfacial de burbujas (Finch *et al.*, 2000; Lopez-Saucedo *et al.*, 2012), variable ampliamente utilizada para modelar la constante cinética en el proceso de flotación. Además, la teoría del enjambre de burbujas para la modelación de la recuperación por arrastre (*entrainment*) sugiere que el principal mecanismo que explica la presencia de ganga liberada en el concentrado se debe a la pulpa arrastrada mecánicamente hacia la espuma por la acción de enjambres ascendentes de burbujas (Smith y Warren, 1989). Por lo tanto, esto sugiere que la recuperación de partículas finas de ganga en la zona de colección es impulsada por la concentración predominante de gas y partículas debajo de la interface pulpa-espuma. Finch *et al.* (2006), reportó que para una concentración de espumante dada, la concentración de gas se correlaciona linealmente con el agua en el concentrado, una variable comúnmente utilizada para modelar el arrastre (Savassi *et al.*, 1998). Lo anterior sugiere que la disponibilidad de mediciones de dispersión de aire y partículas podría aportar en la supervisión, control y optimización en tiempo real del proceso de flotación. Esto ha im-

pulsado el desarrollo de nuevos sensores en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Santiago (Maldonado y Gómez, 2018; Maldonado *et al.*, 2020).

Metodología y Analisis

Sensor sumergible

El prototipo industrial está compuesto por una celda de exclusión de gas de acero inoxidable, la cual corresponde a un tubo de diámetro superior 8" que presenta una contracción gradual hasta 1" en su extremo inferior, tal como se aprecia en la Figura N° 1. Unido al extremo inferior de la celda de exclusión de gas se utiliza un flujometro másico Coriolis de tubo único recto de material de titanio modelo Promass I500 de ENDRESS+HAUSER. La Figura N° 1 muestra una ilustración con las medidas geométricas del dispositivo junto a una foto del prototipo industrial actual.

Al sumergir verticalmente el dispositivo sensor de concentración de gas y sólidos en la zona de colección de una máquina de flotación (bajo la espuma), y debido a la restricción en el área transversal de su sección inferior, el número de burbujas que inicialmente ingresa al dispositivo sensor a través de su extremo inferior será menor al número de burbujas que libremente ascienden en la zona exterior al sensor. De esta forma la densidad aparente de la pulpa al interior del sensor será inicialmente ligeramente mayor que la densidad de la pulpa aireada en el exterior de este lo que inducirá como resultado un flujo descendente de pulpa desde el interior del sensor hacia el exterior de este retornando a la celda de flotación. Este flujo continuo descendente que sale desde el sensor a través de su extremo inferior reducirá aún más el ingreso de burbujas aumentando así la densidad de la pulpa al interior respecto de la pulpa aireada en el exterior lo que nuevamente producirá un flujo descendente de mayor magnitud que terminará por excluir completamente el ingreso de burbujas. Este proceso de exclusión progresiva de burbujas se logra rápidamente estableciendo un flujo continuo descendente de pulpa sin aire cuya magnitud es función de la concentración de aire en la región en donde el sensor está inmerso. La Figura N° 2 muestra una secuencia que ilustra este proceso de exclusión de burbujas y la generación de un flujo de pulpa sin aire a través del sensor. El grosor de las líneas de flujo ilustradas por medio de flechas es proporcional a la magnitud del flujo.

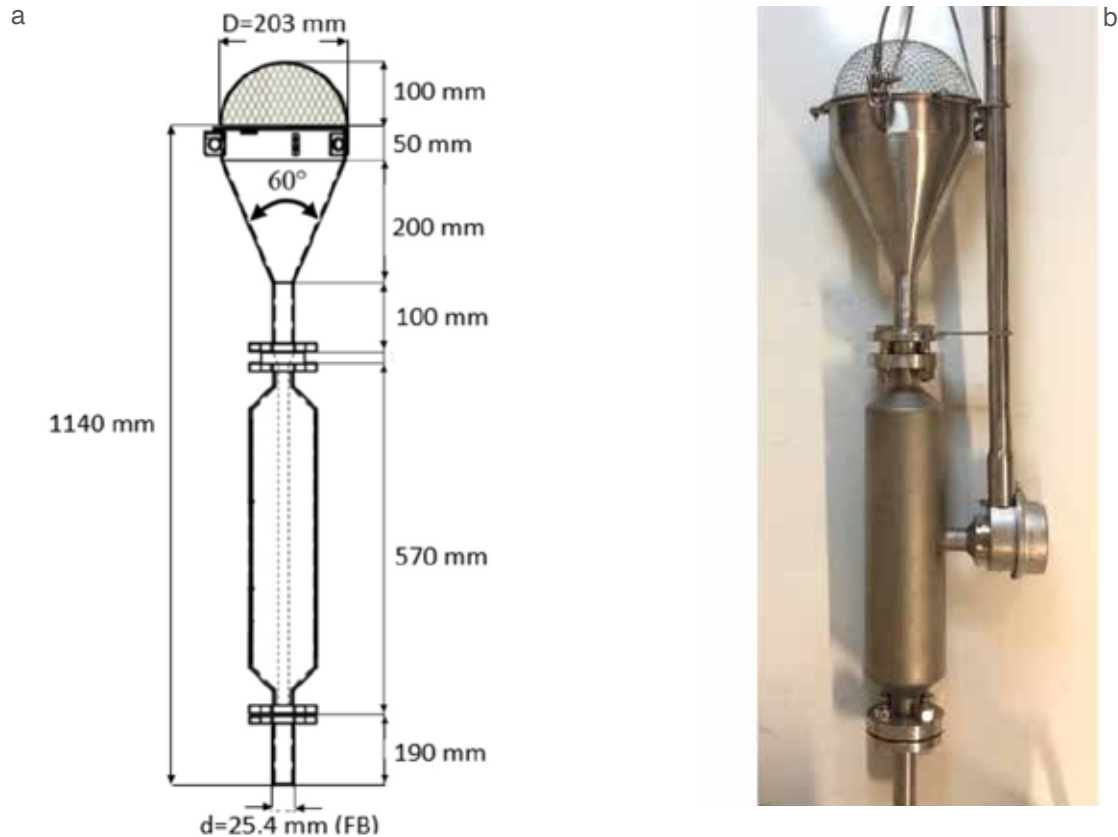


Figura N° 1. Sensor sumergible multivariable (U-Sensing modelo MVS-001) (a) Ilustración con medidas geométricas. (b) Fotografía prototipo industrial.

Una vez que se ha establecido el equilibrio del proceso de exclusión de burbujas, la concentración de aire al exterior del dispositivo sensor sumergido se puede obtener mediante un balance de energía a la pulpa que fluye entre el extremo superior e inferior del sensor. Esto da lugar a las siguientes ecuaciones (Maldonado y Gomez, 2018; Maldonado *et al.*, 2020):

$$\begin{aligned} \epsilon_g &= \left(\frac{100}{2gL}\right) \left(\frac{v_b}{C_d}\right)^2 (1 - \beta^4) \\ \epsilon_s &= 100 \cdot \frac{\rho_p - \rho_l}{\rho_s - \rho_l} \end{aligned} \quad (1)$$

donde:

- ϵ_g : Concentración volumétrica de aire. %v/v
- ϵ_s : Concentración de sólidos. %v/v
- v_b : Velocidad de la pulpa en la sección inferior. m/s
- ρ_p : Densidad de la pulpa mineral proporcionada por el flujometro Coriolis. kg/m³
- L : Largo total del dispositivo. M

- C_d : Coeficiente de descarga. Adim
- B : Razón de contracción (diámetro inferior /diámetro superior d/D). Adim
- ρ_l : Densidad del líquido. kg/m³
- ρ_s : Densidad del sólido seco. kg/m³

Para la supervisión de plantas, es preferible la medición de la concentración de sólido en peso, la cual puede ser calculada de la siguiente manera:

$$\% \text{ sólido en peso} = \epsilon_s \cdot \frac{\rho_s}{\rho_p} \quad (3)$$

El coeficiente de descarga se define como la razón entre la velocidad del fluido teórica y la real y captura las pérdidas de energía que sufre el fluido al pasar a través del sensor sumergible además de las desviaciones en el perfil de velocidad asumido ser plano (régimen turbulento). De esta forma el rango del coeficiente de descarga va entre 0 y 1 y es función del número de Reynolds (Miller, 1996). Una curva típica del Coeficiente de Descarga versus Número

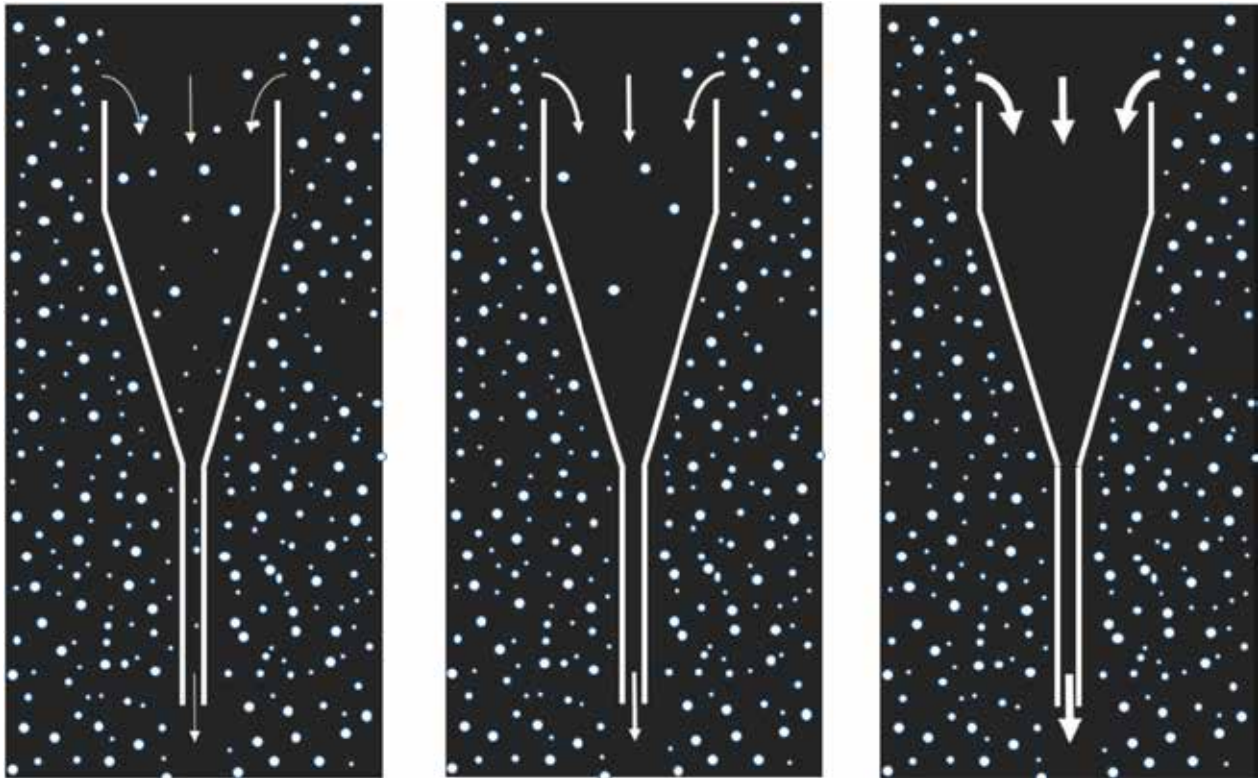


Figura N° 2. Exclusión progresiva de burbujas al interior del dispositivo sensor.

de Reynolds para el sensor sumergible se muestra en la Figura N° 3. Cabe destacar que el número de Reynolds es función de la velocidad, la densidad y viscosidad de la pulpa inducida, variables medidas por el flujómetro Coriolis.

Evaluación Industrial del sensor multivariable

La tecnología de medición sumergible ha sido evaluada exitosamente en diferentes tipos de celdas de flotación operando bajo diferentes condiciones hidrodinámicas. En particular, el dispositivo se ha evaluado en los siguientes tipos de máquinas de la etapa Rougher:

- Celda auto-aspirante 250m³ Wemco (Minera Los Pelambres, MLP)
- Celda aire forzado rotor tradicional OK130 m³ (Codelco División Andina, DAND)
- Celda aire forzado rotor tradicional OK160 m³ (Codelco División Chuquicamata, DCh)
- Celda aire forzado rotor tipo FloatForce OK300m³ (Codelco División Ministro Hales, DMH)

Para la comparación de las mediciones realizadas por el sensor, se utilizaron equipos auxiliares que miden las variables en cuestión. La concentración volumétrica de gas (gas holdup) fue medida directamente utilizando el muestreador manual JK Tech Air Holdup Probe, la muestra obtenida por dicho muestreador fue utilizada para medir la densidad de la pulpa dividiendo la masa en su respectivo volumen. Por su parte, la medición de viscosidad fue contras-

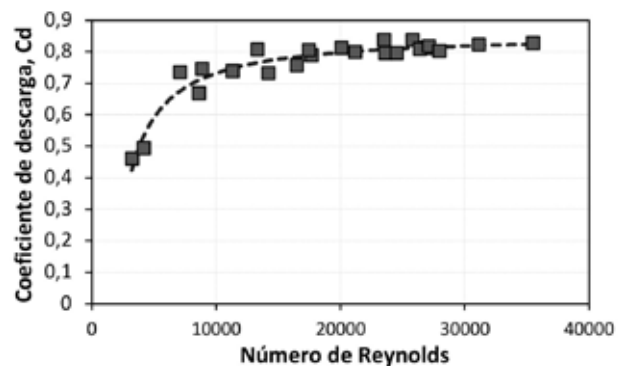


Figura N° 3. Coeficiente de descarga en función del número de Reynolds

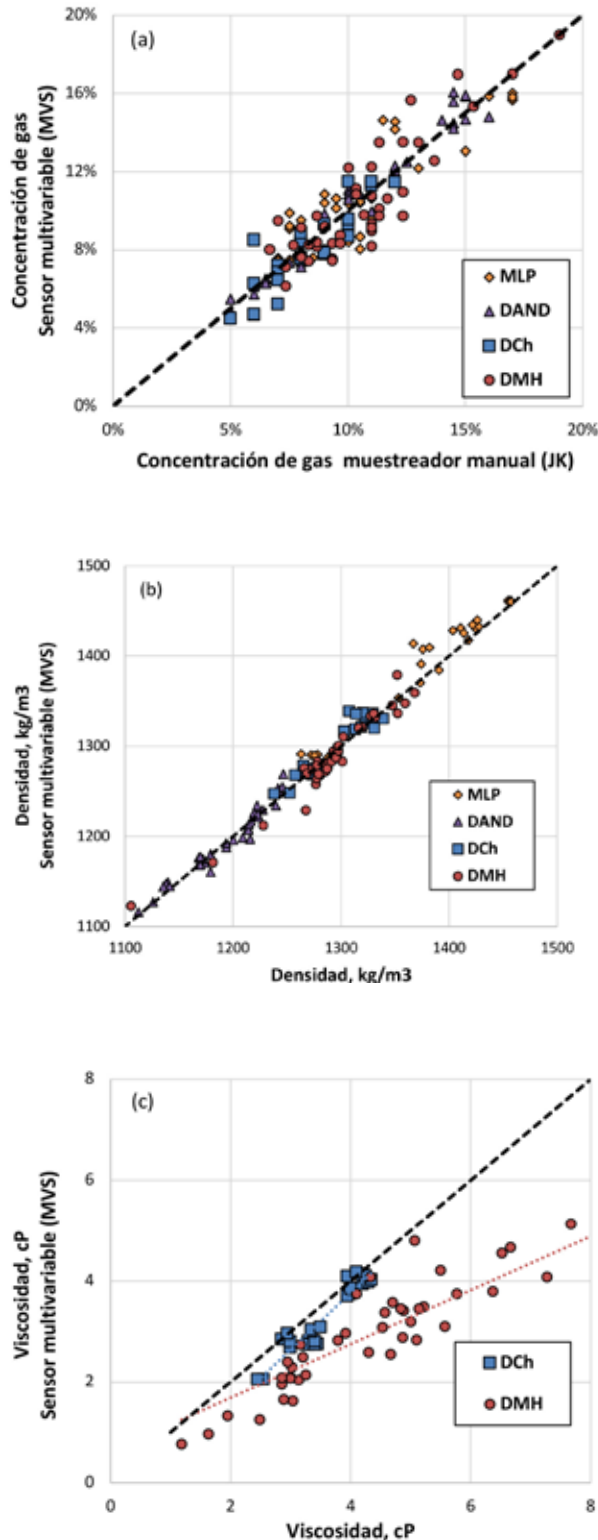


Figura N° 4. Evaluación sensor sumergible. (a) Concentración de aire. (b) Densidad de pulpa. (c) Viscosidad de pulpa.

tada con la medición proporcionada por un viscosímetro vibratorio portátil Hydramotion modelo Viscolite 700.

Resultados y Discusiones

La Figura N° 4 muestra las mediciones de concentración de gas, densidad de la pulpa y la viscosidad de la pulpa proporcionadas por el sensor sumergible versus las mediciones de las respectivas variables medidas de manera independiente, en distintas operaciones mineras. Se puede observar una excelente correlación para la concentración de aire y densidad de la pulpa. Respecto a la viscosidad se puede observar que existe una alta correlación pero que esta depende de la planta, en este caso División Chuquicamata y Ministro Hales.

La Figura N° 5 muestra la validación realizada en la celda 11 de la línea 2 perteneciente a la división Chuquicamata para la concentración de gas, densidad y viscosidad de pulpa, respectivamente. Validaciones realizadas el día 29 de junio del 2022. Se solicitaron cambios del flujo de aire para 3 instancias sucesivas, en primer lugar, la condición nominal de aire; la cual corresponde a un caudal de aire de 7 m³/min, seguido del máximo flujo de aire inyectado, esto es 13 m³/min, luego el flujo de aire es disminuido al mínimo llegando a 4 m³/min. El sensor multivariable siguió dichos cambios de manera dinámica tal como se aprecia en las figuras siguientes. Es importante destacar que cambios en el flujo de aire no solo modificaron la concentración de aire como era de esperar, sino que también genera un impacto en la suspensión de partículas, observado a través de los cambios en la densidad y viscosidad de la pulpa mineral inducida a través del sensor.

Conclusion

Se describe una tecnología de medición que consiste de un sensor sumergible que mide simultáneamente y en tiempo real la concentración de gas y sólidos además de la viscosidad de la pulpa. El prototipo sensor consta de una celda de exclusión de gas y un flujómetro másico Coriolis. El sensor se evaluó exitosamente en celdas industriales de tipo autoaspirante y aire forzado de distintas magnitudes,

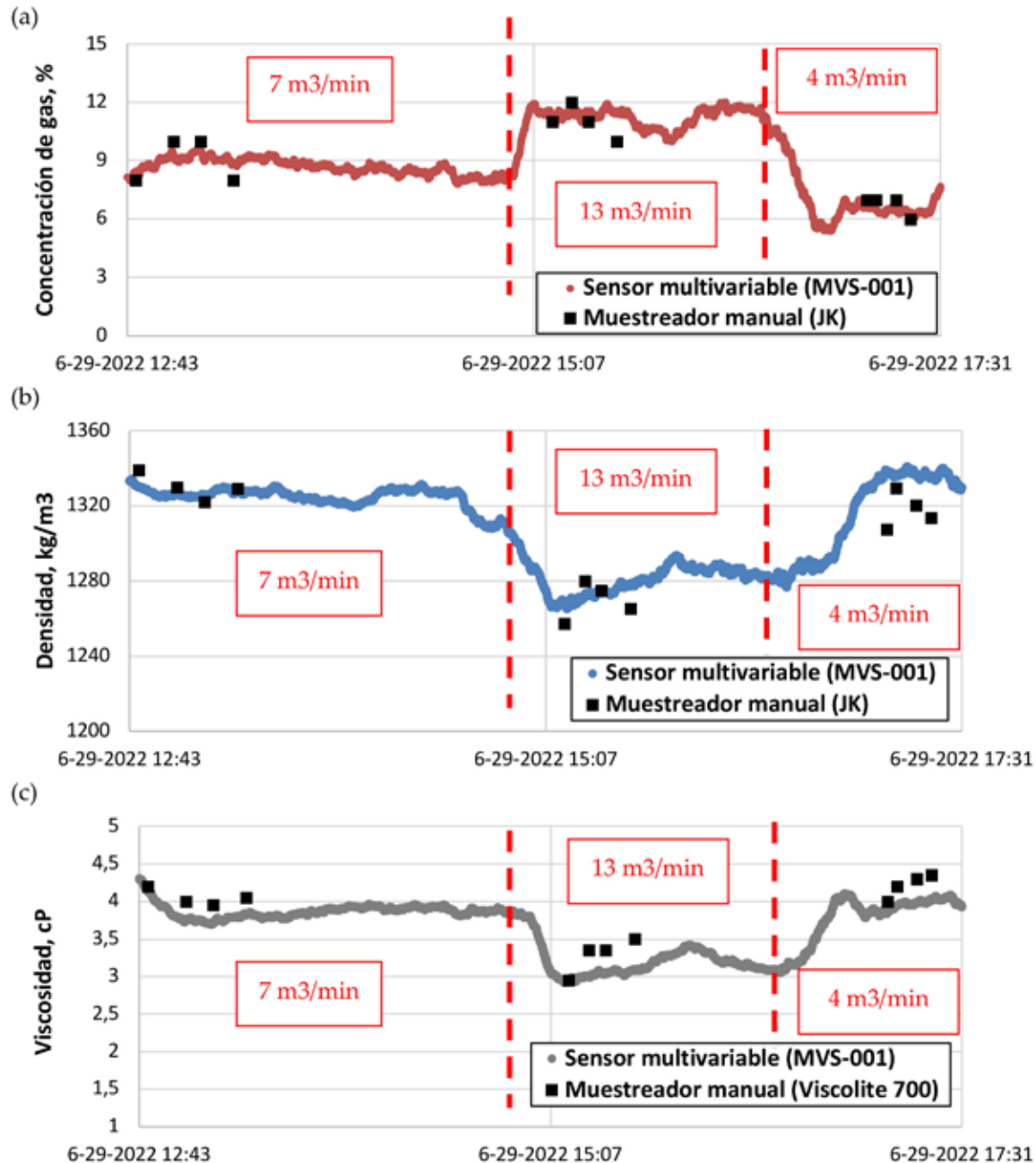


Figura N° 5. Respuesta dinámica en celda aire forzado OK 160 m³ (DCh) para cambios escalones en el flujo de aire. (a) Concentración volumétrica de gas. (b) Densidad. (c) Viscosidad.

lo que demuestra su potencial para la supervisión y optimización del proceso de flotación.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo de la agencia chilena de Investigación, Desarrollo e Innovación (ANID) a través del proyecto FONDECYT ID 1211705. Un

especial agradecimiento va para AMSA MLP y Codelco por su apoyo en la validación de la tecnológica. En particular se agradece el apoyo de Pablo Bustos (ex MLP, actualmente en Codelco DCh) y Nicolás Miranda (ex Codelco DAND, actualmente en Minera Caserones).

