

**TESIS DONADA POR  
D. G. B. - UNAM**



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**EL NB Y EL V EN LA INDUSTRIA  
METALURGICA MEXICANA**

**TRABAJO MONOGRAFICO  
MANCOMUNADO**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
METALURGICO**

**P R E S E N T A N**

**JOSE ANTONIO BARRERA GODINEZ**

**JOSE BERNARDO HERNANDEZ MORALES**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## PREFACIO

El niobio y el vanadio son metales de transición de uso relativamente nuevo y con una demanda cada vez mayor. En estado puro no tienen buenas propiedades mecánicas pero al emplearse como elementos aleantes mejoran notablemente las propiedades mecánicas de varios grupos de aleaciones. Alrededor de un 80% del total del niobio producido es usado como aleante en una amplia variedad de aceros que comprende desde los de alta resistencia -- baja aleación (siglas en inglés: HSLA) donde se encuentra en contenidos de unas pocas centésimas de por ciento, hasta los de herramienta e inoxidables los cuales contienen cerca del 1%; también se usa como adición en superaleaciones base cobalto y base níquel -- en las que el niobio varía del 2 al 16%, como elemento base de aleaciones que contienen circonio, hafnio, wolframio, tántalo y molibdeno, aleado con estaño y titanio en superconductores, y -- puro en tecnología nuclear y aeroespacial. El vanadio es ampliamente usado (más del 90%) en forma de ferrovandio para la producción de aceros de herramienta, alta resistencia baja aleación y aleados, en la industria no ferrosa su principal aplicación es en las aleaciones base titanio usadas en la industria aeronáutica y en

su forma metálica se ha utilizado en partes de reactores nucleares; en la industria química sus principales usos son como catalizador y pigmento.

Dada su importancia, en todo el mundo se realizan esfuerzos encaminados a la investigación -tanto en el campo de la extracción de éstos metales como en el desarrollo de sus aplicaciones-. En nuestro país no se ha seguido el desarrollo del niobio y el vanadio, pero dada la situación crítica por la que atravesamos se considera que éste sería un buen momento para iniciar estudios al respecto. El presente trabajo es un estudio bibliográfico que presenta el estado actual de la tecnología de niobio y vanadio -abarcando los campos de extractiva y de aplicación- así como un análisis de la situación tecnológica presente de ambos metales en México.

La revisión bibliográfica abarca los trabajos publicados desde 1968 a la fecha, y tiene los objetivos siguientes:

- 1) Ubicar al niobio y al vanadio dentro del panorama de la metalurgia.
- 2) Plantear la posibilidad de producir niobio y vanadio en México.
- 3) Proponer posibles aplicaciones del niobio y del vanadio en México.

4) Establecer los fundamentos para estudios futuros.

En el primer capítulo se presenta una nota histórica y una recopilación de propiedades de ambos metales, el segundo capítulo está dedicado a la extracción de los metales puros y la producción de ferroaleaciones, en el tercer capítulo se tratan las aplicaciones de niobio y vanadio en las industrias metalúrgicas y química, el capítulo cuarto contiene un estudio del efecto de éstos aleantes en los aceros así como de la producción de los mismos, finalmente se exponen las conclusiones.

La bibliografía consultada está agrupada por capítulos.

Para no distraer la atención del lector se han agrupado algunas figuras y tablas de datos en un apéndice.

## INDICE

	PREFACIO	1
I.-	INTRODUCCION	1
	1.- Nota Histórica	2
	2.- <u>Propiedades</u>	11
	A) Propiedades Físicas	11
	B) Propiedades Mecánicas	13
	C) Propiedades Químicas	15
II.-	METALURGIA EXTRACTIVA	18
	1.- Extracción del Metal Puro	19
	A) Mineralogía, ocurrencia y métodos de concentración	25
	A.1) Niobio	25
	A.2) Vanadio	29
	B) Obtención de compuestos intermedios	33
	B.1) Pentóxidos	33
	B.2) Cloruros	50
	C) Obtención del metal puro	53
	D) Situación actual de la extracción de niobio y vanadio en México	65
	2.- Producción de Ferroaleaciones	67
	A) Obtención de ferroaleaciones	67
	B) Situación actual de la producción de ferroaleaciones en México	75

<b>III.-</b>	<b>APLICACIONES DE NIOBIO Y VANADIO</b>	<b>76</b>
	1.- Aplicaciones en la Industria Metalúrgica	78
	A) Como elemento puro y base en aleaciones	78
	A.1) Niobio	78
	A.2) Vanadio	82
	B) Como elemento aleante	83
	B.1) Niobio	85
	B.2) Vanadio	91
	2.- Aplicaciones en la Industria Química	98
	A) Niobio	98
	B) Vanadio	98
	3.- Situación Actual de las Aplicaciones de Niobio y Vanadio en México	101
<b>IV.-</b>	<b>NIOBIO Y VANADIO EN ACEROS</b>	<b>103</b>
	1.- Efecto de Niobio y Vanadio en Aceros	104
	A) Aceros HSLA	104
	B) Aceros de herramienta	124
	C) Aceros inoxidable	133
	2.- Producción de Aceros que contienen Niobio y Vanadio	139
	A) Obtención de los aceros	129
	B) Situación Actual de la producción de los aceros al niobio y/o vanadio en México	143
<b>V.-</b>	<b>CONCLUSIONES</b>	<b>144</b>
	<b>APENDICE</b>	<b>145</b>
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>176</b>

## I. INTRODUCCION

Esta introducción se inicia con una nota histórica que describe el avance de la aplicación del niobio y del vanadio desde su descubrimiento -a principios del siglo XIX- hasta la actualidad, incorporándose también datos acerca de precios y la disponibilidad de ambos metales en los últimos años.

Después de la nota histórica se presenta una compilación de las propiedades físicas, químicas y mecánicas más importantes - de dichos metales.



## 1. Nota histórica.

El niobio fué descubierto en 1801 por el científico inglés Charles Hatchett quien lo detectó en un espécimen del mineral hoy llamado columbita, encontrado en Nueva Inglaterra (12). Hatchett -- llamó columbio al nuevo metal en honor al descubridor de América. En 1809 el doctor D.H. Wollaston creyó que el tántalo --descubierto en 1802 y el niobio eran el mismo elemento y ésta idea errónea persistió durante unos cuarenta años hasta que Heinrich Rose estudiando exhaustivamente columbitas y tantalitas determinó que eran diferentes; al aislarlos creyó encontrar un tercero al que llamó pelopio pero él mismo dijo después que era niobio. Rose llamó al -- nuevo elemento niobio derivando este nombre de Niobé, la hija de Tántalo. Los trabajos subsecuentes de Bloomstrand, Marignac y Deville, y Troost confirmaron que el niobio y el tántalo son diferentes. La IUPAC adoptó como nombre oficial niobio, pero en los Estados Unidos se le sigue llamando columbio (Cb) (1).

No fué sino hacia los 30's que el niobio encontró una aplicación tecnológica al ser aplicado a los aceros de herramienta en lugar del wolframio y en los aceros austeníticos para prevenir la --

corrosión intergranular mediante la estabilización de los carburos (2). Posteriormente se desarrollaron los aceros resistentes a altas temperaturas y los estructurales, pero el verdadero impulso se dió con el desarrollo de los HSLA a principios de los 60's (los primeros aceros conteniendo niobio fueron introducidos comercialmente en 1958 por la Great Lakes Steels Corporation). En la actualidad los aceros microaleados reemplazan a los aceros de medio carbono en una amplia variedad de aplicaciones. Esto da una idea de su importancia ya que los aceros de medio carbono constituían el 90% de toda la producción de hierro y acero antes de la llegada de los microaleados. Con adiciones de tan sólo 0.03% de niobio se incrementan únicamente 6 libras esterlinas (\$1364.40) al costo de la tonelada de acero (2) constituyéndose así en la forma más económica de -- cumplir y aún mejorar especificaciones cuando se compara con las aleaciones convencionales y sus tratamientos térmicos subsecuentes.

Uno de los más importantes y nuevos mercados para el niobio se da debido a la ventajosa substitución de cantidades relativamente grandes de wolframio, molibdeno y vanadio por niobio en aceros de herramienta alta velocidad (2)

Asumiendo que la producción y la demanda mundial de niobio sean iguales durante el período de 1978 al año 2000 se ha estimado (3) que la demanda para el año 2000 esté entre 56 y 121 millones de libras (25000 y 55000 ton) con un crecimiento anual promedio de 6.1%; la demanda acumulada en esos mismos años se espera que sea de entre 835 y 1346 millones de libras (399000 y 611000 ton).

Un dato que llama la atención es que el precio promedio -- anual de niobio contenido en concentrados se ha mantenido prácticamente constante desde 1958 hasta 1980 (3).

Respecto al crecimiento de la demanda de niobio en la industria siderúrgica otra fuente (2) propone que es de alrededor de 8% a partir de 1967 y puede ser aún mayor.

La importancia que ha adquirido el niobio en la industria siderúrgica se pone de manifiesto en la figura 1, que muestra el consumo de niobio y la producción de acero desde 1955 hasta 1980.

Curiosamente, el mismo año en que se descubrió el niobio el profesor Andrés Manuel del Río, un científico mexicano, analizan-

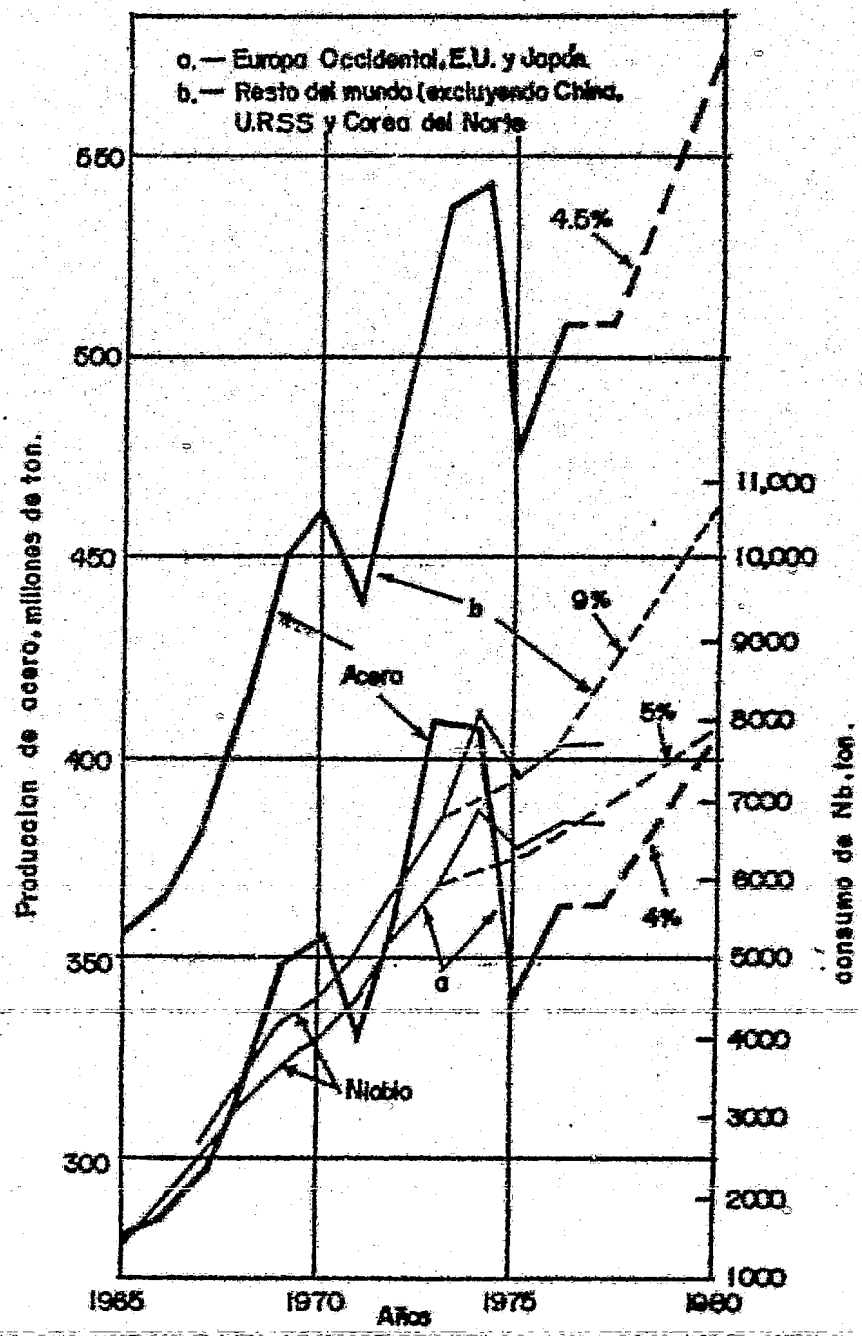


Figura 1. Producción de acero y consumo de níquel.  
 Ref. 12

do una muestra de plomo de Zimapán, Hidalgo, descubrió un metal similar al uranio y al cromo que -debido a los bellos colores de sus sales- llamó eritronio. Posteriormente un profesor francés H.V. Collet-Descotils, dijo que el metal descubierto por el científico mexicano era en realidad un cromato plumboso impuro lo que, desafortunadamente, fué aceptado por el profesor del Río.(1)

En 1831 un químico de la Escuela de Minas de Estocolmo, -- Niels G. Sefstrom, redescubrió el eritronio en una muestra de mineral de hierro sueco y lo nombró vanadio, en honor a la diosa -- escandinava de la belleza (Vanadis) debido a los bellos colores de algunos de los compuestos del vanadio (1).

Pequeñas cantidades de sales de vanadio se emplearon durante el siglo XIX para fabricar tinta y colorantes. Alrededor de -- 1900 el profesor Arnold de la universidad de Sheffield, Inglaterra, encontró que el vanadio como aleante mejoraba las cualidades de corte del acero (5).

Aunque sus propiedades como catalizador fueron conocidas -- desde 1870, esta aplicación -a pesar de su importancia- ha sido relativamente poco explotada (5).

El vanadio fué el primer elemento usado como microaleante hacia principios de la década de los 60's; a partir de la cual, se ha incrementado su uso en los aceros (7).

En la figura 2 se muestra el desarrollo de los diferentes tipos de aceros aleados. Se observa que los aceros Cr-V aparecen desde principios de siglo mientras que no es sino hasta 1960 que se desarrollan los aceros aleados Ni-Cr-Mo-V y Cr-Mo-V.

El vanadio, también se adiciona en aleaciones base titanio usadas en aeronáutica (7). Se emplea como catalizador para producir ácido sulfúrico, para eliminar sulfuro de hidrógeno de gases, como inhibidor de la corrosión y para la producción de ácido adípico y anhídrido maléico (8).

La demanda mundial probable de vanadio en 1990 se calcula que será de alrededor de 52 100 toneladas, con una rapidez de crecimiento anual de 3.8% en E. U. y de 3.5 % en el resto del mundo (5).

Los precios del vanadio han tenido una fluctuación mayor que la experimentada para el caso del niobio, pero esta variación no

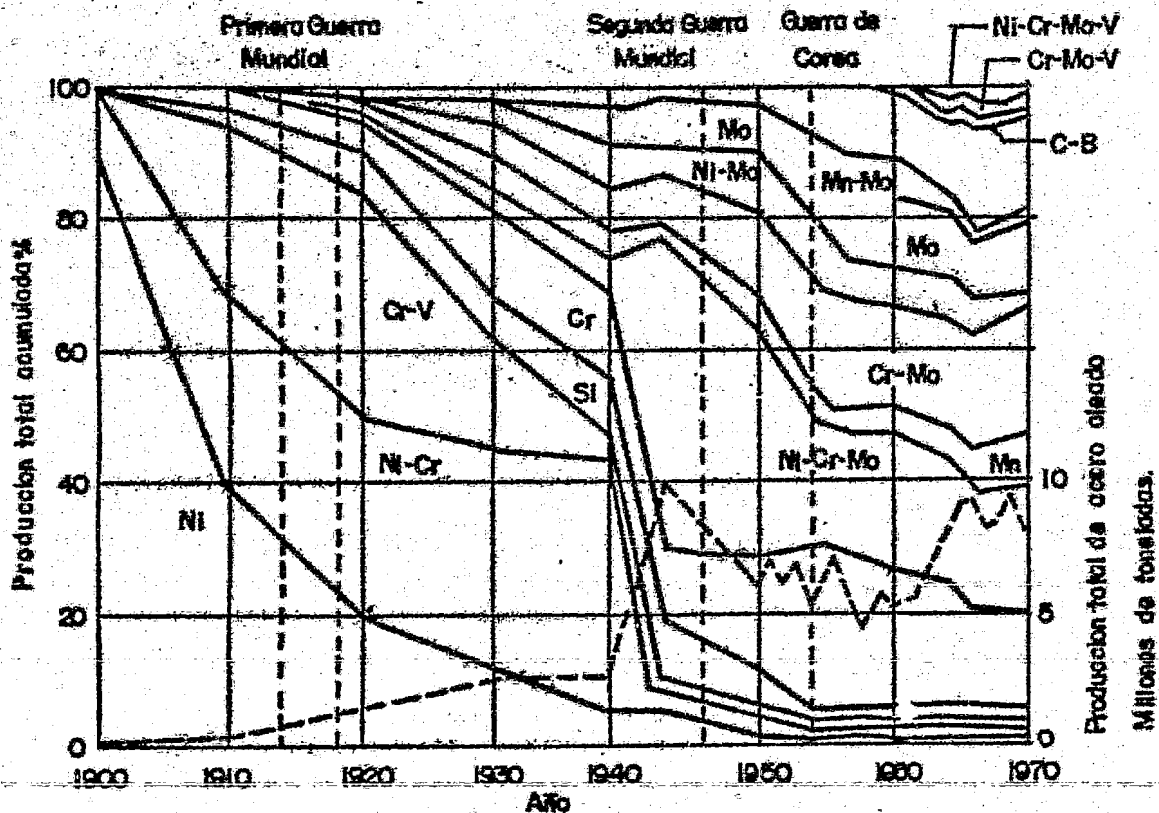


Figura 2. Historia del uso del Acero Aleado desde 1900 hasta 1970. La línea-punteada indica la producción de Acero Aleado. Ref. 10

es grande (5).

Para comparar la variación de precios entre vanadio y niobio se muestran las figuras 3 y 4.

Los precios en noviembre de 1982 para concentrados y ferroaleaciones son(9):

Concentrado de niobio:	\$ 2299.07/Kg. $Nb_2O_5$ (65% $Nb_2O_5$ + $Ta_2O_5$ (10:1))
	\$ 1068.23/Ks. $Nb_2O_5$ (pirocloro)
Pentóxido de Vanadio:	\$ 788.21/Kg. $V_2O_5$ (98% $V_2O_5$ )
Ferroniobio (65%)	\$ 2001.07/Ks. Nb
Ferrovandio (50-60%):	\$ 1327.59/Ks. V.

Nota: Precios para dólar cotizado a \$ 149.00



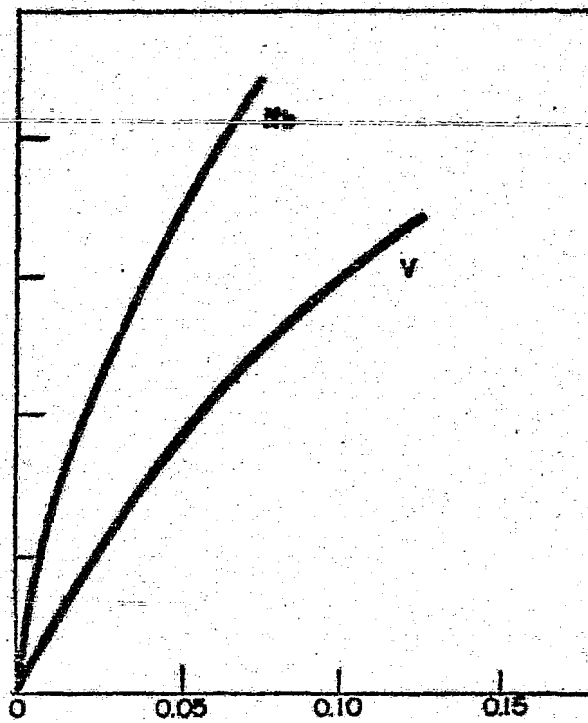


Figura 3.- Concentración, en % del elemento aleante necesaria para aumentar la resistencia de barras laminadas en caliente. Ref. 12

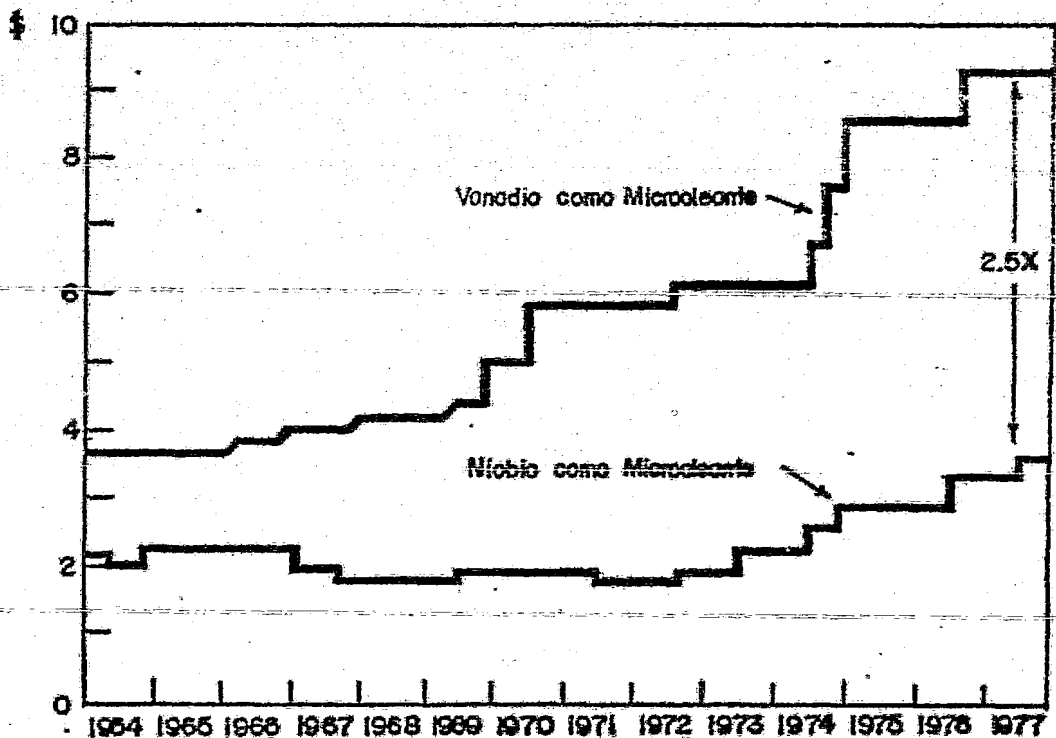


Figura 4.- Costo de la adición de los Microaleantes Nb y V como ferroaleación, en dólares por tonelada de acero cuya resistencia se incrementa en 15 ksi (103 M.Pa) - basada en la figura 3 - Ref. 12

## 2. Propiedades

### A) Propiedades físicas.

La siguiente tabla muestra algunas de las propiedades físicas más importantes de niobio y vanadio.

<u>Propiedad</u>	<u>Niobio</u>	<u>Vanadio</u>
Número atómico (17)	41	23
masa atómica (U.M.A.) (17)	92.906	50.942
configuración electrónica (17)	$(_{36} \text{Kr}) 5s^1 4d^4$	$(_{18} \text{Ar}) 4s^2 3d^3$
estructura cristalina a 25° C. (13)	cúbica centrada en el cuerpo	
parámetro de red, a (nm) (13)	0.3294	0.30268
radio atómico a 20° C. (nm) (13)	0.1419	0.13112
densidad a 20° C ( $\text{Mg}/\text{m}^3$ ) (13)	8.581	6.092
temperatura de fusión normal (13)	2468°C (2741K)	1919°C (2192K)
temperatura de ebullición normal (°C) (13)	4927 (5200 K)	3400 (3673K)
Presión de vapor de los metales de pureza comercial (mm de Hg).	$\text{Log } P_{\text{Nb}}^{\circ} = 9.375 - 39639/T + 0.5 \text{ Log} T$	
la temperatura se usa en K (14)	$\text{Log } P_{\text{V}}^{\circ} = 7.91 - 26650/T - 1.12T$	
calor específico (J/Kg K) (13)	268 (0° C)	498 (de 0 a 100° C)
	280 (50° C)	
	310 (1000° C)	

coeficiente de expansión térmica	7.15 (100 °C)	8.3 (100 °C)
lineal promedio desde la temp.	7.47 (500°C)	9.6 (500°C)
ambiente hasta la señalada	7.80 (900 °C)	10.4 (900°C)
( $\mu\text{m}/\text{m K}$ ) (I3)	7.96 (1100 °C)	10.9 (1100°C)
calor de vaporización (kJ/Kg) (I3)	290	869.7
calor de atomización (J/g-át) (I3)	721.91	512.66
conductividad térmica a 100° C	54.4	31.0
(W/m K) (I3)		
resistividad eléctrica a 20° C	16.0	24.8
( $\Omega\text{-cm}$ ) (I3)		
primer potencial de ionización	6.88	6.74
(eV) (I3)		
equivalente electroquímico (mg/C) (I3)	0.19255	0.105 58
susceptibilidad magnética a 25° C	$204 \times 10^{-6}$	$255 \times 10^{-6}$
(c.g.s.) (I3)		
temperatura de transición a	9.46	5.3
superconductor (K) (2I)		
sección de absorción de neutrones	1.10	4.70
(barns/ átomo) (I3)		

## B) Propiedades mecánicas.

El niobio comercialmente puro es dúctil y fácil de trabajar a temperatura ambiente por los métodos convencionales de conformado. Las propiedades mecánicas (13) del niobio se ven afectadas negativamente por las impurezas, especialmente las intersticiales: carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

resistencia a la tracción (recocido)	:275 MPa
tensión de fluencia (recocido)	:207 MPa
dureza (recocido)	:80 HV
dureza (trabajado)	:160 HV
módulo de Poisson a 25°C	:0.38
exponente de la ecuación de Hollomon	:0.24
módulo elástico a 25°C	:103 GPa (tracción) :37.5 GPa (torsión)
temperatura de transición frágil dúctil	:menor a 147 K.
temperatura de recristalización	: 800 a 1010 °C

El vanadio metálico es maleable y dúctil y puede trabajarse aún a temperatura ambiente; sin embargo, pequeñas concentraciones de impurezas intersticiales lo fragilizan.

resistencia a la tracción a 1025°C	:53 MPa
dureza después de trabajado	:72 HB
módulo de Poisson	:0.36
módulo elástico	:124 a 136 MPa(tracción) 46.4 GPa (torsión)
temperatura de recristalización	:800 a 1000° C

### C. Propiedades químicas.

El niobio es un metal de la onceava familia química junto con vanadio tántalo y hanio. Presenta estados de oxidación de  $+1$  a  $+5$ , e incluso  $-1$  en compuestos de tipo carbonilo; siendo el estado más oxidado el más típico.

Se presentan muchos compuestos no estequiométricos (característica de los metales de transición). Su química es muy similar a la del tántalo y las reglas horizontales y diagonales de la tabla periódica son también importantes para describir la química del niobio; al respecto cabe recordar que el niobio está situado a la izquierda del molibdeno y en la diagonal del titanio (16).

Por lo dicho anteriormente resulta difícil analizar químicamente al niobio en presencia de tántalo, molibdeno y titanio.

La estabilidad de los compuestos de niobio en solución acuosa se puede apreciar claramente en el diagrama de Pourbaix, (figura I del apéndice) donde se muestran las zonas de predominancia en función del pH y del potencial redox (18). Del diagrama se puede notar que el niobio tiene una tendencia a formar películas protectoras constituidas por óxido níobico.

El niobio se disuelve en ácido fluorhídrico y en soluciones de álcalis al 5%. Soluciones concentradas calientes de ácidos minerales (clorhídrico, sulfúrico y ortofosfórico) atacan al niobio mientras que, a temperatura ambiente, no lo afectan: los ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico, ortofosfórico, tartárico, láctico, acético y perclórico, tampoco el agua regia, hidróxido de amonio, peróxido de hidrógeno al 30%, ni soluciones de cloruro férrico al 10%. Aunque los datos anteriores muestran una buena resistencia a la corrosión, éstos medios reaccionan muy lentamente con el metal liberando hidrógeno el cual rápidamente lo fragiliza. El niobio tiene buena resistencia al ataque por metales líquidos y su reactividad depende de la temperatura. El hidrógeno, oxígeno, y nitrógeno son fácilmente absorbidos por el niobio fragilizándolo, mientras que el vapor de agua reacciona con él (13).

Como ya se mencionó el vanadio pertenece a la misma familia que el niobio. Presenta estados de oxidación de  $+2$  a  $+5$ . Las propiedades químicas son muy similares a las del niobio antes mencionadas y por ello no se abundará aquí. En el diagrama de Pourbaix para el vanadio se puede observar (figura 2 del apéndice)

la diversidad de compuestos por él formados en medio acuoso ---  
(18,19).

El comportamiento del vanadio metálico ante gases y metales líquidos es muy similar al del niobio (13). La estabilidad relativa de los óxidos de vanadio y niobio con respecto a los de otros metales puede verse en el diagrama de Ellingham (figuras 3 a 6 del apéndice).

El niobio y el vanadio por ser elementos de transición forman compuestos coloridos. La química de ambos elementos es muy -- amplia y compleja, además de la formación de muchos compuestos no estequiométricos. Una información amplia sobre la química de éstos elementos es presentada por Balar et al. (17).



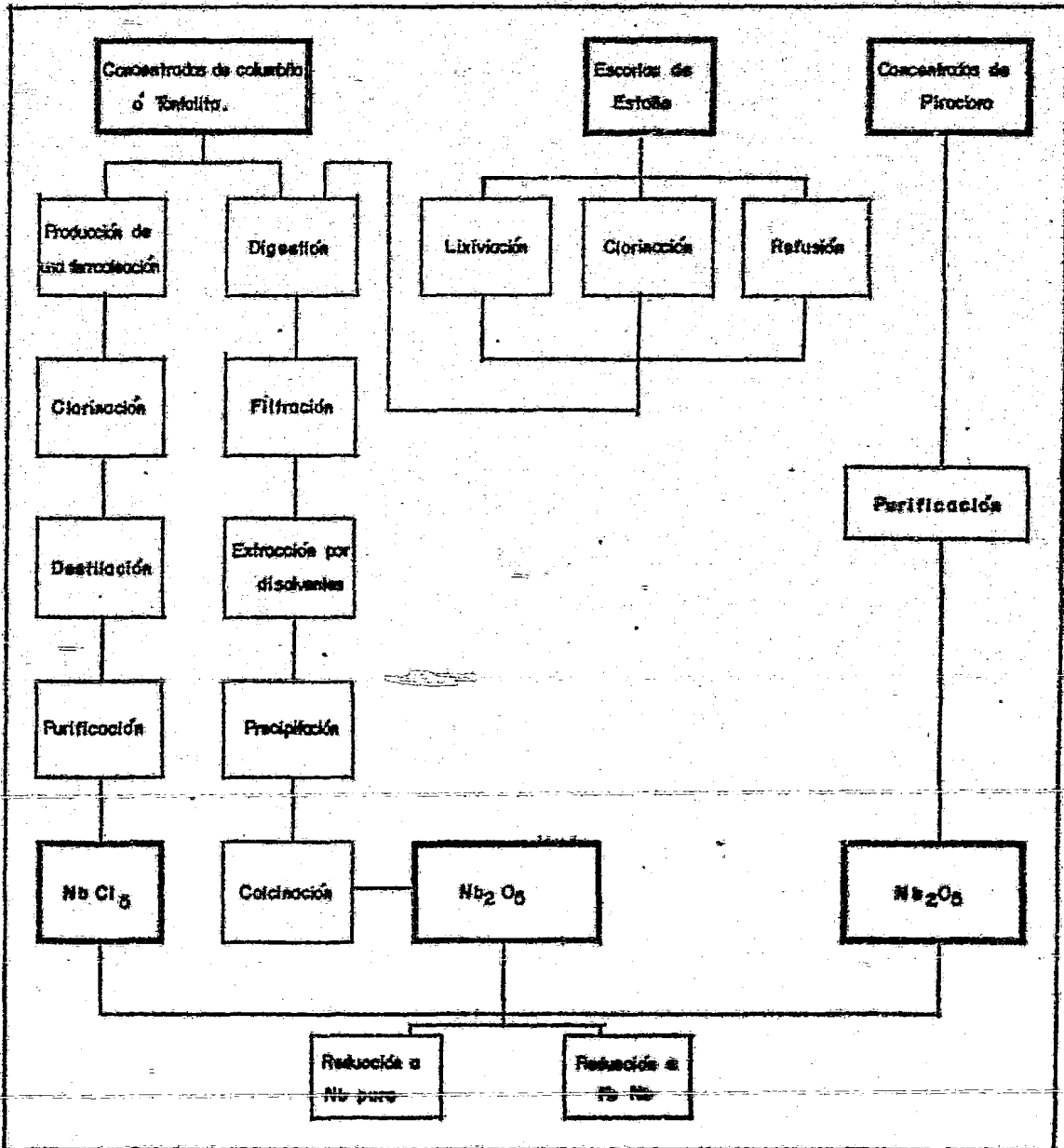
## ii. Metalurgia Extractiva.

Este capítulo está dedicado a los procesos que derivan en la obtención de los metales puros y las ferroaleaciones. Se ha dividido en dos partes: en la primera se trata la extracción del metal propiamente dicha, conteniendo la mineralogía, ocurrencia y métodos de concentración de las menas; la obtención de los compuestos intermedios y la reducción a metales puros. En la segunda se trata la producción de ferroaleaciones. Una vez terminada cada parte se presenta la situación actual en México.

## 1. Extracción del metal puro.

Para la extracción del niobio y la producción de sus aleaciones es práctica común seguir dos corrientes: los concentrados de pirocloro -el mineral de mayor ley de niobio- se reducen principalmente por aluminotermia para dar ferroniobio que se aplica directamente a la fabricación de aceros, mientras que los concentrados de columbita y tantalita, así como las escorias de estaño -ricas en niobio y tántalo, se procesan para obtener niobio puro y sus aleaciones (1). Las etapas involucradas en las rutas mencionadas se muestran en el cuadro 1.

El vanadio se encuentra disperso en la corteza terrestre presentándose en varias formas por lo que su extracción puede realizarse mediante diferentes procesos (12) -dependiendo de la fuente de la cual se parta-: una buena parte del vanadio disponible comercialmente se obtiene como un subproducto o coproducto del tratamiento de las menas uranio-vanadio, roca fosfórica, y magnetitas titaníferas u otras menas de hierro vanadíferas; el vanadio se recupera también de las pizarras de Arkansas, Idaho y Wyoming (Estados Unidos) y de los sulfuros del Perú; cantidades cada vez mayo

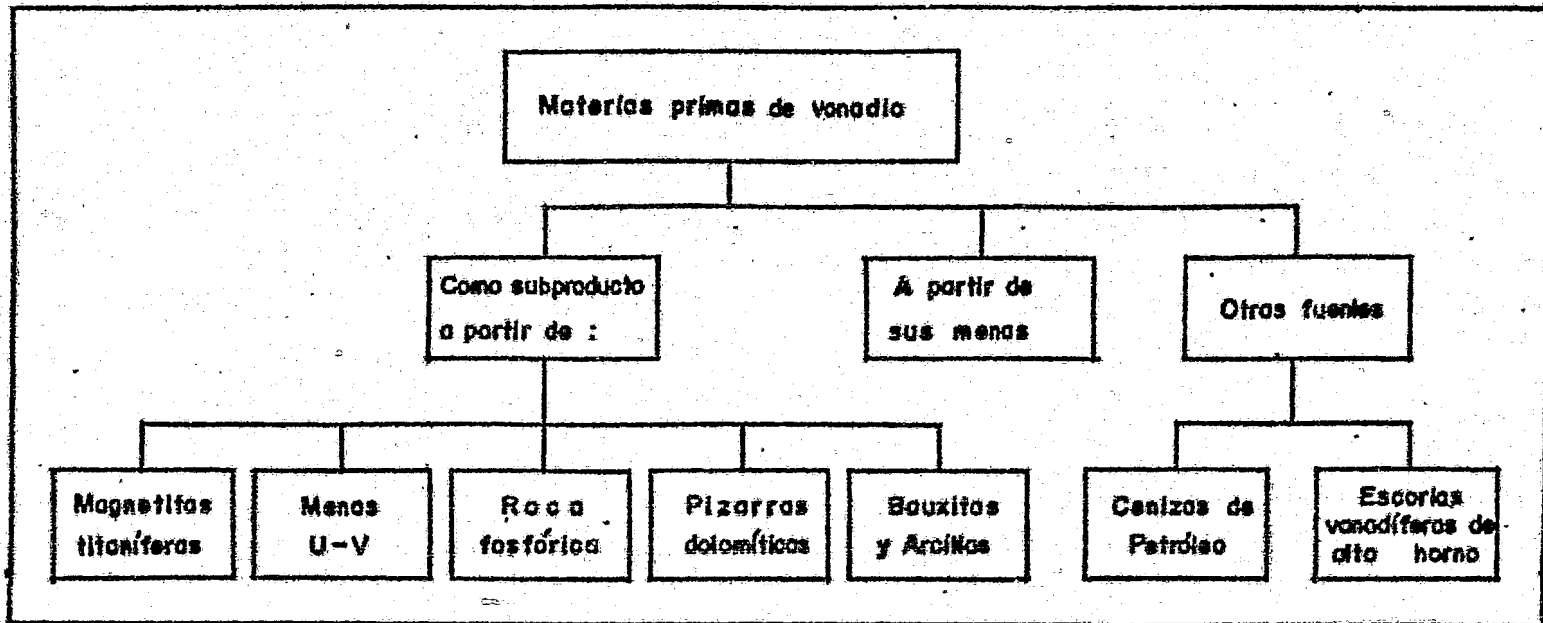


Cuadro I. Procesos extractivos de Niobio.

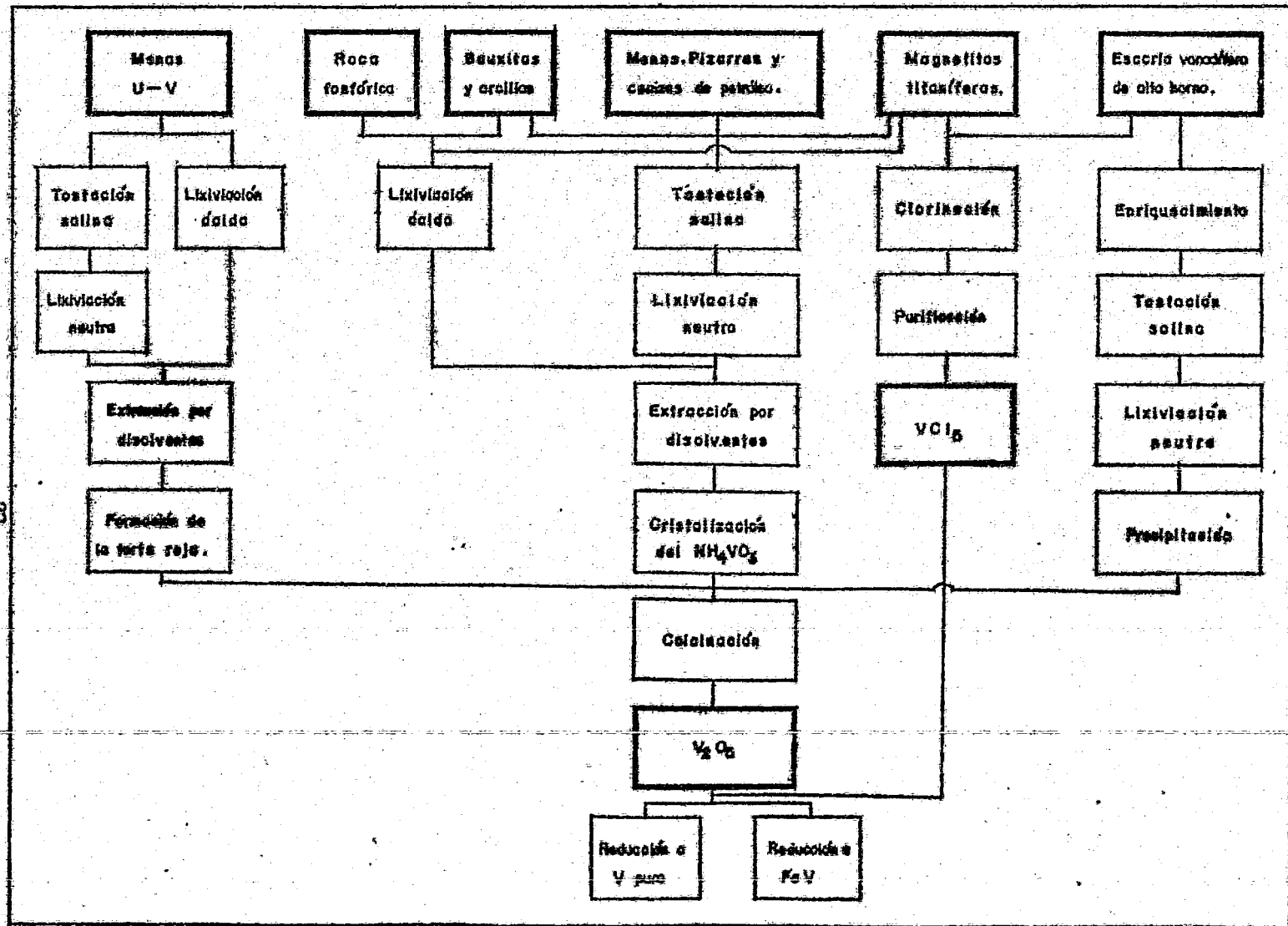
res de vanadio se recuperan de la bauxita, cromita, ilmenitas, menas de vanadato de plomo, y cenizas y derivados de petróleo; la reducción de escorias vanadíferas obtenidas durante la fabricación del arrabio genera una parte del vanadio y ferrovandio usados en la industria; finalmente, el desarrollo de la extracción por disolventes para purificar y enriquecer disoluciones de vanadio ha permitido procesar económicamente material de baja concentración. El cuadro 2 contiene las materias primas para la obtención de vanadio, y el cuadro 3 muestra las diversas rutas de producción de vanadio.

De los cuadros 1 y 3 se observa que un paso importante en la producción de los metales puros y ferroaleaciones es la obtención de un compuesto intermedio. El compuesto intermedio puede ser un cloruro o un pentóxido, siendo en la actualidad la ruta de mayor importancia industrial la que involucra el uso del pentóxido.

Desde el punto de vista aplicativo la ferroaleación es la manera más eficiente de agregar el metal al acero -la más importante de las aplicaciones del niobio y del vanadio- y por esto su importancia industrial es notoria.



Cuadro 2. Fuentes para la extracción de vanadio.



23

Cuadro 3. Procesos extractivos de vanadio.

El estudio se realiza principalmente sobre los fundamentos de las etapas más importantes de los procesos, ya que no se ha perseguido el describir tan sólo algunos ejemplos específicos.

Las etapas que se han considerado como las más importantes son: en el caso de vanadio, tostación salina, lixiviación extracción por disolventes y clorinación; en el caso del niobio, extracción por disolventes y clorinación. Por la semejanza que -- presenta la clorinación para ambos metales, se trata unificada-- mente.

## A) Mineralogía, ocurrencia y métodos de concentración.

### A.1) Niobio

El niobio es casi siempre encontrado en la naturaleza como un óxido en asociación con otros minerales pero no en forma elemental o como sulfuro; su abundancia en la corteza terrestre es de 20 ppm -mayor que la del plomo y ligeramente menor que la del cobre-, y se caracteriza por una fuerte semejanza geoquímica con el tántalo (I).

Los principales minerales de niobio son:

- a) serie isomorfa columbita-tantalita  
 $(\text{Fe}, \text{Mn}) (\text{Nb}, \text{Ta})_2 \text{O}_6$
- b) serie isomorfa pirocloro-microlita  
 $(\text{Ca}, \text{Ce})_2 (\text{Nb}, \text{Ti}, \text{Ta})_2 (\text{O}, \text{OH}, \text{F})_7$

En ambas series el niobio y el tántalo se substituyen mutuamente siendo así que cuando el mineral es rico en niobio se habla de columbita o de pirocloro, cuyos contenidos en pentóxido de niobio son de hasta 82.7% y 73.0% respectivamente. Datos de composición química, gravedad específica, dureza en la escala de Mohs, tenacidad e impurezas son reportados por Ottley (3)

El pirocloro y la pandaíta -su análogo en bario- son comun



mente encontrados en partes internas de rocas alcalinas complejas, frecuentemente en asociación con minerales de otros elementos como el titanio, torio, uranio y tierras raras. Los depósitos de pirocloro de Canadá ocurren en estructuras anilladas complejas de carbonatos y rocas alcalinas en manto precámbrico; en Brasil se presenta en depósitos eluviales resultantes del intemperismo de las rocas de carbonatos tipo sienita, dejando una concentración enriquecida de magnetita, apatita y pirocloro. Las sienitas nefelina tienden a estar enriquecidas en niobio y tántalo y son especialmente preponderantes en la U.R.S.S.; el principal mineral de niobio en la península de Kola es la loparita -una variedad niobífera y cerífera del mineral de titanio perovskita- (1). Los principales depósitos de pirocloro en el mundo se encuentran en Quebec, Canadá y en el estado de Minas Gerais, Brasil, así como en Zaire.

La columbita se presenta normalmente en pegmatitas intrusivas y en biotitas y granitos básicos, y su distribución es errática y en yacimientos pequeños de manera que usualmente es obtenida como un subproducto de la extracción de minerales de estaño; en Nigeria se encuentra una importante fuente de columbita obtenida de los depósitos aluviales y de la saprolita resultante del intemperismo de las biotitas y -en una menor cantidad- de la concen

tración aluvial y eluvial de las pegmatitas (1).

Hasta antes de 1960 la columbita fué la principal fuente de niobio pero, con el descubrimiento de los depósitos ricos en pirocloro y los procesos extractivos que se desarrollaron para éstos, el pirocloro ha pasado a ser la más importante cubriendo en la actualidad el 85% de la demanda mundial de niobio (6).

Los países con mayores reservas son -en orden decreciente- Brasil, Canadá, U.R.S.S., Nigeria y Zaire.

México no tiene reservas cuantificada de niobio, aún cuando sí hay posibilidades de encontrarlo en yacimientos económicamente explotables. Minerales de niobio y tántalo se encuentran en telixtlahuaca y Huitzo, Oax., especialmente en la pegmatita de la Soya ubicada 70 kilómetros al poniente de la ciudad de Oaxaca. El complejo calco-alcalino de San Carlos, Tamps. pudiera contener pirocloro, pero este mineral aún no ha sido identificado (6).

La principal compañía procesadora de niobio en Brasil (C.B.M.M.) estima que al doble del consumo actual existe una disponibilidad de niobio para unos 500 años lo cual seguramente alentará el estudio de sus aplicaciones. (7).

Los métodos de concentración de los minerales de niobio no revisten dificultad especial: el pirocloro se concentra por flotación selectiva o por concentración gravimétrica ayudada de separación magnética y electrostática (1,3,4,8).

En la mina de Araxá, Minas Gerais, Brasil, el pirocloro es primero triturado y molido hasta su liberación a -100 mallas\* (95%), sometido a separación magnética (de 600 a 800 Gauss) para la eliminación de la magnetita que lo acompaña, deslamado y flotado con espuma; el acondicionamiento se realiza con ácido clorhídrico y fluoruros como activadores, la flotación propiamente dicha es realizada con colectores tipo diamina (5). La tabla II del apéndice contiene la composición del concentrado de pirocloro obtenido en esta mina.

---

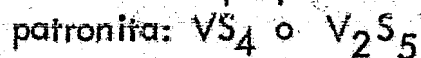
\* 100 mallas Tyller corresponden a 0.147 mm de abertura.

## A.2) Vanadio.

El vanadio se encuentra ampliamente distribuido en una gran diversidad de rocas y no tiende a concentrarse como lo hacen los metales base. El contenido de vanadio en la corteza terrestre se ha estimado en alrededor de 140 ppm, siendo más abundante que el cobre, plomo y zinc (9).

Comunmente el vanadio es recuperado de materiales y menas en los cuáles ningún mineral de vanadio se busca específicamente. Entre las más importantes menas de vanadio se encuentran (28):

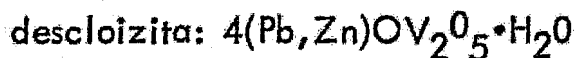
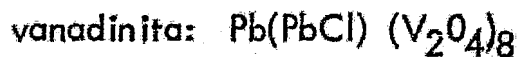
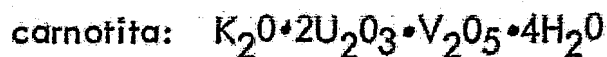
a) Sulfuros complejos



b) micas vanadíferas



c) vanadatos



Los tipos geológicos de depósitos en los cuáles el vanadio ocurre incluyen los de origen magmático, depósitos arenosos hidrotermales, depósitos epigenéticos, depósitos de asfaltita y depósitos

asociados en complejos ígneos alcalinos (9).

El vanadio en las rocas ígneas ocurre principalmente en estado trivalente reemplazando al hierro y -en ocasiones- al aluminio, es relativamente abundante en magnetitas titaníferas y otras menas de hierro magmáticas. Debido a que el estado trivalente es relativamente insoluble, cuando el vanadio se encuentra en -- ésa forma no es transportado hidrotermalmente; sin embargo, algo del vanadio es concentrado en depósitos titaníferos de vena y en venas de cuarzo que también contienen teluros de oro (9).

El intemperismo de rocas ígneas en climas húmedos hace que el vanadio contenido en los minerales ferromagnesianos pase a formar parte de minerales arcillosos. La lixiviación química intensiva con poca erosión puede enriquecer en vanadio al material residual, como es el caso de las menas lateríticas de hierro y de las bauxitas (9).

Los depósitos vanadíferos mencionados anteriormente sufren oxidación originando vanadio pentavalente que es soluble en varias condiciones de alcalinidad, precipitándose después por reacción con hidróxidos de aluminio o hierro, con cationes de meta--

les pesados como plomo, cobre o zinc, o por reducción en presencia de material orgánico (9).

Cuando el vanadio es precipitado por reducción con material orgánico pueden seguirse dos mecanismos: si se introduce en la roca origina depósitos epigenéticos, mientras que si sólo humedece la superficie de la roca origina depósitos sin-genéticos de compuestos organometálicos y sulfuros de vanadio en sedimentos tales como las pizarras carboníferas; si los materiales orgánicos en éstas pizarras son transformados en hidrocarburos líquidos, los compuestos de vanadio se pueden disolver, acumulándose luego el vanadio en los productos de procesamiento de éstos hidrocarburos como en el hollín, ceniza y residuos asfálticos.

La tabla 6 del apéndice muestra la distribución de algunas de los depósitos de vanadio.

Los países con mayores reservas son -en orden decreciente-: U.R.S.S., países sudafricanos, Chile, Australia, E.E.U.U. (10); en cuanto a México se refiere se han encontrado depósitos de vanadio en los estados de Hidalgo, Chihuahua, Zacatecas, Sinaloa y San Luis Potosí (28), pero aún no han sido explotados.

Al igual que en el caso del niobio, el vanadio no parece tener problemas en cuanto a la cantidad existente en el mundo (9).

Aún cuando el vanadio no se extrae principalmente de sus menas, cuando éste es el caso se recomienda la flotación como método de concentración, ya que la separación gravimétrica es descartada porque la liberación de los valores se da a tamaños de -200 mallas Tyler (0.074 mm de abertura).

## B) Obtención de compuestos intermedios.

### B.1) Pentóxidos.

#### Niobio

Ya que el niobio y el tántalo ocurren juntos en la naturaleza y su comportamiento químico es muy similar, durante la extracción del niobio un paso crítico es la separación de ambos. La similitud en el comportamiento químico de los dos metales, ya señalada, hace que la separación de estos no se pueda realizar mediante los métodos convencionales y es imprescindible emplear la extracción por disolventes.

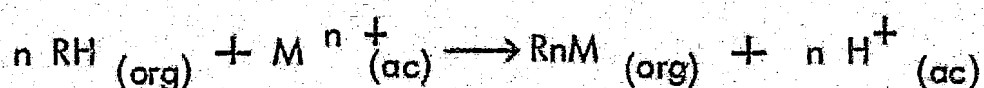
La extracción por disolventes se usa para separar los valores metálicos presentes en una disolución acuosa llevándolos, primero a una fase orgánica y luego transfiriéndolos a una nueva disolución acuosa rica en dichos valores metálicos (20).

La base de ésta operación reside en poner en contacto una fase orgánica con una acuosa existiendo inmiscibilidad entre ambas. La fase acuosa -producto usualmente de una lixiviación- contiene al ión metálico que se quiere extraer mientras que la fase orgánica contiene al extractante que formará un complejo con el ión me



tálico, cuya estabilidad es mayor en la fase orgánica generándose así una transferencia a través de la interfase con lo cual se logra una muy buena separación dada la gran selectividad de los extractantes -sobre todo si se realiza un buen manejo de la química del proceso- (22).

La reacción representativa de ésta operación es:



Además de poderse efectuar una separación selectiva, se pueden realizar separaciones sucesivas para una misma disolución manejando los parámetros adecuados (temperatura, extractante, pH, relación fase orgánica/fase acuosa) (20).

El proceso idóneo para llevar a cabo ésta operación es a contracorriente, y el número de etapas y diseño del reactor son ya dependientes del caso particular del cual se trate.

La secuencia de pasos que involucra una extracción por disolventes incluye el poner en contacto a la fase orgánica con la fase acuosa (extracción), enseguida un recontacto o reextracción para aumentar la recuperación del ión metálico, luego una eliminación de impurezas que hayan sido transferidas a la fase orgánica (scrubbing) y finalmente el ión metálico es transferido de la dis-

lución acuosa, es decir, se "limpia" la disolución orgánica ---

(stripping) (21).

La disolución acuosa que ya contiene únicamente al ión metálico se continúa procesando: en el caso de algunos metales; estos se reducen electrolíticamente mientras que otros se precipitan como sales para luego extraerse por otro camino.

Como la extracción por disolventes parte de una disolución acuosa que contiene al ión metálico, el primer paso en la extracción de un metal por ésta ruta será la obtención de dicha disolución.