Referencias

- Finch JA, Xiao J, Hardie C, Gómez CO. 2000. Gas dispersion properties: Bubble surface area flux and gas holdup. *Minerals Engineering* 13: 365-372. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00019-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00019-4)
- Finch JA, Gelinas S, Moyo P. 2006. Frother-related research at McGill University. *Minerals Engineering* 19: 726-733. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.09.027>
- Lopez-Saucedo F, Uribe-Salas A, Pérez-Garibay R, Magallanes-Hernandez L. 2012. Gas dispersion in column flotation and its effect on recovery and grade. *Canadian Metallurgical Quarterly* 51: 111-117. <https://doi.org/10.1179/1879139511Y.0000000033>
- Maldonado M, Gomez C. 2018. A new approach to measure gas holdup in industrial flotation machines Part I: Demonstration of working principle. *Minerals Engineering* 118: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.001>
- Maldonado M, Cretier R, Melendez M, Gomez CO. 2020. A new approach to measure gas holdup in industrial flotation machines Part II: Effect of fluid properties. *Minerals Engineering* 148: 106177. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106177>
- Miller RW. 1996. *Flow measurement engineering handbook*. McGraw-Hill Education, New York, USA.
- Savassi ON, Alexander DJ, Franzidis JP, Manlapig EV. 1998. An empirical model for entrainment in industrial flotation plants. *Miner Eng* 11: 243 -256.
- Smith PG, Warren LJ. 1989. Entrainment of particles into flotation froths. *Miner Proc Extract Metal Rev* 5: 123-145.
- Supomo A, Yap E, Zheng X, Banini G, Mosher J, Partanen A. 2008. PT Freeport Indonesia's mass-pull control strategy for rougher flotation. *Miner Eng* 21: 808-816.

Generación del segundo armónico como técnica de caracterización en metales

Second harmonic generation as a characterization technique for metals

María F. Sosa¹ y Vicente Salinas-Barrera²

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

²Grupo de Investigación en Física Aplicada, Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma
maria.sosa.o@usach.cl

Resumen

El uso de una respuesta acústica no lineal ha sido aceptado como una alternativa prometedora para la evaluación del estado microestructural en sólidos metálicos. La generación del segundo armónico, debido a la propagación de ondas ultrasónicas ha sido utilizada para cuantificar la cantidad de no linealidad en un material. Dado que ésta se atribuye a defectos microestructurales, como la deformación de la red o el movimiento de dislocaciones, la relación entre la no linealidad y el cambio en las propiedades debido a la fatiga, la fluencia, el envejecimiento y el daño térmico, ha sido investigado intensamente. En este artículo se presenta una revisión bibliográfica de trabajos que han estudiado el efecto de los cambios microestructurales sobre la generación de armónicos y en el parámetro no lineal beta. Adicionalmente, se presentan los desafíos en esta materia y los trabajos en curso para afrontar los mismos.

Palabras Clave: Generación del segundo armónico; ultrasonido no lineal; parámetro no lineal; acústica.

Abstract

The use of a nonlinear acoustic response has been accepted as a promising alternative for the evaluation of the microstructural state in metallic solids. Second harmonic generation due to ultrasonic wave propagation has been used to quantify the amount of nonlinearity in a material. Since this is attributed to microstructural defects, such as lattice deformation or dislocation motion, the relationship between nonlinearity and the change in properties due to fatigue, creep, aging, and thermal damage has been intensively investigated. This paper presents a literature review of papers that have studied the effect of microstructural changes on harmonic generation and on the nonlinear parameter beta. In addition, the challenges in this area and the ongoing work to address them are presented.

Keywords: Nonlinear ultrasonic measurement; second harmonic generation; nonlinear parameter; acoustics.

Introducción

Las ondas ultrasónicas se han utilizado ampliamente en el campo de los ensayos no destructivos de materiales END. Sin embargo, la mayoría de los métodos ultrasónicos convencionales o también llamados lineales, a pesar de ser muy sensibles a los defectos gruesos (del tamaño de la longitud de onda), son mucho menos sensibles a los defectos de menores dimensiones como las microgrietas o características microestructurales uniformemente distribuidas.

Se ha aceptado ampliamente que la no linealidad del material podría atribuirse a defectos microestructurales, como la deformación de la red o el movimiento de dislocaciones (Jhang *et al.*, 2000). Varios grupos han utilizado la respuesta acústica no lineal de la generación del segundo armónico para cuantificar la cantidad de no linealidad en un material. En este método se excita el material con una señal monoarmónica (una frecuencia fija) desde un emisor; esta onda interactúa con las características no lineales del material y genera una segunda onda armónica del doble de la frecuencia de excitación. Esta respuesta no lineal se cuantifica a través del llamado parámetro no lineal beta (β), el cual se define formalmente en términos de combinaciones lineales de constantes elásticas de segundo y tercer orden; sin embargo, al ser este parámetro parte de la solución a la ecuación de onda no lineal, se reduce a un factor de proporcionalidad entre la amplitud de primer y segundo armónico, magnitudes que pueden medirse experimentalmente (Matlack, *et al.* 2015).

Los fenómenos como el deslizamiento de dislocaciones, el endurecimiento por precipitación, las transformaciones martensíticas, formación de microgrietas de fatiga, recristalización y crecimiento de grano son algunos de los fenómenos cuyo efecto no lineal se ha evaluado a través de la generación de armónicos. Esta generación armónica surge, por ejemplo, en el movimiento y multiplicación de las dislocaciones, debido a la desviación de la elasticidad a medida que surge la plasticidad (Hikata *et al.*, 1965). Durante el envejecimiento, el efecto no lineal se atribuye al nivel de coherencia matriz-precipitado que se desarrolla por efecto del tiempo y temperatura del tratamiento térmico (Cantrell y Yost, 1997); en el estudio de la formación de microgrietas a fatiga, la no linealidad se relaciona a la formación de estructuras de dislocación complejas caracterizadas por la acumulación de dipolos de dislocación que se desarrollan en los

primeros ciclos a fatiga, generando lugares propicios para la nucleación de microgrietas (Cantrell *et al.*, 2006). Los límites de los granos son discontinuidades de alta tensión localizada y la influencia del crecimiento del tamaño del grano en la no linealidad durante el recocido isotérmico se debe a que estos límites interceptan la trayectoria de propagación de la onda y aumentan la distorsión de la onda ultrasónica (Mini *et al.*, 2015).

A continuación, se encuentra una breve explicación de la obtención del parámetro no lineal a través de la generación del segundo armónico de ondas longitudinales y se hace una revisión de algunos trabajos que estudian el efecto de los cambios microestructurales en el parámetro no lineal beta.

Obtención del parámetro no lineal mediante la generación de segundo armónico

Teoría

Asumiendo la propagación de una onda longitudinal a través de un medio isotrópico, la ecuación de movimiento simplificada a una dimensión corresponde a:

$$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} \quad (1)$$

Donde ρ es la densidad del material, u es el desplazamiento de la partícula, σ_x es el esfuerzo normal en la dirección x y t es el tiempo. La ecuación constitutiva del esfuerzo para una no-linealidad cuadrática viene dada por:

$$\sigma_x = \sigma_0 + E_1 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{1}{2} E_2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \dots \quad (2)$$

Donde E_1 y E_2 son las constantes elásticas de segundo y tercer orden. Al considerar, como suele hacerse en la teoría de las deformaciones infinitesimales, solo las constantes elásticas de segundo orden, sustituyendo (2) en (1) se obtiene la ecuación de onda lineal:

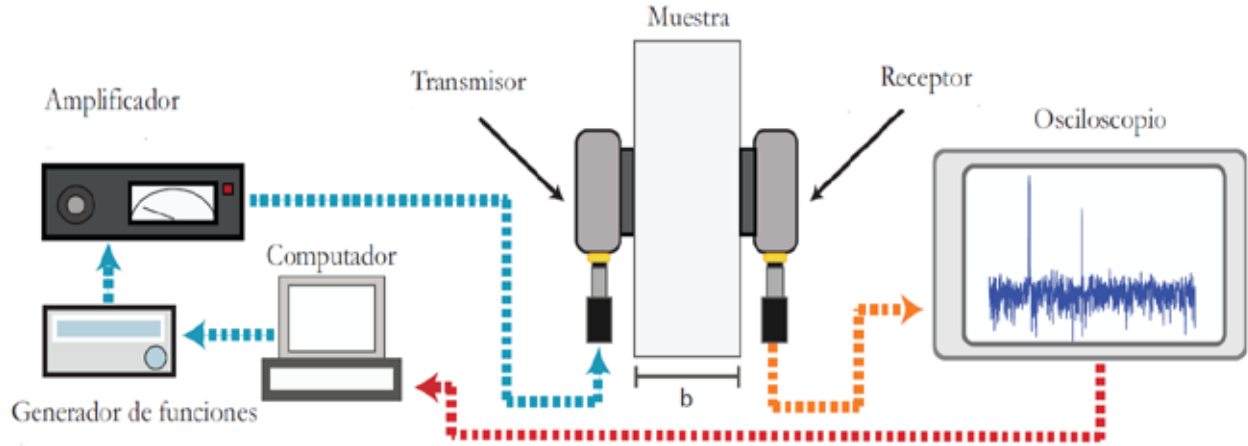


Figura N° 1. Esquema del montaje experimental utilizado para la generación del segundo armónico (Espinoza *et al.*, 2018).

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (3)$$

Donde c es la velocidad de onda longitudinal.

La ecuación (3) permite obtener una relación entre las constantes elásticas de segundo orden y las velocidades de propagación de onda a través del sólido. Al considerar las constantes del segundo y tercer orden, es decir, insertando la ecuación (2) en la ecuación (1), se obtiene la ecuación de onda no lineal:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \left[1 - \beta \frac{\partial u}{\partial x} \right] \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (4)$$

Donde β es el parámetro no lineal y c es la velocidad de onda longitudinal en el material. Para un material sin deformaciones impuestas, β es equivalente al componente de anarmonicidad de la red y es una función de las constantes elásticas de segundo y tercer orden del material:

$$\beta = \frac{-3c_{111} + c_{1111}}{\sigma_0 + c_{11}} \quad (5)$$

La solución a la ecuación de onda (4) para un frente de onda plano, expresada en forma armónica es la siguiente:

$$u = A_1 \sin(\kappa x - \omega t) + \frac{\beta A_1^2 x \kappa^2}{8} \cos(2\kappa x - 2\omega t) + \dots \quad (6)$$

Donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular de la frecuencia de onda f , $\kappa = \omega/c$ es el número de onda, A_1 es la amplitud del primer armónico y el coeficiente que multiplica al término con coseno es la amplitud del segundo armónico (A_2). Reordenando se obtiene una expresión para el parámetro no lineal:

$$\beta = \frac{8A_2}{A_1^2 x \kappa^2} \quad (7)$$

Técnica experimental

Existen diversas formas de obtener experimentalmente el coeficiente no-lineal, algunas investigaciones utilizan interferometría laser (Hurley y Fortunko, 1997; Park *et al.*, 2021) la cual entrega resultados precisos, pero su implementación es costosa y el montaje experimental es altamente sensible a la alineación. El método más robusto de medición es mediante transductores piezoeléctricos en configuración emisor-transmisor.

El protocolo de generación y adquisición de la señal con este método se puede visualizar en la Figura N° 1. Un generador de funciones es utilizado para la

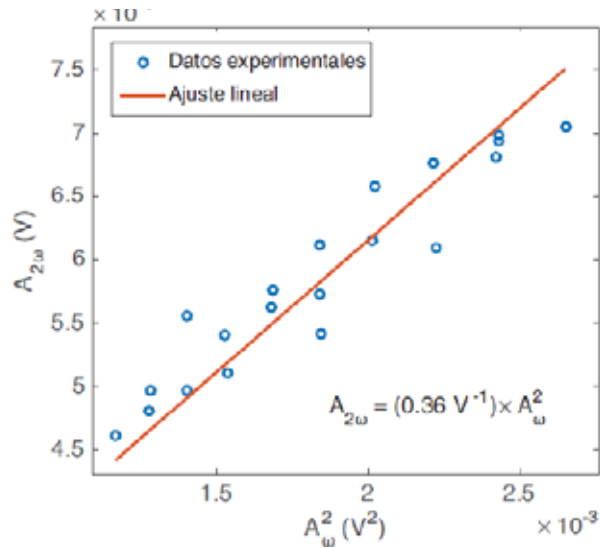


Figura N° 2. Amplitud del segundo armónico ($A_{2\omega}$) vs. amplitud del armónico fundamental al cuadrado (A_{ω}^2) (Espinoza, 2019).

generación de una señal continua de frecuencia única. Dicha señal es amplificada por un amplificador de potencia de alta frecuencia, excitando el transductor emisor, el cual genera la onda que viaja a través de la muestra de un espesor b ; el receptor capta la respuesta del material y a partir de ella se obtiene su espectro en frecuencias por medio de la transformada rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés). Tanto la amplitud a la frecuencia fundamental como la del segundo armónico se registran en un ordenador. Este proceso debe ser iterado aumentando en cada paso la amplitud de la onda de excitación, obteniendo medidas del armónico fundamental (A_{ω}) y el segundo armónico ($A_{2\omega}$). Al graficar estas cantidades, de la Figura N° 2 se obtiene β' en unidades $[1/V]$:

$$\beta' = \frac{A_{2\omega}}{A_{\omega}^2} \quad (8)$$

Para el cálculo del parámetro no lineal adimensional a través de la ec. (7), la ecuación (8) debe ser transformada de unidades $[1/V]$ a unidades $[1/m]$. Para ello, es requerida la calibración del desplazamiento absoluto de los transductores. Se invita a los lectores a consultar a (Dace *et al.*, 1991) para una mayor explicación sobre el proceso de calibración.

Aplicaciones

En las últimas décadas se han realizado importantes

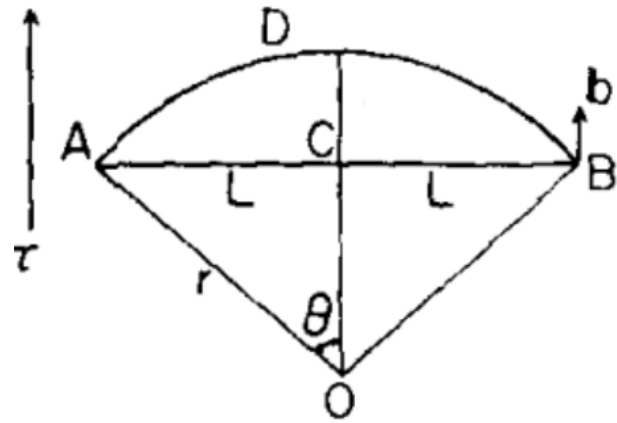


Figura N° 3. Representación esquemática de una dislocación arqueada ADB. τ , esfuerzo cortante; r , radio de curvatura; $2L$, longitud del bucle de dislocación; b , vector de Burgers (Hikata *et al.*, 1965).

trabajos destinados a utilizar la generación de segundo armónico como técnica de detección temprana de daños, relacionando el parámetro no lineal con diferentes características microestructurales.

Granato y Lücke, (1956), desarrollaron una teoría sobre la disminución de la velocidad y el cambio de módulo elástico basado en un tratamiento de dislocaciones como cuerdas elásticas en interacción con ondas elásticas. El modelo (Figura N° 3) considera la dislocación como un segmento de línea anclado entre dos puntos, a una distancia $2L$. Estos puntos de anclaje pueden ser límites de grano, otras dislocaciones, o defectos puntuales en el material. Se le aplica entonces, una tensión longitudinal σ que es pequeña pero no nula, con componente de cizallamiento τ tal que $\tau = R\sigma$ donde R es el factor de cizalle resuelto; esta tensión produce entonces que la dislocación se curve, pero no se rompa. Una onda ultrasónica hace que el segmento de dislocación entre en un modo vibratorio en su modo fundamental, produciendo la distorsión de la onda.

A partir del trabajo de Granato y Lücke, (Hikata *et al.*, 1965; Hikata *et al.*, 1966) considerando en la relación constitutiva, una deformación asociada a las dislocaciones, obtuvieron una ecuación que relaciona el parámetro no lineal con la densidad de dislocaciones en forma Cantrell *et al.*, (1997, 1998) ampliaron la expresión al tomar en cuenta la interacción dislocación-precipitado, donde la evolución del parámetro beta se encuentra relacionada con el grado de ajust-

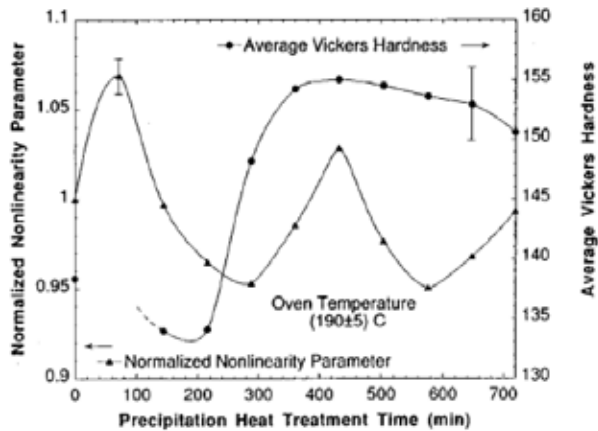


Figura N° 4. Variación del parámetro no lineal y dureza Vickers en función del tiempo de tratamiento térmico para una aleación de aluminio 2024 envejecida a 190°C (Cantrell *et al.*, 1997).

te del precipitado. Esto lo observaron experimentalmente al envejecer artificialmente una aleación Al-Cu, en la cual encontraron un primer máximo en el parámetro no lineal asociado a la formación de precipitados GP (Figura N° 4). Estos *clusters* ricos en soluto, por ser completamente coherentes con la matriz, generan tensiones de ajuste, que al estar distribuidos uniformemente en la aleación tienen un efecto importante en el parámetro no lineal. Posteriormente, con el envejecimiento, los *clusters* más pequeños se disuelven y los átomos de soluto se unen a los más grandes, formando los precipitados θ'' . Con ellos, se disminuye el número total de zonas de distorsión, y al aumenta el diámetro medio de las partículas, el parámetro no lineal vuelve a alcanzar un máximo en la transición entre θ'' - θ' . Por último, producto del sobre envejecimiento, el precipitado pierde completamente la coherencia, llamado ahora precipitado θ , generando la disminución del parámetro no lineal.

Cantrell *et al.* (2006), aplicaron el modelo de Nazarov *et al.* (1997), para determinar las contribuciones a la no linealidad durante el proceso de generación de grietas inducidas por fatiga. Durante los primeros ciclos de fatiga, la no linealidad se encuentra dominada por la generación de dislocaciones, que se acumulan en los planos de deslizamiento primario en forma de dipolos de dislocación; estas estructuras se acumulan en regiones denominadas venas, las cuales, posterior al aumento en las tensiones cíclicas,

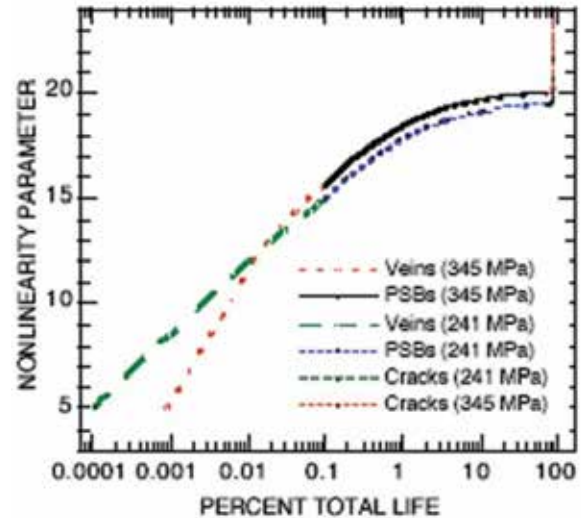


Figura N° 5. Gráfico del parámetro no lineal calculado en función del porcentaje de vida de fatiga total para el níquel policristalino cargado cíclicamente a tensiones de 345 MPa y 241 MPa. El gráfico muestra que independiente de la carga, las etapas de formación de venas y PSB tienen un efecto considerable en el parámetro no lineal (Cantrell *et al.*, 2006).

saturan el material y resultan en bandas de deslizamiento persistentes (PSB). La nucleación de microgrietas se produce principalmente en la intersección de estas bandas con un límite, y aunque la nucleación de microgrietas es sustancial entre el 20-40% de vida a fatiga, las mismas no contribuyen a la no linealidad hasta que la longitud de la grieta alcance un valor crítico, aproximadamente entre el 80-90% de vida a fatiga (Figura N° 5).

Hurley *et al.* (1998), determinaron el parámetro ultrasónico no lineal β y la velocidad de onda longitudinal v_L para una serie de muestras de acero martensítico en las que variaban el contenido de carbono. Los listones martensíticos contienen tensiones internas asociadas con densidades de dislocación muy grandes y carbono intersticial. Las redes de dislocaciones producen campos de tensión interna de largo alcance que son particularmente fuertes cerca del núcleo de dislocación. Junto con los campos de deformación localmente elevados de los átomos de carbono intersticial, estas tensiones internas crean una relación asimétrica y no lineal entre la tensión y la deformación en las proximidades de las dislocaciones y esta asimetría es la que permite la generación de segundos armónicos por parte de las dislocaciones. De sus resultados, se reporta que β aumenta monótonicamente con el contenido de carbono (Figura N° 6b), al igual que la densidad de dislocaciones, calculada a través del refinamiento de

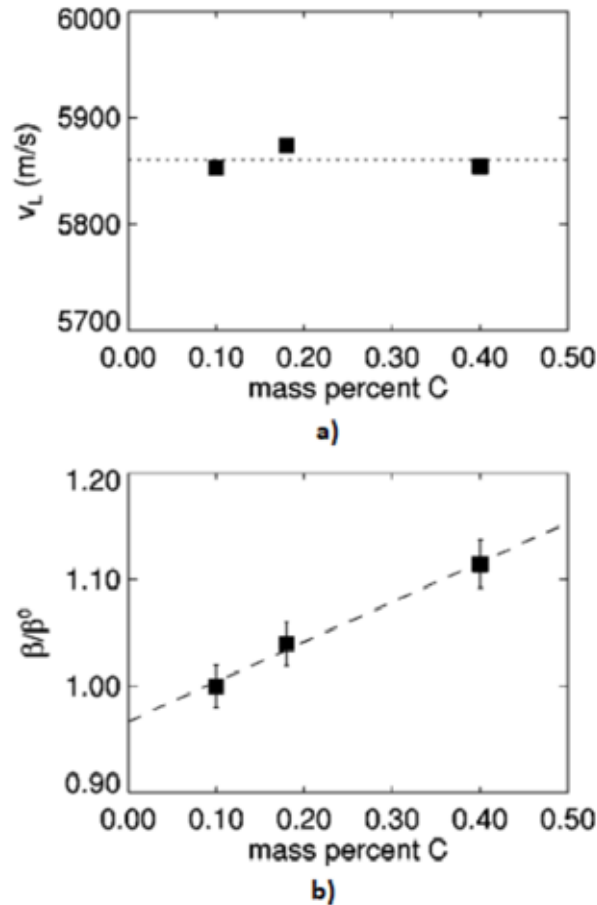


Figura N° 6a) Velocidad ultrasónica longitudinal v_L en función del contenido de carbono para las probetas de acero templado. La incertidumbre en la velocidad es de ± 6 m/s. La línea de puntos indica la velocidad media (5586,1 m/s) de las tres muestras, manteniéndose estadísticamente constante. 6b) Parámetro ultrasónico no lineal β para las mismas muestras. El incremento de β es de un 11% de 0.10% C a 0.40% C.

Rietveld. Sin embargo, v_L permanece prácticamente constante (Figura N° 6a), concluyendo que el parámetro no lineal es más sensible a las variaciones microestructurales que la velocidad de onda longitudinal.