Para llevar al niobio y al tántalo a disolución se siguen comúnmente dos rutas: 1) digestión del concentrado en una mezcla de ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico -que es la práctica más extendida- y 2) clorinación seguida por digestión con ácido fluorhídrico (13).

El paso siguiente es la extracción propiamente dicha. Los extractantes de mayor uso son la metil-iso-butil-cetona (MIBK -de sus iniciales en inglés-) y la ciclohexanona. Es importante señalar que el niobio se extrae junto con el tántalo y que la separación de ambos se lleva a cabo más adelante (22).

Durante el contacto fase orgánica-fase acuosa, y como se desprende de la reacción general, es importante controlar la concentración y el tipo de ácido empleado; el efecto de la concentración de ácido fluorhídrico y de una mezcla ácido fluorhídrico-ácido clorhídrico sobre la recuperabilidad del niobio se ve en las figuras 1 y 2.

Las impurezas que se requieren eliminar son hierro, manganeso, titanio, circonio y silicio, siendo la más dañina el titanio; la eliminación de las impurezas antes señaladas se realiza con ácido sulfúrico concentrado (21).

La separación del niobio y tántalo se realiza transfiriendo únicamente al niobio de la fase orgánica a una fase acuosa mediante ácido sulfúrico diluido (22); durante ésta operación se llega a contaminar al niobio extraído con un poco de tántalo por lo que la disolución resultante debe ponerse nuevamente en contacto con el extractante y repetir el proceso (22).

La disolución acuosa que contiene al niobio pentavalente es tratada con amoníaco para precipitar al hidróxido nióbico junto con fluoruro de amonio quemisorbido; la disolución es filtrada y el precipitado se seca y finalmente se calcina para obtener el pen-

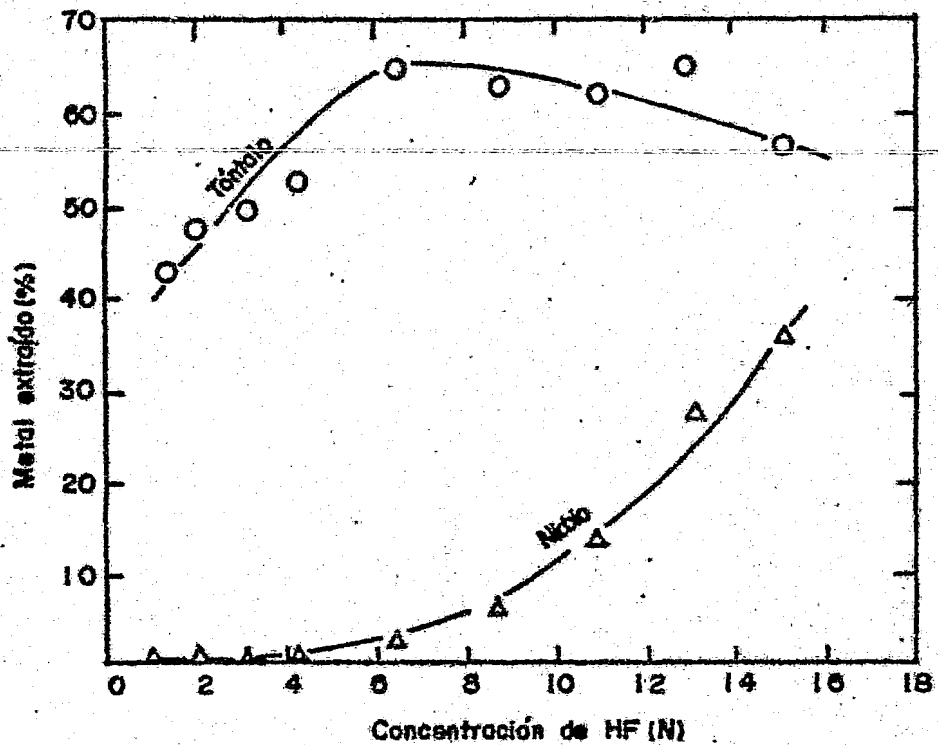


Figura 1. Extractabilidad de Ta y Nb a partir de una disolución en HF con MIBK en función de la concentración de ácido Ref. 22

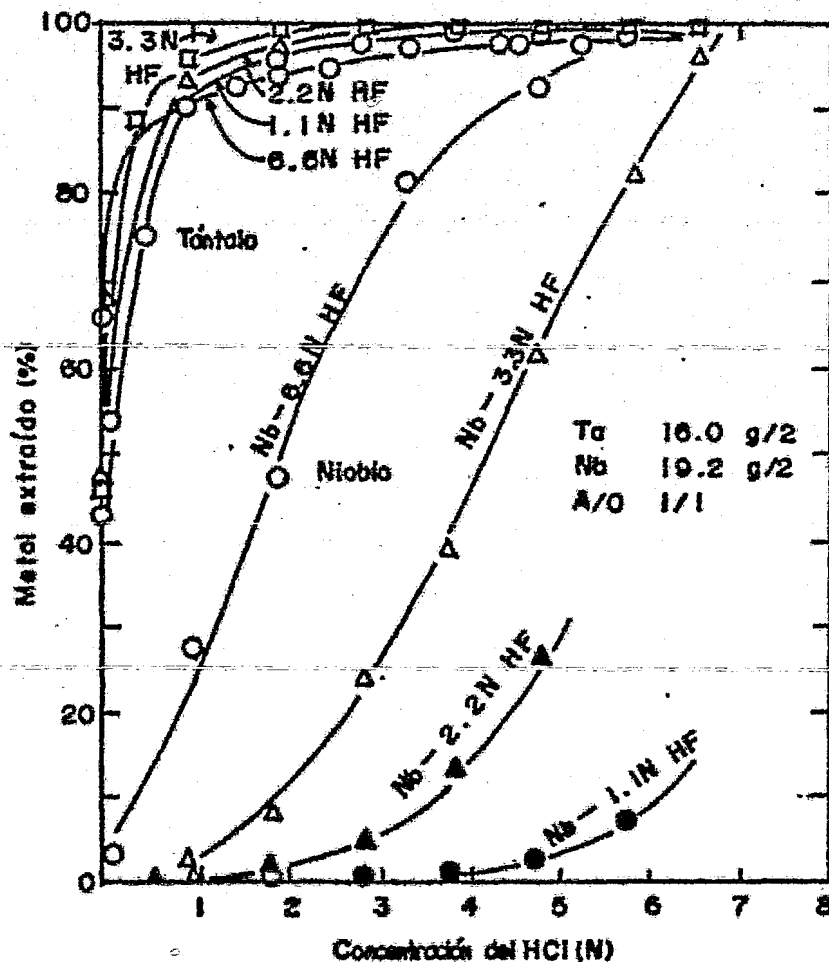


Figura 2. Extractabilidad de Nb y Ta a partir de una disolución en HF-HCl con MIBK en función de la concentración de ácido

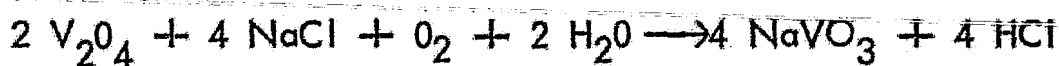
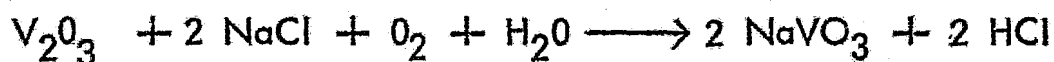
fóxido de niobio, que luego se reduce (22).

## Vanadio.

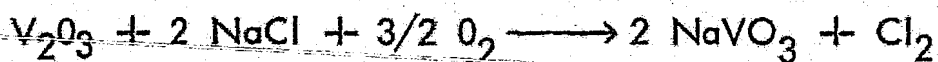
La tostación salina es un paso intermedio que busca formar un compuesto soluble en agua del metal que se va a extraer. Este proceso unitario se efectúa a elevadas temperaturas y en una atmósfera oxidante, adicionando una sal que proporcione los cationes necesarios para la formación del compuesto soluble (39).

Las sales más solubles de vanadio son aquellas en las que éste se encuentra en estado pentavalente y es por esto que se requiere oxidarlo cuando se encuentra en su estado trivalente o tetravalente (22).

A nivel industrial se manejan tres sales -dependiendo del proceso y del material a tostar- que son: cloruro de sodio, carbnato de sodio y sulfato de sodio, y las reacciones típicas para la tostación salina de materiales que contienen vanadio, empleando cloruro de sodio son (39,27):

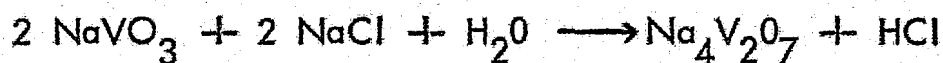


Cuando la cantidad de vapor de agua no es suficiente para que se lleve a cabo cualesquiera de las reacciones señaladas arriba, la reacción que ocurre es (39):



ocurriendo simultáneamente ambas reacciones, aunque con predominio del primer tipo de reacción antes mencionada; cuando el tiempo de reacción es prolongado se efectúa la siguiente reacción

(39):



Aunque el pirovanadato de sodio es también soluble en agua se consume una mayor cantidad de sal, y en general no es deseable.

Las otras sales de sodio empleadas -carbonato y sulfato- llevan a la formación de otros productos gaseosos, siendo las reacciones esencialmente iguales sin importar en éste caso la presencia o ausencia del vapor de agua (39).

Durante la formación de la sal soluble siempre se involucra un paso intermedio en el cuál el cloruro de sodio se hidroliza (37):



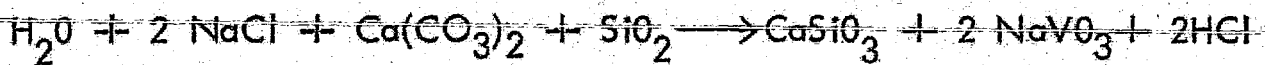
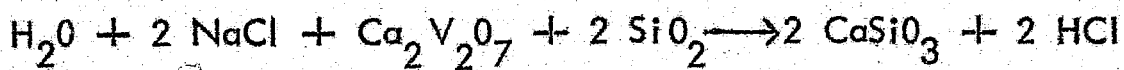
Aunque ésta reacción no es termodinámicamente favorable, ocurre por la presencia del óxido vanádico que permite luego la

formación de la sal soluble de vanadio. El óxido vanádico antes mencionado se produce a partir del óxido vanadoso.

Dado que la tostación salina se aplica en muy diversos materiales las variables a controlar se reducen en general a la composición química y naturaleza del material que se va a tostar y por lo tanto las condiciones de operación se deben determinar para cada situación específica (Goddard (32) incluye una tabla que muestra las condiciones óptimas de operación encontradas para magnetitas titaníferas obtenidas de diversas fuentes). Al respecto se puede decir que, por ejemplo, no se necesitan las mismas condiciones para tostar una arcilla que una magnetita titanífera -aún cuando el principio y la finalidad de la tostación sean los mismos-, por lo que a continuación se trata el efecto de las impurezas comúnmente encontradas.

El calcio y el magnesio son impurezas muy comunes y su principal inconveniente es la formación de vanadatos de calcio o magnesio, que son insolubles y disminuyen la recuperación del vanadio; se requiere de grandes tiempos de lixiviación para que los vanadatos de calcio o magnesio se conviertan en el metavanadato de sodio, que sí es soluble,(39):





De igual manera, se quiere evitar la presencia de sílice debido a que consume sal y puede formar silicatos que interfieren en la extracción al retener al vanadio dentro de sus estructuras. Este efecto es especialmente nocivo en el tratamiento de las magnetitas titaníferas por la presencia del hierro que tenderá a formar silicatos complejos de bajo punto de fusión (43) que retienen al vanadio y actúan como fundentes.

Cuando se tratan residuos y/o cenizas de petróleo se encuentran comúnmente compuestos de carbono que se comportan como reductores durante la tostación salina interfiriendo por ello en la oxidación. En estos casos es recomendable efectuar una preoxidación (37).

Enseguida de la tostación salina se efectúa una lixiviación neutra con agua, mientras que la ruta que no sigue tostación salina incluye una lixiviación ácida. La solubilización del vanadio tanto en medios ácidos como básicos se logra debido a que presenta especies solubles en éstas dos condiciones, como se aprecia en

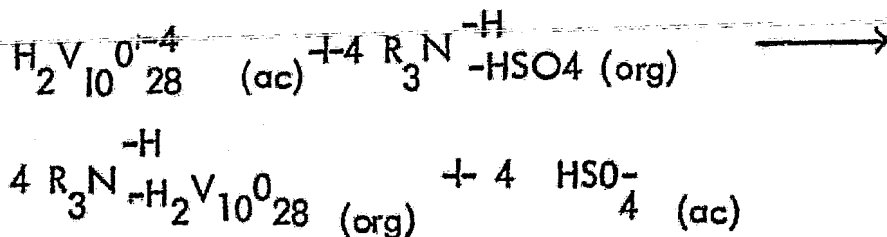
el diagrama de Pourbaix y en la figura 3.

La conveniencia de uno u otro tipo de lixiviación dependerá del material que se maneje, pero se puede señalar que la lixiviación ácida tiene la desventaja de mayores tiempos de reacción, mayores temperaturas de operación y -obviamente- consumo de -- ácido; la lixiviación ácida se usa comercialmente para procesar - menas de uranio-vanadio principalmente (27).

Anteriormente se escribió acerca de los fundamentos de la extracción por disolventes y ahora sólo queda centrarse en la operación cuando se aplica a vanadio.

Los extractantes típicos en éste caso son aminas secundarias o terciarias, o bien ácidos alquilfosfóricos como el ácido dietilhexilfosfórico, o fosfatos como el fosfato de tributilo, usualmente di sueltos en queroseno (22).

En medio sulfúrico la reacción característica al usar aminas terciarias es (27):



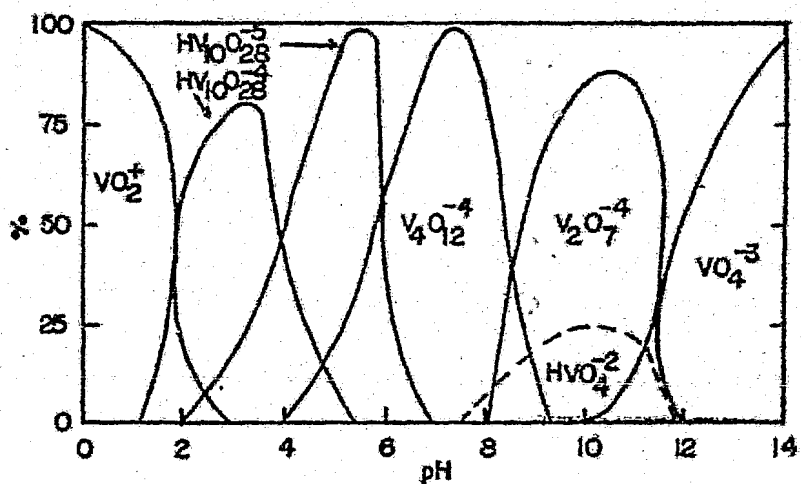


Figura 3. Especies de vanadio en disolución acuosa, en %, en función del pH a temperatura constante. Ref. 27

Como en todos los casos en los que se emplea la extracción por disolventes como paso intermedio en la obtención de valores metálicos la influencia del pH sobre la recuperación del metal durante la extracción es importante. Las figuras 4 y 5 muestran el comportamiento del vanadio al ser extraído por diferentes compuestos orgánicos variando la concentración de ácido nítrico (figura 4) y clorhídrico (figura 5).

Los elementos que tienen comportamiento químico análogo al vanadio y que normalmente lo acompañan -además del uranio- son el molibdeno y el wolframio; cuando se encuentran molibdeno y wolframio junto con vanadio es indispensable emplear extracción por disolventes ya que, manejándola adecuadamente, da una buena separación (figura 6).

La "limpieza" de la fase orgánica puede realizarse en medios básicos o ligeramente ácidos. Cuando se realiza en medios básicos -soluciones amoniacales- el decavanadato extraído (ver reacción anterior) se convierte en metavanadato, el cuál es muy poco soluble -tanto en agua como en sulfato de amonio diluído- por lo que inmediatamente precipita como metavanadato de amonio ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ).

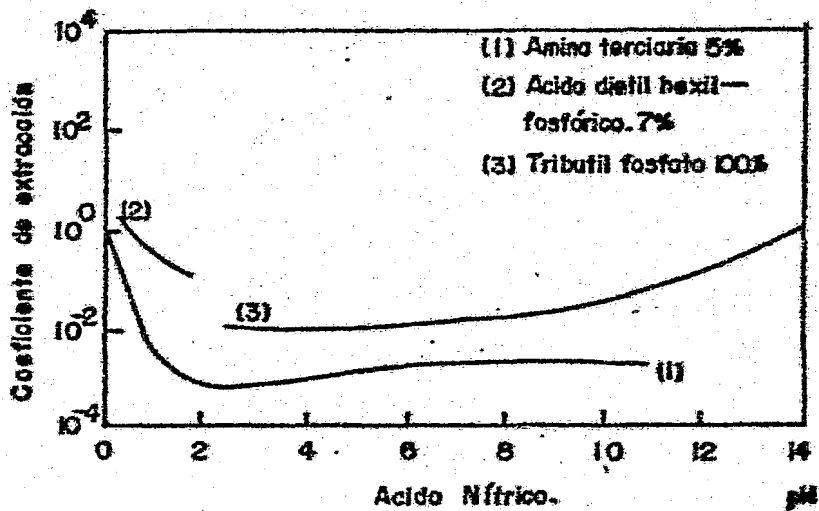


Figura 4. Extracción de vanilina en función del pH usando ácido nítrico. Ref. 27

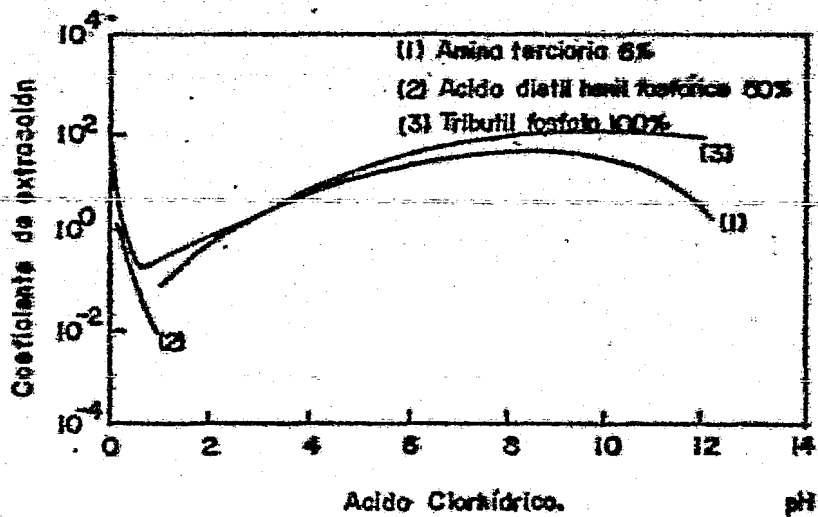


Figura 5. Extracción de vanilina en función del pH usando ácido clorhídrico. Ref. 27

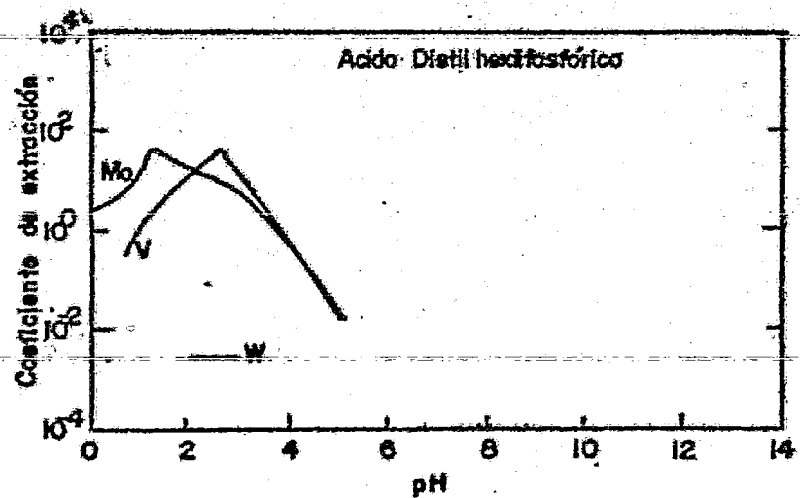
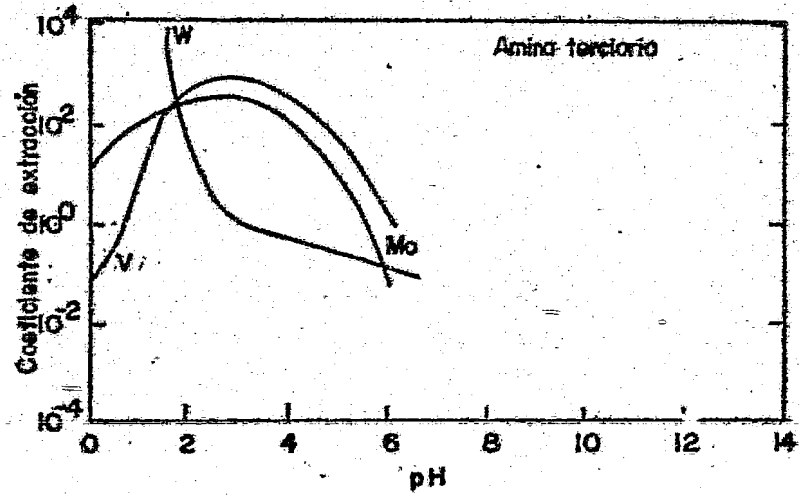
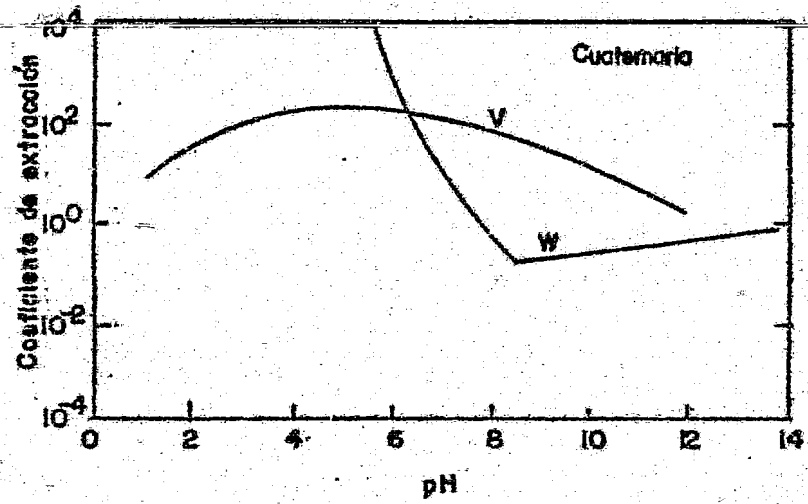


Figura 6. Extractabilidad de V, Mo y W en función del pH  
 diferentes extractantes; Ref. 27

Cuando se emplean medios ligeramente ácidos se mantiene estable el ión decavanadato, el cual es muy soluble y permite una alta eficiencia, precipitándose el metavanadato de amonio en la fase acuosa ya separada agregando amoníaco y calentando (27).

La extracción de vanadio de menas uranovanadíferas sigue un proceso un tanto diferente debido a la presencia simultánea de uranio y vanadio en disolución -obtenida por lixiviación ácida o por tostación salina seguida de lixiviación neutra- y en general se diseña para la extracción de ambos: el uranio como valor principal y el vanadio como subproducto (22).

Los extractantes usados en la recuperación de vanadio a partir de menas uranovanadíferas son ácidos alquilfosfóricos, que extraen al vanadio tetravalente y al uranio hexavalente simultáneamente. El vanadio tetravalente se obtiene por la reducción del vanadio pentavalente lo cual se realiza añadiendo chatarra de hierro. La solución orgánica obtenida por el contacto de la fase acuosa con la orgánica se purifica comunmente usando una disolución de carbonato de sodio al 12%. La "limpieza" de la disolución orgánica se lleva a cabo con una disolución de ácido sulfúrico manteniéndola previamente a un pH de 1.9 con amoníaco.

El vanadio es finalmente precipitado como la llamada torta roja -  
( $H_2V_6O_{16}$ ) la cuál se seca y posteriormente se calcina para obtener  
el pentóxido de vanadio (22).



## B.2) Cloruros.

El niobio y el vanadio también se extraen mediante el proceso de clorinación -también llamado cloruración- (13). La clorinación, y la halogenación en general, se emplean cuando se dan las siguientes condiciones (25):

1. Los cloruros que se pueden formar tienen altas presiones de vapor, lo que hace posible su purificación o separación por destilación.
2. La baja solubilidad sólida de los cloruros en los metales permite la producción de metales puros.
3. La solubilidad acuosa permite su purificación por cristalización.
4. Su bajo punto de fusión y alta conductividad eléctrica favorecen su reducción electrolítica.

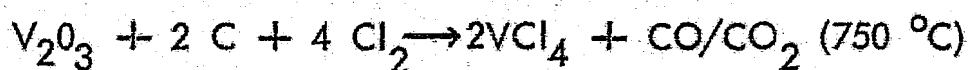
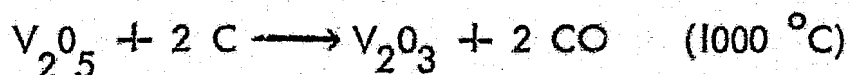
Dos ventajas del uso de la halogenación, específicamente de la cloración, son el bajo costo de los reactivos químicos empleados y el hecho de poder trabajar en recipientes cerrados con lo que se disminuye notablemente la posibilidad de contaminación ambiental (13).

Los haluros se preparan por tres caminos: cristalización a partir de una disolución acuosa, pudiéndose cristalizar la sal simple -como en el caso de los haluros alcalinos- o una sal comple-

ja -como en el caso del titanio:  $K_2TiF_6$ , berilio:  $(NH_4)_2BeF_4$ ,

niobio:  $K_2NbF_6$ ; halogenación de óxidos, que es el método más común para la preparación de haluros anhidros -en particular cloruros- y cuya reacción típica es, por ejemplo para el vanadio,

(71):



donde se nota claramente la importancia de la presencia de un agente reductor. Una desventaja de éste método de preparación de haluros es la posible formación de oxicluros tales como  $V_2O_3Cl_3$  o  $NbOCl_3$  que son volátiles y no se separan fácilmente de los cloruros, contaminando el oxígeno al producto final. Por último se pueden producir haluros prácticamente libres de oxihaluros procesando ferroaleaciones (como en el caso del niobio) siendo la reacción de halogenación altamente exotérmica y requiriéndose una purificación posterior para eliminar el hierro.

Los cloruros volátiles obtenidos por alguno de los tres métodos antes descritos se purifican por destilación fraccionada aprovechando la diferencia en presiones de vapor de los diferentes clo-

ruros teniendo la ventaja de los bajos puntos de ebullición ---  
(200 a 350 °C) que permiten que ésta destilación se lleve a cabo  
en columnas de vidrio (13).

En el caso particular de la separación de la mezcla de clo-  
ruros obtenida durante la extracción de niobio y tántalo, una se-  
paración "gruesa" da como resultado una fracción sólida que con-  
tiene a los cloruros de mayores puntos de ebullición (tántalo y --  
niobio) y una fracción líquida que contiene a los cloruros de -  
menores puntos de ebullición (titanio, silicio, estaño). La mezcla  
sólida de cloruros es separada por destilación fraccionada en co-  
lumnas de vidrio empacadas usando la diferencia en puntos de --  
ebullición entre el pentacloruro de tántalo (232 °C) y el penta--  
cloruro de niobio (245 °C) (13) .

Debido a que el único material que entra en contacto con  
el proceso es vidrio, cuarzo o teflón, y a que no se usan subs--  
tancias químicas adicionales es posible producir compuestos extre-  
madamente puros (13).

La clorinación es también aplicable para tratar escorias de  
estaño en la obtención de niobio así como magnetitas titaníferas  
y escorias vanadíferas en la obtención de vanadio (43).

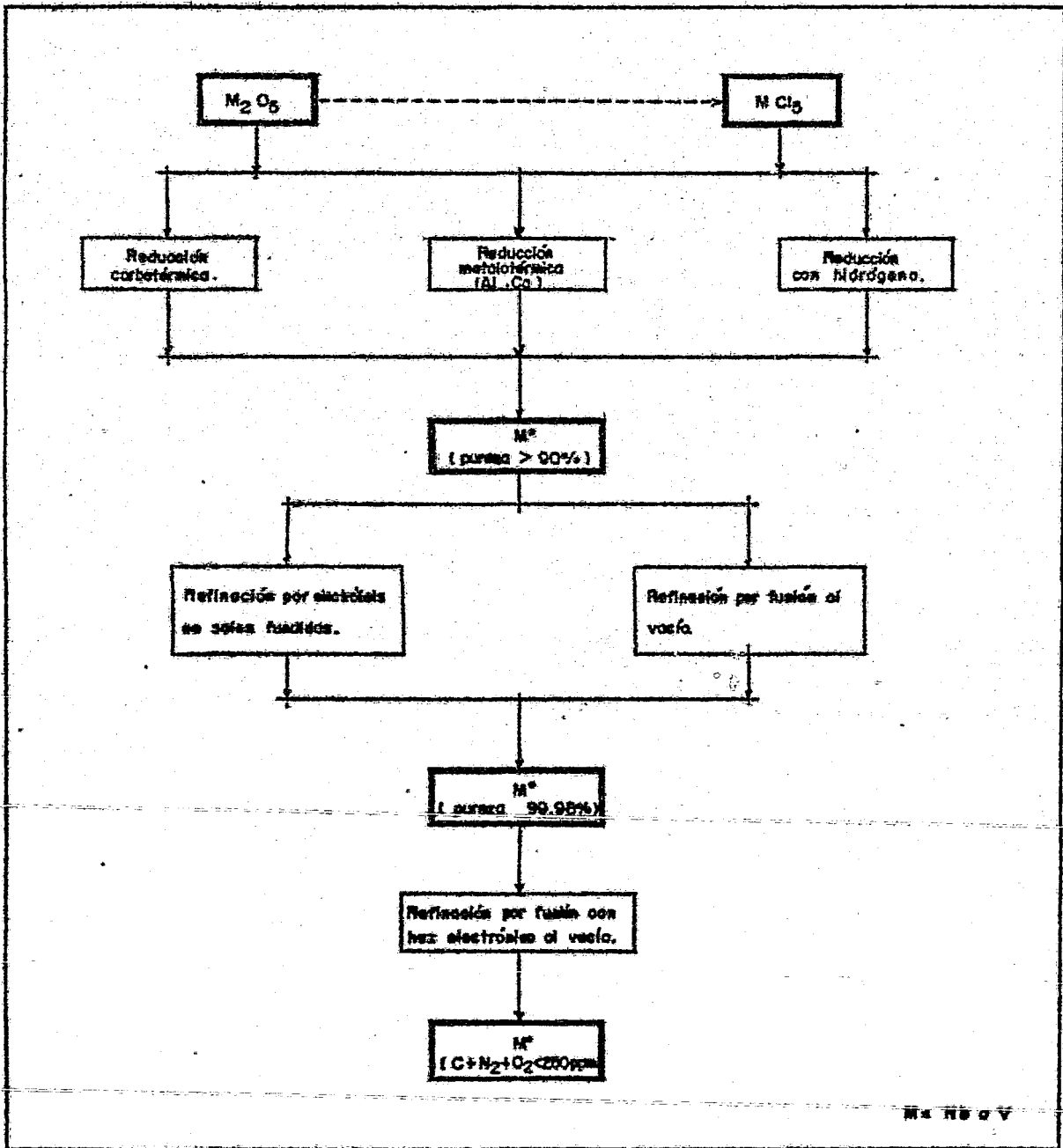
### C) Obtención de metal puro.

Una vez que se tiene un compuesto intermedio refinado se procede a reducirlo. Aquí se trata la obtención del metal puro -- unificadamente ya que ambos metales pertenecen a la misma familia química y, por consiguiente, tienen un comportamiento químico muy similar. Aprovechando esta circunstancia y, para evitar repeticiones estériles, se utiliza la letra M para simbolizar al niobio y al vanadio indistintamente durante el estudio de los fundamentos de los procesos de reducción y posterior refinación de ambos; al terminar el estudio de cada proceso se dan algunos datos de importancia para cada metal específico.

Composiciones típicas obtenidas después de cada etapa se dan en el apéndice.

Los procesos existentes para la reducción y refinación de niobio y vanadio se muestran en el cuadro 4.

Es importante señalar que no todas las rutas mostradas son -- utilizadas industrialmente. Para ambos metales se utilizan comúnmente la reducción metalotérmica --preferentemente con aluminio--, seguida de una electrólisis en sales fundidas y una refinación final mediante haz electrónico al vacío.



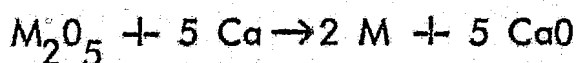
M s H b o v

Cuadro 4. Procesos de reducción y refinación de níquel y cobalto.

La reducción aluminotérmica de niobio y vanadio es la ruta principal para producir ferroaleaciones y por esto es tratada en detalle en la parte correspondiente.

La reducción calciotérmica puede llevarse a cabo con calcio puro o con hidruro de calcio, en un reactor al vacío o en atmósfera de argón (54).

La reacción representativa es:



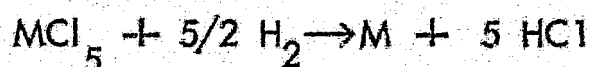
Cuando se emplea hidruro de calcio ocurre primero una reacción de disociación que da lugar a hidrógeno nascente y calcio metálico por lo que la reacción de reducción es la misma. La reducción con el hidruro es más efectiva que con el calcio puro pero tiene el inconveniente de dar un metal con mayores concentraciones de hidrógeno (54).

Resultados experimentales mostraron que se obtiene un 96.6% de eficiencia al usar un 50% de exceso de hidruro de calcio para reducir el pentóxido de niobio (54).

Una opción que mejora el proceso desde el punto de vista energético y facilita la operación es el uso de sustancias que inician la reacción y/o fluidizan la escoria; una de éstas es el

iodo, que al reaccionar con el calcio forma el ioduro de calcio que actúa como fundente (57).

La reducción con hidrógeno se hace preferentemente a partir del pentacloruro, ocurriendo la reacción en fase gaseosa:

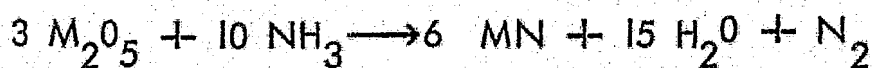


Para el niobio se encuentra una notable mejoría en la eficiencia de la reacción al utilizarse temperaturas de 1200 °C y presiones parciales del pentacloruro de alrededor de 30 mm de Hg. Por debajo de ésta presión parcial de cloruro la reacción es de primer orden -como debe esperarse para una reacción catalizada heterogéneamente- mientras que por arriba de ella es de orden cero (49,59). El niobio reducido se deposita sobre niobio puro.

Otro agente reductor es el carbono que, al igual que el hidrógeno, tiene el inconveniente de fragilizar al metal obtenido. Por ésta razón este tipo de reductor no se ve muy favorecido industrialmente. La reacción representativa es (66):



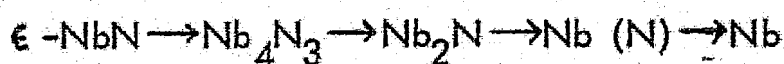
Otra forma de obtener niobio ó vanadio a partir de los pentóxidos se basa en la formación del nitruro a partir del pentóxido (60,61) cuando reacciona éste con amoníaco de acuerdo a (50):



La reacción ocurre a 1250 °C y debe llevarse a cabo en -- reactores no metálicos (de alúmina) ya que con éste tipo de material se reduce la tendencia del amoníaco a disociarse.

Los nitruros así formados pueden descomponerse térmicamente a temperaturas que varían de 1850 a 1950 °C, al vacío, en crisoles de óxido de circonio (5l).

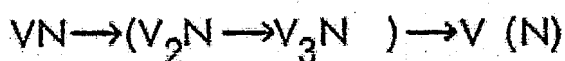
Niobio metálico de hasta 99.9% de pureza puede prepararse por descomposición térmica del nitruro a más de 1850 °C y al vacío. El proceso de descomposición puede describirse por (5l).



eliminaándose hasta el 99% del nitrógeno original.

Para el nitruro de vanadio la secuencia de descomposición es

(5l):



De acuerdo con éste mecanismo, el límite mínimo de nitrógeno contenido en el metal se ve regulado por la solubilidad sólida del nitrógeno en vanadio. Se elimina hasta un 94% del nitrógeno original. Una desventaja es que a las temperaturas a las cuáles se descompone el nitruro, existe una considerable pérdida de vanadio



por volatilización.

En la figura 7 se muestra el % de nitrógeno removido en función de la temperatura para los diferentes nitruros.

Todos los productos hasta aquí obtenidos no cumplen aún con los requerimientos de pureza necesarios para las industrias nuclear, aeronáutica, eléctrica y electrónica, que emplean niobio y vanadio puros, por lo que debe procederse a una purificación.

Para disminuir la concentración de contaminantes se siguen dos caminos:

1) electrólisis en sales fundidas y 2) fusión al vacío.

La electrólisis en sales fundidas ha sido conocida por su efectividad en la purificación de los metales refractarios (53). La electrólisis en sales fundidas se lleva a cabo a altas temperaturas, principalmente porque la conductancia de las sales se incrementa conforme aumenta la temperatura. El incremento en la conductancia es causado por dos factores: 1) un aumento en la movilidad de los iones, y 2) un aumento en el número de defectos presentes en la red lo cuál proporciona un mayor número de sitios para la migración de los iones. Por arriba del punto de fusión de las sales la conductancia es descrita por una ecuación tipo Arrhenius.

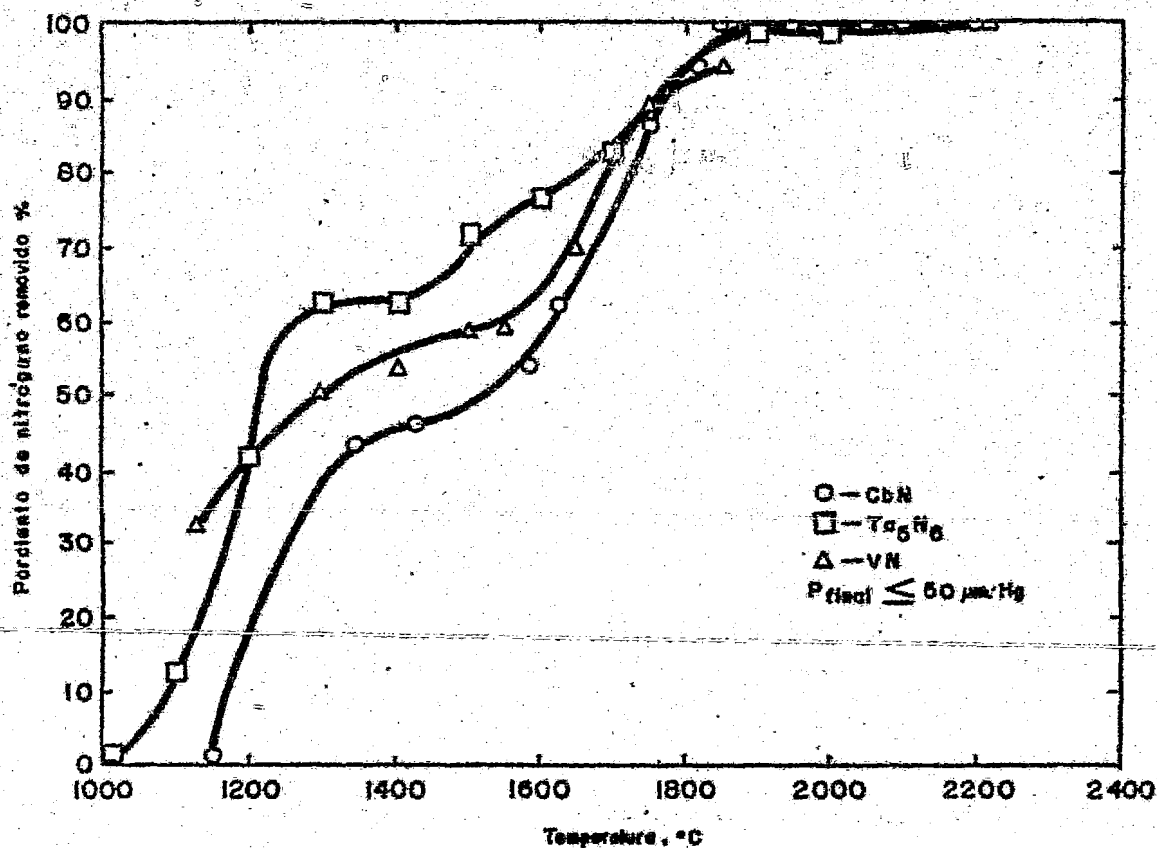


Figura 7. Porcentaje de nitrógeno removido en función de la temperatura de descomposición para los nitratos de cobalto, vanadio y tántalo, Ref. 61

Para efectuar la electrólisis se utiliza como ánodo al metal por refinar, estando constituido el baño por una mezcla fundida de sales de haluros calentándose la celda mediante un horno (generalmente de resistencia).

Para el niobio el baño de sales es una mezcla al 26.2% de  $K_2NbF_7$  y el resto cantidades equimolares de KF y NaF; está contenida en una celda de grafito enfriada por agua y el cátodo es de acero inoxidable. Todo el proceso se realiza bajo una atmósfera de argón (53)

En el caso del vanadio la electrólisis se efectúa en un baño de KCl, LiCl y  $VCl_2$ , a una temperatura de  $615^\circ C$  y con una eficiencia de corriente de 83 a 95%. La celda está recubierta con molibdeno y es enfriada con agua. La electrólisis se lleva a cabo en una atmósfera de helio (56).

Un punto importante que se debe cuidar al efectuar una electrólisis de éste tipo es evitar la formación de cloruros de vanadio de estados de oxidación mayores a 2 y de cualquier tipo de cloruros de niobio ya que se perdería metal por volatilización.

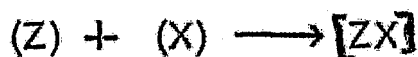
En ocasiones se emplea una doble electrólisis llegándose a obtener purezas de hasta 99.99 % en el producto final.

Alternativamente se puede tratar metal reducido con una fusión al vacío que, básicamente, sirve para eliminar el aluminio en exceso proveniente de la aluminotermia. Las impurezas más comunes que se encuentran antes de efectuar una fusión al vacío son metálicas e intersticiales (C, N, O, H) y deben eliminarse durante el proceso mediante volatilización. La fusión se realiza en hornos de inducción ó de arco eléctrico.

En la refinación de los metales refractarios la eliminación por volatilización de las impurezas se puede realizar en 3 formas (58):

1) en forma elemental, como ocurre con nitrógeno y metales tales como fierro, aluminio, wolframio y molibdeno; 2) combinados con el metal base, como para el oxígeno; 3) combinados con otras impurezas, como en el caso de carbono y silicio.

Las reacciones para cada caso son (58), respectivamente,



donde X y Z representan dos impurezas y M es el metal que se

purifica. Además de las reacciones señaladas es importante considerar la volatilización del metal mismo ya que influye negativamente en la purificación dado que implica una pérdida:



El flux másico de la sustancia i volatilizada es descrito por la ecuación de Langmuir (59):

$$w_i = p_i \left( \frac{M_i}{2\pi RT} \right)^{1/2}$$

Considerando las concentraciones de metal e impurezas existentes se puede manejar al soluto por la ley de Henry y al disolvente por la ley de Raoult de tal forma que la fracción mol de soluto en la fase vapor está dada por (58):

$$x_{[X]} = \frac{1}{1 + \frac{x_{(M)}}{x_{(X)}} \frac{1}{\epsilon}}$$

donde 
$$\epsilon = \frac{\delta_{(X)}}{\delta_{(H)}} \frac{p_X^0}{p_H^0} \left( \frac{M_M}{M_X} \right)^{1/2}$$

De la ecuación anterior se desprende que la volatilización será mejor ( $x_{[X]}$  mayor) cuando  $\epsilon$  sea mayor que uno. Para el caso de que  $\delta_{(X)} > 1$  (inmiscibilidad) y que  $\delta_{(H)} = 1$ , la razón  $\frac{p_X^0}{p_M^0}$  deberá ser mayor que 1.

El mecanismo de volatilización implica siempre un transporte

(convectivo y molecular) hacia la superficie que se ve favorecido al aumentar la temperatura. Sin embargo, un aumento en la temperatura puede provocar la volatilización del metal y disminuye la razón  $p_X^o / p_M^o$  y, por lo tanto, la selectividad.

Cuando la impureza es eliminada combinándola con el metal a purificar, la concentración másica de -por ejemplo oxígeno- está dada por (68):

$$g_{[O]} = \frac{M_o}{M_{Mo}} \frac{1}{1 + \frac{p_H^o}{K \gamma(o)} \frac{1}{x(o)} \left( \frac{M_M}{M_D} \right)^{1/2}}$$

donde K es la constante de equilibrio para la formación del óxido MO. Dado que las presiones de vapor, la constante de equilibrio y los coeficientes de actividad para una misma concentración dependen de la temperatura, la elección de ésta debe considerar esta influencia.

En cuanto a la elección de la presión de operación, ésta debe ser menor o igual a la presión de equilibrio de la impureza o compuesto que se va a volatilizar pero, en lo posible, mayor a la correspondiente al metal que se está refinando.

Para el vanadio es más favorable la eliminación de impure-

zas que para el niobio, pero aquél es más volátil que éste (58).

La última etapa en la obtención de un metal de elevada pureza involucra el uso de un haz electrónico (57,58,70). Este haz electrónico se hace incidir sobre la carga metálica fundiéndola y volatilizando las impurezas. Por la alta energía de los electrones rápidamente se alcanzan temperaturas elevadas. Este proceso se lleva a cabo al vacío y por esto la termodinámica y la cinética son iguales que para la fusión al vacío. El cañón electrónico opera a 60 kW y la presión es de  $10^{-6}$  torr (57)

La tabla 12 del apéndice muestra las composiciones de niobio en diferentes pasos de su refinación, mientras que la tabla 13 contiene los mismos datos pero para el vanadio.

#### D) Situación Actual de la Extracción de Niobio y Vanadio en México.

No existe información respecto a producción de niobio en - México, y sólo se han producido pequeñas cantidades de vanadio.

En cuanto al niobio no se ha comprobado la existencia de - grandes yacimientos aunque no ha existido el interés por buscarlo específicamente y cabe recordar que " (...) solamente el 5% del territorio potencial de México ha sido explorado para extender la aplicación de denuncios y concesiones para la exploración, eva-- luación y desarrollo minero. Se estima que 1.5 millones de kiló- metros cuadrados en México requieren de una exploración adicio- nal a semidetalle, y al menos la mitad tendrá que ser explorada con geología y geofísica detallada, etc., para evaluar propiamen te su potencial minero. De éste modo, México tiene posibilida- des potenciales para incrementar su capacidad minera" (75).

Para seleccionar el proceso extractivo más adecuado en la - obtención de vanadio se debe considerar esencialmente la natura- leza de la materia prima. Ya se mencionó que no es común en - contrar yacimientos de vanadio pero, a cambio, éste se encuentra en muy diversos materiales y es de éstos de donde se extrae princiu



palmente en el mundo.

En México se han encontrado pequeños yacimientos de vanadio pero también se cuenta con otras fuentes alternativas que no se explotan:

- 1) Menas de uranio vanadíferas.
- 2) Yacimientos de roca fosfórica .
- 3) Cenizas y residuos del petróleo de la zona del caribe.
- 4) Pizarras y arcillas.

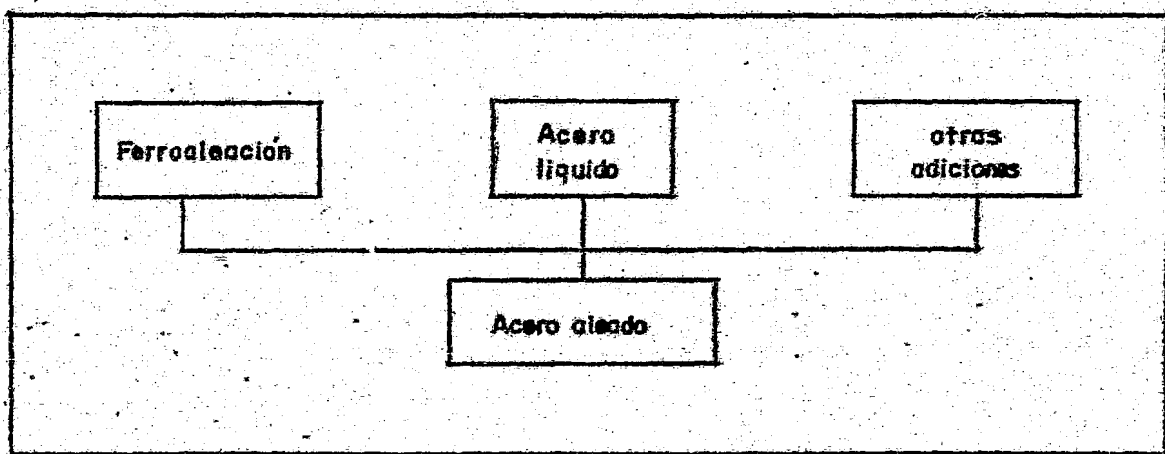
## 2. Producción de ferroaleaciones.

Dentro de la producción de los aceros aleados -independientemente del tipo de acero por fabricar- la adición de los elementos aleantes se hace a través de ferroaleaciones que, como su -- nombre lo indica, son aleaciones de hierro y el elemento aleante. En el cuadro 5 se ha esquematizado la ruta de producción de un acero aleado.

La producción de aceros aleados requiere del uso de ferroaleaciones debido a que éstas mantienen al elemento aleante sin oxidar, son de más fácil manejo y control y constituyen el modo más eficaz de agregar aleantes al acero.

### A) Obtención de ferroaleaciones.

La producción de ferroaleaciones se lleva a cabo vía metalotermia o vía horno eléctrico principalmente (Hamslyn reporta - (75) que el uso de un horno al plasma es ventajoso para la producción de ferrovandio). El horno eléctrico da una mayor recuperabilidad del metal -importante en caso de materia prima cara- pero requiere una inversión mayor y es menos flexible con respecto a la aluminotermia. En el mundo entero se prefiere el uso de la metalotermia -específicamente aluminotermia- para la producción de ferroaleaciones de metales refractarios y es por -



Cuadro 5. Fabricación de un acero aleado.

esto que sólo se tocará esta ruta de producción. Es muy importante estudiar los fundamentos del proceso ya que un "conocimiento de la química y de la metalurgia del proceso y de sus posibles modificaciones y variaciones es absolutamente vital para el manejo y el diseño del proceso en un amplio campo de la fusión reductora para metales" (76). Primeramente se analizará la razón de preferir al aluminio cuando se realiza una metalotermia.

El criterio termodinámico para seleccionar una reacción es el cambio de energía libre de la misma a las temperaturas de interés; mientras más negativo sea el valor de éste cambio, existe una mayor tendencia a que la reacción ocurra espontáneamente.

En las figuras 8 y 9 se muestra el cambio en la energía libre de reacción en función de la temperatura para la reducción metalotérmica de los pentóxidos de niobio y vanadio con aluminio, silicio y carbono. De esta figura se observa que termodinámicamente es más conveniente usar aluminio como elemento reductor de los pentóxidos de niobio o vanadio.

Además del criterio de espontaneidad es importante considerar la energía involucrada en el proceso de aluminotermia, puesto que la energía es un factor importante en los costos de producción.

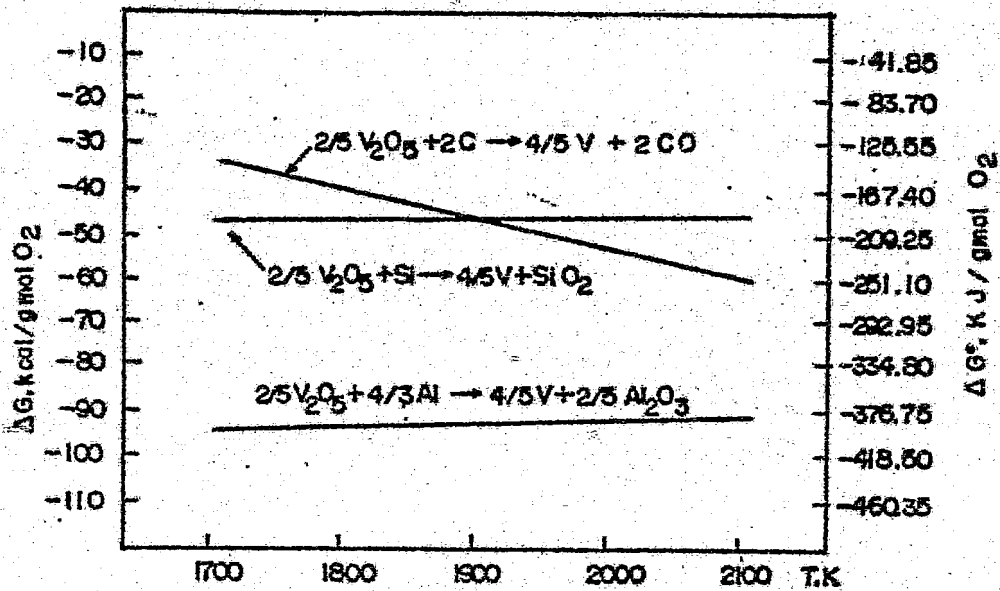


Figura 8. Energías libres de reacción para las reacciones de reducción de Vanadio. Ref.76(modificada).