Viswanath *et al.* (2010), relacionaron las propiedades mecánicas de un acero inoxidable AISI 304 con el parámetro no lineal beta bajo diferentes porcentajes de deformación en frío. De sus resultados se destaca el aumento continuo del parámetro no lineal al igual que el límite elástico y la resistencia a la tracción a medida que aumenta la deformación. Sus estudios han sido validados a través de XRD, con la cual se obtiene la densidad de dislocaciones y la fracción volumétrica de la fase martensita (α') para cada

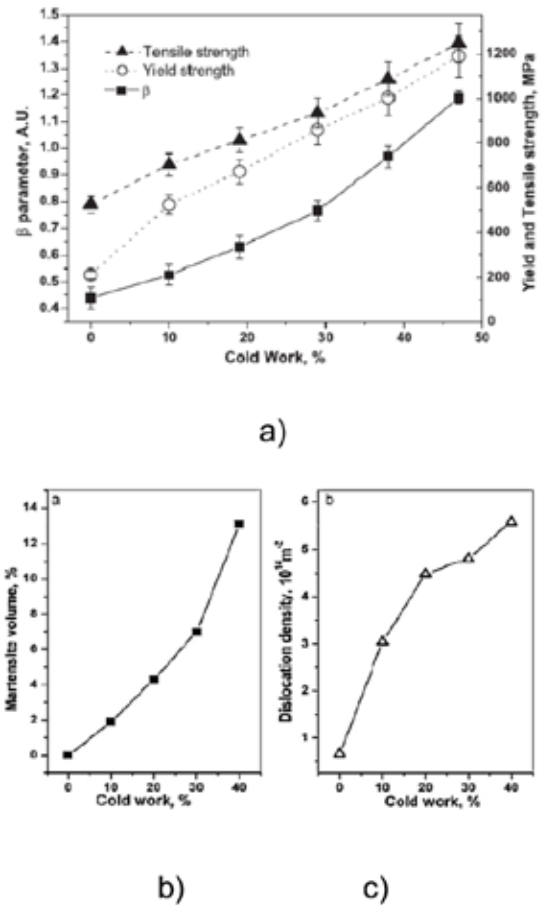


Figura N° 7a) Variación del parámetro no lineal beta, el límite elástico y la resistencia a la tracción; 7b) fracción de volumen de martensita y c) densidad de dislocaciones, en función del porcentaje de deformación (Viswanath *et al.*, 2010).

porcentaje de deformación estudiado (Figura N° 7), lo que permite atribuir la variación del parámetro no lineal con el incremento en la densidad de dislocaciones y la formación de martensita.

Mini *et al.* (2015), investigaron el efecto del tamaño de grano en el parámetro de no linealidad en cobre comercialmente puro sometido a tratamientos térmicos de recocido. Obtiene que el aumento de la no linealidad se le atribuye al aumento del área de los límites del grano y del área de los límites de macla. Por lo tanto, al reducir el tamaño de grano, aumenta la distorsión y, en consecuencia, el valor del parámetro no lineal (Figura N° 8). Dicho efecto fue igualmente estudiado por Li *et al.* (2019), donde muestras de cobre y latón son deformadas en frío y la microestructura es controlada mediante tratamientos térmicos

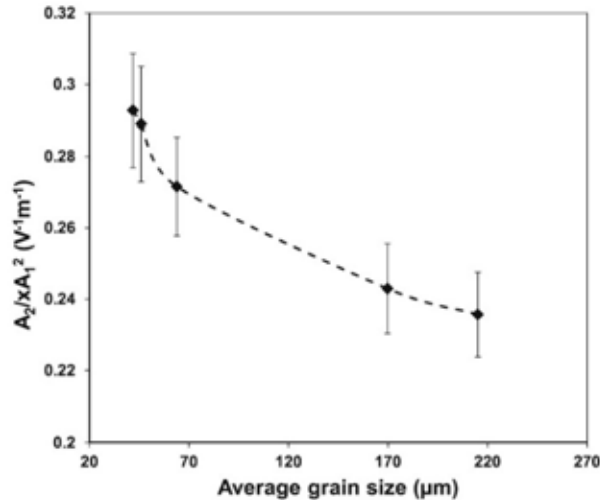


Figura N° 8. Comportamiento de A_2/xA_1^2 con el tamaño medio del grano para las muestras isócronas (Mini *et al.*, 2015).

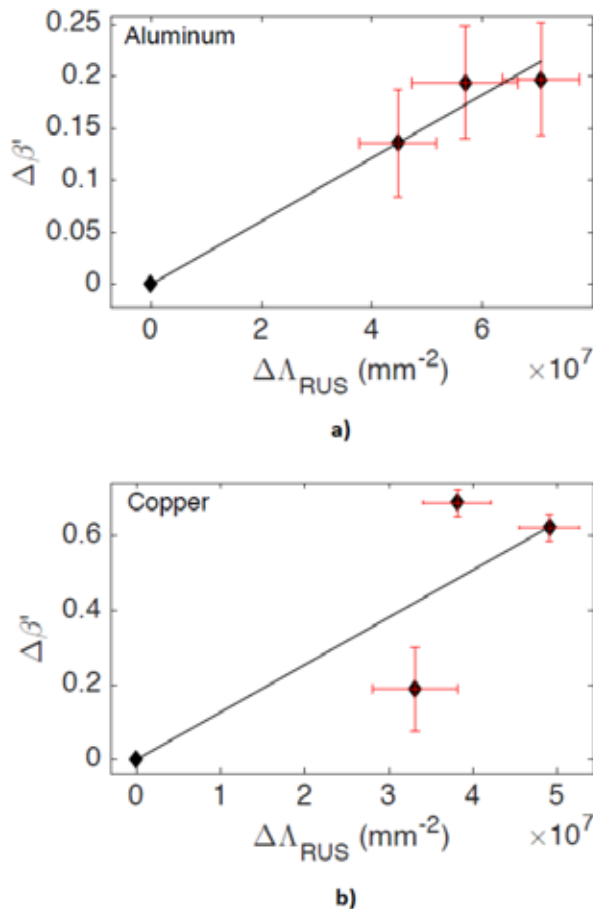


Figura N° 9. Variaciones normalizadas del parámetro acústico no lineal $\Delta\beta'$, de cada muestra respecto a la muestra inicial laminada en frío en función de la variación de la densidad de dislocaciones, obtenidas con las medidas lineales. (a) Para el Al, $\Delta\beta'$ muestra cambios del 14% al 20%; (b) Para el Cu, $\Delta\beta'$ muestra cambios del 19% al 62%.

de recocido, constatando una evidente disminución de la no linealidad con el aumento del tamaño de grano.

Espinoza *et al.* (2018), midieron la densidad de dislocaciones en muestras de cobre y aluminio deformadas y después tratadas térmicamente, comparando diferentes técnicas ultrasónicas lineales y no lineales, incluyendo entre ellas la medición de generación de armónicos y el cálculo del parámetro beta. Como resultado se obtiene una relación cuantitativa entre la variación del parámetro no lineal beta y la variación en la densidad de dislocaciones (Figura N° 9); esto se corrobora a través de la determinación de la densidad de dislocaciones a partir de datos obtenidos del análisis del perfil de difracción, y a su vez comparado con la relación obtenida por Muriel *et al.*, (2005, 2009) entre la velocidad de propagación de onda y la densidad de dislocaciones, calculado en este trabajo con la técnica de espectroscopía de ultrasonido resonante (RUS). Reportaron finalmente que la variación del parámetro no lineal, en función de la densidad de dislocaciones, es varias veces mayor que las variaciones del parámetro lineal y, por lo tanto, los métodos no lineales son más sensibles que los métodos lineales al ser comparados en los diferentes estados de deformación.

Desafíos y trabajos futuros

Actualmente, existen algunos factores que limitan la aplicación de la técnica de generación del segundo armónico en el monitoreo de componentes y estructuras en servicio. Entre ellos se encuentra el control de factores altamente dispersivos asociados a las mediciones, como la configuración, calibración, acoplamiento y condición superficial del componente, factores que resultan difíciles de controlar en condiciones reales. Adicionalmente, la técnica tiene limitaciones desde el punto de vista acústico, ya que el espesor mínimo de la muestra está determinado por el tamaño del campo cercano N_f .

$$N_f = \frac{D^2}{4\lambda}$$

Donde D es el diámetro del transductor piezoelectrónico y λ es la longitud de onda acústica. En el caso de metales el N_f es del orden de 2 mm, lo cual no permite evaluar laminas delgadas. En esta línea, se está evaluando extender la técnica a medidas de superficie

utilizando las no linealidades producidas sobre ondas de Rayleigh. Es así como el desarrollo de técnicas de detección sin contacto, como el ultrasonido laser, representa una clara proyección de las mediciones ultrasónicas no lineales a pesar de lo costoso de su implementación y los claros problemas de alineación. En la línea de buscar soluciones de no contacto, se están realizando investigaciones con transductores acústicos electromagnéticos (EMAT por sus siglas en inglés, los cuales actúan por variaciones del campo magnético (Murayama y Yamaguchi, 2005). Por otro lado, además de la evolución de la técnica de medición, es necesario continuar promoviendo la investigación sobre el efecto de los defectos lineales y volumétricos en la distorsión de onda, a fin de lograr el planteamiento y validación de modelos que relacionen la propagación de onda no lineal con los cambios microestructurales distintos a las dislocaciones y con geometrías más complejas, como maclas, bandas de cizalle, entre otras.

De acuerdo con lo descrito anteriormente, los autores de este artículo actualmente están desarrollando un estudio de las contribuciones de las maclas de deformación sobre el parámetro no lineal β . Para ello, una muestra de latón CuZn30 es sometido a deformación en frío a distintos porcentajes de deformación. Se ha analizado mediante la técnica de generación del segundo armónico y validado mediante ensayos destructivos de microscopía y difracción de rayos X.

Los primeros resultados muestran la alta sensibilidad del parámetro no lineal a la formación de maclas de deformación y a la formación de estructura refinada producto de las bandas de corte.

Conclusiones

Este artículo revisa la técnica de generación del segundo armónico de ondas longitudinales y algunas de las contribuciones microestructurales al parámetro no lineal β que se han estudiado en los últimos años. A través de los diferentes estudios reseñados, se concluye que esta técnica tiene la capacidad de detectar cambios microestructurales en metales, producto de fatiga, procesos de deformación como la laminación, procesos térmicos como el envejecimiento o el recocido o las transformaciones de fase adifusionales, como la formación de martensita.

Si bien es una técnica que augura un futuro prometedor, aún existe un arduo camino a seguir. Se hace necesario continuar con mediciones controladas de tipo laboratorio para comprender mejor la generación del segundo armónico en términos de cambios y efectos microestructurales. Además del desafío que implica la aplicación a nivel industrial, donde las condiciones superficiales y el acceso a componentes es limitado.

Referencias

Cantrell J, Yost W. 1997. Effect of precipitate coherency strains on acoustic harmonic generation. *J Appl Phys* 81: 2957. <https://doi.org/10.1063/1.364327>

Cantrell JH. 2006. Quantitative assessment of fatigue damage accumulation in wavy slip metals from acoustic harmonic generation. *Philos Mag* 86: 1539-1554. <https://doi.org/10.1080/14786430500365358>

Cantrell JH, Zhang XG. 1998. Nonlinear acoustic response from precipitate-matrix misfit in a dislocation network. *J Appl Phys* 84: 5469-5472. <https://doi.org/10.1063/1.368309>

Dace GE, Thompson RB, Brasche LJH, Rehbein DK, Buck O. 1991. Nonlinear acoustics, a technique to determine microstructural changes in materials. In: Thompson DO, Chimenti DE. (Eds.) *Review of progress in quantitative nondestructive evaluation*. Plenum Press, New York, USA.

Espinoza C, Feliú D, Aguilar C, Espinoza-González R, Lund F, Salinas V, Mujica N. 2018. Linear versus nonlinear acoustic probing of plasticity in metals: A quantitative assessment. *Materials* 11: 2217. <https://doi.org/10.3390/ma11112217>

Espinoza C. 2019. Propagación de ondas acústicas en medios con defectos lineales. Tesis, Universidad de Chile, Santiago, Chile.

Granato A, Lücker K. 1956. Theory of mechanical damping due to dislocations. *J Appl Phys* 27: 583e593. <https://doi.org/10.1063/1.1722436>

- Granato A, Lücke K. 1956. Application of dislocation theory to internal friction phenomena at high frequencies. *J Appl Phys* 27: 789e805. <https://doi.org/10.1063/1.1722485>
- Hikata A, Chick BB, Elbaum C. 1965. Dislocation contribution to the second harmonic generation of ultrasonic waves. *J Appl Phys* 36: 229-236. <https://doi.org/10.1063/1.1713881>
- Hikata A, Elbaum C. 1966. Generation of ultrasonic second and third harmonics due to dislocations. *J Phys Rev* 144: 469-477. <https://doi.org/10.1063/1.1722485>
- Hurley DC, Fortunko CM. 1997. Determination of the nonlinear ultrasonic parameter beta using a Michelson interferometer, *Meas Sci Technol* 8: 634. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/8/6/009>
- Hurley DC, Balzar D, Purtscher PT, Hollman KW. 1998. Nonlinear ultrasonic parameter in quenched martensitic steels. *J Appl Phys* 83: 4584-4588. <https://doi.org/10.1063/1.367241>
- Jhang KY. 2000. Applications of nonlinear ultrasonics to the NDE of material degradation. *IEEE Trans Ultrason Ferroelectr Freq Control* 47: 540-548. <https://doi.org/10.1109/58.842040>
- Li W, Chen B, Qing X, Cho Y. 2019. Characterization of microstructural evolution by ultrasonic nonlinear parameters adjusted by attenuation factor. *Metals* 9: 271. <https://doi.org/10.3390/met9030271>
- Matlack KH, Kim JY, Jacobs LJ, Qu J. 2015. Review of second harmonic generation measurement techniques for material state determination in metals. *J Nondestruct Eval* 34: 273. <https://doi.org/10.1007/s10921-014-0273-5>
- Maurel A, Pagneux V, Barra F, Lund F. 2005. Wave propagation through a random array of pinned dislocations: Velocity change and attenuation in a generalized Granato and Lücke theory. *Phys Rev B Condens Mater* 72: 17411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.174111>
- Maurel A, Pagneux V, Barra F, Lund F. 2009. Ultrasound as a probe of plasticity? The interaction of elastic waves with dislocations. *Int J Bifurcat Chaos* 19: 2765-2781. <https://doi.org/10.1142/S0218127409024475>
- Mini R, Balasubramaniam K, Ravindran P. 2015. An experimental investigation on the influence of annealed microstructure on wave propagation. *Experimental Mechanics* 55: 1023-1030. <https://doi.org/10.1007/s11340-015-0003-7>
- Murayama R, Yamaguchi K. 2005. *Jpn J Appl Phys* 44: 4385. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.4385>
- Nazarov VE, Sutin AM. 1997. Nonlinear elastic constants of solids with cracks. *J Acoust Soc Am* 102: 3349-3354. <https://doi.org/10.1121/1.4195777>
- Park SH; Kim J, Song DG, Choi S, Jhang KY. 2021. Measurement of absolute acoustic nonlinearity parameter using laser-ultrasonic detection. *Appl Sci* 11: 4175. <https://doi.org/10.3390/app11094175>
- Viswanath A, Purna Chandra Rao B, Mahadevan S, Parameswaran P, Jayakumar T, Raj B. 2010. Nondestructive assessment of tensile properties of cold worked AISI type 304 stainless steel using nonlinear ultrasonic technique. *J Mater Proc Technol* 211: 538-544. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.11>

Reseña histórica de la actividad minera y metalúrgica en Chile

Historical overview of the mining and metallurgical activity in Chile

Rodrigo Allende-Seco, Matías Manquepillán Hernando, Macarena Mendiolaza Garrido
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería.
Universidad de Santiago de Chile.
rodrigo.allende@usach.cl

Resumen

El presente artículo mostrará una reseña histórica sobre la evolución de la metalurgia en Chile. Para eso comenzaremos con una exposición del trabajo de metales en la época prehispánica, siguiendo con el trabajo de metales durante la conquista europea, la extracción de salitre y posterior desarrollo de la metalurgia extractiva del cobre mediante la revisión de la historia de la Corporación Nacional del Cobre (CODELCO). Finalmente definiremos los desafíos que deberá enfrentar nuestra área en lo relativo al cuidado del medio ambiente que nos exigen los nuevos tiempos, entre otros.

Palabras Clave: Historia del cobre; historia del salitre; Chile.

Abstract

This article will show a historical overview of the evolution of mining and metallurgy in Chile. For that we will begin with an exhibition of metal work in pre-Hispanic times. Then we will comment on metal working during the European conquest, the extraction of saltpeter and the subsequent development of extractive copper metallurgy by reviewing the history of the Corporación Nacional del Cobre (CODELCO). Finally, we will show a reflection on the challenges that our area must face in relation to the production and care of the environment that the new times demand of us.

Keywords: History of copper; history of saltpeter; Chile.

Metalurgia en los pueblos precolombinos

La metalurgia ya se desarrollaba en el continente mucho antes de la llegada de los españoles, de hecho, las primeras evidencias del trabajo con metales en Latinoamérica datan del año 1500 A.C en la región de los Andes Centrales, dichos hallazgos consisten en láminas de oro y cobre nativo martilladas (Museo Chileno de Arte Precolombino, 2001). Con el paso de los años, el hombre de los Andes fue aumentando cada vez más su conocimiento, llegando a aplicar técnicas avanzadas de fundición, estableciendo yacimientos mineros, fabricando armas, herramientas y artículos ornamentales y religiosos. Existe consenso hoy en día para plantear que este conocimiento se origina en la zona norte andina, actual territorio de Colombia, y de allí pasa a Ecuador y Perú, luego al norte de Chile y noroeste de Argentina y por último al territorio más austral de Chile [2]. Esto sugiere que si bien los pueblos indígenas de nuestro país ya tenían cierto manejo en el trabajo de los metales (herramientas, armas, ornamentos y artículos religiosos hechos por martilleo a pepitas de oro y cobre nativo), el gran aumento en conocimiento referente a la metalurgia se debió a la influencia Inca (Morris, 1992; Museo Chileno de Arte Precolombino, 2001).

De hecho, los Atacameños, explotaban óxidos de cobre en Chuquicamata y San José del Abra para el Inca. En este último asentamiento lograron remover toneladas de tierra utilizando sus herramientas como

martillos, palas y cinceles fabricados de piedra y madera. Las rocas eran reducidas de tamaño en la misma mina, y luego eran trasladadas a un lugar cercano para finalizar el chancado y selección del mineral. Además, al noroeste de Calama este imperio logró asentar una colonia de mineros que trabajaban a tiempo completo, y los alimentaban con los excedentes agrícolas y ganaderos que se producían en otras colonias cercanas. Esto demuestra que los pueblos precolombinos tenían conocimientos de metalurgia extractiva, trabajando principalmente con minerales de alta ley extraídos desde vetas (Museo Chileno de Arte Precolombino, 2001).

Por otro lado, aparte de los nuevos conocimientos sobre metalurgia extractiva concedidos por el pueblo Inca a los habitantes del norte de Chile, también existen hallazgos de que se practicaron técnicas avanzadas como lo es la fundición de metales de plata, cobre y posteriormente aleaciones de bronce, esto gracias a hornos caseros de arquitectura rectangular Inca, llamados Huayras (o huayrachinas cuya traducción literal desde el quechua es viento), que se caracterizaban por tener forma de chimenea en donde se introducía la roca de mineral en bruto junto con carbón, la mayor cualidad de estos hornos es que tenían agujeros de ventilación que permitían la inyección de oxígeno para ayudar a la combustión, como resultado de este proceso la roca se fundía y se vaciaba en un molde final. En el interior del valle de Copiapó, en Viña del Cerro se encontraron 26 hornos Huayras, este fue uno de los principales y más importantes centros de fundición en el país y estuvo en funcionamiento entre aproximadamente



Figura N° 1. Sitio arqueológico Viña del Cerro, manifestación de la influencia del legado inca en la cultura diaguita, vestigios de centro de fundición con hornos Huayras.

los años 1470 hasta 1536 (Ministerio de Bienes Nacionales, 2023). En la Figura N° 1 podemos ver el sitio arqueológico Viña del Cerro y los vestigios del uso de huayrachinas para la fundición.

Más al sur, el pueblo Mapuche recolectaba metales preciosos como cobre, oro y plata, estos últimos podían ser obtenidos en distintos ríos de la zona central de forma nativa, el río más conocido es el estero Margamarga, los ríos Peñaflores y de Quillota. Pero solo llegaron a trabajarlos a base de martilleo, pulido, perforado, y recortado.

La influencia del imperio Inca llegó con las invasiones de los años 1400 y 1450 D.C., donde utilizaron sus fuerzas militares para llegar a los valles del río Mapocho y del río Maule, sometiendo a parte del pueblo Mapuche, imponiendo la doctrina de las tributaciones (pago de impuestos) (Paineicura Antinao, 2011). El avance tecnológico metalúrgico fue traspasado a las familias mapuche, se enseñó sobre extracción, purificación y trabajo de metales, sentando las bases de lo que sería la platería mapuche en un futuro.

Minería Colonial

La sed de oro que tenían los españoles los impulsó a buscar nuevas fuentes de abastecimiento, es así como en el año 1492 Colón y su tripulación descubrieron las grandes riquezas de los indígenas en cuanto a metales preciosos. Se dice que cuando llegaron a Los Andes, quedaron sorprendidos con la riqueza de la zona, procediendo a confiscar muchas de las piezas para fundirlas y así llevarlas a territorio europeo, con el afán de financiar el proceso de conquista, por lo que casi no quedan piezas metálicas que eran consideradas sagradas por los indígenas.

En 1541 Diego de Almagro llega a Chile, pensando que había grandes cantidades de oro y plata, pero luego se dieron cuenta que no era tanta como la de los territorios Mexicanos o Peruanos, por lo que se dedicaron a la extracción de oro desde lavaderos, utilizando a los pueblos originarios como mano de obra esclava, se estima que en su mejor momento se llegaban a extraer 200 kg al año de oro, eso fue entre 1542 y 1560 [5].

Luego del sometimiento de los pueblos del norte (Atacameños y Diaguitas), se dirigieron más al sur, encontrando al pueblo Mapuche, que ofreció una gran resistencia. En este contexto la economía Mapuche se reconfiguró, y comenzaron a aceptar mo-

nedas de plata a cambio de sus ganados, de esta forma la platería Mapuche tomó fuerza.

En un inicio las joyas eran fabricadas mediante el martilleo de las monedas de plata, luego comenzaron a implementar y dominar técnicas de fundición, utilizando moldes de greda, con el tiempo estos procesos se fueron complejizando, introduciendo fuelles con el cuero de animales para realizar más rápido el proceso de fundición, posteriormente se desarrolló la soldadura por forja y la fabricación de alambres mediante trefilación y plagado, lo que llevó a construcción de platería Mapuche cada vez compleja, llegando a su máximo esplendor en los siglos XVIII y XIX (Morris, 1992).