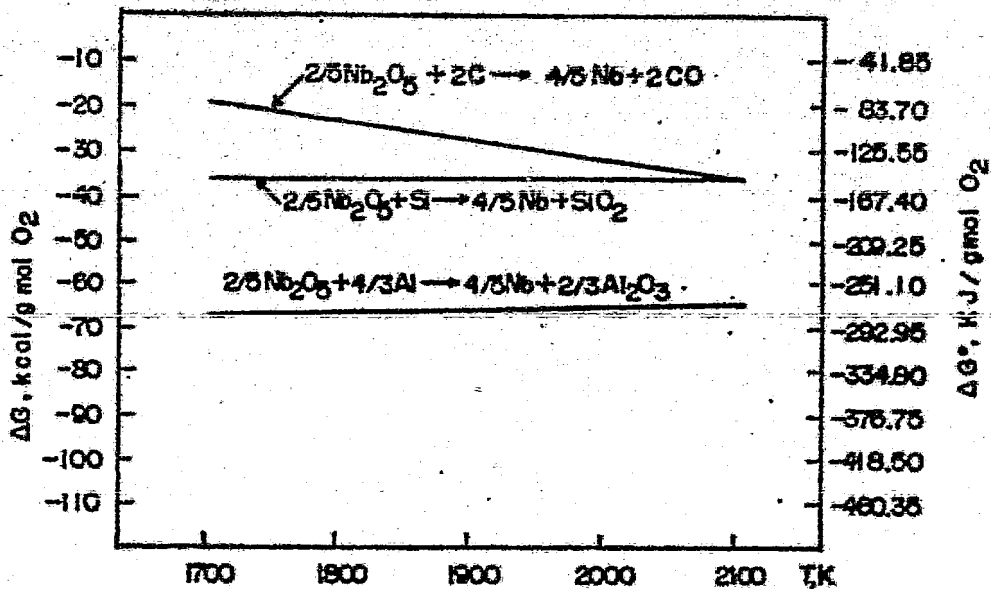
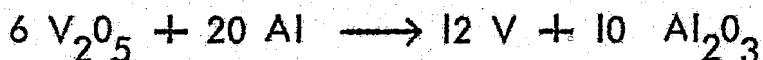


Figura 9. Energías libres de reacción para las reacciones de reducción de Niobio. Ref.76(aumentada)

ción de ferroaleaciones. Al respecto el parámetro termodinámico más importante es el calor de reacción que, para las reacciones de interés, es (78):



$$H_{298 \text{ K}}^\circ = -63500 \text{ cal/gátomo de Al } (-265.74 \text{ K J/g.át.de Al}).$$



$$H_{298 \text{ K}}^\circ = -88310 \text{ cal / g átomo del Al } (-369.57 \text{ kJ/g át.de Al}).$$

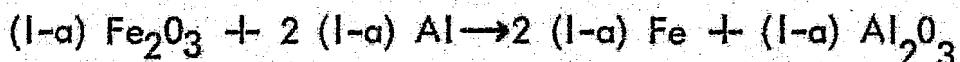
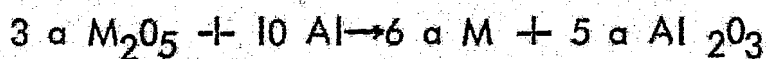
Las temperaturas máximas que alcanzan estas reacciones y las relaciones estequiométricas obtenidas son (78):

$$\begin{array}{l} \text{niobio: } T_{\text{máx}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C,} \quad 2.1 \text{ kg Nb/kg Al} \\ \text{vanadio: } T_{\text{máx}} = 2900 \text{ }^\circ\text{C,} \quad 1.1 \text{ kg V/kg Al} \end{array}$$

Si se comparan los valores de temperatura máxima obtenible por la aluminotermia de los óxidos con los puntos de fusión de éstos se advierte que la producción de niobio metálico requiere de una cantidad de calor adicional que sería necesario proporcionar al sistema reaccionante para asegurar la existencia de un baño metálico líquido.

La forma usual de asegurarse una temperatura adecuada para la obtención de la ferroaleación (que combina la reducción del pentóxido de niobio o vanadio con la constitución de la aleación

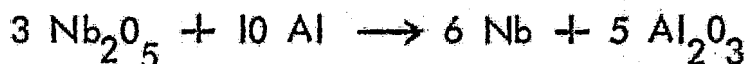
con hierro) consiste en agregar una cierta cantidad de mineral de hierro y un exceso de aluminio, de manera que el aluminio sea el agente termógeno y reductor, llevándose acabo las siguientes reacciones -donde M simboliza Nb o V- (78):



dónde "a" es la fracción de aluminio utilizada en reducir al óxido refractario.

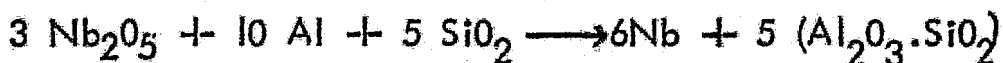
Como la segunda reacción es también exotérmica coopera en la elevación de la temperatura de reacción.

Otro camino para mejorar el balance energético de la reducción del pentóxido de niobio es utilizar una mezcla de aluminio y escorificantes que forman un compuesto con el óxido de aluminio. Las reacciones, los calores de reacción y las temperaturas máximas aparecen abajo (78)



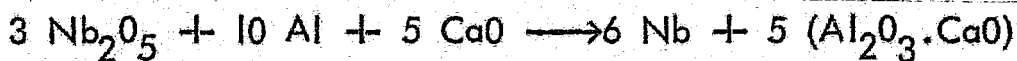
$$H_{298}^0 K = 63500 \text{ cal/g átomo de Al } (-265.74 \text{ k J/gát. de Al})$$

$$T_{\text{máx}} = 2100 \text{ }^\circ\text{C } (2373 \text{ K})$$



$$H_{298}^0 K = - 63800 \text{ cal/g átomo de Al } (-267 \text{ k J/g át. de Al})$$

$$T_{\text{máx}} = 2040 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (2313 K)}$$



$$H^{\circ}_{298 \text{ K}} = -65350 \text{ cal/g átomo de Al (-273.48 K J/g át. de Al)}$$

$$T_{\text{máx}} = 2400 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (2673 K)}$$



$$H^{\circ}_{298 \text{ K}} = 68500 \text{ cal/g átomo de Al (-286.67 K J/g át. de Al)}$$

$$T_{\text{máx}} = 2380 \text{ }^{\circ}\text{C} \text{ (2653 K)}$$

En éstas últimas reacciones se forma un baño metálico y una escoria que se separan por su inmiscibilidad y diferencia en densidad. La escoria industrial más común contiene de 70 a 80 % en masa de alúmina y tiene una temperatura de fusión de 1700 a -- 1800  $^{\circ}\text{C}$ .

Adicionalmente se pueden usar clorato de potasio, nitrato de potasio, peróxido de bario o peróxido de sodio para encender la carga o para efectuar un precalentamiento de la misma (7).

La mayor desventaja de la reducción aluminotérmica es que se requiere partir de un óxido muy puro porque la reacción es tan rápida (de 1 a 10 minutos, dependiendo de la carga) que no hay tiempo para que las impurezas sean absorbidas por la escoria. Por



otro lado la producción en horno eléctrico también maneja escoria pero - por ser más lento el proceso- permite una mayor refinación, por lo que la materia prima no debe ser necesariamente muy pura y permite usar cualquier agente reductor (aluminio, silicio o carbono) (7,76).

**B) Situación actual de la producción de ferroaleaciones en México.**

Las principales ferroaleaciones producidas en México son ferromanganeso y ferrosilicio, ambas por la ruta del horno eléctrico. Las ferroaleaciones de metales refractarios se han producido en pequeña escala y siempre aluminotérmicamente a partir de concentrados importados. La demanda de ferrovanadio para cubrir las necesidades de producción de aceros de herramienta de alta velocidad es subsanado por la importación.

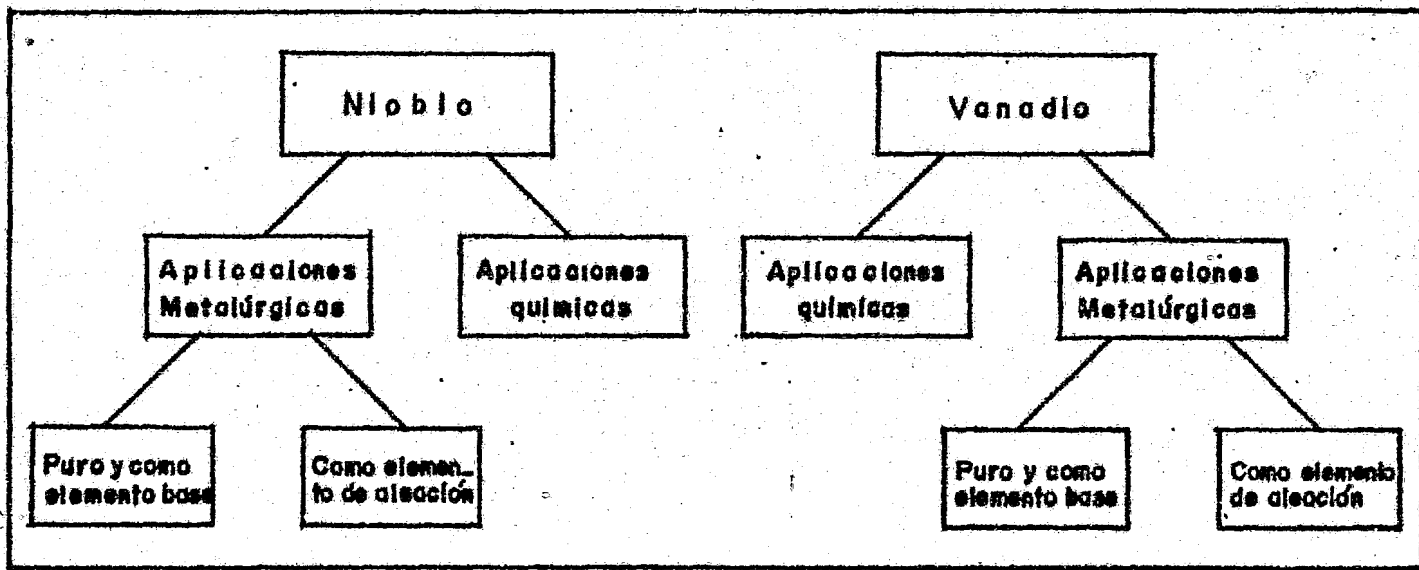
Es importante señalar que se pronostica un incremento constante en la demanda de ferroaleaciones de metales refractarios en México (tabla 17 del apéndice).

### III. Aplicaciones de niobio y vanadio.

Este capítulo está dedicado a presentar las aplicaciones del niobio y del vanadio en sus diferentes aspectos tecnológicos; al final se presenta el desarrollo actual en México.

La información se ha desglosado como se muestra en el cuadro (I).

El orden seguido en la presentación es el siguiente: primero las aplicaciones metalúrgicas más importantes, y dentro de éstas se inicia con la aplicación del elemento puro y como base en aleaciones, seguido de las aplicaciones como elemento --aleante; finalmente se tratan las aplicaciones en la industria química.



Cuadro I. Distribución de aplicaciones de niobio y vanadio.

## I. Aplicaciones en la industria metalúrgica.

A) Como elemento puro y base en aleaciones.

### A.1) Niobio

Debido a su alto punto de fusión el niobio queda comprendido dentro del grupo de metales llamados refractarios (donde se incluyen wolframio, molibdeno, tántalo, etc.) (1). Esta característica del niobio hace que el metal puro y sus aleaciones tiendan a ser usados en aplicaciones donde involucren altas temperaturas - escapes de cohetes, corazas de vehículos hipersónicos, - contenedores en reactores nucleares (2)- lo cual combinado con su costo, hace que su uso esté restringido a países que cuentan con avanzadas tecnologías.

Las aplicaciones aereaospaciales aprovechan que el niobio es ligero en relación con los metales refractarios y tiene una elevada resistencia mecánica a altas temperaturas, lo cual constituye una magnífica combinación de propiedades para éste tipo de uso (2).

La otra propiedad importante del niobio es su baja sección de absorción de neutrones que -junto con su alta resistencia al da

ño por radiación y resistencia al ataque de metales líquidos- lo ha  
ce adecuado para contenedores, vainas y tuberías de reactores nu-  
cleares. El principal aleante para usos nucleares es el circonio,  
presente en cantidades de alrededor de 1%, que le confiere una  
adecuada resistencia mecánica y excelente maquinabilidad por lo -  
que también se usa ésta aleación en partes de lámparas de vapor  
de sodio o magnesio (2).

Al alear niobio con estaño o titanio se obtiene una aleación  
monofásica usada ampliamente en tecnología de superconductores (2).

Las aleaciones de niobio -junto con las de tántalo- tienen  
buena maquinabilidad y son fácilmente soldables, por lo que sus --  
posibilidades de uso son muy variadas: "La selección de una alea-  
ción específica del grupo de los metales refractarios es comúnmen--  
te basada en la facilidad de fabricación más bien que en la resis--  
tencia mecánica o resistencia a la corrosión. El niobio, el tántalo  
y sus aleaciones son los metales refractarios de más fácil fabrica--  
ción. Ellos pueden ser conformados, maquinados y unidos por mé-  
todos convencionales. Son dúctiles en estado puro y tienen altas  
solubilidades para carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno. Debi-  
do a éstas solubilidades estos contaminantes, normalmente fragilizan

tes, no presentan problemas en la fabricación. Sin embargo el -  
tántalo y el niobio disuelven suficientes cantidades de oxígeno a  
elevadas temperaturas como para destruir la ductibilidad a las tem-  
peraturas normales de operación" (2).

Para prevenir la absorción de oxígeno -y así eliminar el ma-  
yor inconveniente del niobio y sus aleaciones- se utilizan silicu-  
ros y aluminuros de cromo, titanio, estaño, plata, hierro, boro y  
vanadio, para recubrir la superficie del metal o de sus aleaciones  
(2). Aunque al aplicar un recubrimiento se aumenta la vida de -  
las aleaciones, éste efecto no es muy notorio y no se debe perder  
de vista el factor costo.

Los elementos aleantes primarios que se adicionan al niobio son  
otros metales refractarios tales como el titanio y circonio de la fa-  
milia 10, vanadio y tántalo de la familia 11 y wolframio de la fa-  
milia 12. En niobio se disuelven completamente vanadio, tántalo,  
molibdeno y wolframio, formándose las soluciones sólidas de estruc-  
tura cúbica centrada en el cuerpo. Aunque titanio y circonio tienen  
estructuras hexagonales compactas a temperatura ambiente sufren una  
transformación alotrópica a 883 y 872°C respectivamente pasando a  
una estructura cúbica centrada en el cuerpo. Las aleaciones resul-

tantes con niobio como elemento base resultan ser de estructura -  
cúbica centrada en el cuerpo en la fase rica en niobio. Las so-  
lubilidades de titanio y circonio en niobio varían con la temperatu-  
ra pudiéndose formar casi siempre carburos dispersos en la matriz  
aumentándose así la dureza (los carburos se pueden formar debido a  
que las aleaciones base niobio regularmente contienen carbono).  
Se aumenta la resistencia a la oxidación y se disminuye la solubi-  
lidad de oxígeno al agregar -combinados- titanio, molibdeno y -  
wolframio (4,7).



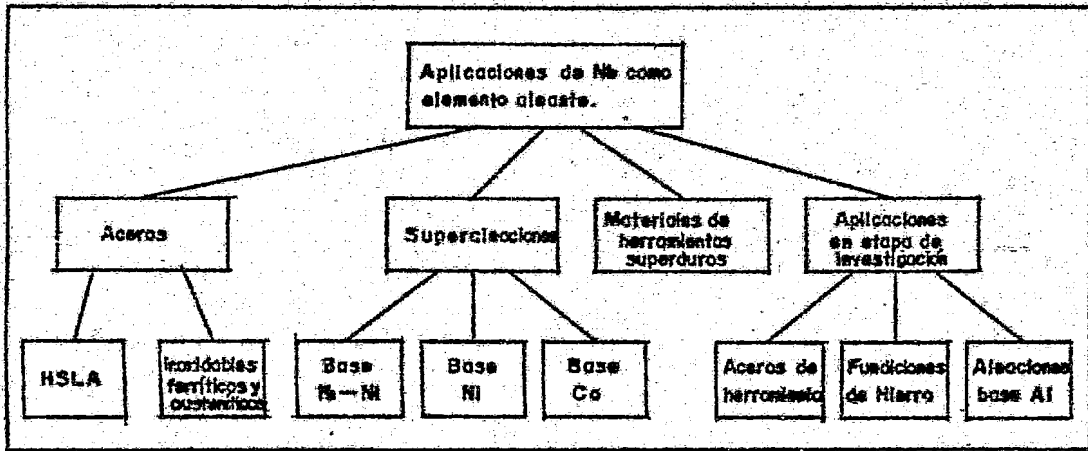
## A.2) Vanadio.

El vanadio y sus aleaciones actualmente no tienen un uso -- tan amplio como el niobio y sus aleaciones dado que sus propieda des son aventajadas por las de otros metales y aleaciones que los - reemplazan, por lo que su uso está más bien limitado a aplicacio nes donde el vanadio actúa como elemento aleante. Un uso im-- portante del vanadio metálico es en forma de hojas como agente - enlazante entre placas de acero y placas de titanio (2); en el pasa do el vanadio fué utilizado en vasijas de reactores atómicos pero en las condiciones presentes esto no es favorable dada la aparición de metales con menores secciones de absorción de neutrones (1).

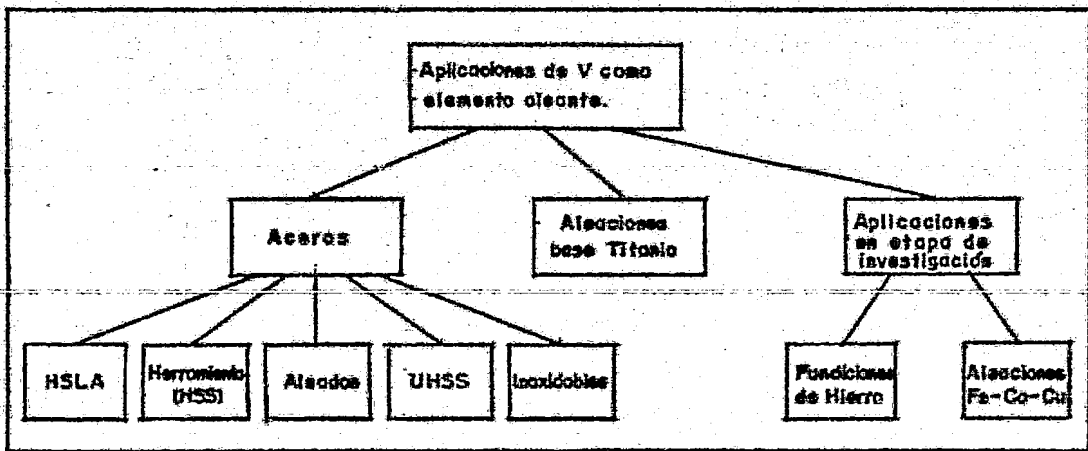
El alto costo del vanadio es otro factor que impide el desa rrollo industrial de sus aleaciones. Un ejemplo de apertura de -- mercado para las aleaciones base vanadio es su posible uso en el manejo de metales líquidos en reactores atómicos sustituyendo al acero inoxidable; los estudios al respecto se han llevado a cabo con sodio líquido y los resultados indican un futuro prometedor para el vanadio en éste campo. También se estudia su posible uso como material estructural en éste mismo tipo de reactores (2).

## B) Como elementos aleantes.

En los cuadros 2 y 3 se muestran las aplicaciones de niobio y vanadio como aleantes (cuando no son el principal constituyente de la aleación), atendiendo al tipo de aleación de la que forman parte; es importante notar que el niobio tiene un mayor auge en éste momento, incluso como reemplazo del vanadio sin que éste último tienda necesariamente a desaparecer tecnológicamente. También debe señalarse que el desarrollo tecnológico de ambos se ha visto restringido por su relativamente poca disponibilidad en el pasado. Se agregan aplicaciones que aún no se han desarrollado comercialmente, bajo el título de aplicaciones en etapa de investigación.



Cuadro 2 Aplicaciones de niobio como elemento aleante.



Cuadro 3 Aplicaciones de vanadio como elemento aleante.

## B.1) Niobio

### Aceros HSLA

Los aceros HSLA o BLAR son la aplicación más común del niobio como aleante (3); en éstos aceros el niobio favorece el endurecimiento al precipitar como carburo y afina el grano con lo cual ayuda a mejorar las propiedades mecánicas (14). El contenido de niobio en estos aceros es del orden de unas cuantas centésimas de por ciento y es por ésto que a algunos tipos también se les llama aceros microaleados (14). Sus usos son muy variados da das las excelentes propiedades que presentan, pudiéndose trabajar tanto en caliente como en frío: los laminados en caliente se utili zan en tuberías, vasijas de presión, en estructuras de puentes y edificios, y en la construcción de barcos y camiones para uso pesado; de entre las aplicaciones de los laminados en frío destaca la sustitución de partes de automóviles -debido principalmente a la relativa ligereza de los microaleados al niobio- (16,17).

Además de sus propiedades mecánicas los aceros HSLA tienen una muy buena soldabilidad lo cual constituye una gran ventaja para la construcción en general (15).

## Aceros inoxidable.

En aceros inoxidable el niobio ha sido usado desde 1933 cuando se adicionó a aceros inoxidable austeníticos para prevenir la sensibilización por soldadura. En general el niobio en los aceros inoxidable contribuye al cromo equivalente -lo cual significa que es un estabilizador de la fase ferrítica- y mejora propiedades como la resistencia al creep (ablandamiento en caliente), soldabilidad, tenacidad y resistencia a la corrosión intergranular (18).

La corrosión intergranular sucede cuando precipitan carburos de cromo en los límites de grano. La solución evidente sería disminuir el contenido de carbono, pero ésta práctica es difícil y costosa (requiere procesos como el VOD o el AOD) y es aquí donde el niobio aparece como una buena alternativa ya que es un formador de carburos mas estables que los de cromo y por lo tanto "absorbe" al carbono libre (4).

Como la precipitación de carburos de cromo se favorece al aplicar un calentamiento, por ejemplo un tratamiento térmico o al soldar, la aplicación de niobio como estabilizador de aceros inoxidable disminuye el riesgo de corrosión intergranular (4).

Como es sabido, los aceros inoxidables son usados en aplicaciones donde la resistencia a la corrosión es esencial. La adición de niobio favorece la soldabilidad y en consecuencia permite diversificar los usos de éstos aceros.

### Superalaciones

En las superaleaciones base hierro-níquel (también llamadas base hierro austeníticas) y en las base níquel el niobio forma compuestos intermetálicos que al precipitar endurecen la aleación y al mismo tiempo forma carburos del tipo MC. Estas aleaciones se utilizan en partes de turbinas de gas como hélices, discos y vainas (2).

Por otro lado, en las superaleaciones base cobalto el niobio actúa esencialmente como endurecedor de la solución sólida de la misma manera que el cromo y el molibdeno. Al igual que las aleaciones arriba mencionadas, los usos de las superaleaciones base cobalto son para servicio a alta temperatura.(2)

### Materiales de herramienta superduros

Otro grupo de aleaciones donde el niobio se ve involucrado es el de los materiales llamados superduros y que se emplean para

herramientas donde no se pueden aplicar los aceros de alta velocidad ni los carburos cementados aprovechando que los materiales -- superduros para herramientas tienen propiedades intermedias entre -- las de los dos tipos de materiales ya señalados. Específicamente se trata de las aleaciones cobalto-cromo-wolframio-niobio-carbono utilizadas en su estado de colada en dados para extruir cobre, dados para la fabricación de tubos de molibdeno por extrusión, varilla de wolframio, fresado de rodillos, taladro de levas y cuchillas para rebanar frutas, vegetales y alimentos.

#### Aceros de herramienta

Se ha probado (18,20) que el niobio puede substituir elementos relativamente caros (wolframio, molibdeno, vanadio) que forman parte de los aceros de herramienta de alta velocidad.

Los aceros ensayados son del tipo M-2 substituyendo al vanadio (18) o al wolframio (20) por niobio. De éstos trabajos se ha concluido que la participación del niobio modifica la estructura, forma y distribución de los carburos precipitados durante la colada

sin alterar la fracción volumétrica total de los carburos, lo cual es básico en éste tipo de aceros. El tipo de carburo formado por el niobio es el NbC.

El niobio también actúa en los aceros de herramienta cooperando para obtener la dureza requerida mediante el mecanismo de endurecimiento secundario tan característico de los formadores de carburos. Además se ha comprobado experimentalmente que los aceros de herramienta de alta velocidad modificados con niobio pueden ser sometidos a los mismos tratamientos térmicos y procesos de fabricación comunes para los aceros no modificados (18) .

#### Fundiciones de hierro.

También se ha probado el uso de niobio en fundiciones de -- hierro. Los resultados de las investigaciones muestran una mejora en las propiedades mecánicas al adicionar niobio en cantidades de tan solo 0.3% sin introducir los efectos nocivos --tendencia a aumentar la profundidad de coquillamiento, lo cual exige la adición de grafitizantes que pudieran tener un efecto grafitizante, no deseado-- que aparecen al adicionar cromo o molibdeno (21). El niobio favorece una matriz perlítica y en estado líquido su efecto grafitizante



es menos dependiente de la temperatura y del tiempo que el de los inoculantes comunmente usados (21). Los carburos o carbonitruros de niobio nuclean preferentemente en los bordes de las dendritas de austenita (21)

#### Aleaciones base aluminio.

Tambi3n se adiciona niobio para refinar el grano de aleaciones de aluminio. Aqu3 el niobio se agrega (24) como una aleaci3n maestra (Al-5 Nb) que contiene part3culas del intermet3lico  $Al_3Nb$ , concluy3ndose que concentraciones bajas de niobio son suficientes para afinar exitosamente el grano de aleaciones de aluminio. Los resultados pueden explicarse satisfactoriamente suponiendo una disoluci3n incompleta de las part3culas del intermet3lico, por lo que pueden actuar como sitios de nucleaci3n gener3ndose numerosos granos -lo cual elimina la necesidad de endurecer la aleaci3n por precipitaci3n, mecanismo que en ocasiones es cin3ticamente desfavorable -.

## B.2) Vanadio

Al igual que el niobio, el vanadio encuentra su mayor aplicación en los aceros en general y especialmente en los aceros -- HSLA, en los aceros de herramienta de alta velocidad (HSS) y en los aceros aleados al cromo-vanadio y al cromo-molibdeno-vanadio (II).

### Aceros HSLA

En los aceros HSLA el vanadio se utiliza esencialmente por su alto poder de endurecimiento por precipitación de carburos -- (25-29). El precipitado de vanadio formado para el endurecimiento es el VC o el  $V_4C_3$ , que son de los más duros (28). También se puede aumentar la resistencia de un acero HSLA por la precipitación del nitruro de vanadio, VN, o del carbonitruro de vanadio (VNC), afinándose al mismo tiempo el tamaño de grano (31). La cantidad de vanadio presente en los aceros HSLA es del mismo orden que para el caso del niobio, incluyéndose por esto también en el grupo de los microaleados y con aplicaciones similares a las de los microaleados que contiene niobio. Los aceros endurecidos por la precipitación de carburos encuentran una gran aplicación en condiciones medianamente corrosivas a temperaturas de 500 a

600 °C cuando se requiere una resistencia excepcional (14).

Los aceros manganeso-cobre-vanadio laminados en caliente representan al primero de los aceros HSLA microaleados y actualmente contribuyen con una porción importante del volumen total de producción de los HSLA, proveyendo el vanadio un incremento en la resistencia mecánica de hasta 40% y, como resultado de esto, una manera económica de reducir el peso, particularmente en carros de ferrocarril y automóviles (14).

Un uso interesante de los HSLA que contienen vanadio es en condiciones de baja temperatura, donde sustituyen económicamente a los aceros con 2.5% y 3% de níquel (25). El vanadio mejora la tenacidad a baja temperatura y disminuye la temperatura de transición frágil-dúctil.

### Aceros HSS

El vanadio es ampliamente usado en los aceros de herramienta, específicamente en los de alta velocidad (HSS) donde su función es fundamental puesto que produce carburos de muy elevada dureza que le dan a éstos aceros una alta resistencia a la abrasión -aún a elevadas temperaturas-; el vanadio es especialmente apto para esta función debido a que el carburo que forma ----

$-V_4C_3-$  es muy estable, no disolviéndose en la austenita y por lo tanto no sufriendo cambios aún después de los tratamientos térmicos usuales para éstos aceros (31). Además del efecto antes señalado, el vanadio contribuye fuertemente al endurecimiento secundario típico de los aceros HSS. Los usos comunes de los aceros de herramienta de alta velocidad son en herramientas de tornos, taladros, punzones, sierras, fresadoras, brocas y todo tipo de herramientas de corte para remover metal a alta velocidad con el consiguiente aumento en la temperatura. Es importante señalar que en 1965 (28) alrededor de un 85% de las herramientas de corte fabricadas en los E.U. eran hechas con aceros de alta velocidad del tipo M (al molibdeno, con contenidos de vanadio del 1 al 5 %).

### Aceros Aleados

La adición de vanadio a los aceros aleados busca incrementar la templabilidad y proporcionar endurecimiento secundario durante el revenido (30); la estabilidad de los carburos de vanadio es muy importante en éste punto. Específicamente el vanadio se adiciona en los aceros al cromo-vanadio (serie 61) y a los cromo-molibdeno-vanadio.

Los usos de los aceros aleados con muy variados y por su -- gran templabilidad -debida a los aleantes- una gran diversidad de formas se pueden tratar térmicamente (28).

### Aceros UHSS

Los aceros de ultra-alta resistencia, usualmente tienen valores de la prueba de tensión al 2% mayores a  $1400 \text{ MN/m}^2$  (31). Estas elevadas resistencias pueden conseguirse por muy diferentes - caminos siendo los dos principales los siguientes: 1) uso de temperaturas de revenido de hasta  $350^\circ \text{C}$ , y 2) endurecimiento secundario en el rango de  $550$  a  $650^\circ \text{C}$ . Por su tendencia a formar carburos que contribuyen al endurecimiento secundario se emplea vanadio en éste tipo de aceros, adicionándose en cantidades que van desde 0.05 hasta 1%. Las aplicaciones principales de los aceros de ultra-alta resistencia son tubos de cañones, componentes estructurales de aeronaves, arboles de levas, engranes, ejes, cilindros actuantes y cascos para sumergibles (31).

### Aceros inoxidables

El vanadio se adiciona también a los aceros inoxidables, en pequeñas cantidades, actuando éste como un estabilizador de la fase ferrítica y encontrándose disuelto substitucionalmente (31).

Los usos son similares a los ya descritos para el caso de la adición de niobio a aceros inoxidables.

### Aleaciones base titanio

La principal aplicación del vanadio como elemento de aleación en la industria metalúrgica no ferrosa es en las aleaciones base titanio (II). El efecto del vanadio es estabilizar la fase beta de estructura BCC- resultando en una buena resistencia en frío y en caliente; la fase beta es más fácil de trabajar que la fase alfa, pero tiene poca resistencia a la contaminación atmosférica y baja razón resistencia peso ya que los estabilizadores de la fase beta son en general elementos muy densos (4).

De entre las aleaciones base titanio con adición de vanadio destaca por su importancia industrial la aleación Ti-6Al-4V que es una aleación alfa-beta (el aluminio es un estabilizador de la fase alfa) con alta resistencia a la erosión y alta resistencia mecánica; sus usos incluyen intercambiadores de calor, recipientes de reacción, componentes de bombas y válvulas, y compresores (4).

La compañía Boeing Commercial Airplane cita (32) un uso extensivo de la aleación Ti-10V-2Fe-3Al en su avión 757 el cual

contiene 565 Kg de la aleación mencionada; la aleación muestra una razón resistencia peso similar a la de los aceros de resistencias de 275 000 psias y compatibilidad con materiales mixtos ---- (mezcla heterogénea de partículas metálicas en no metálicas) de grafito. Otra aleación de titanio es la llamada Timet: Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn, que tiene como aplicaciones iniciales los tanques de combustible para satélites (32).

#### Fundiciones de hierro

El resultado de adicionar vanadio a las fundiciones de hierro es el mejoramiento de las propiedades mecánicas al afinar la matriz perlítica; al agregarse vanadio junto con titanio el efecto sobre las propiedades mecánicas es aún mayor (34). Específicamente, en hierros blancos; " un notable incremento en la plasticidad se obtiene al alear hierros blancos con elementos formadores de carburos (...), lo cual lleva a un reemplazamiento de la ledeburita por eutécticos de los carburos especiales  $M_7C_3$ ,  $M_6C$ ,  $M_2C$  y  $M_2C$ , en los cuales la austenita plástica forma la matriz" (23).

#### Aleaciones base fierro- cobalto - cobre

También se investiga la adición de vanadio a aleaciones --

Fe-Co-Cu. Se ha encontrado un incremento en la facilidad de  
trabajado sin provocar una disminución de las propiedades magné  
ticas tan importantes en éste tipo de aleaciones (38).



## 2. Aplicaciones en la industria química

### A) Niobio

El niobio es usado principalmente como pentóxido de niobio ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) en la industria química en vidrios de alto índice de refracción, en cerámicos de alta constante dieléctrica, como aditivo transductor en piezoeléctricos, en lentes de cámaras fotográficas y microscopios, en lasers, y como catalizador en la industria petroquímica (39)

Existen otros compuestos de niobio producidos comercialmente pero que no tienen la importancia del pentóxido, como son el pentacloruro de niobio, oxalato de niobio, oxifluorniobiato de potasio y oxiclorniobiato de potasio (40,41)

El carburo de niobio es empleado como abrasivo por su alta dureza, usándose en brocas y sierras (39). Como se dijo antes, -- prácticamente todo el niobio se usa en aplicaciones metalúrgicas, principalmente vía ferroniobio.

### B) Vanadio

Si bien el niobio no tiene una aplicación considerable en la industria química el vanadio se emplea hasta en un 10% de su pro

ducción total (II). De entre todos los compuestos de vanadio destaca el pentóxido que es ampliamente usado como catalizador en reacciones de oxidación de compuestos orgánicos e inorgánicos; en éste campo la principal aplicación es la oxidación del dióxido de azufre para producir trióxido de azufre en el proceso de producción de ácido sulfúrico por el método de contacto y en la oxidación de muchos hidrocarburos (naftaleno a anhídrido ftálico), y en reacciones que involucran oxidación y aminólisis (propeno a acrilonitrilo, ortoxileno a anhídrido ftálico). Adicionalmente, se usa en automóviles completando la oxidación durante la combustión, con la consiguiente disminución de la contaminación ambiental. El pentóxido de vanadio también se agrega -en pequeñas cantidades- a vidrios para eliminar la nociva radiación ultravioleta, y en pinturas textíles, donde auxilia a la oxidación de la anilina (40,41).

Los óxidos y metavanadatos se utilizan en la producción de tintas para impresión catalizando la formación de pigmentos negros resinosos de aceite de alquitrán; algunas de las tintas modernas de secado rápido dependen de la eficiencia de la adición del metavanato de amonio. Los óxidos de vanadio se usan también en pigmentos cerámicos. El óxido de vanadio (IV) es también usado como catali

zador y un poco como resistor. Existen varios compuestos de oxivanadio pero ninguno se emplea en grandes cantidades (41).

Los compuestos químicos del vanadio son también utilizados como inhibidores de la corrosión en sistemas depuradores de gas, como catalizadores en la polimeración para la producción de hule sintético y -potencialmente- como un importante material para ca todos en baterías de alta energía (40).

### 3. Situación Actual de las Aplicaciones de Niobio y Vanadio en México.

Las aplicaciones de niobio y vanadio en el mundo son muy variadas -tanto en la industria metalúrgica (ferrosa y no ferrosa) como en la química- No se han desarrollado en México por diversas razones, entre las que se pueden anotar como principales:

1. No existe una demanda para productos de alta tecnología como son los metales puros y superaleaciones (para partes de reactores nucleares y naves aeroespaciales), los aceros de ultra-alta resistencia (para material bélico) y los materiales superduros (para dados de extrusión para metales).
2. No hay disponibilidad de materia prima para aplicaciones tales como las aleaciones base titanio, cuyo uso principal es en aeronáutica, las aleaciones ferromagnéticas y los aceros aleados.
3. Desconocimiento de las posibilidades aplicativas de niobio y vanadio incluso de las más comunes. Esto lleva a desaprovechar la versatilidad de los aceros HSLA y de los aceros inoxidable estabilizados con niobio, siendo que estas aplicaciones serían favorables para nuestro país dado que permiten contruir estructuras para puentes y edificios, tubos, armazones para barcos, partes para automóviles y reactores y tanques de almacenamiento resistentes a la corrosión.

De todos los productos terminados que involucran el consumo de niobio y/o vanadio, en México sólo se producen en cantidad significativa algunos tipos de aceros de herramienta al vanadio y, --

ocasionalmente, tuberías con aceros HSLA -como en TAMSA- y algunos aceros inoxidables estabilizados con niobio.

Las aplicaciones químicas del vanadio (catalizadores y pigmentos) sí se han utilizado en México, especialmente los catalizadores para la producción de ácido sulfúrico.

#### IV. Niobio y vanadio en aceros.

Como se escribió anteriormente, es importante profundizar en el conocimiento de los aceros que contienen niobio y/o vanadio.

En éste capítulo se estudia, primero, el efecto de éstos aleantes en los aceros, se continúa con la adición de los mismos al acero y, finalmente, se presenta el estado actual de la producción de aceros que contienen niobio y/o vanadio en México.

## I. Efecto del niobio y vanadio en aceros.

Como ya se escribió, el niobio y el vanadio se emplean en una infinidad de aceros, destacando los tres siguientes grupos:

A) HSLA (High Strength Low Alloy). B) de herramienta, C) inoxidables.

### A) Aceros HSLA

Los aceros HSLA se caracterizan por su alta resistencia mecánica y por su versatilidad. Después de ser laminados en caliente alcanzan tensiones de fluencia con valores arriba de 275 - MPa (40ksi) -comparados con los 60 MPa que se obtienen con los aceros al carbono- y contienen pequeñas concentraciones de elementos aleantes que les dan una buena combinación de propiedades tales como resistencia mecánica, tenacidad, facilidad de conformado, soldabilidad y resistencia a la corrosión atmosférica (1). Se presentan comercialmente en varias formas (placas, barras, tubos) y en estados de normalizado, trabajado en frío y otros.

Aunque el término HSLA comprende a los aceros "para intemperie" (Weathering steels), aceros trabajados por laminación controlada, aceros disminuídos en perlita (perlite-reduced steels), aceros microaleados, aceros de ferrita acicular y aceros de doble

fase, el presente tratamiento no considera a cada tipo en particular sino más bien a las razones por las cuales se mejoran las propiedades de éstos aceros por la presencia de niobio y/o vanadio

Respecto al desarrollo de éstos aceros se puede afirmar que "no fué fortuito, sino que fué basado en una gran cantidad de investigación metalúrgica sistemática tal que puede ser visto como un buen ejemplo de cómo los desarrollos son basados en el entendimiento de las relaciones estructura-propiedades, transformaciones, etc." (3).

La característica distintiva de los aceros HSLA es su alta resistencia mecánica, que se alcanza por diferentes mecanismos (3):

1. Refinación de grano.
2. Precipitación de segunda fase.
3. Anclaje de dislocaciones.
4. Solución sólida.
5. Envejecido.

Ninguno de los mecanismos señalados se usa aisladamente, sino que se prefiere una combinación de dos o más.

Los bajos contenidos de carbono de éstos aceros los catalogan como hipoeutectoides y -por consiguiente- al enfriarlos desde temperaturas mayores a  $A_{c1}$  se puede formar ferrita + perlita, --



bainita, ó una mezcla ferrita + perlita + bainita (nunca se forma martensita, debido al bajo contenido de carbono). Ya que a una temperatura ambiente predomina la fase ferrita, un mecanismo de elevación de la resistencia mecánica se puede basar en tener un grano lo más fino posible lo cuál disminuye la longitud de la trayectoria del movimiento de las dislocaciones, dando con esto el aumento en la resistencia y requiriéndose -por tanto un mayor esfuerzo para lograr una misma deformación que el aplicado a un mismo acero que tenga un tamaño de grano mayor (figura 1).

Dado que la transformación de fase que genera a la ferrita se lleva a cabo por nucleación y crecimiento, la manera de producir granos pequeños es incrementar la velocidad de nucleación -lo que a su vez se puede conseguir aumentando el número de sitios para la nucleación heterogénea-(3).

El niobio y el vanadio son fuertes formadores de carburos y, al estar estos dos aleantes en disolución en la austenita, precipitan durante el enfriamiento actuando como sitios de nucleación -- para la ferrita. El niobio es preferido sobre el vanadio porque el carbonitruro de niobio tiene una menor solubilidad en la austenita que el carburo o el nitruro de vanadio lo cual hace que su preci-

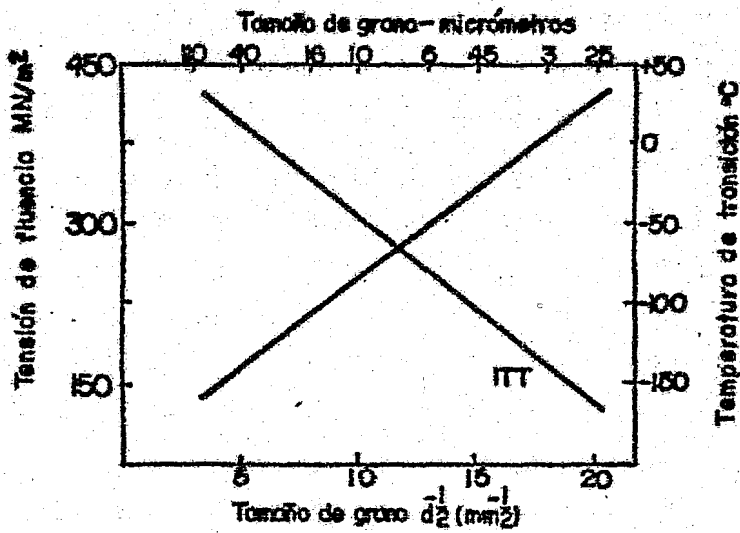


Figura 1. Tensión de fluencia y temperatura de transición frágil - dúctil de un acero con 0.1% C en función del tamaño de grano de la ferrita. Ref. 3

pitación comience a temperaturas mayores que las necesarias para los precipitados de vanadio (1,3) :

$$\log_{10} [\%Nb] [\%C]^{0.24} [\%N]^{0.65} = (-10400/T) + 4.09$$

$$\log_{10} [\%Nb] \{ [\%C] + (12/14) [\%N] \} = (-6770/T) + 2.26$$

$$\log_{10} [\%V]^{4/3} [\%C] = (-10800/T) + 7.06$$

$$\log_{10} [\%V] [\%N] = (-7733/T) + 2.99$$

Para corroborar lo anterior se muestra la figura 2.

El aluminio y el titanio pueden actuar también como afinadores de grano en los aceros HSLA, pero el aluminio tiene un efecto negativo sobre la temperatura de transición frágil-dúctil y la adición de titanio no se efectúa tan eficientemente como la de niobio (4); una comparación del efecto en la afinación de grano por niobio, titanio y vanadio para un acero de bajo carbono después de ser laminado en caliente se aprecia en la figura 3.

La afinación de grano también se puede conseguir por la técnica de laminación controlada (5). Durante la laminación controlada se desea tener un gran número de granos de austenita y retardar su cristalización, lo cuál se consigue a través de la combinación de dos mecanismos de generación de sitios de nucleación:

1) producción de precipitados en la fase austenita y 2) deformación

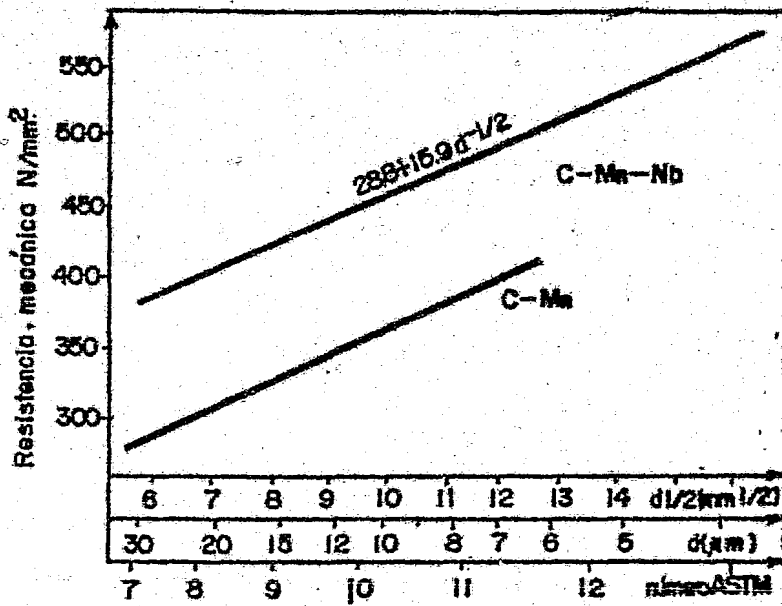


Figura 2 Efecto de la adición de Niobio sobre la Resistencia en un acero C-Mn. Ref. 6

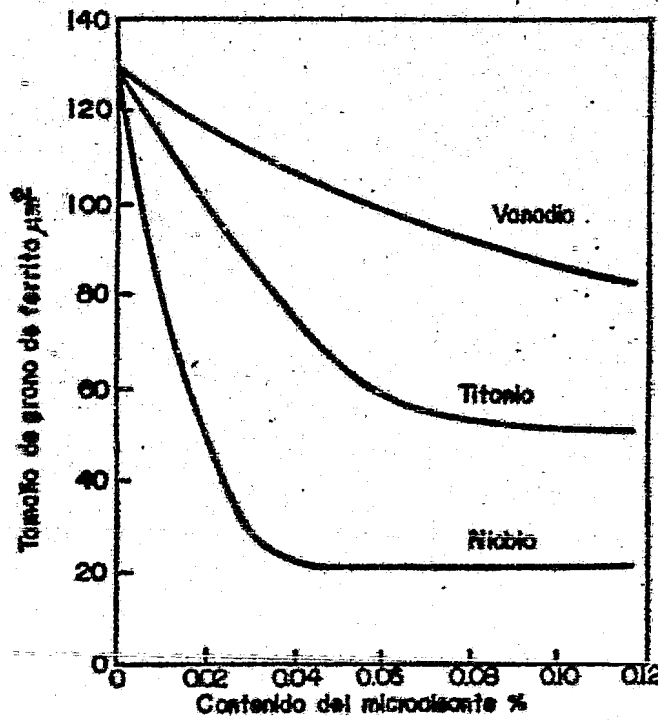


Figura 3. Tamaño de grano de la ferrita de una tira de acero al bajo carbono laminado en caliente en función del contenido de microaleante (Nb, V, Ti). Ref. 1

dando por resultado una ferrita de grano muy fino (5). Los precipitados de carburos y carbonitruros de niobio aumentan la velocidad de nucleación y retardan la recristalización impidiendo el crecimiento de los nuevos granos -al disminuir la fuerza motriz, que es la energía superficial-; la deformación favorece la nucleación introduciendo energía en exceso.

Las figuras 4,5,6 y 7 resumen los efectos del niobio sobre la recristalización de aceros.

El principal problema de la técnica de laminación controlada reside en que requiere de instalaciones especiales (5) y sería necesario utilizar molinos diferentes a los que se tienen actualmente, por lo que ésta técnica sólo será factible en el futuro.

El mecanismo de elevación de la resistencia mecánica por precipitación de segunda fase es de los mecanismos más importantes -junto con el de refinación de grano-. Para éste mecanismo se requieren precipitados no deformables (duros), de tamaño muy fino y con una adecuada dispersión (3).

La figura 8 muestra la variación de la tensión de fluencia en función de la fracción volumínica de los precipitados para diferentes tamaños de éstos según el modelo teórico de Ashby-Orowan.

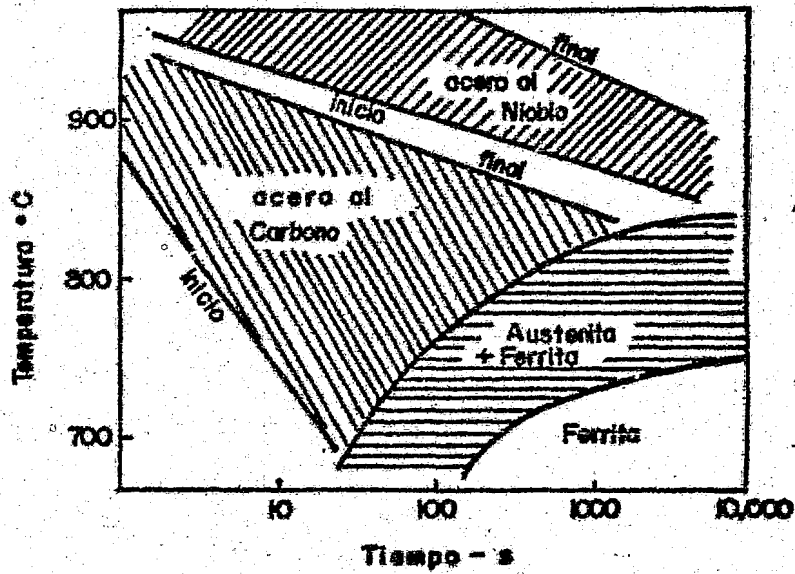


Figura 4 Efecto del Niobio sobre la recrystalización de austenita después de una reducción de 50%. Ref. 3

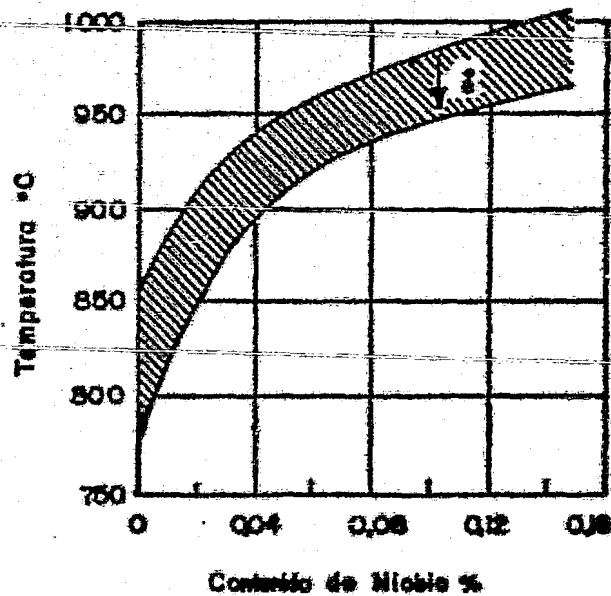


Figura 5. Temperatura para un 50% de recrystalización en función del contenido de niobio. Ref. 3

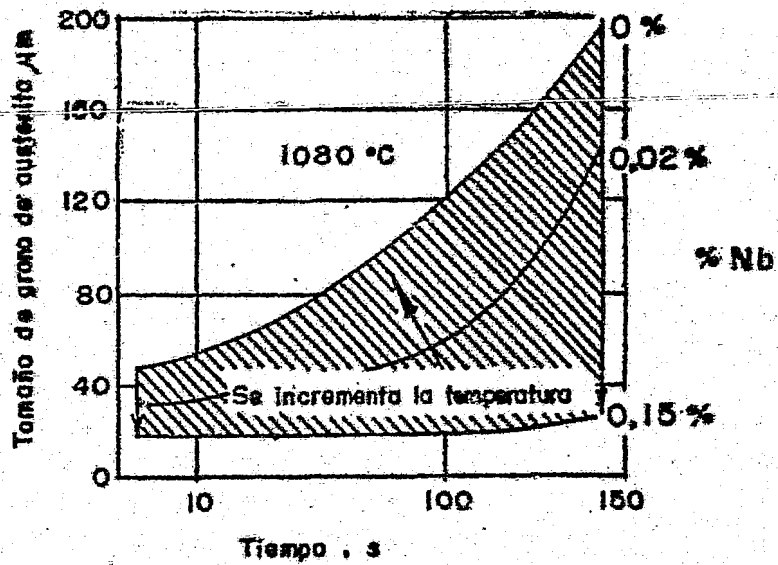


Figura 6. Cambio en el tamaño de grano de la austenita con el tiempo (70% de reducción) para diferentes contenidos de niobio. Ref. 5

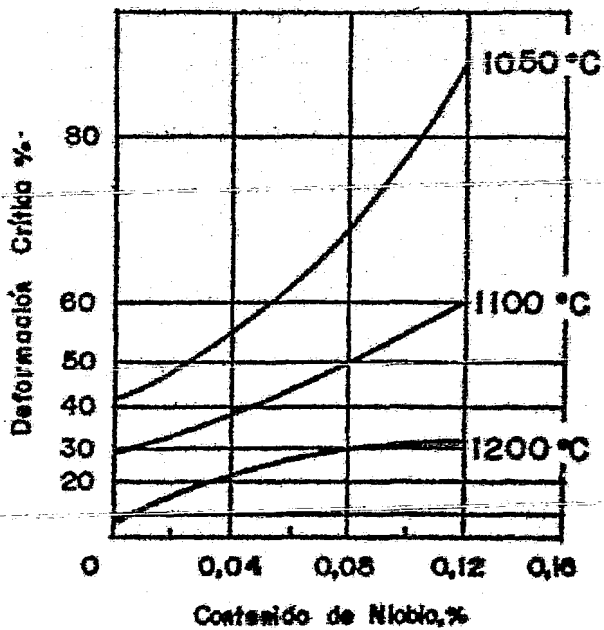


Figura 7. Deformación crítica para recristalización en función del contenido de niobio (recalentando a 1250 °C). Ref. 5



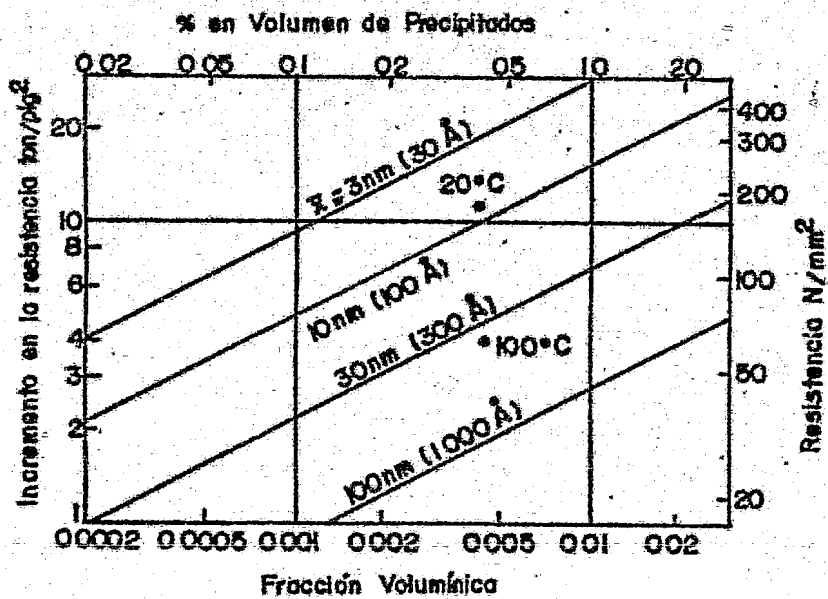


Figura 8. Elevación de la resistencia debido a dispersión de precipitados por envejecido según la relación de Ashby-Crowan modificada. Ref 3

Como ya se mencionó, el niobio y el vanadio son fuertes formadores de carburos, precipitando el niobio en la austenita y el vanadio en la interfase austenita-ferrita formada durante la transformación de fase que ocurre al enfriar al acero (1).