Quienes se dedican a la labor de la confección de platería mapuche son reconocidos por su comunidad con el título de rütrafe; según los dichos del rütrafe Juan Paineicura corresponde a una palabra compuesta de dos términos, rütra y fe, rütra es una pieza metálica en mapudungun, mientras que fe se refiere a quien ejecuta la acción de pulir, pero no solo significa quien pule metales, sino que también puede referirse al pulido de una persona a través del consejo o la conversación (CNTV Infantil, 2015; Canal 13C, 2022). Finalmente, rütrafe es quien dedica su vida al desarrollo del oficio de la platería, logrando la confección de piezas con propósitos protectores asociados a lo femenino y a la luna a través de la materialización de la interpretación de la filosofía y cosmovisión mapuche. En la actualidad, dado el empobrecimiento de las comunidades se ha reemplazado en muchos casos la plata por alpaca (aleación de cobre, zinc y níquel) manteniendo la esencia de comunicación del origen, posición política, social y familiar mediante una pieza metálica asociada a la protección (Calcumil, 2022).

Los indígenas eran fuertemente explotados y muchos murieron debido a las enfermedades y los malos tratos en los lavaderos, lo que llevó a una disminución importante de la producción de oro, por lo mismo, a principios del siglo XVII el pueblo Mapuche se rebeló, iniciando una de las guerras más largas de la historia. Como resultado de esto la zona sur de Chile quedó inaccesible para los españoles, los colonizadores tuvieron que replantear sus estrategias de sustento, por lo que la actividad agrícola a través de las encomiendas pasó a ser la principal actividad económica y la explotación de yacimientos se tuvo que desplazar a la zona norte del país (Biblioteca Nacional de Chile, 2023).

Ciclos mineros de cobre y plata

Previo al inicio de la independencia de Chile, en 1803, periodo de escasa actividad minera, el Real Tribunal de Minas se dio cuenta de la poca utilización de los recursos mineros en la cordillera, España, a modo de solución permitió el intercambio comercial entre colonias, debido a esto surgieron minas en diversas ciudades, se abrieron las puertas a los ciclos de Plata (Chañarillo) y del Carbón (Lota), además de esto, destacó la extracción de Cobre para la venta (Corporación Nacional del Cobre de Chile, 2018).

Después de la invasión de Napoleón a España, las ideas de libertad comenzaron a expandirse por las colonias americanas, así en Chile se inició una guerra por la independencia. Una vez asegurada la independencia de Chile en 1818, la minería tuvo un importante crecimiento, acompañado de la producción de múltiples materias primas debido a la apertura de los mercados y de los nuevos avances tecnológicos como el horno de reverbero (año 1830) que permitió mejorar la calidad del Cobre.

En aquella etapa existía una alta demanda de Cobre en el planeta por la revolución industrial, gracias a esto, este metal se convirtió en el protagonista de la economía chilena, convirtiéndose entre los años 1840 y 1860 en el más grande productor de Cobre en el planeta [10]. No obstante, a fines del siglo XIX empezó un tiempo de decadencia para la minería del Cobre, debido al veloz disminución de la disponibilidad de los minerales de alta ley, a las primitivas técnicas de extracción y a la lejanía de los puertos de exportación respecto de los emplazamientos mineros, esto hizo que cerrarían varios yacimientos y fundiciones.

La decadencia del cobre en el último tercio del siglo XIX no causó mucha inquietud, pues en aquellos años Chile salió triunfante de la Guerra del Pacífico, quedándose con territorios de países ricos en Salitre, dando paso a la era de la Industria del Salitre en Chile.

La industria del salitre en Chile

Cuando hablamos de la historia de la industria salitrera en Chile, hablamos de una marcada por ciclos de auge y decadencia basados en la relación de la demanda extranjera, precios fijados en mercados internacionales y avances tecnológicos que disminuyen los costos de producción haciendo competitivos en los

mercados las sales de nitrato (principalmente de sodio y de potasio) producidas por actividad minera en Chile.

Diversas han sido las consideraciones del trabajo en la pampa salitrera como inspiración para el arte, sin ir más lejos el último Premio Nacional de Literatura (2022) Hernán Rivera Letelier, inspirado en la pampa de los años 60, en agosto del presente año publica su libro “Hombres que llegan a un pueblo”. A criterio de uno de los autores del presente artículo (Rodrigo “La Reina Isabel cantaba rancheras” y “Santa María de las flores negras” son libros imperdibles que en el contexto salitrero dejan sensaciones distintas y complementan de muy buena manera el quehacer de la pampa. Mientras que el primero desarrolla personajes que permiten dar cuenta de cómo la gente da vida a un espacio en decadencia, el segundo relata las vivencias cotidianas, conflictos morales y otros de una serie de personajes que como factor común tenían el pertenecer a los huelguistas que perecieron a manos de soldados chilenos comandados por el General Silva Renard en uno de los hechos más oscuros de la historia de Chile, la Matanza de la Escuela Santa María de Iquique.

Gran parte de quienes se han dedicado al estudio de esta área marcan como final del ciclo del salitre el año 1930, no obstante es un producto que es comercializado hasta el día de hoy por sus diversos usos que incluyen fertilizante natural para el suelo y el riego, fabricación de vidrios, cerámicas y pinturas especiales, conservador de alimentos (principalmente carnes), explosivos, las denominadas sales solares que almacenan calor con el propósito de mantener en funcionamiento plantas solares durante las horas de la tarde y los días nublados, entre otros.

Previo a la llegada española, los pueblos originarios del norte de Chile utilizaban el caliche pulverizado como fertilizante agrícola. El Caliche es la materia prima desde la que se extrae el salitre, corresponde a una mezcla mecánica compuesta de nitrato de sodio, otras sales como cloruros y sulfatos y otras sustancias. Sus yacimientos se encuentran en las zonas de Tarapacá y Antofagasta. Cuando los españoles conocieron este insumo, descubrieron los inmensos yacimientos existentes en la zona, y comenzaron a utilizarlo para la fabricación de pólvora para la explotación minera.

La influencia española en lo que a explotación de salitre respecta se concentró fundamentalmente en el aumento de la producción empleando el sistema

de producción de la población local, uno rudimentario que evolucionó al denominado de Paradas. El sistema de Paradas es atribuido a Tadeo Haenke. Tadeo quien componía el equipo enviado por el rey Carlos III de España para dar la vuelta al mundo y estudiar las producciones naturales de América y del lejano Oriente, era un médico con formación en ciencias naturales formado en Viena, su especialidad en el grupo eran los estudios botánicos. Su carrera es reconocida entre otras cosas por la descripción de los beneficios del uso de salitre como fertilizante y el método de producción de la población originaria de la zona. Gran parte de su trabajo se concentró en una descripción del “Reyno de Chile” entre los años 1789 y 1794, incluso mencionó al desierto de atacama como territorio chileno previo a que se constituyera como Estado independiente.

Considerando su formación en ciencias, el conocimiento del proceso de extracción de salitre a partir de caliche originario y financiando investigaciones de su sueldo como botánico, practicó lo que luego sería denominado el Sistema de fuego directo en que el caliche, se cocía dentro de un gran fondo de cobre, de esta forma con el aumento de la temperatura el cloruro de sodio precipitaba, y el agua restante se enriquece cada vez más de nitrato de sodio, logrando así la separación [11]. Este método, catalogado como preindustrial, se aplicaba a minerales de alta ley, conllevaba pérdidas importantes en salitre y tenía un gran consumo de combustible (vegetal) x1.

Entre los años 1810 y 1812 se fundan alrededor de 8 oficinas salitreras entre ellas destacaban Paradas, en Negreiros, Pampa negra y Zapiga x2. Algunas de ellas fueron destruidas durante la Guerra de la Independencia. En 1820 salió desde Chile a Liverpool el primer cargamento de salitre, no obstante, fue lanzado al mar por juzgarse como “tierra inútil”. Para el año 1830 habiéndose difundido los beneficios del salitre como fertilizante agrícola, a partir de 1821 por Mariano Eduardo Rivero, comienza su exportación hacia Europa, desde el puerto de Iquique salieron 18.700 quintales (1 quintal es equivalente a 100 Kg), esto marcó uno de los hitos más importantes de la industria salitrera en Chile. x2

Diversos fueron los acontecimientos en los años siguientes: Habilitación como puerto a la caleta Cobiya en 1827, Descubrimiento de guaneras en Mejillones en 1867, Pedro Gamboni descubre yodo en las aguas madres del salitre, Claudio Gay publica en París el primer tomo de “Agricultura” en que se re-

fiere a los chilenos como “operarios y vendedores” de la riqueza salitrera, se descubre salitre en la zona de Antofagasta en 1866 y se funda la primera oficina salitrera de la zona llamada la del Salar del Carmen, 7 años después, el 25 de noviembre de 1873, llega la primera locomotora a Antofagasta.

Mediante la adaptación del Sistema Shanks inventado en Inglaterra para lixiviar y producir carbonato de sodio con vapor de agua, el británico Santiago Humberstone, tal fue su contribución que la oficina La Palma, a pocos kilómetros de Iquique, fue rebautizada como Oficina Salitrera Santiago Humberstone, que operó hasta 1860. La oficina luego sería remodelada para servir como set de grabación para una telenovela chilena llamada Pampa Ilusión que relata el que hacer de una oficina salitrera liderada por capitales británicos y los conflictos de clase entre la burguesía y el proletariado que ocurrieron a fines de 1930 durante la crisis financiera.

El sistema Shanks introducido en 1875, permitió convertir los campamentos mineros en auténticas oficinas salitreras, dividiendo el trabajo y siendo ya considerada como la etapa industrial del proceso de extracción de salitre. El sistema Shanks considera etapas de exploración, extracción, acarreo, chancado, lixiviación a altas temperaturas entre 90 y 105° C y posterior cristalización por evaporación. El proceso Shanks tomó fuerza con la industrialización nacional, posicionando al país como el principal productor mundial de Salitre.

Pero no fue hasta 1879 cuando el 14 de febrero tropas chilenas tomaron Antofagasta, motivados en parte por el alza de impuestos de 10 centavos al salitre exportado por Antofagasta decretada por la Asamblea Constituyente de Bolivia un año antes (la principal afectada fue la empresa chilena Compañía de Salitres y Ferrocarril de Antofagasta - CSFA), que la industria del salitre adquirió una mayor importancia para la economía del país, ya que al ganar la guerra del Pacífico, Tarapacá y Antofagasta pasaron a ser parte del territorio chileno.

Antes de esta guerra más de la mitad de las inversiones eran de capitales peruanos, le seguían los capitales chilenos y en menor medida capitales ingleses y alemanes. Pero para 1890, aproximadamente el 60% de la industria estaba controlada por sociedades anónimas inglesas, y ya para 1912 la inversión Chilena ocupaba el 40%, mientras que el resto pertenecía a otros países. En este punto la

exportación de salitre era mayor a 2 millones de toneladas al año y para el fin del ciclo salitrero (1930) eran más de 3 millones, además se contaban con alrededor de 45 mil trabajadores (Biblioteca Nacional de Chile, 2023b).

Conocida era la situación de la participación de capitales extranjeros en la administración y explotación del salitre, el Sistema Shanks permitió aumentar la productividad lo que no se tradujo en beneficios para la región, sus trabajadores y captación de divisas para financiar política fiscal. Durante el gobierno del partido radical de José Manuel Balmaceda, varias fueron las alocuciones del presidente a esta situación, no obstante, estaba de acuerdo que el desarrollo del país mediante la exportación del salitre no era tarea que debía realizar solo el estado chileno. La inversión en tecnología para la explotación del salitre no permeó a otras etapas de la explotación, el embarque se realiza a brazo hasta la balsa, de la balsa a la lancha y de la lancha a la nave. En marzo de 1889 se comprometió con la construcción de un brazo hidráulico para tal afán, que opera en similares condiciones hoy en el puerto de Tocopilla.

Los conflictos sociales detonados en gran medida por las desigualdades generaron una lucha de clases. Las huelgas de trabajadores demandando mejores condiciones se extendieron por gran parte del territorio a principios de los 1900. Varias fueron las masacres de trabajadores en ese contexto que pusieron en tela de juicio la producción de salitre a nivel nacional, por mencionar algunos está la Masacre de obreros de la Plaza Colón de Antofagasta en 1906, o la mencionada ya de Santa María de Iquique en 1907, la de San Gregorio en 1921 y la de la Coruña en 1925.

Para 1914 con la creación del salitre artificial y la primera guerra mundial, se cerraron los principales mercados agrícolas para el salitre, disminuyendo su exportación, por lo que la industria se enfocó en utilizar el salitre para la creación de pólvora y municiones, luego con el término de La Gran Guerra la explotación volvió a disminuir, para 1920 las exportaciones volvieron a aumentar, con el consumo europeo y estadounidense, hasta que llegó la gran depresión del año 1929, generando el fin del ciclo del salitre en 1930 (Biblioteca Nacional de Chile, 2023c).

La Oficina de Coya Norte (actual María Helena), al estar a medio camino entre la central termoeléctrica que llevaba energía a Chuquicamata, suscita la

atención de Los Guggenheim, que eran una familia de norteamericanos que tenían parte de su patrimonio en la Chile Exploration Company que a partir de 1912 comenzaría con la explotación minera del cobre en Chuquicamata. El interés de los Guggenheim era el de aplicar el proceso de lixiviación de los minerales de baja ley de cobre (menores que 5%) a la extracción del Salitre, se le encomendó la tarea de realizar tal investigación al ingeniero Elías Anton Cappelen Smith. Elías concluyó que era posible la lixiviación rentable hasta un 7% mínimo de salitre. El sistema Guggenheim implementado en 1920 permitió la operación de las oficinas de Pedro de Valdivia (hasta 1996) y María Helena hasta nuestros días. El proceso de María Helena es realizado bajo la administración de la Sociedad Química y Minera de Chile S.A (Soquimich o SQM). El proceso Guggenheim involucró etapas de extracción, transporte, chancado, lixiviación, cristalización por evaporación y comercialización. Un esquema del proceso obtenido desde el trabajo de Galaz-Mandakovic se puede ver en la Figura N° 2.

Mediante el estudio de la industria del salitre en Chile podemos darnos cuenta de la necesidad de la innovación para mantener una industria viva y competitiva, pero también podemos notar que las injusticias propias de la asimetría entre los obreros del salitre y los dueños de las oficinas salitreras, generaron condiciones tales en que afectaron no sólo a los trabajadores sino también a una industria responsable de parte importante del producto interno bruto y por lo tanto a todo el país.

Origen de la gran minería del cobre

La solución a la decadencia de la minería del cobre a fines del siglo XIX e inicios del siglo XX fue la explotación a gran escala de reservas de cobre porfídico (mineral de baja ley de Cu, primordial fuente de extracción de Cu y Mo), para poder extraer esta clase de minerales se necesitaron de enormes adelantos tecnológicos, entre ellos, los basados en los procesos descritos por Henry Howe en su libro "Copper Smelting" (Howe, 1885), aquí se explica el proceso de horno reverbero para la obtención de cobre metálico desde minerales oxidados, Howe menciona en su libro que:

"En el caso de minerales oxidados y cobre nativo la gran afinidad del hierro y la mayoría de los otros metales pesados por el oxígeno es empleada para

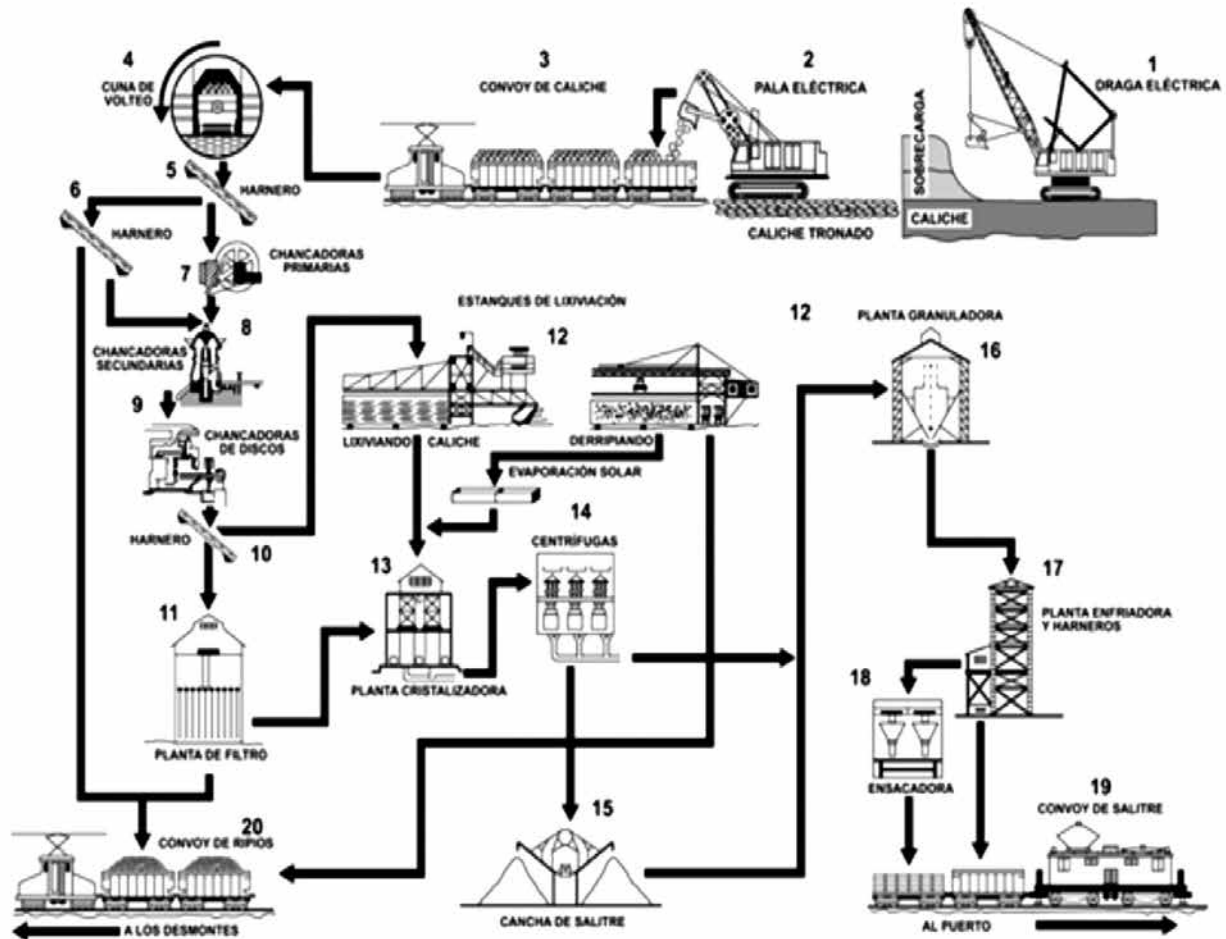


Figura N° 2. El proceso Guggenheim según Galaz-Mandakovic.

su eliminación... Podemos exponer minerales oxidados en una mezcla de gases oxidantes y reductores capaces de reducir el cobre (pero no el hierro) al estado metálico y remover el hierro como escoria” (Stubbles, 1998).

La importancia y el impacto de estos procesos descritos por Howe (tomando en cuenta que faltaban aproximadamente 60 años para la publicación de los trabajos de Harold Ellingham sobre los procesos metalúrgicos de reducción de óxidos y sulfuros), hicieron que proyectos de explotación a gran escala de minerales de cobre de baja ley, se hicieran rentables y que grandes inversionistas pusieran nuevamente sus ojos en la minería chilena del cobre (Allende y Schulz, 2019).

Debido a esto, se necesitaron grandes inversiones de capital, dando inicio a una fase de norteamericanización del proceso minero del Cobre, surgiendo algunas organizaciones norteamericanas que bus-

caban explotar yacimientos en territorio Chileno, como Braden Copper Company que explotaba el mineral del teniente en 1904, Chile Exploration Company para explotar Chuquicamata en 1912 y Potrerillos en 1916, dichos proyectos pasaron a representar el 93% de la producción cuprífera nacional, por lo que Chile regresó a ser uno de los más importantes productores de todo el mundo de Cobre (Biblioteca Nacional de Chile, 2023d). La Figura N° 3 muestra la portada del diario el Mercurio del 19 de mayo de 1915, la mina y la termoeléctrica de Tocopilla que las proveía de energía para su funcionamiento.

En 1951 desde Estados Unidos se importó el proceso de flotación, que había sido inventado en Australia a comienzos del siglo y que permitió, mediante la mezcla con agentes químicos, separar el metal de interés y concentrarlo.

La enorme demanda que poseía el Cobre y con ello, las grandes utilidades que se generaban, respecto



Figura N° 3. a. Portada del mercurio 19 de mayo; b. la mina de Chuquicamata y c. Termoeléctrica de Tocopilla todas de 1915. Desde los archivos de Damir Galaz-Mandakovic.

a los mínimos impuestos que pagaban las compañías norteamericanas y la soberanía que tenían, causó un desplazamiento político que demandaba subir los impuestos, la nacionalización y estatización de los yacimientos, estas exigencias fueron incrementando sostenidamente construyendo el Departamento del Cobre en 1955, el cual poseía atribuciones de fiscalización y de colaboración en el mercado mundial del Cobre (Biblioteca Nacional de Chile, 2023d).

A comienzos de los 70, se implementaron en la mayoría de las faenas chancadoras hidráulicas, cintas transportadoras de mayor extensión y los grandes camiones para transporte de minerales (Innovación y Minería, 2019). El año 1971 la industria cambió drásticamente una vez que el congreso aprobó por

unanimidad la reforma constitucional, impulsada por el gobierno de la Unidad Popular, que introdujo el término Nacionalización, que permitió a partir del 11 de julio el plan de nacionalización de la gran minería del Cobre, realizando que los bienes e instalaciones de las organizaciones pasarán a ser propiedad del estado de Chile, construyendo comunidades colectivas para hacerse cargo de las operaciones, coordinadas por la corporación del Cobre (ex Departamento del Cobre). Como consecuencia de esto se formalizó la construcción de una compañía minera, la Corporación Nacional del Cobre de Chile, Codelco (1976) (CODELCO, 2018).

El proceso de chilenización del cobre iniciado por Frei Montalva, impulsado por Radomiro Tomic y



Figura N° 4. (a) Portada de “El Mercurio” el día 12 de julio de 1971, (b) Afiche “Chile se pone los pantalones largos, ¡¡ahora el cobre es chileno!! (1971), hecho por Antonio Larrea y Vicente Larrea.

materializado en la nacionalización del cobre por Salvador Allende era uno en el que existía consenso en el país, pese a la polarización propia de la época. Los desafíos fueron tremendos para la clase trabajadora chilena, ya que en manos de los norteamericanos se encontraban los puestos de jefatura y la tecnología, sin ir más lejos incluso los manuales de las máquinas se encontraban en inglés. En ese contexto los mineros e ingenieros chilenos debieron demostrar su capacidad para manejar la industria del cobre. Sin ir más lejos, a un año de la nacionalización se pasó de una producción de 8.000 toneladas de cobre mensual a 16.000 toneladas, alcanzando metas crecientes de producción que llegaron a 19.000 toneladas en abril y mayo de 1973 en El Teniente. Recomendamos ver el episodio de los 50 años de la

nacionalización del cobre disponible en el canal de YouTube de 24horas.cl. La Figura N° 3 muestra la portada del diario El Mercurio del 12 de julio de 1973 y el Afiche de Antonio y Vicente Larrea.

Las compañías nacionalizadas fueron Chuquibambilla, El Salvador, Andina y El Teniente, sin embargo, no fue hasta 1976 (durante la dictadura), que se puso institucionalidad a esto, cuando se formó la Corporación Nacional del Cobre, que más adelante se convertiría en la empresa más importante del País y la principal productora de cobre en el mundo, algo que nos debería llenar a todos de orgullo. No obstante, aun cuando las tasas de producción fueron crecientes la poca inversión en agregar valor a nuestro principal producto limitó de cierta manera la

captación de recursos. No sería sino hasta la propuesta de constitución, rechazada el 4 de septiembre de 2022, que la discusión respecto de la necesidad de generar inversión en investigación y desarrollo tecnológico derivara en un consenso tan amplio respecto de la actividad minera y metalúrgica chilena.

Los años siguientes a la creación de Codelco, Chile se encontraba en un periodo histórico de incertidumbre debido al golpe de estado, lo que limitaba la inversión extranjera para la realización de proyectos mineros y/o avances tecnológicos, esto recién terminaría en el año 1982 luego de la crisis económica y con la implementación de la Ley Orgánica Constitucional de Concesiones Mineras, que tenía como objetivo abrir nuevamente la minería Chilena a iniciativas privadas y con ello, aumentar la inversión para el desarrollo de nuevos proyectos y tecnologías. En 1978 las empresas Utah y Getty comienzan la exploración con máquinas perforadoras, formando el mayor yacimiento privado desde la ley de las concesiones mineras, donde se extraía Cobre a 240 metros de profundidad, algo que era imposible para los métodos de exploración que había en ese entonces, este yacimiento se encuentra donde hoy existe Minera Escondida [17].

Ya para inicios de los años 90, se notaba un capital humano altamente especializado, heredero de la tradición minera establecida en el norte del país, además, en estos años se introdujeron nuevas tecnologías como la extracción por solventes y la electroobtención (finales de los 80) y la lixiviación en pilas on-off (durante los años 90), todo esto permitió abaratar costos y explorar minerales oxidados de baja ley en 1990.

Entre 1990 y 2002 la inversión minera alcanzó cifras superiores a los US\$18.000 millones, esto se vio efectivo en la producción de Cobre que se triplicó en este periodo. Entre 2004 y 2014, el valor de la libra de Cobre se cuadruplicó, lo que hizo que las exportaciones mineras alcancen los US\$33.500 millones anuales (valor de referencia en 2003: libra de cobre a US\$1, y en 2011: libra de cobre a US\$4,6 [8]).

Gracias a las exportaciones que estaba logrando Chile, principalmente a su mayor comprador China, el PIB del país pasó de los US\$77.800 millones a más de US\$258.000 millones según cifras del Banco Mundial [8]. Llegando a el año 2016, el precio del Cobre por libra bajó, llegando a los US\$2, debido a la crisis del euro, la mala situación económica que estaba pasando Estados Unidos, sumando a eso los

problemas como el encarecimiento de los recursos básicos para la labor productiva (agua y energía), esto último provocó que las empresas mineras se vieran obligadas a buscar alternativas e innovaciones tecnológicas para realizar el proceso productivo en las mismas magnitudes con energía fotovoltaica, eólica y hacer uso de agua de mar. A todos estos antecedentes, hay que sumarle el gran avance que tuvo la industria en niveles de seguridad para los trabajadores, siendo la salud un pilar fundamental en la nueva minería. Como último dato, la minería sigue siendo un pilar fundamental en la economía chilena hoy en día, de hecho, la minería aportó en 2020 un 12,5% en el PIB nacional, y de eso, un 11,2% corresponde solamente a minería del cobre (SERNAGEOMIN, 2021).

Sin embargo, a pesar de los buenos números en ganancia que genera la minería, es sabido que esta genera una enorme cantidad de relave, y es que, según cálculos del Servicio Nacional de Geología y Minería de Chile (SERNAGEOMIN), se depositan cerca de 537 millones de toneladas de relave al año (estudio realizado el año 2015) (SERNAGEOMIN, 2023), lo peor es que la cantidad de relave va a seguir aumentando, debido a que a medida avanza el tiempo las leyes de los metales de interés van disminuyendo. Los relaves mineros van a parar a depósitos como tranques de relave, embalses de relave, etc. presentando un montón de consecuencias para el ecosistema (contaminación) y de salud a comunidades aledañas a los depósitos.

Reflexiones al término

Varias han sido las alocuciones relativas a la importancia de estudiar nuestra historia con el afán de comprender el presente y sentar ahí las bases para proyectar nuestra existencia hacia el futuro. Recientemente a la publicación de este artículo, en Chile tuvimos que definir sobre la aprobación o rechazo de una propuesta de constitución para Chile, que en su capítulo III Naturaleza y Medioambiente, entre los artículos 145 al 147 se desarrollaba el denominado Estatuto de los minerales.

El estatuto de los minerales entre otras cosas definía la propiedad del estado sobre todas las minas y las sustancias minerales, metálicas, no metálicas y los depósitos de sustancias fósiles e hidrocarburos existentes en el territorio nacional, cuya explotación debía realizarse considerando su carácter finito (no renovable) con férrea conciencia del cuidado del

medio ambiente. Excluyendo de posibles zonas de explotación minera a los glaciares y a todas aquellas zonas que por ley han de ser protegidas. Además, el estatuto invitaba al desarrollo de leyes que regulen la actividad minera y metalúrgica considerando además la protección social, la innovación y la tan necesaria incorporación de valor agregado nuestros productos metálicos y no metálicos. Desarrollo sustentable y democratización de tecnologías a la pequeña minería y pirquineros desarrollaba el último artículo.

Cualquiera fuera el resultado de esta decisión país, el repensar nuestra especialidad para proyectarnos hacia el futuro es uno de los desafíos primeros que nos puso esta discusión, hablar de la actividad minera y metalúrgica, definir sus alcances, limitaciones y lineamientos futuros es una tarea que recae sobre las nuevas generaciones. La incorporación de la variable cuidado del medio ambiente no debe por qué ser contraria a la explotación minera, pero depende de nosotros encontrar la manera de hacer de esta actividad una sustentable y que permita el desarrollo de tecnologías que permita el agregar valor a nuestros cátodos o concentrados.

Por lo mismo, es deber del ingeniero civil metalúrgico y minero del futuro, encontrar una forma de revalorizar los desechos mineros, para que no se sigan acumulando y produciendo daño a su alrededor. En la actualidad ya existen algunas ideas de uso de gangas mineras, un ejemplo de esto es la utilización de los relaves para la fabricación de materiales de construcción, específicamente de geopolímeros, estos son generados por la reacción entre materiales de aluminosilicato (se pueden usar relaves mineros con altas cantidades de sílice y aluminio) y agentes alcalinos, y luego, el producto de esta reacción se lleva a un proceso de curado para formar el producto final, cemento de geopolímero.

Si se sigue mirando hacia el futuro, es importante hablar de la minería del litio y su importancia estratégica en el futuro, el litio es obtenido como carbonato de litio y es utilizado como materia prima para la fabricación de elementos energéticos, fabricación de baterías, en tecnología termosolar, etc. Nuestro país posee cerca del 30% de la producción global y la mayor reserva mundial (salar de Atacama), por lo que es de suma importancia aprovechar esto, de aquí el debate, como debería Chile exportar el litio, como materia prima (es decir, como carbonato de litio) o como producto procesado (batería).

En general, Chile siempre se ha caracterizado por ser exportador de materias primas y no un país manufacturero que exporte sus productos procesados, pasa con el cobre, que se exportan cátodos de cobre en vez de alambres o cables eléctricos, esto hace que otros países compren nuestra materia prima, fabriquen el producto final y lo vendan a un mayor precio. Pero por qué no cambiar esto, y que mejor ahora que hay un boom del litio debido a que este es un material estratégico para la transición energética, se podría estudiar incluso la posibilidad de que el estado chileno realice alianzas estratégicas con empresas interesadas en la transición energética, como las del rubro de la electromovilidad, empresas como Tesla, General Motors, BMW, etc. Estas empresas necesitan de un proveedor y Chile podría serlo, además, esto generaría en nuestro país un nuevo mercado, más empleo, potenciará nuevos proyectos, etc.

En la actualidad sabemos que la actividad minera y metalúrgica además de darnos muchos beneficios también trae un alto impacto ambiental, se utilizan recursos hídricos, estos muy escasos en la zona norte del país, donde están ubicadas la mayor parte de las mineras, se gastan grandes cantidades de energía, ya sea en molienda, en transporte, energía eléctrica, entre otros. Además, se generan emisiones de compuestos tóxicos, como el caso de la fundición de Ventanas, la cual cuenta con varias denuncias a lo largo de su funcionamiento. Entre ellas el 2011 se intoxicaron 31 niños de la escuela “La Greda” ubicada en las cercanías de la fundición, en 2018 aproximadamente 600 personas presentaron cuadros atípicos, y el más reciente el 9 de junio del 2022 cuando 115 personas fueron afectadas, por lo que se debió cerrar los establecimientos educativos y por lo que se tomó la decisión de crear un plan para el cierre de ventanas.

En la zona de Quintero-Puchuncaví existen 19 industrias que son consideradas peligrosas por su contaminación, pero las emisiones de dióxido de azufre pertenecen en mayor parte a la fundición de Ventanas con un 62%, catalogando esta zona como “zona de sacrificio”. Analizando las normativas, podemos ver que Chile se encuentra muy atrasado referente a las normativas internacionales, ya que se indica un máximo de 350 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por hora, en Estados Unidos la EPA tiene un límite de 196 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ por hora, y según la OMS el máximo en 24 horas es de 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Toro, 2022).

En un principio no existía conciencia ambiental, pero esto cambió cuando las consecuencias de estas actividades se hicieron notar, en 1990 se comienzan a hacer intentos para regularizar la contaminación producida, y años más tarde en 1992 recién se implementaron estudios sobre el impacto ambiental. Si bien en la actualidad se ha avanzado muchísimo en estos temas, aún falta mucho por hacer, se necesitan desarrollar nuevas tecnologías para intentar disminuir al mínimo los residuos de las actividades mineras y metalúrgicas.

Un ejemplo de esto es el proyecto Green Copper, impulsado por el Dr. Igor Wilkomirsky Fuica del departamento de Ingeniería Metalúrgica perteneciente a la Universidad de Concepción. Este proyecto tendría una huella de carbono cero, es decir 0 emisiones y residuos de la minería, pretendiendo reemplazar las fundiciones tradicionales (como es el caso de Ventanas). Se planea la recuperación la totalidad de los elementos como hierro, silicio, molibdeno, que está en los concentrados, logrando así que no se genere escoria, además al utilizar reactores cerrados no se generan emisiones peligrosas, no se consumen agentes que contienen carbono, generando además una gran cantidad de agua que se consume en el proceso, y además genera energía, que puede ser utilizada como energía eléctrica.

Aún con la existencia de este tipo de proyectos, se necesita que la tecnología se siga desarrollando en pos del cuidado medioambiental, esto requiere dinero y tiempo, pero también se necesita cambiar la mentalidad actual, para poder ir más allá de las regulaciones establecidas y tomar una real conciencia de nuestro entorno.

Referencias

1. Arte Precolombino, M. C. (2001). Tras la Huella del Inka en Chile. Santiago, Chile.
2. Morris, R. (1992). Platería mapuche. Santiago, Chile: Kactus.
3. Ministerio de Bienes Nacionales, Gobierno de Chile. (s.f.). Establecimiento Metalurgista de Viña del Cerro. Disponible en: <https://patrimonio.bienes.cl/patrimonio/establecimiento-metalurgista-de-vina-del-cerro/>
4. Painecura Antinao, J. (2011). Charu: sociedad y cosmovisión en la platería mapuche.
5. Corporación Nacional del Cobre de Chile. (2018). Historia de la minería | Codelco Educa. Disponible en: https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/edic/base/port/historia_minera.html
6. CNTV Infantil (2015, 2 de noviembre). Artesanía en Plata | Kuyfi kimun | Capítulo 4 | Juan Antonio Painecura [video]. YouTube. <https://url24.me/oObmH>
7. Canal13C (2022, 4 de octubre). El proceso detrás de la platería mapuche | Carlo Cocina. [video]. YouTube. <https://url24.me/gWeKy>
8. Gloria Calcumil (2022, 26 de octubre) Conversación personal.
9. BIBLIOTECA NACIONAL DE CHILE, MEMORIA CHILENA. (s.f.). Minería colonial (1541-1810). Disponible en: <https://www.memoriachilena.gob.cl/602/w3-article-752.html>
10. Moussa, N. (1999). El desarrollo de la minería del cobre en la segunda mitad del siglo XX.
11. VENTISCA | cultura, turismo e innovación de la provincia el Ilo, Chile. (2020). Cronología del Salitre. Disponible en: <https://www.ventisca.cl/mineria/salitre-en-la-region/cronologia-del-salitre>
12. BIBLIOTECA NACIONAL DE CHILE, MEMORIA CHILENA. (s.f.). "Explotación del salitre", La industria del salitre en Chile (1880-1930). Disponible en: <http://www.memoriachilena.gob.cl/602/w3-article-93821.html>
13. BIBLIOTECA NACIONAL DE CHILE, MEMORIA CHILENA. (s.f.). "Auge y crisis de la industria del salitre", en: La industria del salitre en Chile (1880-1930). Disponible en: <http://www.memoriachilena.gob.cl/602/w3-article-92400.html>
14. Stubbles, J. (1998). Who was Henry Howe?, Metallurgical and Materials Transactions B, 29(1), 5-16.
15. Allende R. y Schulz. (2019). Revista Remetallica, Vol. 34 Núm. 22, "Henry Howe y la reducción selectiva de minerales oxidados de cobre a inicios del siglo XX en Chile".
16. BIBLIOTECA NACIONAL DE CHILE, MEMORIA CHILENA. (s.f.). Origen de la gran minería del cobre (1904-1930). Disponible en: <http://www.memoriachilena.cl/602/w3-article-3632.html>
17. Innovación y Minería. (2019). Una pequeña historia tecnológica de la minería en Chile | Radiografía minera. Disponible en: <https://innovacionymineria.cl/una-pequena-historia-tecnologica-de-la-mineria-en-chile/>
18. SERNAGEOMIN, S. (2021). Anuario de la Minería de Chile 2020.
19. Servicio Nacional de Geología y Minería (SERNAGEOMIN). (s.f.). Preguntas Frecuentes sobre Relaves. Disponible en: <https://www.sernageomin.cl/preguntas-frecuentes-sobre-relaves/>
20. Toro, D. (2022). Concentración de dióxido de azufre: Qué dice la norma chilena y por qué está lejos de los estándares internacionales | Emol.com. Disponible en: <https://www.emol.com/noticias/Nacional/2022/06/24/1064948/norma-chilena-internacional-contaminacion-codelco.html>

Oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular mediante modelación y simulación en COMSOL

XXXXXXXXXX
XXXXXXXXXX

Jorge Manríquez¹, M. Avila², J. Pasten¹, X. Olivares¹

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

²Department of Materials, Textiles and Chemical Engineering, Ghent University (UGent).

jorge.manriquez@usach.cl

Resumen

Se simuló en 3D la oxidación del CO a CO₂ usando COMSOL emulando un reactor de laboratorio cilíndrico de 1 m de largo por 0.1 m de diámetro, donde las paredes corresponden a un acero SAE 4340 de 0.15 cm de espesor. El monóxido de carbono y gas oxígeno entran al reactor por un extremo, formando dióxido de carbono mediante una reacción química homogénea irreversible de orden tres medios. La transferencia de masa de CO y O₂ se encuentran acopladas, debido a que la cinética de reacción incluye la concentración de CO por la raíz cuadrada de la concentración de O₂. Debido a la dificultad de la resolución analítica, se resolvió usando el software COMSOL versión 5.5. Las difusividades de las especies están calculadas por las interacciones de mezclas concentradas usando el modelo de Maxwell – Stefan, la constante cinética se estimó en 0.0254 (s⁻¹). Para la longitud del reactor, la reacción no se completó, avanzando sólo en un 48.56 %. La reacción ocurre a lo largo de todo el reactor, pero es significativamente mayor en la entrada, y presenta diferencias en la dirección radial siendo mayor en las cercanías de la pared cilíndrica. Debido a la liberación de calor producto de la reacción química, el fluido es acelerado hacia la salida del reactor. Debido al efecto refrigerante de la convección natural exterior, las paredes alcanzan una temperatura interior máxima de 600° C, lo cual, al estar dentro del rango de trabajo del material, no presenta complicaciones.

Palabras Clave: COMSOL; FEM; difusión; convección; constante cinética; CO₂.

Abstract

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Keywords: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

Introducción

COMSOL [1] es un software de ingeniería que usa el método de elementos finitos (FEM) con un entorno que facilita todas las etapas del proceso de modelación: definición de la geometría, mallado, especificaciones físicas, resolución y visualización de resultados.

La configuración del modelo es rápida, gracias a interfaces físicas predefinidas para aplicaciones que incluyen transferencia de momentum, calor y masa entre otras como mecánica estructural y análisis electromagnéticos. Las propiedades de los materiales, los términos fuente y condiciones de borde pueden ser funciones de las variables dependientes: velocidad, temperatura, concentración.

Posee plantillas predefinidas de aplicaciones para resolver muchos tipos de problemas comunes y también tiene la opción de elegir diferentes físicas y el modelador puede precisar las interdependencias. También se puede especificar ecuaciones particulares en derivadas parciales (EDP).

El dióxido de carbono (CO₂) se utiliza como agente criogénico clave en aplicaciones de enfriamiento, refrigeración y congelación. Se considera un buen disolvente para muchos compuestos orgánicos. El CO₂ comprimido se utiliza en marcadores de paintball, pistolas de aire comprimido, inflado de neumáticos de bicicletas, extintores de incendios, etc. Se utiliza también como fumigante. El uso de CO₂ es bueno para la penetración de la soldadura y para mejorar las propiedades del cordón de soldadura. También se utiliza en la fabricación de piezas de fundición para mejorar su dureza [2-7].

El monóxido de carbono (CO) es una molécula con una gran capacidad reductora, la cual es aprovechada en variados procesos industriales, como por ejemplo, la producción de acero en alto horno [8]. El monóxido de carbono proveniente de los gases de salida del alto posee variadas aplicaciones en la actualidad, por ejemplo, se puede combustionar con oxígeno para precalentar el aire inyectado por las toberas, como también se puede utilizar para producir etanol [9-11]. El CO gaseoso también es conocido por ser altamente venenoso para el ser humano, ya que en concentraciones mayores a 1.200 ppm puede provocar la muerte, o efectos irreversibles sobre la salud [12]. Debido a esto, es de especial interés estudiar la conversión de CO a CO₂ de manera controlada, con el objetivo de evitar cualquier emanación de gas CO a la atmósfera.

Los reactores tubulares tienen varias aplicaciones. Un parámetro clave de diseño y optimización es la conversión, o la cantidad de reactivo que reacciona para formar el producto deseado. Para lograr un alto grado de conversión, la ingeniería de proceso optimiza el diseño del reactor: largo, ancho, y el efecto térmico. Un modelo de reactor es una herramienta muy útil, tanto en la etapa de diseño como en operación de un reactor existente.

Se presenta la oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular (ver Figura N° 1) donde el CO y O₂ entran a 20°C por un extremo a un flujo determinado con sus concentraciones especificadas. Asumiendo oxígeno puro y reacción estequiométrica, se emplean las fracciones en peso de 0.63 y 0.36, para CO y O₂, respectivamente.

El modelo a desarrollar considera las siguientes interfaces físicas acopladas: Sistema termodinámico (gases ideales); Química; Flujo laminar levemente compresible (Mach<0.3); Transporte de especies concentradas; y Transferencia de calor en fluidos.

Lo anterior lleva a una serie de características interesantes incluidas en el modelo, como son: uso de transporte de especies concentradas para incluir difusión en sistemas multicomponente; multifísica de flujo reaccionante acoplada a la composición dependiente de la densidad en un flujo monofásico; las propiedades termodinámicas de CO, O₂ y CO₂; la implementación de la variación de temperatura y composición en la cinética de la reacción; y el acople del balance de calor tanto en el balance de masa como en el de momentum.

El monóxido de carbono reacciona con el oxígeno para producir dióxido de carbono según.



Esta es una reacción de combustión, que como tal, se caracteriza por ser exotérmica, rápida, irreversible y con manifestación de llama. Adicionalmente es homogénea, por lo cual, desde el punto de vista del modelo, es un término fuente que ocupa todo el volumen de control. La cinética se considerará dada por la siguiente ecuación:

$$r_j = k_j^f \prod_{j \in \text{react}} c_j^{-\nu_{ij}} \quad (2)$$

Donde k^f es la constante cinética estimada en 0.0254 (s⁻¹) (Brokaw, 1967).

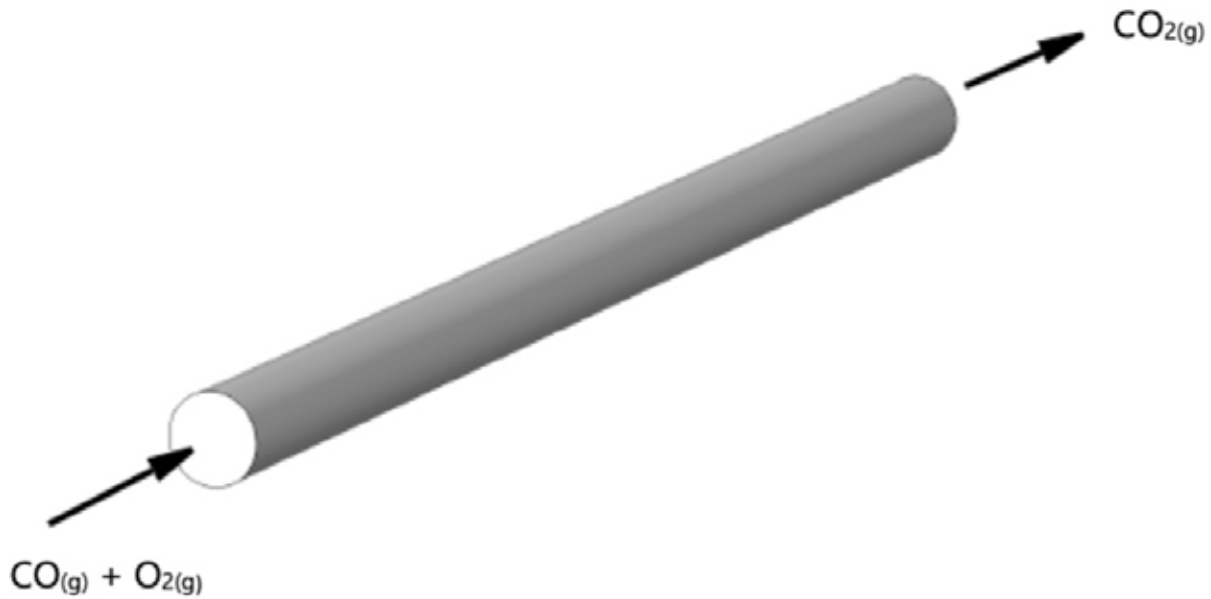


Figura N° 1. Oxidación de CO a CO₂ en un reactor tubular. Adaptada de [13].

En este caso como la reacción es irreversible la velocidad de reacción está dada por:

$$r = k^f c_{CO} c_{O_2}^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

La interfaz química acoplada con la interfaz termodinámica proveen las propiedades térmicas y de transporte de todas las especies y de mezcla (μ , ρ , k , C_p , D_{ij} , κ_m , etc.). Tales propiedades se pueden usar directamente en las otras interfaces.