El mayor tamaño y la mayor dureza de las partículas obtenidas por la precipitación con vanadio hacen que éste aleante sea preferido sobre el niobio o el titanio cuando se trata de elevar la resistencia de un acero por precipitación. A continuación se presenta la variación de la tensión de fluencia debido a la presencia de niobio y vanadio (figura 9).

Aunque se puede aumentar la resistencia mecánica de un acero HSLA por refinación de grano o por precipitación, éste último mecanismo tiene la desventaja de aumentar la fragilidad del acero por lo que, generalmente, se busca tener un máximo de elevación de resistencia mecánica por refinación de grano, y sólo un mínimo por precipitación (6).

Los dos mecanismos anteriormente señalados son los más importantes cuando se busca dar resistencia mecánica a un acero HSLA; con respecto a los otros tres mecanismos (3): a) la estructura de dislocaciones -el número de éstas y su distribución- es un factor

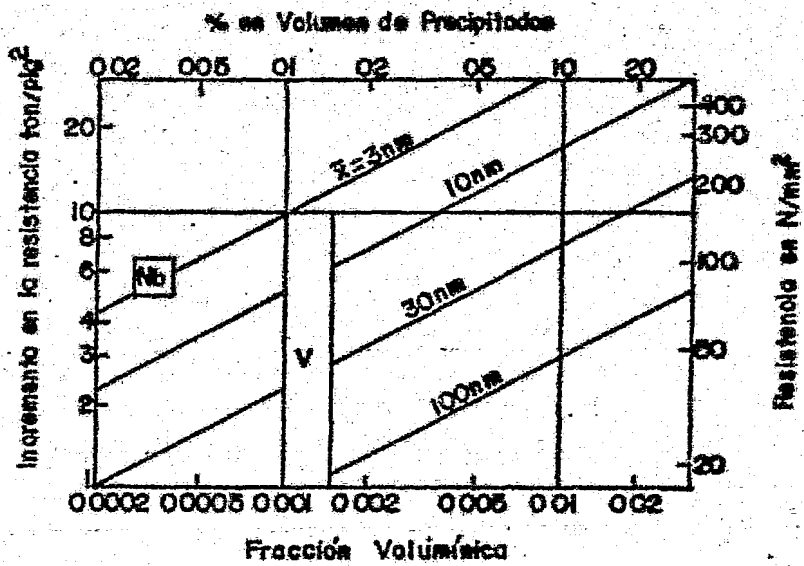


Figura 9 Elevación de la resistencia por dispersión de precipitados de NbC y V<sub>2</sub>C en aceros al C—Masas de la relación de Ashby—Drowas Modificada, Ref. 3

que siempre está involucrado en los mecanismos de elevación de la resistencia mecánica aún cuando no se le busque específicamente, por lo que en ocasiones no se le considera como mecanismo propiamente dicho; b) por solución sólida sustitucional o intersticial se incrementan los esfuerzos dentro del material al colocar un átomo de diferente naturaleza a la de la matriz, siendo mayor el efecto a mayor concentración del átomo extraño y para intersticiales respecto a sustitucionales; c) el envejecido no se emplea frecuentemente en los aceros HSLA.

Por lo escrito hasta aquí se podría pensar que el niobio y el vanadio actúan separadamente en éste tipo de aceros, siendo que en realidad se emplean generalmente combinados.

Para cuantificar la presencia simultánea del niobio y del vanadio en un acero HSLA se define al parámetro microaleante

(16) :

$$\chi = \sqrt{\left( \frac{[Nb]}{93} + \frac{[V]}{51} \right) \left( \frac{[C]}{12} + \frac{[N]}{14} \right)} \quad \% \text{ en masa}$$

el cuál es proporcional a  $1/56$  de la raíz cuadrada del producto de los contenidos atómicos de los elementos microaleantes e intersticiales, y es una medida de la probabilidad de formación de carburos o carbonitruros de niobio y/o vanadio. El parámetro microa

leante es proporcional a la fracción en volumen de precipitados en el acero pero -por su definición- no toma en cuenta al tamaño, el tipo, ni la distribución de los precipitados así como tampoco involucra a la cinética de la precipitación. La figura 10 ilustra la relación entre la fracción volumínica de precipitados y el parámetro microaleante.

El análisis de las propiedades mecánicas de los aceros HSLA conteniendo niobio y vanadio es muy complejo, pero la aparición del parámetro microaleante ha simplificado la predicción de dichas propiedades. Se han hecho estudios experimentales con aceros -- HSLA para los contenidos usuales de niobio y vanadio derivándose las expresiones algebraicas que correlacionan a las propiedades con el parámetro microaleante (16); en las figuras 11 y 12 se puede apreciar la efectividad del parámetro para predecir propiedades.

También se estudió la temperatura de transición frágil-dúctil y se encontró que puede ser asimismo correlacionada con el parámetro microaleante (figura 13).

La soldabilidad de los aceros HSLA es una propiedad de gran importancia. El efecto del niobio y del vanadio es muy importante; forman precipitados estables que no favorecen la fragilización

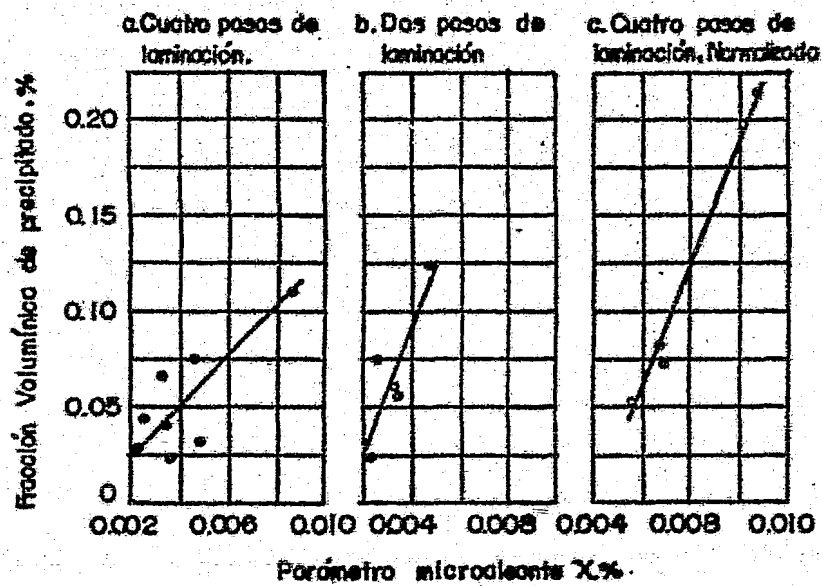


Figura 10 Fracción en volumen de precipitados en función del parámetro microleonts. Ref. 10

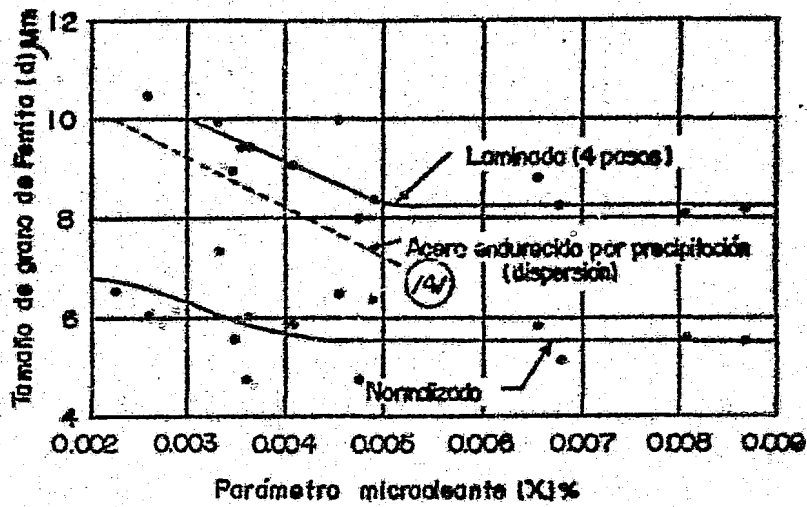


Figura 11. Tamaño de grano de ferrita en función del parámetro microaleante. Ref. 16

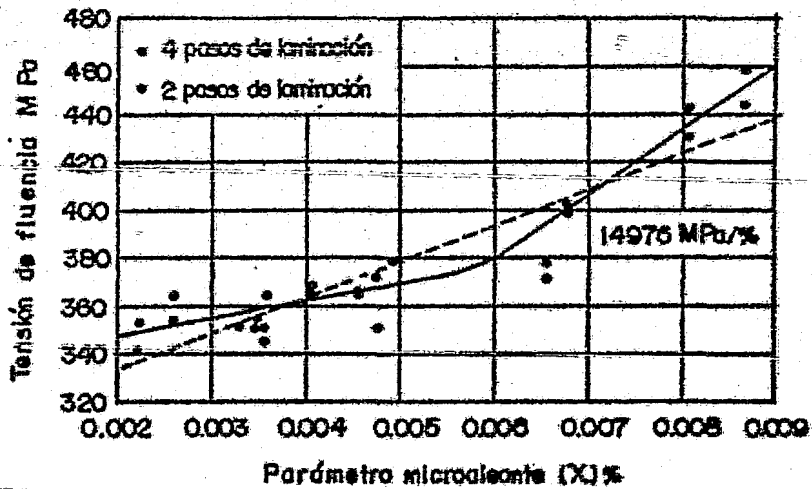


Figura 12 Tensión de fluencia de aceros Nb-V normalizados en función del parámetro microaleante. Ref. 16

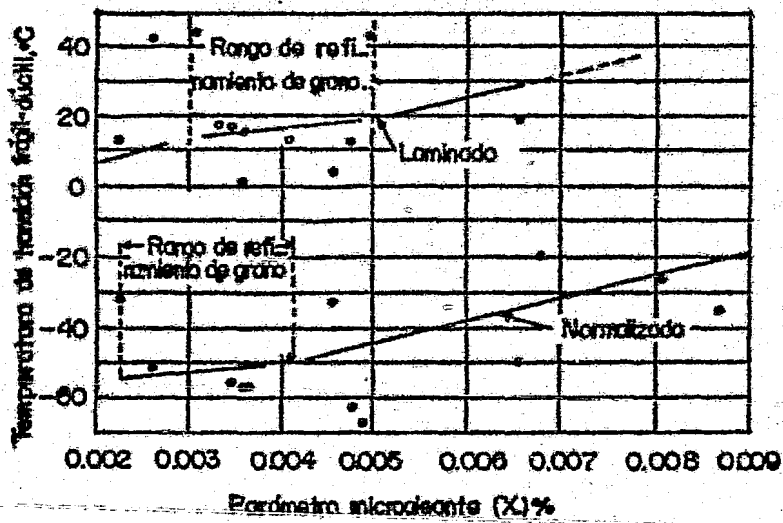


Figura 13: Temperatura de transición (50%) de aceros Nb-V laminados en 4 pasos en función del parámetro microaleante.

Ref. 16



durante los ciclos térmicos a los que se ve sometida una pieza al ser soldada (6). Como norma internacional se maneja el concepto de carbono equivalente:

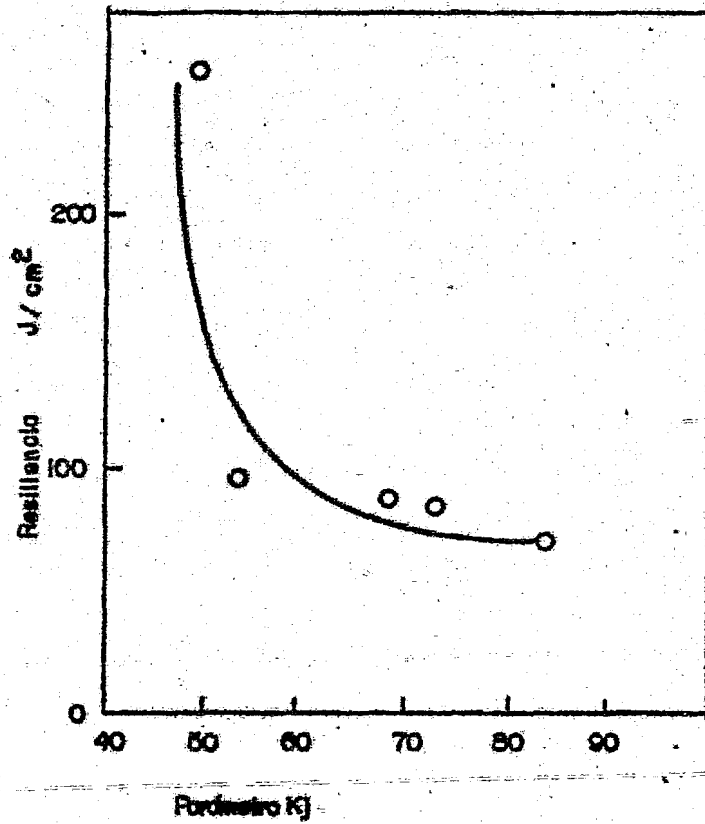
$$C.E. = [C] + \frac{[Mn]}{6} + \frac{[Cr + Mo + V]}{5} + \frac{[Ni + Cu]}{15}$$

[% en masa]

El instituto internacional de la Soldadura establece que un valor de carbono equivalente menor o igual a 0.45 es suficiente para asegurar que no se necesiten cuidados especiales al soldar (6).

Los precipitados y las inclusiones tienen un efecto negativo sobre la energía de impacto de un acero HSLA, como se aprecia en la figura 14.

A partir de la definición del parámetro  $K_j$  (figura 14) se desprende que el efecto del azufre y el fósforo es muy grande y que, por tanto, los aceros HSLA deben producirse mediante procesos que den como resultado aceros muy limpios (contenidos de azufre y fósforo menores a 0.05 y 0.04% respectivamente).



$$Kj = W_1 \cdot \%P + W_2 \cdot \%S + W_3 \cdot (\%C + \%Ti + \%V + \%Cb + \%Al)$$

$$U_{max} \cdot K = \text{Constante}$$

$$W_1 = 6 \cdot 10^2 \quad W_2 = 21 \cdot 10^3 \quad W_3 = 10$$

Figura 14. Resiliencia como función del parámetro Kj. Pág. 6

## B) Aceros de herramienta.

En estos aceros el vanadio es tradicionalmente agregado -- mientras que el niobio es un elemento que sólo ha tenido importancia a nivel experimental aunque se adicionó por primera vez a los aceros de herramienta hacia los 20's (7).

Los aceros de herramienta son aquellos que se usan para dar forma a otros metales y aleaciones mediante corte, desbaste, maquinado, embutido, trefilado, laminado, perforado, y en general cualquier operación que involucre remoción o conformado de metales (8). Dada la variedad de condiciones de trabajo se cuenta con un amplio rango de composiciones que van desde los aceros de herramienta al alto carbono no aleados hasta los muy aleados.

En los aceros de herramienta las propiedades buscadas dependen principalmente del uso específico, pero se pueden anotar como fundamentales: resistencia a la abrasión y tenacidad, siendo en ocasiones importante el mantener éstas propiedades a elevadas temperaturas (8).

Los aceros de herramienta están agrupados en siete categorías (1):

1. Templables en agua (serie W).
2. Resistentes al choque (serie S).
3. Trabajados en frío.
  - a) Media aleación, templables en aire (serie A).
  - b) Alto carbono, alto cromo (serie D).
  - c) Templables en aceite (serie O).
4. Trabajados en caliente (serie H).
  - a) Al cromo (H1-H19).
  - b) Al wolframio (H20-H39).
  - c) Al molibdeno (H40-H59).
5. Alta velocidad (HSS).
  - a) Al wolframio (serie T).
  - b) Al molibdeno (serie M).
6. Para propósitos especiales.
  - a) Baja aleación (serie L).
  - b) Al carbono-wolframio (serie F).
7. Para moldes plásticos (serie P).

El vanadio es un importante elemento aleante en los aceros para trabajado en caliente y -principalmente- en los aceros de

alta velocidad (High Speed Steels) donde se requiere de una alta resistencia a la abrasión así como resistencia al ablandamiento en caliente (8).

Las resistencias a la abrasión y al ablandamiento se obtienen por la presencia de partículas de carburo dispersas en la matriz - perlítica existiendo una proporción directa entre la resistencia a la abrasión y la fracción volumétrica de los carburos al igual que con la dureza de los mismos (1). La figura 15 muestra la dureza de varios carburos (se incluye a la martensita para efectos de comparación).

Como la formación de los carburos depende de la presencia de elementos que los formen, el vanadio, molibdeno, y wolframio serán aleantes indispensables en éste tipo de aceros. Los carburos mostrados en la figura anterior no están constituidos por un sólo elemento sino que representan tipos genéricos de carburos, mostrándose en la tabla 1 las composiciones típicas de los carburos -- presentes en un acero de alta velocidad (1), junto con su tipo de red cristalina (8).

De la tabla anterior se puede observar que el carburo del tipo MC -el más duro de todos- es el más rico en vanadio.

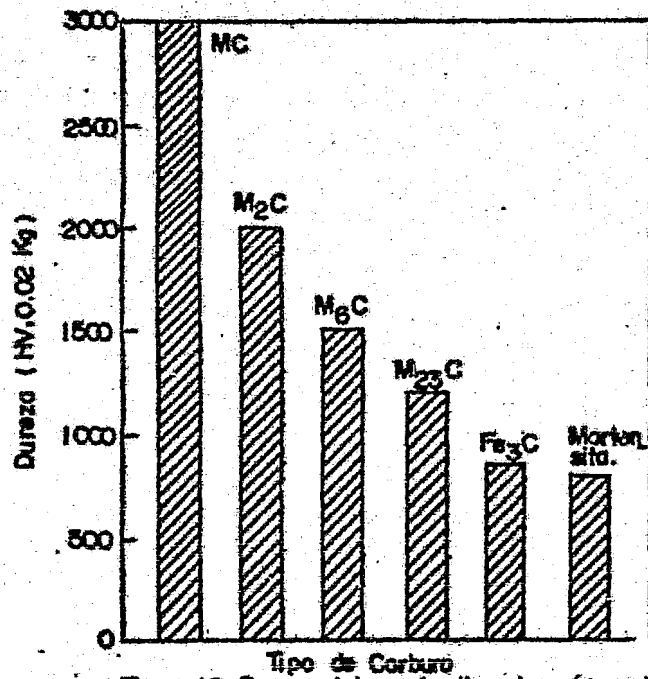


Figura 15. Dureza de la mortasita y de varios carburos

Ref 1

elemento aleante (% en masa)

Carburo	C	Fe	W	Mo	V	Cr	Tipo de red cristalina.
MC	13.0	4.0	23.0	14.0	43.0	4.5	FCC
M <sub>2</sub> C	6.0	7.0	41.0	28.0	11.0	8.0	hexagonal
M <sub>3</sub> C	6.7	76.0	5.0	4.0	2.0	8.0	ortorrómbica
M <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	4.0	45.0	25.0	18.0	4.0	5.0	FCC
M <sub>6</sub> C	3.0	35.0	35.0	19.0	3.3	3.3	FCC

Tabla I. Composición y tipo de red de carburos encontrados en los aceros de herramienta, Refs. 1 y 8.

Durante el revenido el carburo MC es el principal promotor del endurecimiento secundario -esencial para los aceros de herramienta de alta velocidad o de trabajado en caliente-. El endurecimiento secundario ocurre en el rango de 500 a 600 °C por la precipitación de pequeñas partículas, dispersas, de carburo tipo MC, creyéndose que ocurre una redisolución de la cementita seguida de la precipitación del carburo aleado (1,8).

Mediciones experimentales del endurecimiento secundario de un acero M2 se muestran en la figura 16 para diferentes temperaturas de austenización (1175, 1205 y 1220 °C).

Otra función importante del carburo MC es la afinación del tamaño de grano al restringir el crecimiento de los granos, particularmente a las altas temperaturas de austenización usadas en los tratamientos térmicos a los que se someten los aceros de herramienta (1).

Para remarcar la importancia del vanadio en los aceros de herramienta se presenta la figura 17, donde se muestra la dureza de los carburos específicos encontrados en los aceros de herramienta.



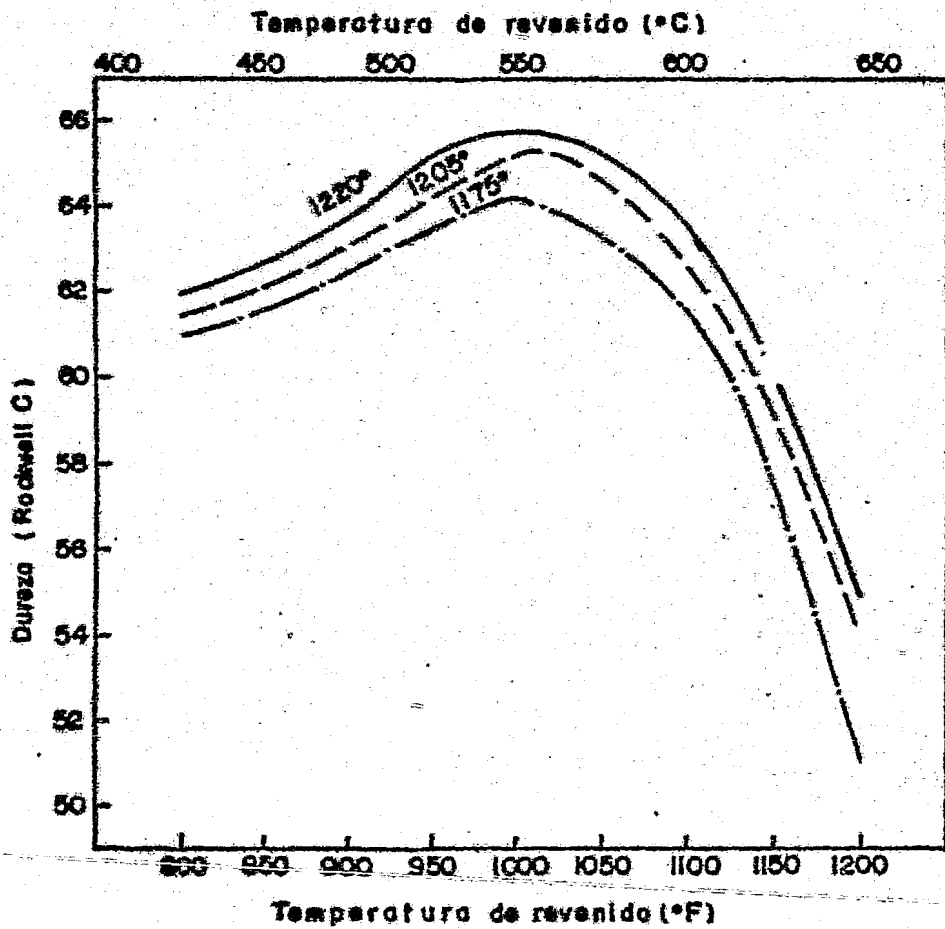


Figura 16. Durezas de un acero M2 en función de la temperatura de revenido para diferentes temperaturas de austenización. Ref.1

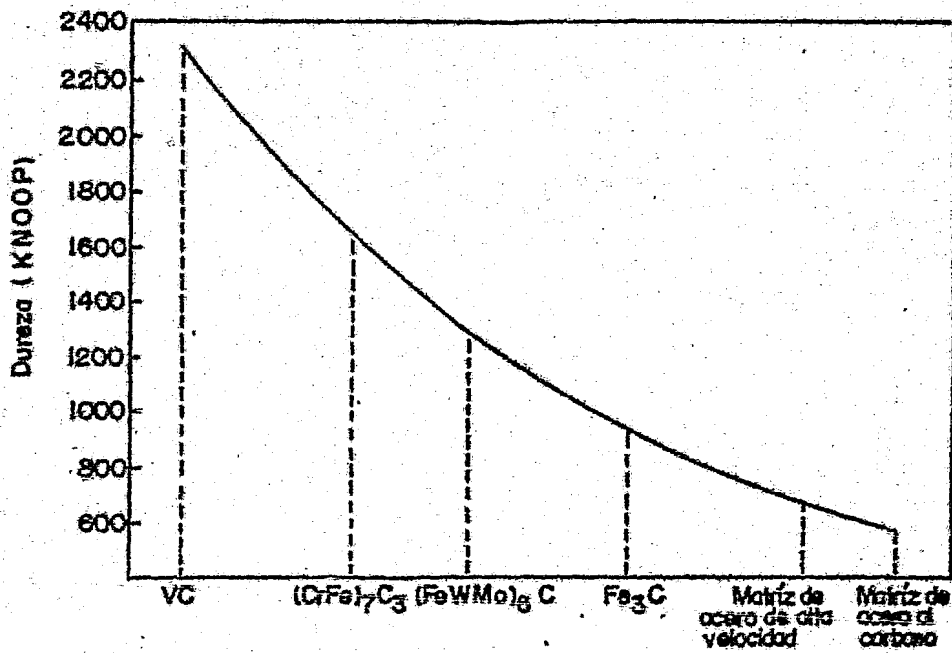


Figura 17. Dureza comparada de los carburos encontrados en los aceros de herramienta Ref. 8

Al ser altamente aleados, éstos aceros sufren modificaciones en sus puntos críticos y en su templabilidad. La composición de carbono en el punto eutectoide es disminuída hasta 0.3 % al agregar 2% de vanadio, molibdeno o wolframio, por lo que todos los aceros de herramienta aleados son prácticamente hipereutectoides. Por otro lado, la temperatura del punto eutectoide y la temperatura de austenización son incrementadas -ésta última por la necesidad de disolver al carburo de vanadio-elevándose con ésto - el costo de los tratamientos térmicos (8).

El vanadio en disolución tiene un efecto muy pronunciado -mayor que el manganeso- en el aumento de la templabilidad; sin embargo, en los aceros de herramienta el vanadio se mantiene esencialmente como carburo y la templabilidad es controlada por otros elementos (8).

### C) Aceros inoxidables.

Los aceros inoxidables se caracterizan por su alta resistencia a la corrosión que se basa en la presencia de altos contenidos de cromo, quedando en segundo término propiedades tales como la tenacidad, resistencia mecánica, ductilidad y otras; es también importante que tengan una buena solubilidad, para poderse usar en aplicaciones estructurales donde la resistencia a la corrosión será un factor a considerar.

La clasificación actual de los aceros inoxidables comprende (3):

1. Aceros inoxidables austeníticos:  
18 a 25 % Cr, 8 a 20 % Ni, bajo carbono.
2. Aceros inoxidables ferríticos:  
15 a 30 % Cr, sin Ni, bajo carbono.
3. Aceros inoxidables martensíticos:  
12 a 17 % Cr, 0.1 a 1.0 % C
4. Aceros inoxidables de transformación controlada:  
14 a 17 % Cr, con Ni.

La clasificación anterior se basa en las estructuras observadas a temperatura ambiente -en los tres primeros casos-, pudiéndose tener austenita metaestable o martensita en el caso de transformación controlada dependiendo del tipo de tratamiento térmico y/o

mecánico.