Ecuaciones de Transporte de Momentum

La conversión de CO en CO₂ lleva a un cambio volumétrico a medida que la reacción procede, debido a que estamos pasando de 1,5 moles de reactantes a 1 mol de productos, por lo cual se espera una compresión del gas. Esto cambia la densidad del fluido, lo cual influencia la velocidad del gas en el reactor. Para considerar este fenómeno en el modelo, se usan las ecuaciones de Navier – Stokes y de continuidad definidas como:

$$\rho(u \cdot \nabla)u = \nabla \cdot [-pI + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot u)I \tag{4}$$

$$\nabla \cdot (\rho u) = 0 \tag{5}$$

Donde ρ es la densidad de la mezcla ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), u es el vector velocidad ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$), p es la presión (Pa), μ la viscosidad de la mezcla ($\text{Pa} \cdot \text{s}$), e I es la matriz identidad.

La densidad es variable y depende de la presión, la temperatura y la composición. Este es el modelo de fase gaseosa definido por defecto en el nodo sistema gaseoso de la interface termodinámica. Se acopla a otras interfaces del modelo a través de las propiedades de mezcla de la interface química.

El modelo aplica la interfaz de flujo laminar, que resuelve las ecuaciones anteriores, para describir los balances de cantidad de movimiento y continuidad (conservación de masa) para fluidos con variaciones en la densidad (flujo compresible).

Las condiciones de borde a utilizar para la interfaz de flujo laminar son: una velocidad de flujo de entrada normal igual a $0.02 \text{ (m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$. Las paredes tienen una condición de borde de no – desliza ($u = 0$). Como el sistema es axisimétrico se especifica una condición de borde de simetría en el centro y la condición de borde de salida especificada por una presión igual a cero sin reflujo.

Ecuaciones de Transporte de Masa con Reacciones Químicas

A medida que avanza la reacción de combustión, la composición de la mezcla cambia de CO y O₂ en la entrada a una mezcla de CO, O₂ y CO₂. El flujo másico total está fuertemente influenciado por el flujo de cada especie. Además, ocurren varias interacciones moleculares; CO interactúa con O₂ y otras moléculas CO, O₂ interactúa con CO y CO₂. Esto implica que la formulación simple de la ley de Fick, con una difusividad constante para cada especie no es aplicable aquí. En una mezcla concentrada multicomponente se deben tener en cuenta todas las posibles interacciones, y el flujo depende de la composición local del fluido. La difusividad de Fick simple solo tiene en cuenta la interacción entre solvente y soluto. En cambio, al calcular el transporte de especies concentradas con las ecuaciones de difusión de Maxwell-Stefan o Mixture-Averaged, se utilizan difusividades multicomponentes [15], las cuales describen las interacciones entre todos los componentes del sistema. Dado que un cambio en la composición de una mezcla de gases afecta la densidad, el transporte de especies debe acoplarse con las ecuaciones de momentum (Gaskell, 2012). La formulación matemática es como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_A) + \nabla \cdot n_A = R_A \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho w_B) + \nabla \cdot n_B = R_B \quad (7)$$

Donde R_i es el termino fuente que representa la cinética de la reacción química.

Ecuaciones de Transporte de Energía

El gas CO y O₂ entran al reactor a 20°C, y el entorno fuera de las paredes del reactor se enfría con convección natural para compensar la exotermicidad de la reacción. Además, también se incluye el calor de reacción, que actúa como término fuente.

La influencia de la temperatura está dada en las propiedades de transporte y térmica que son función de esta variable. En este caso la constante cinética se asumirá constante, no obstante, lo anterior, esta generalmente depende de la temperatura (e.g., expresión de Arrhenius).

Por lo tanto, la entalpía de reacción aumenta la temperatura a medida que el fluido fluye a través del reactor y se refrigera por las paredes para evitar daño estructural. La ecuación de balance de energía es:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = Q - \rho C_p (u \cdot \nabla T) \quad (8)$$

Donde k es la conductividad térmica (W·m⁻¹·K⁻¹), C_p es la capacidad de calor específica (J·kg⁻¹·K⁻¹) y Q es el termino fuente, en este caso de calor (W·m⁻³).

Las condiciones de borde para la transferencia de calor son las siguientes:

1. A la entrada se especifica una temperatura constante igual a 20°C.
2. Como el sistema es axisimétrico, se especifica una condición de borde de simetría en el centro del reactor cilíndrico, matemáticamente esto es: n·ΔT = 0.
3. A la salida se define una condición de borde que especifica que no hay efectos difusivos (térmicos) más allá del límite del sistema.
4. Para refrigerar la pared del reactor se aplica la condición de borde "flujo de calor" donde se elige pérdida de calor por convección natural con aire para un cilindro delgado vertical.

Resultados y Discusiones

La Figura N° 2 presenta la geometría definida para el modelo. Esta corresponde a un rectángulo de 0.1 m de base por 1 m de altura (gas), seguida de un rectángulo de 0.15 cm de base por 1 m de altura (sólido). Debido a que el modelo es 2D axisimétrico, este dibujo resulta en un tubo 3D.

La Figura N° 3 muestra la magnitud de la velocidad a lo largo del reactor.

Se puede apreciar que la velocidad ingresa normal con una magnitud de 0.02 (m·s⁻¹) desarrollando un flujo laminar después de la mitad de su longitud con un máximo en el centro de 0.1 (m·s⁻¹). A la salida la velocidad promedio es de 0.0788 (m·s⁻¹) con un máximo en el centro de 0.146 (m·s⁻¹). Lo anterior indica que ha habido una expansión volumétrica de la mezcla gaseosa a medida que progresa la reacción lo que causa esta aceleración. Aunque el gas se está comprimiendo debido a la reacción química, el la li-



Figura N° 2. Geometría del modelo.

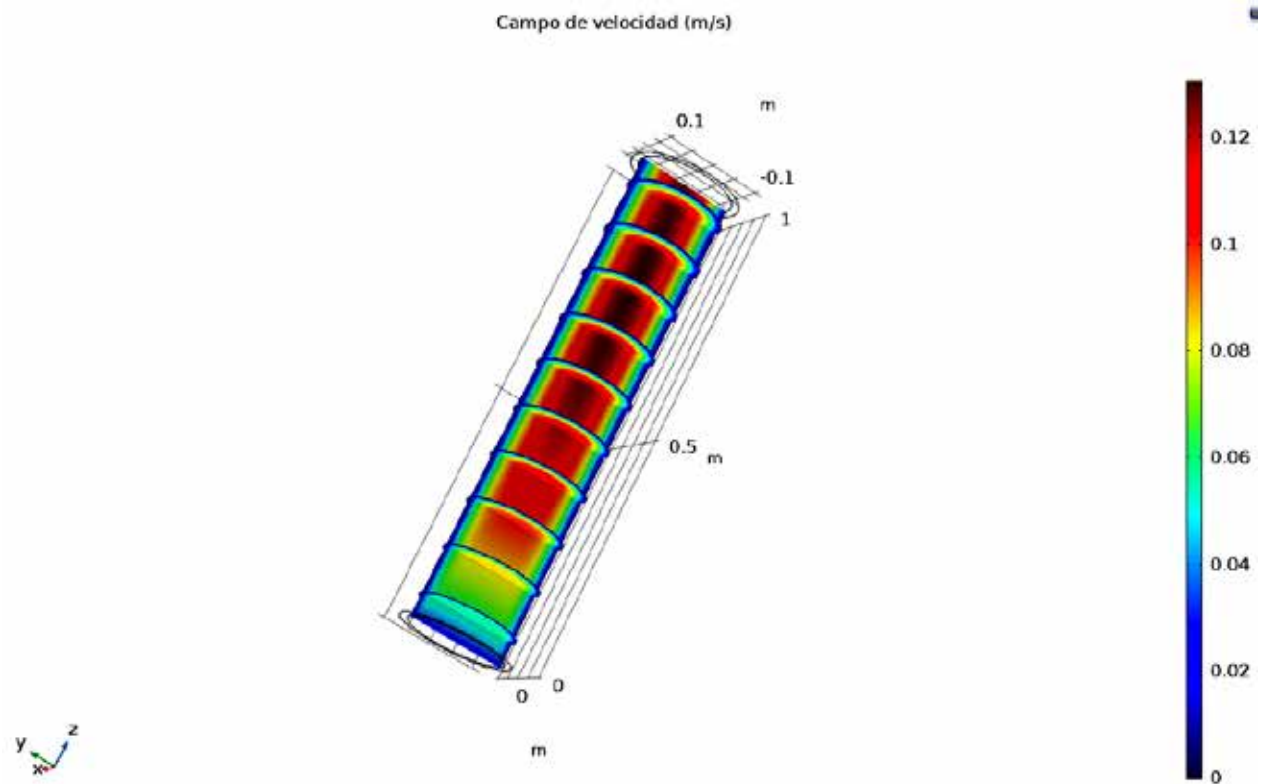


Figura 3. Perfil de velocidad

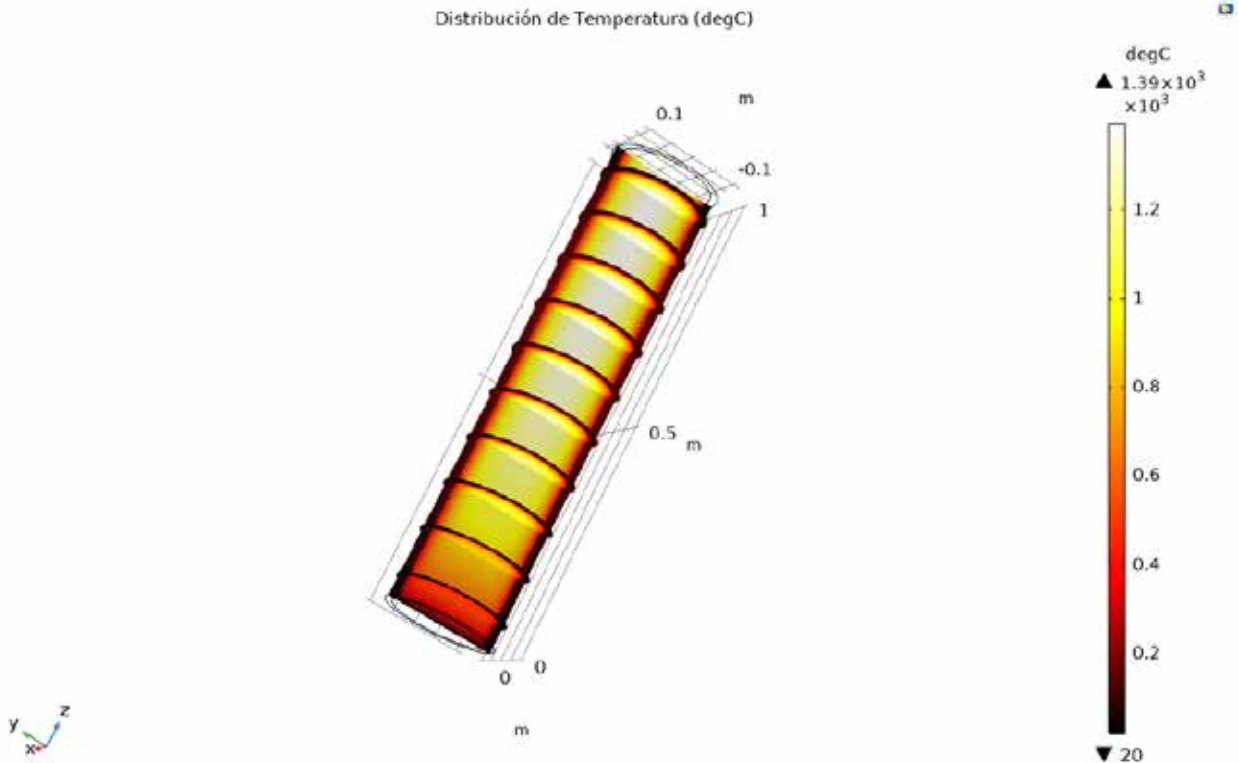


Figura N° 4. Perfil de Temperatura.

beración de calor produce una expansión considerable del sistema, por lo cual el gas no tiene otra opción que acelerar dentro del reactor.

La Figura N° 4 muestra la distribución de temperatura a lo largo del reactor.

El gas ingresa a 20°C y se aprecia que una vez dentro del reactor rápidamente empieza a aumentar su temperatura lo que provoca la expansión del gas y con esto aumenta la velocidad. A la salida, la temperatura promedio alcanza los 1200°C. La pared del reactor producto de la pérdida de calor por convección natural se mantiene a una temperatura promedio de 650°C, lo cual está dentro del rango de trabajo del material (SAE 4340).

La Figura N° 5 muestra la fuente de calor o generación de calor a lo largo del reactor. La fuente de calor está dada por $Q = r \cdot \Delta H$, en donde "r" es la cinética de la reacción química ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) proveniente del módulo de "transporte de especies concentradas", por la entalpía de la reacción ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) de oxidación del CO proveniente del módulo "química". Como la cinética de reacción depende de la concentración de

reactantes y estas son máximas a la entrada, es aquí donde se genera mayor calor, alcanzando un promedio de $7.35 \times 10^5 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$, siguiendo en las paredes del reactor donde alcanza un promedio de $1.5 \times 10^5 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$, finalmente lejos de la entrada y las paredes variación de la cinética deja de ser significativa siendo prácticamente constante en casi todo el reactor, comportamiento que da la menor generación de calor alcanzando un promedio en la salida de $40773 \text{ (W} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$.

La Figura N° 6 muestra la fracción molar del CO a lo largo del reactor.

El gas CO ingresa a una fracción molar de 0.63 y se empieza a consumir entrando al reactor siendo mayor su consumo en las paredes del reactor donde llega a una fracción molar de 0.25 en el extremo de salida. La fracción másica promedio a la salida es de 0.32041 lo que indica que la reacción ha tenido solo un 48.56 % de avance. Producto de este mayor consumo de reactivos por reacción química es que en las paredes la cinética de reacción y la generación de calor son mayores.

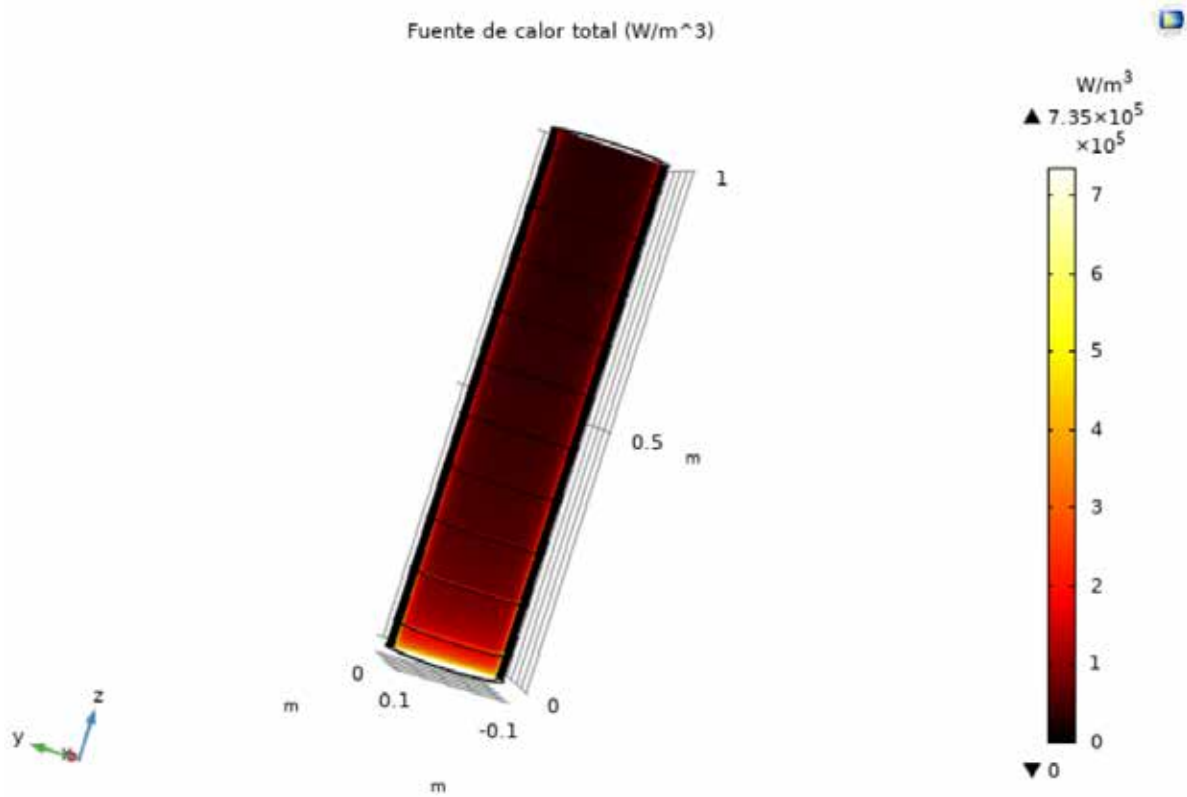


Figura N° 5. Generación de calor dentro del reactor.

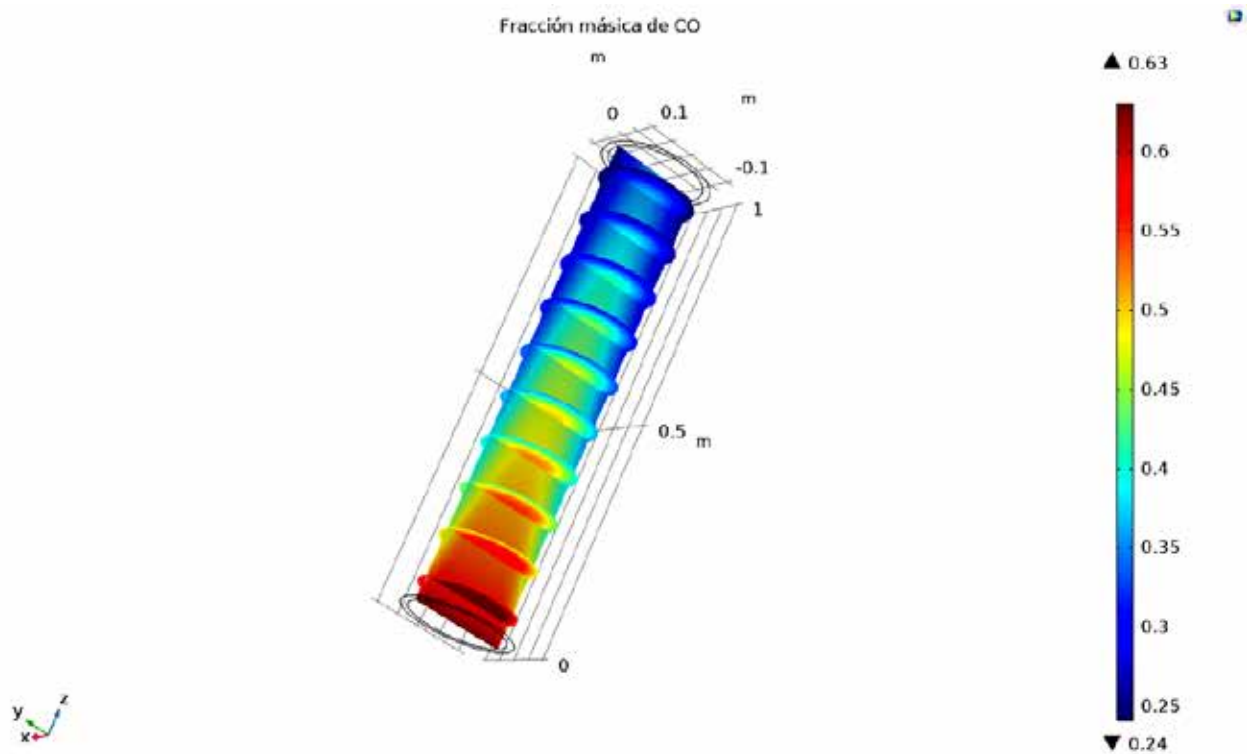


Figura N° 6. Fracción molar de CO a lo largo del reactor.

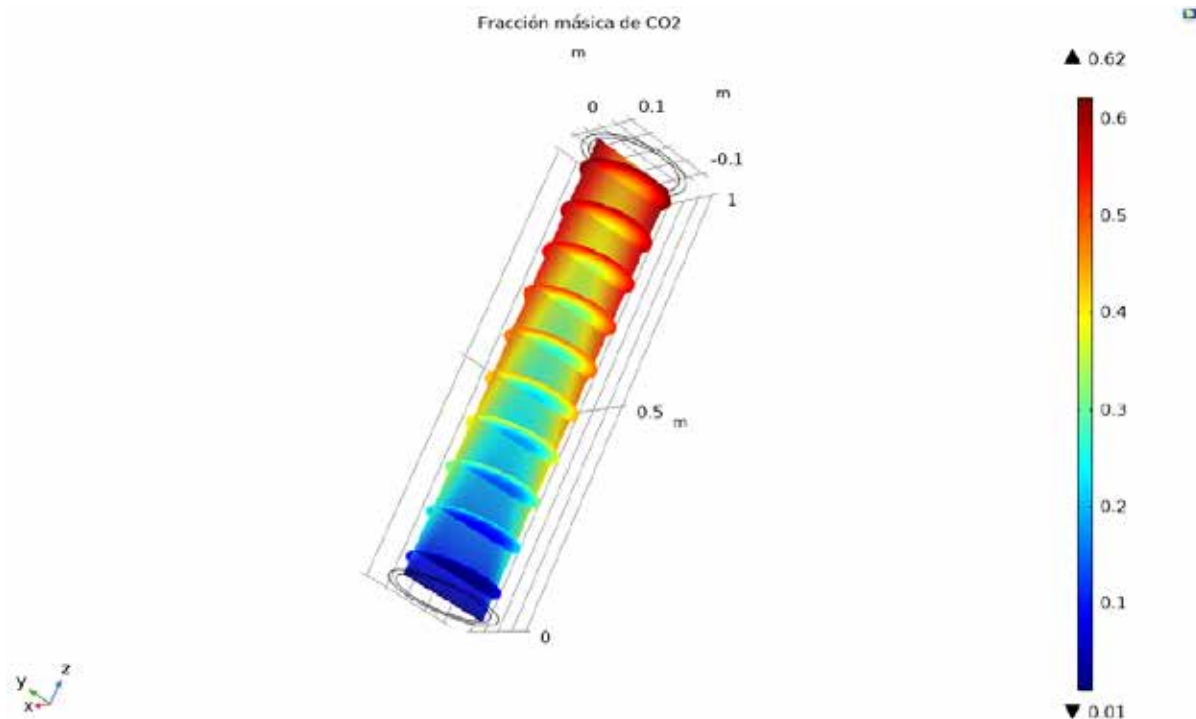


Figura N° 7. Fracción molar de CO_2 a lo largo del reactor.

La Figura N° 7 muestra la fracción molar del CO_2 a lo largo del reactor.

En la región cerca de la pared la fracción en peso es mucho mayor que en la región central debido a que las velocidades en la pared son menores con lo cual aumenta el tiempo de residencia y por ende la generación de CO_2 producto del consumo de CO y O_2 . La fracción másica promedio del CO_2 en la salida es 0.4963. Como ya se informó la fracción másica promedio de CO a la salida es de 0.3204 y finalmente la fracción másica promedio del O_2 en la salida es 0.1833. Donde mayormente avanza la formación de CO_2 , es en las paredes donde la velocidad y temperatura son menores en la dirección radial obteniéndose una fracción másica de 0.55 en la salida. Si bien la fracción másica de CO_2 aumenta a lo largo del reactor hasta un promedio de 0.4963 en el extremo de salida, lo que es indicativo de su formación, los perfiles en la dirección radial producto de los perfiles de velocidad y térmicos son interesantes de considerar en el diseño del reactor

Conclusiones

Se desarrolla un perfil de velocidad en flujo laminar en la longitud del reactor, lo cual afecta el tiempo de residencia de los reactivos y productos radialmente desde el centro a la pared de reactor, que a su vez

afecta la cinética de reacción, que a su vez afecta la generación de calor y está a la formación de CO_2 .

La temperatura sube significativamente hasta un valor máximo de 1200°C en la salida central del reactor, sin embargo, la pared se mantiene protegida a una temperatura promedio de 600°C por su enfriamiento por convección natural con aire, lo cual está dentro del rango de trabajo del material seleccionado. La generación de calor es altamente significativa, aumentando la temperatura y velocidad del fluido a lo largo del reactor.

Si bien la reacción ocurre, para la longitud del reactor esta no se completa ya que se obtiene solo un 48.56% de avance, y, además, la fracción másica promedio de CO a la salida es de 0.3204 y la fracción másica promedio del O_2 en la salida es 0.1833, lo que también es indicativo que los reactantes no se han consumido por completo.

Parámetros de diseño, tales como: diámetro y longitud del reactor, generación de calor modificando la temperatura de entrada lo cual incide en las propiedades térmicas y de transporte de todas las especies y mezclas, la tasa de remoción de calor, generación de turbulencia modificando la velocidad de entrada, etc., deberían evaluarse para aumentar el avance de la reacción.

Referencias

- [1] COMSOL Multiphysics, Comsol Documentation, License 3.3.0.405 2006/08/31, N° 1023343.
- [2] Fogler, H. S., & Fogler, S. H. (1999). Elements of chemical reaction engineering. Pearson Educacion.
- [3] Chen, Y. B., Lei, Z. L., Li, L. Q., & Wu, L. (2006). Experimental study on welding characteristics of CO2 laser TIG hybrid welding process. *Science and Technology of Welding and Joining*, 11(4), 403-411.
- [4] Edwards, K. (2022). Co2 Paintball Tanks vs. Compressed Air—which one?.
- [5] Saito, N., Ogawa, Y., Saso, Y., Liao, C., & Sakei, R. (1996). Flame-extinguishing concentrations and peak concentrations of N2, Ar, CO2 and their mixtures for hydrocarbon fuels. *Fire Safety Journal*, 27(3), 185-200.
- [6] Austin, E. E., Castro, H. F., Sides, K. E., Schadt, C. W., & Classen, A. T. (2009). Assessment of 10 years of CO2 fumigation on soil microbial communities and function in a sweetgum plantation. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(3), 514-520.
- [7] Jerold, B. D., & Kumar, M. P. (2012). Experimental comparison of carbon-dioxide and liquid nitrogen cryogenic coolants in turning of AISI 1045 steel. *Cryogenics*, 52(10), 569-574.
- [8] Bodsworth, C. (1963). Physical chemistry of iron and steel manufacture. Longmans.
- [9] Carpenter, A. M. (2006). Use of PCI in blast furnaces. London, UK: IEA Clean Coal Centre.
- [10] Schievano, A., Pant, D., & Puig, S. (2019). Microbial synthesis, gas-fermentation and bioelectroconversion of CO2 and other gaseous streams. *Frontiers in Energy Research*, 7.
- [11] Zhongming, Z., Linong, L., Xiaona, Y., Wangqiang, Z., & Wei, L. (2018). New, greener prospects for steel waste gases.
- [12] Kealey, G. P. (2009). Carbon monoxide toxicity. *Journal of burn care & research*, 30(1), 146-147.
- [13] Dissociation in a Tubular Reactor, Comsol Documentation, 2017.
- [14] Brokaw, R. S. (1967, January). Ignition kinetics of the carbon monoxide-oxygen reaction. In *Symposium (International) on Combustion (Vol. 11, No. 1, pp. 1063-1073)*. Elsevier.
- [15] Wesselingh, J. A., & Krishna, R. (2000). Mass transfer in multicomponent mixtures (Vol. 203). Delft: Delft University Press.
- [16] Gaskell, D. (2012). An introduction to transport phenomena in materials engineering. Momentum Press.

Sobre la definición y cálculo de la Energía de Falla de Apilamiento

XXXXXXXXXX
XXXXXXXXXX

Constanza Bravo R., Alberto Monsalve G
Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería.
Universidad de Santiago de Chile.
xxxxxxxxxxxx@usach.cl

Resumen

Los aceros austeníticos de alto contenido en manganeso ($Mn > 20\%$) de estructura FCC, pertenecen a la nueva generación de aceros avanzados de alta resistencia, esto por su buen comportamiento mecánico global. Las mejores propiedades de estos materiales se deben a la competencia entre los distintos mecanismos de deformación que pueden manifestarse, estando estos relacionados con la Energía de Falla de Apilamiento (EFA), que define la prevalencia de un mecanismo por sobre otro, siendo estos el deslizamiento de dislocaciones, el maclado mecánico y la transformación de austenita- γ a martensita- ϵ . Este artículo explica el concepto de la Energía de Falla de Apilamiento dentro de materiales FCC, los métodos de obtención y los mecanismos de deformación que son regidos por esta, para finalizar con el planteo del modelo de Olson y Cohen y su aplicación en un acero específico de composición Fe-22%Mn-0,6%C en un rango de temperatura entre 50 a 600 [K]. Se demuestra que la EFA es proporcional a la temperatura y que se relaciona principalmente con la interacción de los elementos de aleación.

Palabras Clave: xxxxxx xxxx xxxxxx

Abstract

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Keywords: xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx

Introducción

La manera en la que se van apilando los planos compactos de átomos de un arreglo cristalino se denomina secuencia de apilamiento. Cuando existen determinadas sucesiones de planos, se producen ciertos tipos estructuras, por ejemplo, la sucesión de planos ABCABCABC genera la estructura centrada en las caras (FCC), mientras que la secuencia ABA-BAB reproduce la estructura hexagonal compacta (HCP). Dentro de este apilamiento, puede ocurrir una secuencia inadecuada de planos, lo cual produce una falla que lleva asociada una energía por unidad de área, la Energía de Falla de Apilamiento (EFA) medida en $[J/m^2]$.

Energía de Falla de Apilamiento

Para entender de donde proviene la EFA, es preciso comenzar analizando el deslizamiento de dislocaciones en un cristal de estructura FCC. Cuando en materiales con este tipo de estructura, Figura N° 1a,

se interrumpe la secuencia ABCABCABC de sus planos quitando uno de ellos, ocurre que se forma otro tipo de estructura (ver Figura N° 1c). Como se observa a continuación, si a la secuencia normal ABCABC (estructura FCC), se quita el plano C, se forma un nuevo apilamiento ABABAB, Figura N° 1b, asociada a una estructura HCP.

El deslizamiento de dislocaciones en un cristal FCC ocurre en el sistema indicado por la familia de direcciones $\langle 110 \rangle$ y asociado a la familia de planos $\{111\}$, siendo su vector de Burgers, $b = (a_0/2) \langle 110 \rangle$, donde a_0 corresponde al parámetro de red (Campbell F., 2008).

Como se observa en la Figura N° 2, si la dislocación perfecta se disocia en dos dislocaciones parciales, disminuye la energía de deformación elástica asociada a la aparición de las dos dislocaciones parciales, conocidas como "Dislocaciones parciales de Shockley" (Kibey *et al.*, 2007), pues estas deslizan a través de los espacios interatómicos. Para entender

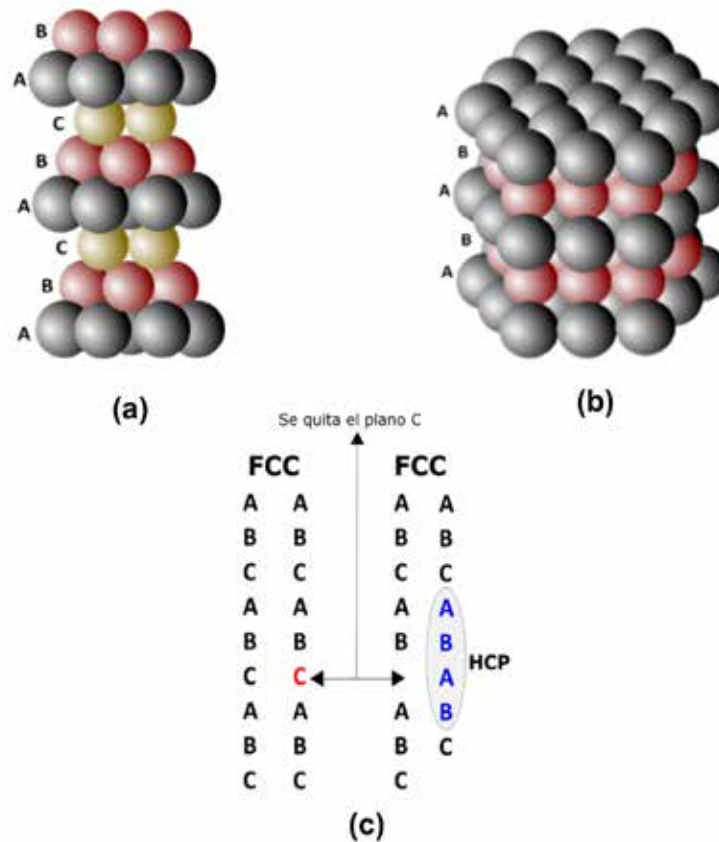


Figura N° 1. Secuencias de apilamiento (a) ABCABC; (b) ABAB; (c) Falla de apilamiento en que se quita el plano C.

lo expuesto, se analiza a continuación geométrica y energéticamente este deslizamiento.

En el deslizamiento de la dislocación total, el vector

de Burgers asociado es $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$, que, si se disocia en dos dislocaciones parciales, queda expresado por la ecuación [E-1]:

$$\frac{1}{2}[\bar{1}10] = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{2}11] \quad \text{[E-1]}$$

Dado que la energía asociada a una dislocación es proporcional al cuadrado del vector de Burgers (Dieter G., 1988), se tiene que el requerimiento energético del deslizamiento de la dislocación completa versus la de las dislocaciones parciales es:

Dislocación perfecta:

$$\frac{1}{2}[\bar{1}10] = \frac{1}{4} \times 2 = \frac{1}{2}$$

Dislocaciones parciales:

$$\frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{2}11] = \frac{1}{36} \times 6 + \frac{1}{36} \times 6 = \frac{1}{3}$$

Dado que $1/2 > 1/3$, se requiere mayor energía para deslizar una dislocación completa en comparación a si esta se disocia en dos parciales, por lo tanto, en el deslizamiento predomina la disociación de dislocaciones parciales. Este fenómeno genera dos consecuencias: la primera es que se produce una alteración (falla) en la secuencia de apilamiento de los planos delimitada por estas mismas dislocaciones quedando los átomos en la misma posición respecto a sus contiguos antes del deslizamiento (Campbell F., 2008), tal como se observa en la Figura 3; la segunda es que, debido a la falla mencionada anteriormente, se produce un aumento en la energía del sistema pues las dislocaciones al ser del mismo signo sufren repulsión entre ellas especialmente si están cercanas, Figura 3b (Kelly & Knowles, 2012). El equilibrio será restablecido contrarrestando esta repulsión a través de una energía por unidad de área, la Energía de Falla de Apilamiento (EFA) (Abbaschian R, 2009). Si las dislocaciones no están disociadas, es usual que exista deslizamiento cruzado de dislocaciones, o sea, que en el deslizamiento al encontrar un obstáculo que le impide seguir en movimiento, esta dislocación puede desplazarse a un segundo

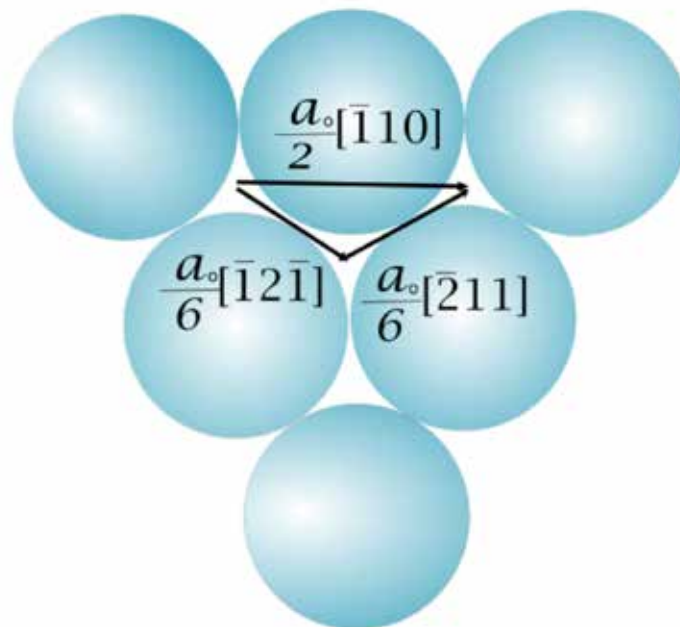


Figura N° 2. Disociación de una dislocación en dislocaciones parciales.

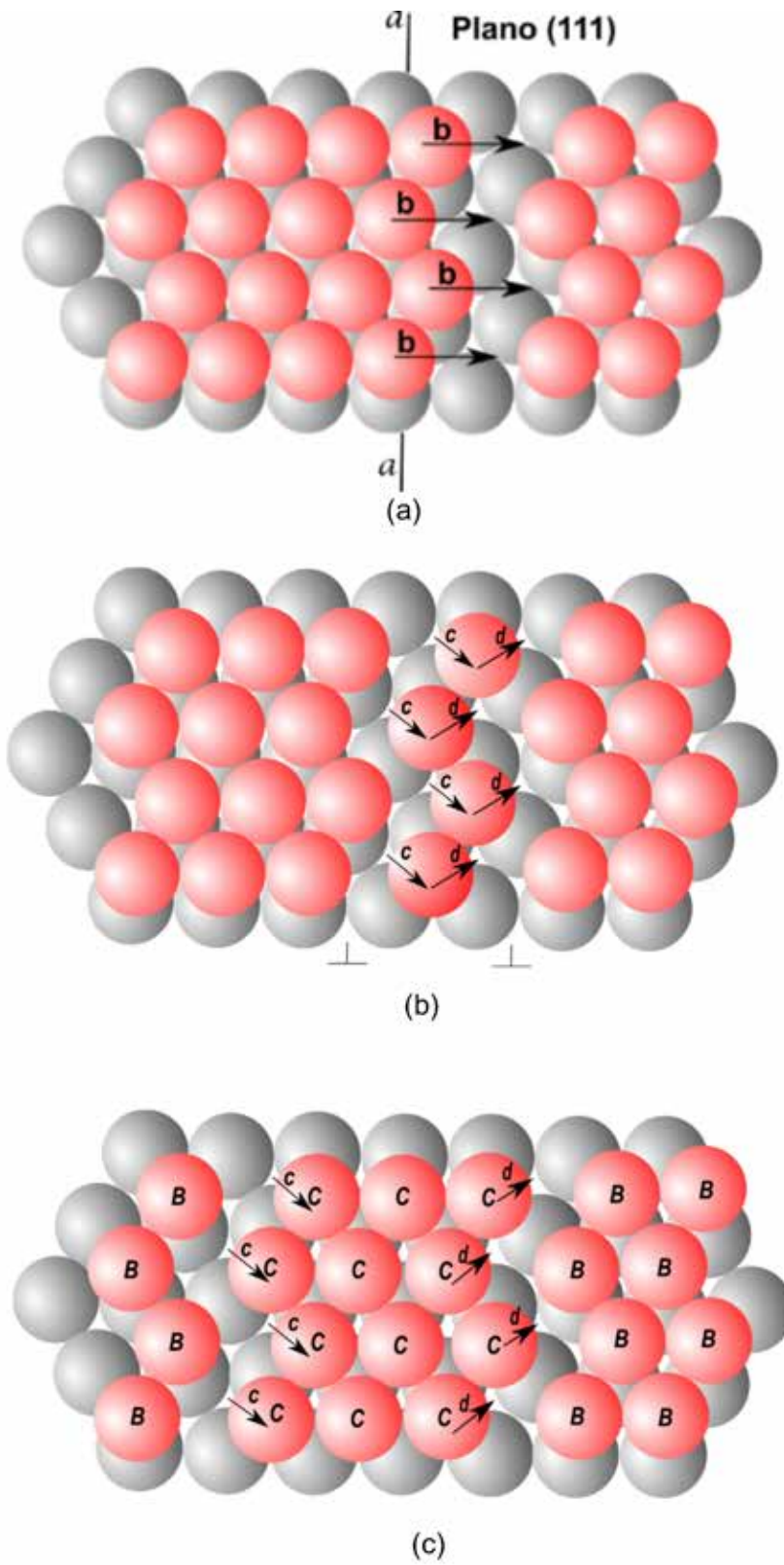


Figura N° 3. Movimiento de átomos en el plano (111) de la celda FCC; (a) Dislocación total; (b) Dislocación parcial; (c) Dislocación extendida.

sistema de deslizamiento que se cruce con el anterior, también orientado de manera apropiada, y continuar moviéndose (Askeland & Wright, 2016).

Métodos de obtención de la EFA

Existen diversos métodos para determinar la Energía de Falla de Apilamiento (EFA), que asocian el análisis de la extensión de las dislocaciones dentro de un cristal.

Microscopía Electrónica de Transmisión

Uno de los métodos es la determinación de la distancia entre dislocaciones parciales mediante la Microscopía Electrónica de Transmisión, sin embargo, esta técnica tiene la desventaja de medir en sectores localizados, por lo que su uso será válido sólo para materiales que tienen homogeneidad en deformación y composición química (Steffens *et al.*, 1987).

Difracción de Rayos X

A través de la metodología de análisis de difractogramas para la determinación de la EFA, las variaciones en los picos de difracción de rayos X se pueden deber a diversos factores como fallas de apilamiento, maclas, límites de grano, defectos puntuales, entre otros. Por tanto, mediante un adecuado tratamiento de resultados, se podrán determinar las variables que se les asocian. Para el caso de la determinación de EFA se hace necesaria la determinación de la microdeformación y la probabilidad de falla de apilamiento (Ungár, 2004).

Modelamiento termodinámico

Otro método para la determinación de EFA es el que se realiza mediante modelamiento termodinámico,

destacando el trabajo de Hirth sobre la termodinámica de fallas de apilamiento, que toma en cuenta la influencia de la composición química, tamaño de grano y temperatura dentro de valor de esta energía (Hirth, 1970). En la sección 5 se aborda una de las propuestas a este cálculo termodinámico, el modelo de Olson y Cohen, que ha sido simplificado por varios autores tales como Allain (Allain *et al.*, 2004).

Mecanismos de deformación regidos por la EFA

Hasta el momento, se ha analizado la EFA dentro de las estructuras FCC. Para complementar el estudio, se incluirá el análisis de aceros avanzados de alta resistencia, específicamente aceros austeníticos de alto contenido en manganeso ($Mn > 20\%$), que poseen la estructura estudiada mencionada anteriormente. Estas aleaciones han sido y siguen siendo estudiadas debido a su excelente comportamiento mecánico, pues combinan la alta resistencia y una gran ductilidad (De Cooman *et al.*, 2018).

Varios autores (Dumay *et al.*, 2008), (Allain *et al.*, 2004), (Kim *et al.*, 2011), (Kibey *et al.*, 2007), (Takai *et al.*, 1993), (Karaman *et al.*, 2000), han estudiado la relación entre los rangos de la EFA y los mecanismos de deformación, obteniendo en la mayoría de los casos, que para el sistema ternario compuesto por Fe-Mn-C, sistema cúbico centrado en las caras, a altos valores de EFA > 35 [mJ/m²], se favorece el deslizamiento cruzado de dislocaciones, a valores entre 18 y 35 [mJ/m²] el mecanismo de deformación predominante es el maclado mecánico y, finalmente a EFA < 18 [mJ/m²], se produce la transformación

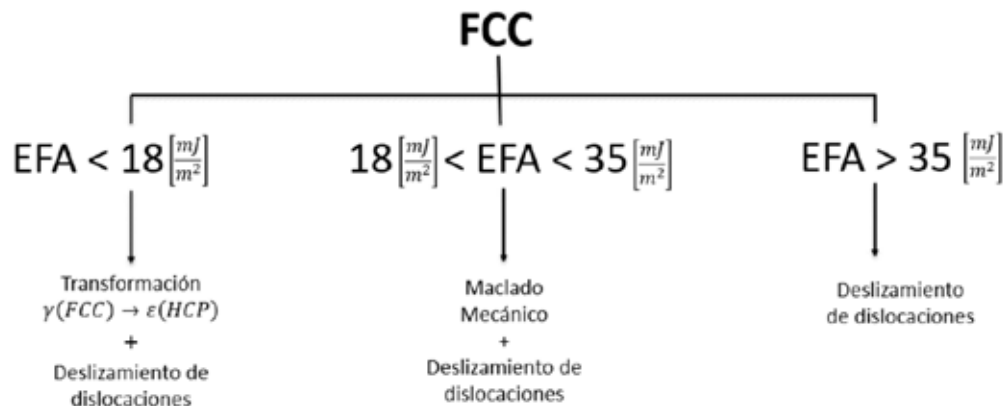


Figura N° 4. Mecanismos de deformación delimitados por la Energía de Falla de Apilamiento (EFA).

$\gamma(\text{FCC}) \rightarrow \varepsilon(\text{HCP})$, ver Figura N° 4. Cabe destacar que independiente de cada mecanismo, siempre existe en cierta cantidad el deslizamiento de dislocaciones.

Modelo termodinámico de Olson y Cohen

A partir de la propuesta de Hirth (Hirth, 1970), nacen distintos métodos numéricos que simplifican el cálculo de la Energía de Falla de Apilamiento (EFA). Uno de ellos, es la propuesta de Olson y Cohen (Olson & Cohen, 1974), método termodinámico numérico de los más empleados. En términos simples, la EFA se define como la energía libre de Gibbs por unidad de área necesaria para crear una placa de martensita- ε (HCP) de un espesor de sólo dos capas atómicas, (Allain *et al.*, 2004), que se define con el símbolo Γ , calculándose a través de la ecuación [E-2], como se muestra a continuación:

$$\Gamma = 2\rho\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon} + 2\sigma^{\gamma/\varepsilon} \quad [\text{E-2}]$$

En que:

ρ : Densidad molar superficial

Para obtener la densidad molar superficial se considera el número de átomos por unidad de área con centros que se encuentran en el plano, de la siguiente forma.

$$\text{Densidad planar superficial} = \frac{\text{Átomos por plano} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2} \right]}{\text{Área del plano}} \quad [\text{E-3}]$$

El plano (111) de la celda FCC se expone a través de la Figura N° 5.

Considerando que la base de la cara del plano es $a_0\sqrt{2}$ [m], se tiene:

$$\begin{aligned} (a_0\sqrt{2})^2 &= \left(\frac{a_0\sqrt{2}}{2}\right)^2 + h^2 \\ h &= a_0\sqrt{\frac{3}{2}} \end{aligned}$$

Ahora, el área del plano es:

$$\text{Área del plano} = \frac{a_0\sqrt{2} \cdot a_0\sqrt{\frac{3}{2}}}{2} = \frac{a_0^2\sqrt{3}}{2}$$

Volviendo a la ecuación [E-3] y dado que el número de átomos en este plano es $2\left(3 \times \frac{1}{2} + 3 \times \frac{1}{6}\right) = 2$, se tiene:

$$\text{Densidad planar superficial} = \frac{2}{\frac{a_0^2\sqrt{3}}{2}} = \frac{4}{a_0^2\sqrt{3}} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2} \right]$$

El término ρ del modelo de Olson y Cohen considera la densidad molar superficial, por lo tanto, utilizando el número de Avogadro N para obtener la relación molar:

$$\text{Densidad molar superficial } (\rho) = \frac{4}{a_0^2\sqrt{3}} \left[\frac{\text{átomos}}{\text{m}^2} \right] \times \frac{1 \text{ [mol]}}{6,02 \times 10^{23} \text{ [átomos]}}$$

Por lo tanto, la densidad molar superficial viene dada por:

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3} a_0^2 N} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right] \quad [\text{E-4}]$$

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$: Fuerza motriz para que se produzca la transformación de austenita γ (FCC) a martensita- ε (HCP).

Para comenzar, se muestra cómo se comporta la energía libre de Gibbs de una solución sólida binaria compuesta por Fe y Mn. Este desglose está basado en el artículo de Allain, quien simplifica el modelo de Olson y Cohen (Allain *et al.*, 2004).

$$G^\Phi = X_{Fe}G_{Fe}^{\Phi} + X_{Mn}G_{Mn}^{\Phi} + RT(X_{Fe}\ln X_{Fe} + X_{Mn}\ln X_{Mn}) + \Omega^\Phi + G_{mag}^\Phi \quad [\text{E-5}]$$

X representa la fracción molar, G^{Φ} la energía libre de Gibbs del elemento puro en la solución sólida Φ , R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, Ω^Φ la energía de Gibbs molar de exceso debido a la mezcla y G_{mag}^Φ la energía molar de Gibbs debido al estado magnético de la fase. Los dos últimos términos, se desglosan a continuación.

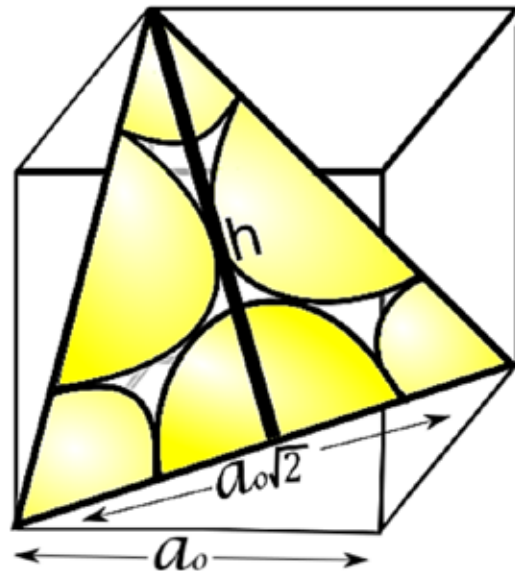


Figura N° 5. Disposición de átomos en el plano (111) en la celda FCC.

El término dado por Ω^Φ se puede determinar a través del modelo de soluciones subregulares (Gaskell D., 2018) . Por lo tanto, para el sistema Fe-Mn.

$$\Omega^\Phi = X_{Fe}X_{Mn}[L^{\circ,\Phi} + L^{1,\Phi}(X_{Fe} - X_{Mn})] \quad [E-6]$$

Donde, $L^{\circ,\Phi}$, representa una función lineal de la temperatura, pero independiente de la composición de la aleación y el término $L^{\circ,\Phi}$ una constante.

Para el término G_{mag}^Φ , es importante mencionar que, en este sistema, lo que se quiere analizar es la diferencia de energías libres de Gibbs entre las fases austenita FCC (γ) y la martensita HCP (ε), las cuales tienen la característica de ser fases antiferromagnéticas y tienen su propia temperatura de transición entre los estados paramagnético y antiferromagnético, conocida como la temperatura de Néel (Hillert & Jarls, 1978).

$$G_{mag}^\Phi = RT \ln \left(\frac{\beta^\Phi}{\mu_B} + 1 \right) f^\Phi(\tau^\Phi) \quad [E-7]$$

R : Constante universal de los gases ideales [8,314 J/mol K]

T : Temperatura seleccionada para el cálculo de la EFA [K]

β^Φ : Momento magnético de la fase Φ [A m²].

μ_B : Magnetón de Bohr = 9,27x10⁻²⁴ [A m²].

f^Φ : Función polinómica dependiente de la composición química y de τ^Φ .

τ^Φ : Cociente entre la temperatura seleccionada para el cálculo de la EFA y la temperatura de Néel de la fase Φ .

Además:

$$\tau^\Phi = \frac{T}{T_{Néel}^\Phi} \quad [E-8]$$

Las fases γ (FCC) y ε (HCP) experimentan una condición magnética que se modifica cuando atraviesan la temperatura de Néel. Con la función $f^\Phi(\tau^\Phi)$ se impone la condición que considera la modificación mencionada, y las expresiones están dadas a continuación.

Para $\tau^\Phi < 1$:

$$f^\Phi(\tau^\Phi) = 1 - \left[\frac{79\tau^{-1}}{140p} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \right] \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) / D \quad [E-9]$$

Mientras que para $\tau^\Phi > 1$:

$$f^\Phi(\tau^\Phi) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / D \quad [E-10]$$

Siendo D un valor constante definido como:

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11,692}{15,975} \left(\frac{1}{p} - 1 \right) \quad [E-11]$$

El parámetro p describe la fracción de entalpía magnética que es absorbida por la temperatura de Néel y que depende de la estructura cristalina. Dado que se está analizando austenita- γ (FCC) y martensita- ε (HCP), el valor de $p=0,28$ (Zambrano, 2016).

Ahora bien, la solución sólida denominada por Φ corresponde a las fases de austenita γ y martensita ε , por lo tanto, la ecuación [E-5], quedaría escrita de la siguiente forma si se considera el paso de γ a ε .

$$\Delta G^{T-\varepsilon} = X_{Fe}(G_{Fe}^{\circ,\varepsilon} - G_{Fe}^{\circ,\gamma}) + X_{Mn}(G_{Mn}^{\circ,\varepsilon} - G_{Mn}^{\circ,\gamma}) + (\Omega^\varepsilon - \Omega^\gamma) + (G_{mag}^\varepsilon - G_{mag}^\gamma) \quad [E-12]$$

En la ecuación [E-12] los términos T y R están considerados en la energía molar de Gibbs debido al estado magnético de la fase (G_{mag}^Φ) tal como se observa en la ecuación [E-7].

Más simplificado y considerando un tercer elemento (C), queda un sistema ternario dado por Fe-Mn-C, la ecuación [E-12], quedaría (Allain *et al.*, 2004):

$$\Delta G^{T-\varepsilon} = X_{Fe}\Delta G_{Fe}^{T-\varepsilon} + X_{Mn}\Delta G_{Mn}^{T-\varepsilon} + X_C\Delta G_C^{T-\varepsilon} + X_{Fe}X_{Mn}\Omega_{FeMn}^{T-\varepsilon} + X_{Fe}X_C\Omega_{FeC}^{T-\varepsilon} + X_{Mn}X_C\Omega_{MnC}^{T-\varepsilon} + \Delta G_{mag}^{T-\varepsilon} \quad [E-13]$$

$\sigma^{T/\varepsilon}$: Energía por unidad de superficie de la interfase (111) entre austenita γ (FCC) y martensita- ε (HCP).

Varios autores coinciden en que este valor sea tomado entre los rangos de 5 y 15 [mJ/m²] para la transición de γ (FCC) y ε (HCP) (Zambrano, 2016), (Saeed-Akbari *et al.*, 2009), (Pierce *et al.*, 2014).

Aplicación del Modelo de Olson y Cohen

Una de las aplicaciones más relevantes de la EFA es que a partir de su valor, se puede deducir el mecanismo de deformación que experimentará un material (Allende, 2020). Por ende, para concretar lo estudiado hasta el momento, se calcula el valor de la EFA a temperaturas variables entre 50 y 600 [K] (-223 a 327 [°C]) para un acero que tiene como característica un alto porcentaje de manganeso. Con el fin de observar el efecto de la temperatura dentro del modelo Olson y Cohen se utiliza el sistema ter-

nario utilizado en el desglose de la ecuación **[E-13]**, correspondiente a Fe-22%Mn-0,6%C.

La densidad molar superficial se define a través de la ecuación **[E-3]**, donde el parámetro de red conserva un valor constante igual a 0,361 [nm], de acuerdo a Curtze (Curtze *et al.*, 2011).

Reemplazando en la ecuación **[E-3]**:

$$\rho = \frac{4}{\sqrt{3}} \frac{1}{(3,61 \times 10^{-10}[\text{m}])^2 (6,022 \times 10^{23}[\text{mol}^{-1}])} = 2,96 \times 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \right]$$

Para la energía por unidad de superficie de la interfase (111) entre austenita γ (FCC) y martensita- ε (HCP) se propone un valor de 9 [mJ/m²], mientras que para los parámetros de las ecuaciones **[E-7]**, **[E-8]** y **[E-13]**, se utilizaron las funciones resumidas en la Tabla N° 1.

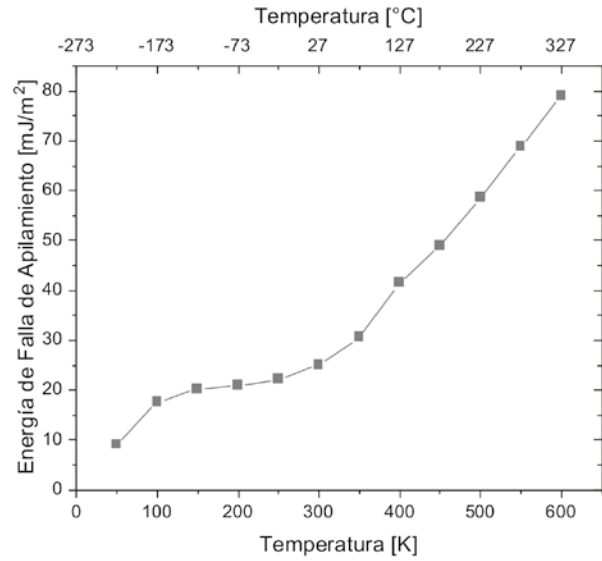


Figura N° 6. Comportamiento de la EFA a distintas temperaturas.

Parámetro	Función
$\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$-2243,38 + 4,309T$ [J/mol]
$\Delta G_{Mn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$-1000,0 + 1,123T$ [J/mol]
$\Delta G_C^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	-22166 [J/mol]
$\Omega_{FeMn}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	$2180 + 532(X_{Fe} - X_{Mn})$ [J/mol]
$\Omega_{FeC}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	42500 [J/mol]
$\Omega_{MnC}^{\gamma \rightarrow \varepsilon}$	26910 [J/mol]
$T_{Néel}^{\gamma}$	$669,27(1 - \exp(-5,46X_{Mn})) - 0,241X_C(1 - X_{Mn} - X_C) - 109$ [K]
$T_{Néel}^{\varepsilon}$	$580 X_{Mn}$ [K]
$\frac{\beta^{\gamma}}{\mu_B}$	$0,7X_{Fe} + 0,62X_{Mn} - 0,5X_{Fe} X_{Mn}$
$\frac{\beta^{\varepsilon}}{\mu_B}$	$0,62 X_{Mn}$
R	$8,314$ [J/mol K]
$\sigma^{\gamma/\varepsilon}$	$0,009$ [J/m ²]

Tabla N° 1. Funciones utilizadas para las ecuaciones **[E-7]**, **[E-8]** y **[E-13]**, (Allain *et al.*, 2004).

A partir de la ecuación [E-2] que muestra el cálculo de la EFA (Γ) y el desglose completo del modelo de Olson y Cohen para la aleación seleccionada, en la Tabla N° 2 se resume como la EFA varía con temperatura y según la Figura N° 4 se puede predecir a través de esta, los mecanismos de deformación asociados.

A través de la Tabla N° 2 y la Figura N° 6, se observa que la EFA aumenta con la temperatura, debido a que este parámetro influye en la interacción que se produce entre los elementos considerados en la aleación. Se observa entonces que la EFA disminuye acorde baja la temperatura, produciendo en este caso la transformación martensítica $\gamma \rightarrow \epsilon$, ya que esta requiere menores energías permitiendo que las dislocaciones parciales se mantengan disociadas. A temperaturas intermedias, el maclado desplaza esta transformación como mecanismo de deformación. Finalmente, a altas temperaturas el mecanismo de deformación predominante es el deslizamiento de dislocaciones completas, situaciones concordantes a lo estudiado a lo largo del artículo.

BOX 1 – Martensita ϵ

La tendencia de un material a deformarse mediante un mecanismo u otro está dado por la EFA. Para el caso específico de los aceros austeníticos de alto contenido de Mn (FCC), a bajos valores de EFA pueden sufrir transformaciones de austenita γ (FCC) a martensita- ϵ (HCP). De forma general, la transformación de austenita γ (FCC) a martensita- ϵ (HCP) presenta similitudes importantes con el maclado debido a la manera análoga en que se producen las maclas y los cristales de martensita, pues en ambos casos, los átomos dentro de los volúmenes cristalinos finitos de la fase original se realinean como redes de cristales nueva (Verhoeven, 1987). En el maclado este realineamiento reproduce la estructura cristalina original, pero con una nueva orientación. En la placa martensítica, no sólo se produce una nueva orientación, sino también una nueva estructura cristalina (ver Figura N° 7). Ambos procesos pueden ser inducidos térmicamente o por deformación, y se basan en la disociación de dislocaciones perfectas (completas) en dislocaciones parciales a través de planos compactos (Abbaschian R, 2009).

T [K]	EFA [mJ/m ²]	Mecanismo de deformación predominante
50	9,08	Transformación γ (FCC) \rightarrow ϵ (HCP)
100	17,67	Transformación γ (FCC) \rightarrow ϵ (HCP)
150	20,25	Maclado mecánico
200	20,93	Maclado mecánico
250	22,16	Maclado mecánico
300	25,03	Maclado mecánico
350	30,62	Maclado mecánico
400	41,47	Deslizamiento de dislocaciones
450	48,92	Deslizamiento de dislocaciones
500	58,68	Deslizamiento de dislocaciones
550	68,74	Deslizamiento de dislocaciones
600	78,91	Deslizamiento de dislocaciones

Tabla N° 2. Variación de la EFA con la temperatura y los posibles mecanismos de deformación.

En la transformación de austenita γ (FCC) a martensita- ϵ (HCP), el deslizamiento se produce plano por medio (Shewmon *et al.*, 1969), mientras que en el maclado se desarrolla en cada plano, o sea que, las fallas de apilamiento se extienden en forma paralela en todos los planos compactos, mientras que en la transformación austenita γ (FCC) \rightarrow ϵ (HCP) las fallas se extienden cada dos planos, dando lugar a delgadas placas de estructura HCP en la matriz austenítica (Bordone, 2021).

Como es bien sabido, en el temple de aleaciones ferrosas, a ciertas composiciones se obtiene una estructura martensítica (BCT) conocida como α' (BCT), por lo tanto, la transformación del tipo γ (FCC) \rightarrow α' (BCT) es una transformación directa, sin embargo, existe una múltiple del tipo γ (FCC) \rightarrow ϵ (HCP) \rightarrow α' (BCT) que es indirecta (Schumann, 1975). Estos dos tipos de transformaciones son conocidas por ser parte del efecto TRIP (Bhandarkar *et al.*, 1972).

BOX 2: Propiedades magnéticas, Temperatura de Curie y Temperatura de Néel

Las propiedades magnéticas tratan los fenómenos físicos por los cuales los materiales ejercen fuerzas de atracción y repulsión sobre otros. Este comportamiento es explicado por la estructura de los átomos, por lo que, hablando estrictamente, todos los materiales tienen un grado de magnetismo. El movimiento orbital de los electrones alrededor del núcleo del átomo y el espín asociado a estos mismos electrones producen momentos magnéticos separados contribuyendo al comportamiento magnético de los materiales (Askeland & Wright, 2016). Los momentos magnéticos mencionados anteriormente se cancelan en la mayoría de los materiales y existen dos efectos relevantes para analizar esto.

1. En muchos elementos existe momento magnético cuando sus átomos se encuentran individualmente, sin embargo, al formar materiales cristalinos, este momento se cancela.
2. La respuesta del átomo ante la aplicación de un campo magnético dependerá de la forma en que los dipolos magnéticos reaccionen ante el campo.

Al aplicar un campo magnético a un material, este puede tener distintas respuestas, a continuación, se

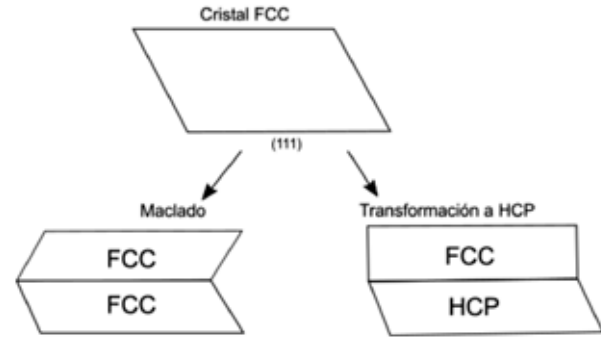


Figura N° 7. Mecanismos de deformación delimitados por la Energía de Falla de Apilamiento (EFA).

resume algunos de los comportamientos que se pueden observar.

Paramagnetismo: En materiales donde se da la existencia de electrones desapareados, se le asocia un momento magnético neto a cada átomo debido al giro de los electrones. Al aplicar un campo magnético, los dipolos se alinean con este campo generando una magnetización positiva.

Ferromagnetismo: Los dipolos que se encuentran desapareados de forma permanente quedan alineados fácilmente cuando se impone un campo magnético, esto por el refuerzo mutuo de los dipolos.

Antiferromagnetismo: Los dipolos magnéticos de átomos se alinean en direcciones opuestas cuando se aplica un campo magnético de forma que no exista magnetización neta.

Temperatura de Curie: Al incrementar la temperatura de un material ferromagnético, la energía térmica adicional aumenta la movilidad de los átomos y sus dominios facilitando la alineación, pero impidiendo que se conserve este cuando no exista campo magnético. Por lo tanto, si la temperatura del material excede la Temperatura de Curie (específica para cada material), este pasa de ferromagnético a paramagnético.

Temperatura de Néel: Por su parte, sobre la temperatura de Néel, los materiales antiferromagnéticos se vuelven paramagnéticos y, al igual que la Temperatura de Curie, también depende del material.

Referencias

- Abbaschian R, A. L. R.-H. RE. (2009). *Physical Metallurgy Principles*.
- Allain, S., Chateau, J. P., Bouaziz, O., Migot, S., & Guelton, N. (2004). Correlations between the calculated stacking fault energy and the plasticity mechanisms in Fe-Mn-C alloys. *Materials Science and Engineering A*, 387–389(1-2 SPEC. ISS.), 158–162. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.01.059>
- Allende, R. (2020). Influencia de la energía de falla de apilamiento sobre el endurecimiento por deformación y la resistencia a la abrasión en aceros fundidos Fe₂₂MnxC.
- Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016). *Ciencia e ingeniería de materiales 7a edición*. <http://latinoamerica.cengage.com>
- Bhandarkar, D., Zackay, V. F., & Parker, E. R. (1972). *Stability and Mechanical Properties of Some Metastable Austenitic Steels*.
- Bordone, M. (2021). Caracterización mediante metodología elasto-plástica de la tenacidad a fractura de aceros de alto manganeso con diferentes contenidos de carbono.
- Campbell F. (2008). *Elements of Metallurgy and Engineering Alloys (ASTM International, Ed.)*.
- Curtze, S., Kuokkala, V. T., Oikari, A., Talonen, J., & Hänninen, H. (2011). Thermodynamic modeling of the stacking fault energy of austenitic steels. *Acta Materialia*, 59(3), 1068–1076. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.037>
- De Cooman, B. C., Estrin, Y., & Kim, S. K. (2018). Twinning-induced plasticity (TWIP) steels. In *Acta Materialia (Vol. 142, pp. 283–362)*. Acta Materialia Inc. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046>
- Dieter G. (1988). *Mechanical Metallurgy*.
- Dumay, A., Chateau, J. P., Allain, S., Migot, S., & Bouaziz, O. (2008). Influence of addition elements on the stacking-fault energy and mechanical properties of an austenitic Fe-Mn-C steel. *Materials Science and Engineering A*, 483–484(1-2 C), 184–187. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.170>
- Gaskell D. (2018). *Introduction to the Thermodynamics of Materials Sixth Edition*.
- Hillert, M., & Jarls, M. (1978). A model for alloying in ferromagnetic metals. (Vol. 2, Issue 3). D Pergamon Press Limited.
- Hirth, J. P. (1970). Thermodynamics of Stacking Faults. *Metallurgical Transactions*, 1(September), 2367–2374.
- Karaman, I., Sehitoglu, H., Gall, K., Chumlyakov, Y. I., & Maier, H. J. (2000). Deformation of single crystal Hadfield Steel by twinning and slip. www.elsevier.com/locate/actamat
- Kelly, A. (Anthony), & Knowles, K. M. (2012). *Crystallography and crystal defects*.
- Kibey, S., Liu, J. B., Johnson, D. D., & Sehitoglu, H. (2007). Predicting twinning stress in fcc metals: Linking twin-energy pathways to twin nucleation. *Acta Materialia*, 55(20), 6843–6851. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.08.042>

- Kim, J., Lee, S. J., & de Cooman, B. C. (2011). Effect of Al on the stacking fault energy of Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity. *Scripta Materialia*, 65(4), 363–366. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.05.014>
- Olson, G. B., & Cohen, M. (1974). A General Mechanism of Martensitic Nucleation: Part III. Kinetics of Martensitic Nucleation.
- Pierce, D. T., Jiménez, J. A., Bentley, J., Raabe, D., Oskay, C., & Wittig, J. E. (2014). The influence of manganese content on the stacking fault and austenite/ ϵ -martensite interfacial energies in Fe-Mn-(Al-Si) steels investigated by experiment and theory. *Acta Materialia*, 68, 238–253. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.01.001>
- Saeed-Akbari, A., Imlau, J., Prah, U., & Bleck, W. (2009). Derivation and variation in composition-dependent stacking fault energy maps based on subregular solution model in high-manganese steels. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*, 40(13), 3076–3090. <https://doi.org/10.1007/s11661-009-0050-8>
- Schumann. (1975). Verformungsinduzierte Martensitbildung in metastabilen austenitischen Stählen.
- Shewmon, P. G., York, N., San, S. L., London, F., Toronto, S., & Panama, M. (1969). Transformations in metals.
- Steffens, T., Schwink, C., Korner, A., & Karnthaler, H. P. (1987). Transmission electron microscopy study of the stacking-fault energy and dislocation structure in CuMn alloys. *Philosophical Magazine A: Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 56(2), 161–173. <https://doi.org/10.1080/01418618708205159>
- Takaki, S., Nakatsu, H., & Tokunaga, Y. (1993). Effects of austenite grain size on epsilon martensitic transformation in Fe-15mass%Mn alloy.
- Ungár, T. (2004). Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening. *Scripta Materialia*, 51(8 SPEC. ISS.), 777–781. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.05.007>
- Verhoeven, J. (1987). *Fundamentos de Metalurgia Física*.
- Zambrano, O. A. (2016). Stacking fault energy maps of Fe-Mn-Al-C-Si steels: Effect of temperature, grain size, and variations in compositions. *Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME*, 138(4). <https://doi.org/10.1115/1.4033632>



DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA
METALÚRGICA
UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE CHILE