En general los aceros inoxidable son muy aleados y el efecto de cada elemento se mide en función de la fase que estabilizan existiendo así elementos alfa<sub>2</sub>genos (estabilizadores de ferrita) y gamma<sub>2</sub>genos (estabilizadores de la austenita). Como el principal alfa<sub>2</sub>geno es el cromo y el principal gamma<sub>2</sub>geno es el níquel el efecto de los otros aleantes se asocia en el cromo equivalente -para los alfa<sub>2</sub>genos- y el níquel equivalente -para los gamma<sub>2</sub>genos- según las siguientes ecuaciones propuestas por Schneider (quien modificó las ecuaciones originales de Schaeffler) (3):

$$\text{Cr eq.} = (\text{Cr}) + 2 (\text{Si}) + 1.5 (\text{Mo}) + 5 (\text{V}) + 5.5 (\text{Al}) \\ + 1.75 (\text{Nb}) + 1.5 (\text{Ti}) + 0.75 (\text{W}). \quad (\% \text{ en masa})$$

$$\text{Ni eq.} = (\text{Ni}) + (\text{Co}) + 0.5 (\text{Mn}) + 0.3 (\text{Cu}) + 25 (\text{N}). \\ (\% \text{ en masa}).$$

Como se aprecia en la primera de las ecuaciones anteriores, el niobio -así como el vanadio- contribuye a la estabilización de la fase ferrita.

El diagrama de constitución o diagrama de Schaeffler es muy útil puesto que muestra el efecto de los elementos de aleación sobre las fases obtenibles a temperatura ambiente en función del cro

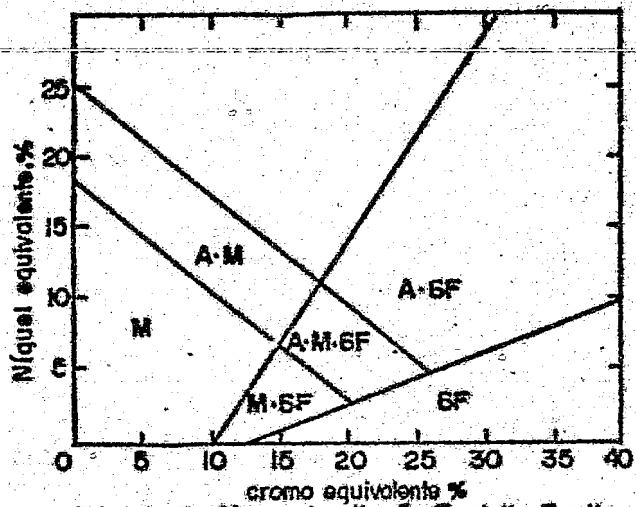
mo equivalente y el níquel equivalente (figura 18).

El efecto de los elementos aleantes en la tensión de fluencia se aprecia en las figuras 19, 20 y 21.

Como ya se escribió, la resistencia a la corrosión es la propiedad característica de los aceros inoxidable y ésta se basa en la fuerte tendencia del cromo a formar óxido de cromo -aún a altas temperaturas- constituyendo una película que pasiva al acero (9).

La precipitación del carburo de cromo ( $Cr_{23}C_6$ ) en los límites de grano contribuye a la llamada corrosión intergranular por ser un carburo muy rico en cromo que deja a la zona que rodea al carburo pobre en cromo -concentraciones menores al 12% de cromo- constituyéndose ésta región en una zona anódica con respecto al resto de la superficie (9). Es por esto que el control del contenido de carbono en los aceros inoxidable es tan crítico que influye en la selección del tipo de proceso de producción.

Para disminuir el contenido de carbono -y con ello la probabilidad de formación del carburo de cromo- se deben seguir procesos costosos de refinación secundaria o bien adicionar elementos que tengan una mayor tendencia a formar carburos (niobio, vanadio,



A = austenita, M = martensita, 5-F = delta-Ferrita  
 Figura 18. Efecto de níquel y cromo equivalentes en la constitución de los aceros inoxidables. (diagrama de Schaeffler) Ref.3

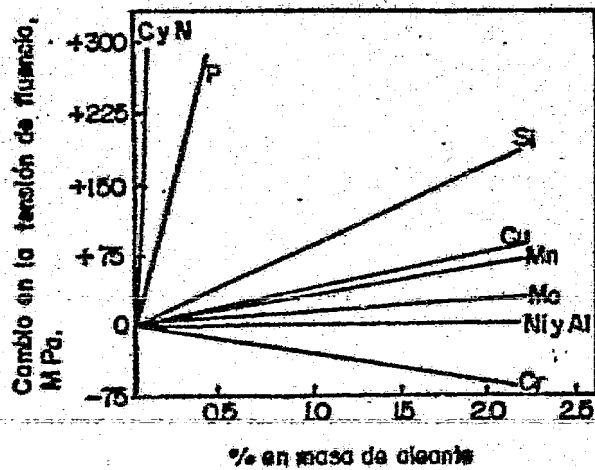


Figura 19. Efecto de los elementos que endurecen por solución sólida en aceros ferríticos de bajo Carbono. Ref.3

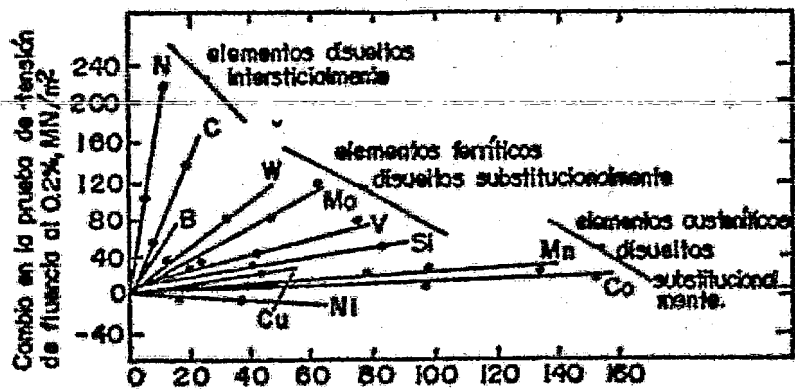
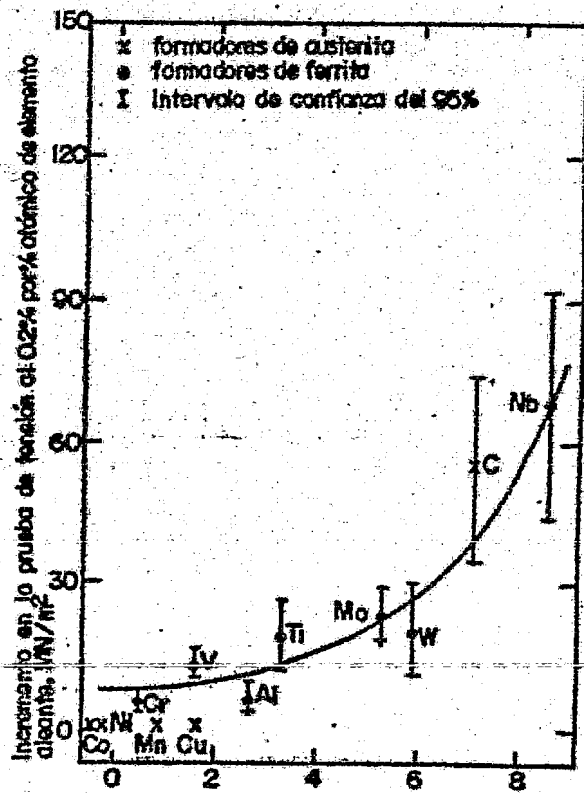


Figura 20. Efecto de los elementos que endurecen por solución sólida en aceros austeníticos Ref. 3



Cambio en el parámetro de red por % atómico de elemento aleante.  $10^{-3}$  Å.

Figura 21. Incremento en la prueba de tensión al 2% en función del cambio en el parámetro de red debido a solutas. Ref. 3



titanio).

Durante el proceso de soldadura de una pieza se provocan - ciclos térmicos que favorecen la precipitación de carburos -principalmente de cromo- fragilizando al acero y disminuyendo su resistencia a la corrosión; es por ésto que la adición de aleantes (niobio, vanadio) que absorban a los intersticiales (carbono, nitrógeno) es muy importante para aumentar la soldabilidad de un acero inoxidable ampliando así el campo de aplicación de éstos aceros (3).

2. Producción de aceros que contienen niobio y/o vanadio.

A) Obtención de aceros que contienen niobio y/o vanadio.

El vanadio, al igual que el niobio, se adiciona al acero - fundido en forma de ferroaleación una vez que el acero ha sido desoxidado. Esta adición no presenta mayores problemas y la can tidad de ferroaleación que debe agregarse se obtiene por un balan ce de materia; las recuperaciones de metal para niobio y vanadio son bastante buenas (mayores de 90% cuando la adición se realiza en un acero completamente desoxidado) (37,40).

No siempre se utilizan ferroaleaciones, sino que también se emplean otros tipos de aleaciones como es el caso de los carburos o nitruros -especialmente en el caso del vanadio- (32,33).

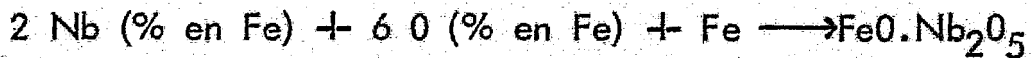
La adición se hace siempre en pequeñas cantidades dado que los aceros a producir tienen concentraciones muy pequeñas de niobio y vanadio. Dado que ni el niobio ni el vanadio se segregan durante la solidificación, éste tipo de aceros pueden producirse por procesos tales como colada continua (37).

La adición se efectúa generalmente en forma de trozo y en la cuchara o bien en el molde.

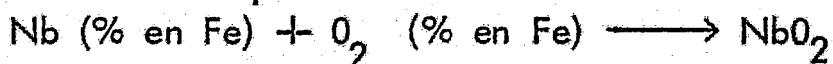
Arriba se escribió acerca de la buena recuperación del niobio y del vanadio. Los factores más importantes en una recuperación son (42) :

1. Variación de la constante de equilibrio con la temperatura.
2. Actividad del oxígeno y coeficientes de actividad de los elementos aleantes en la escoria y el metal.
3. Cinética.

El equilibrio entre oxígeno y niobio se da según las siguientes reacciones (42):



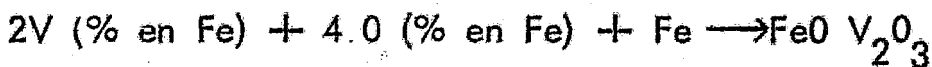
$$\log K = \frac{88300}{T} - 36.76 \quad (T \text{ dada en K})$$



$$\log K = \frac{32780}{T} - 13.917 \quad (T \text{ dada en K})$$

La primera reacción se da a bajos contenidos de niobio, mientras que la segunda a altos contenidos.

Por su parte, el equilibrio entre vanadio y oxígeno se representa por (42) :



$$\log K = \frac{44850}{T} - 16.802 \quad (T \text{ dada en K})$$



$$\log K = \frac{42610}{T} - 16.862 \quad (T \text{ dada en K}).$$

Como se ve de las expresiones de las constantes de equilibrio, la temperatura juega un papel muy importante en la partición de los elementos y, por tanto, en su recuperabilidad.

El equilibrio medido entre el contenido de oxígeno y el del elemento aleante se muestra en la figura 22. Se observa que tanto el vanadio como el niobio son fácilmente oxidables y es por esto que los aceros a los cuáles se les van a adicionar deben ser previamente desoxidados, usualmente con aluminio.

Los bajos contenidos de oxígeno requeridos hacen en ocasiones necesario el uso de procesos de refinación secundaria.

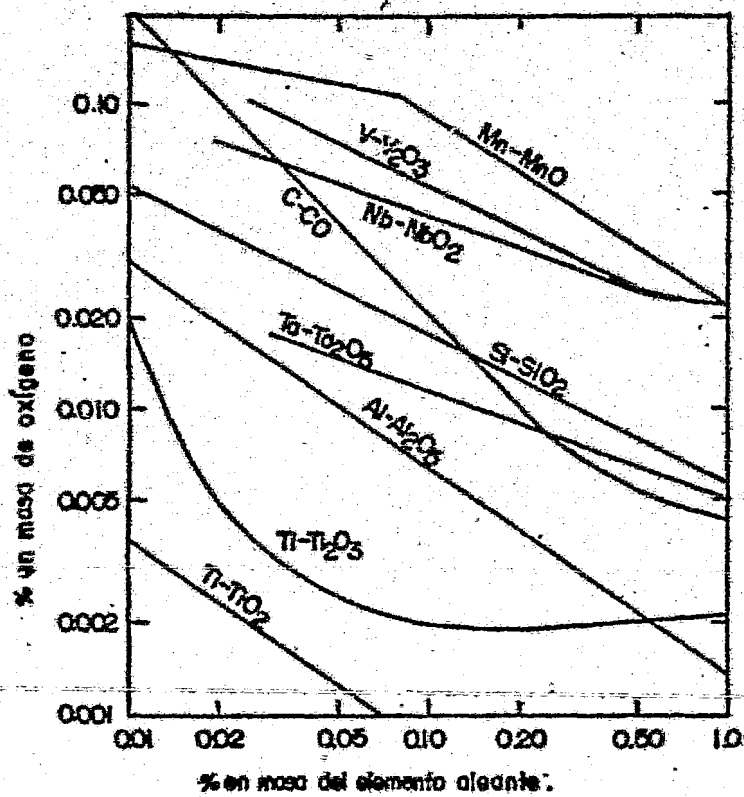


Figura 22. Equilibrios entre oxígeno y elemento aleante en el sistema

Fe-O-X a 1800°C con los óxidos a actividad unitaria.

Ref. 42

## B) Situación actual de la Producción de los aceros al niobio y/o vanadio.

Los aceros HSLA no se producen actualmente en México a pesar de las muchas ventajas que ésto podría implicar. En la producción de éstos aceros se requiere de un baño metálico bien desoxidado y limpio de inclusiones para lograr un óptimo desarrollo de sus propiedades por lo que se necesitan procesos de refinación secundaria (que disminuyen el contenido de oxígeno, carbono e inclusiones).

Los aceros de herramientas se producen actualmente sólo en pequeñas cantidades y de unos cuantos tipos. Se producen en hornos eléctricos trabajándose por el sistema de "campañas".

Los aceros inoxidables estabilizados con niobio prácticamente no se producen en nuestro país, aunque sí se producen aceros inoxidables de composiciones similares a los que contienen niobio.

Desde el punto de vista técnico la producción de un acero aleado con niobio y/o vanadio no representa ninguna dificultad cuando se trabaja con un acero limpio y desoxidado, y la adición de aleantes se efectúa mediante ferroaleaciones.

## V. CONCLUSIONES

- 1.- Se tiene un desconocimiento de las posibilidades metalúrgicas de niobio y vanadio que es importante subsanar.
- 2.- Dentro de las diversas aplicaciones de niobio y vanadio es conveniente para México, al menos a corto plazo, la implantación del uso y producción de los aceros HSLA microaleados y de los aceros inoxidables estabilizados con niobio ya que sus aplicaciones son básicamente estructurales y tienen una gran versatilidad.
- 3.- Se deben realizar estudios de prospección para niobio y vanadio.
- 4.- La extracción de vanadio podría realizarse a partir de sus fuentes alternativas:
  - a) Cenizas y residuos de petróleo del caribe; es importante señalar que ambos materiales se exportan en la actualidad.
  - b) Menas urano-vanadíferas que ya se explotan para uranio.
  - c) Roca fosfórica, arcillas y pizarras.
- 5.- La producción de ferroniobio y ferrovanadio mediante aluminotermia es la ruta más adecuada para México dados los bajos volúmenes de producción que se requerirían. La operación por "campañas" (turnado la producción de diversas ferroaleaciones en una misma instalación) permitirían producir diferentes tipos de ferroaleaciones especiales sin elevar demasiado los costos de inversión y operación.
- 6.- Para la producción de aceros HSLA microaleados e inoxidables estabilizados con niobio se requieren procesos de refinación secundaria. En la actualidad no se usan éste tipo de procesos extensivamente en México pero su implantación beneficiaría a toda la industria mexicana ya que se contaría con aceros de mejor calidad.

## APENDICE



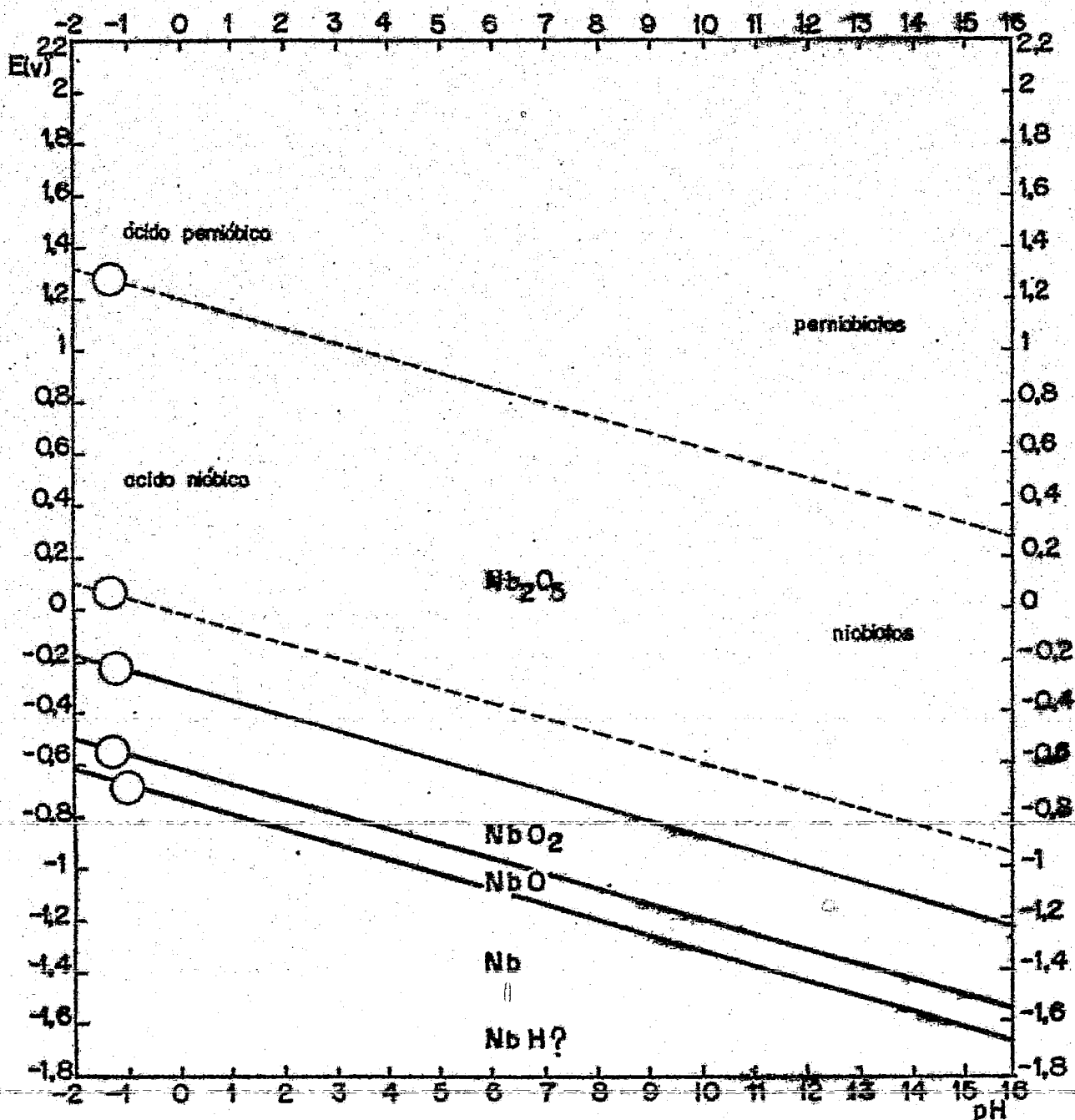


Figura 1. Diagrama de equilibrio potencial REDOX-pH para Nb en medio acuoso a 25°C. (Pourbaix, Marcel. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Pergamon Press. 1ª ed. 1969)

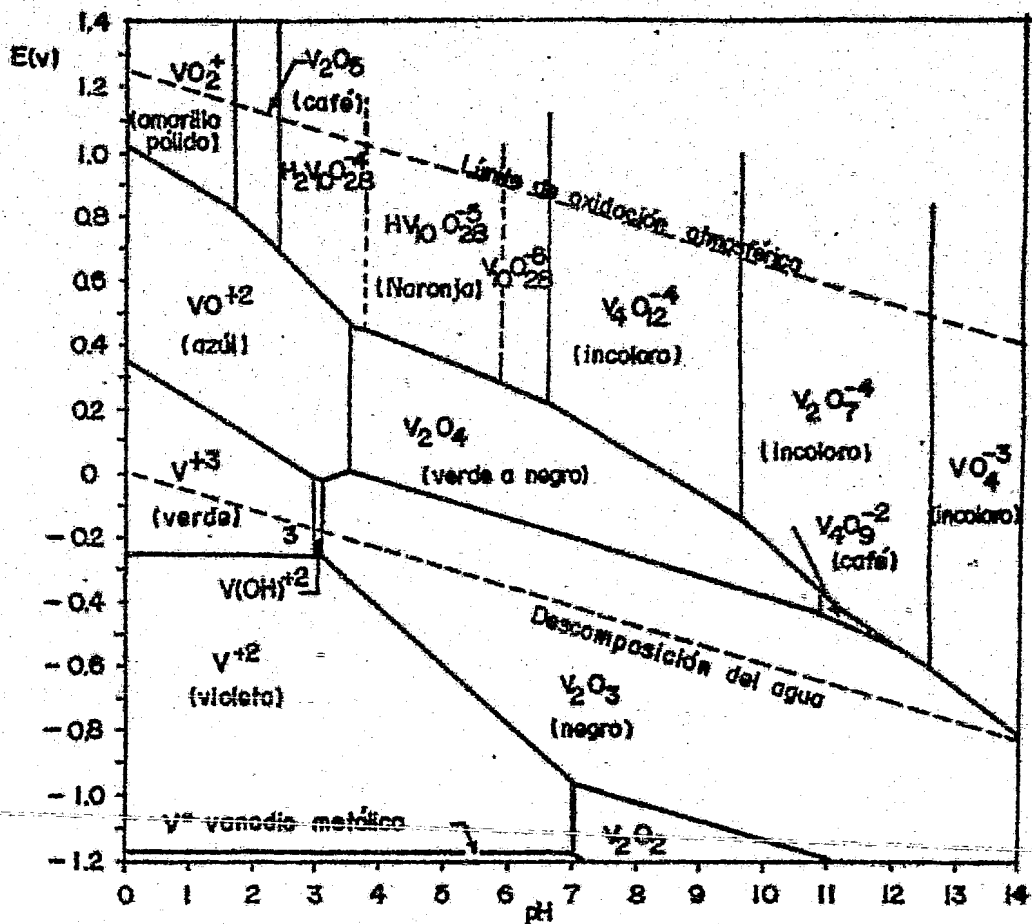


Figura 2.- Diagrama de equilibrio potencial REDOX-pH para V en medio acuoso a 25°C. (Gardis, Robert M. y Crist, Charles L. Solutions, Minerals and Equilibria. Freeman, Cooper & Co. 1ª ed., 1961)

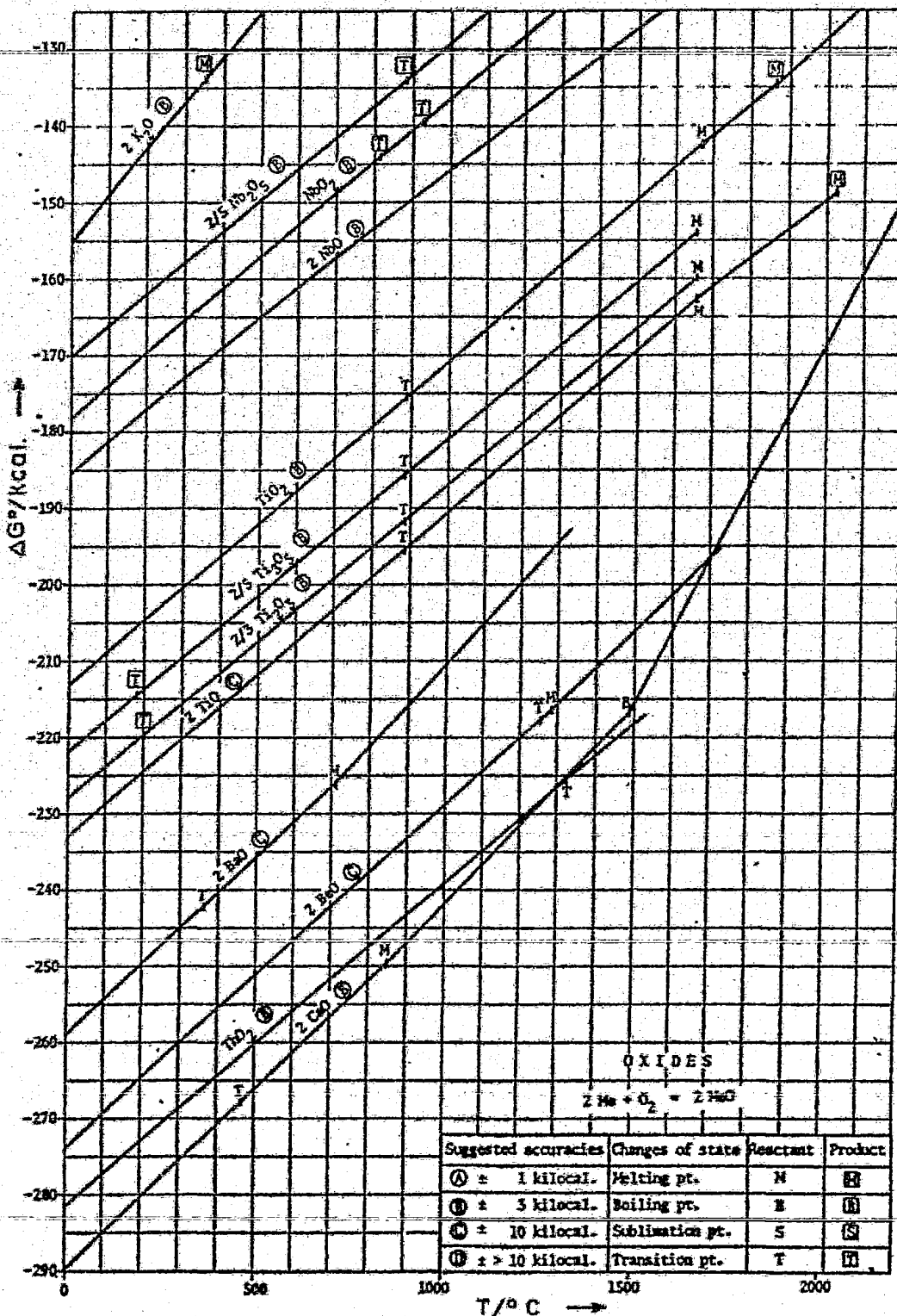


Fig. 3. Diagrama de Ellingham para óxidos. (Rosenqvist, Terkel. *Principles of Extractive Metallurgy*. Mc Graw-Hill Inc. 1a. ed. 1974.).

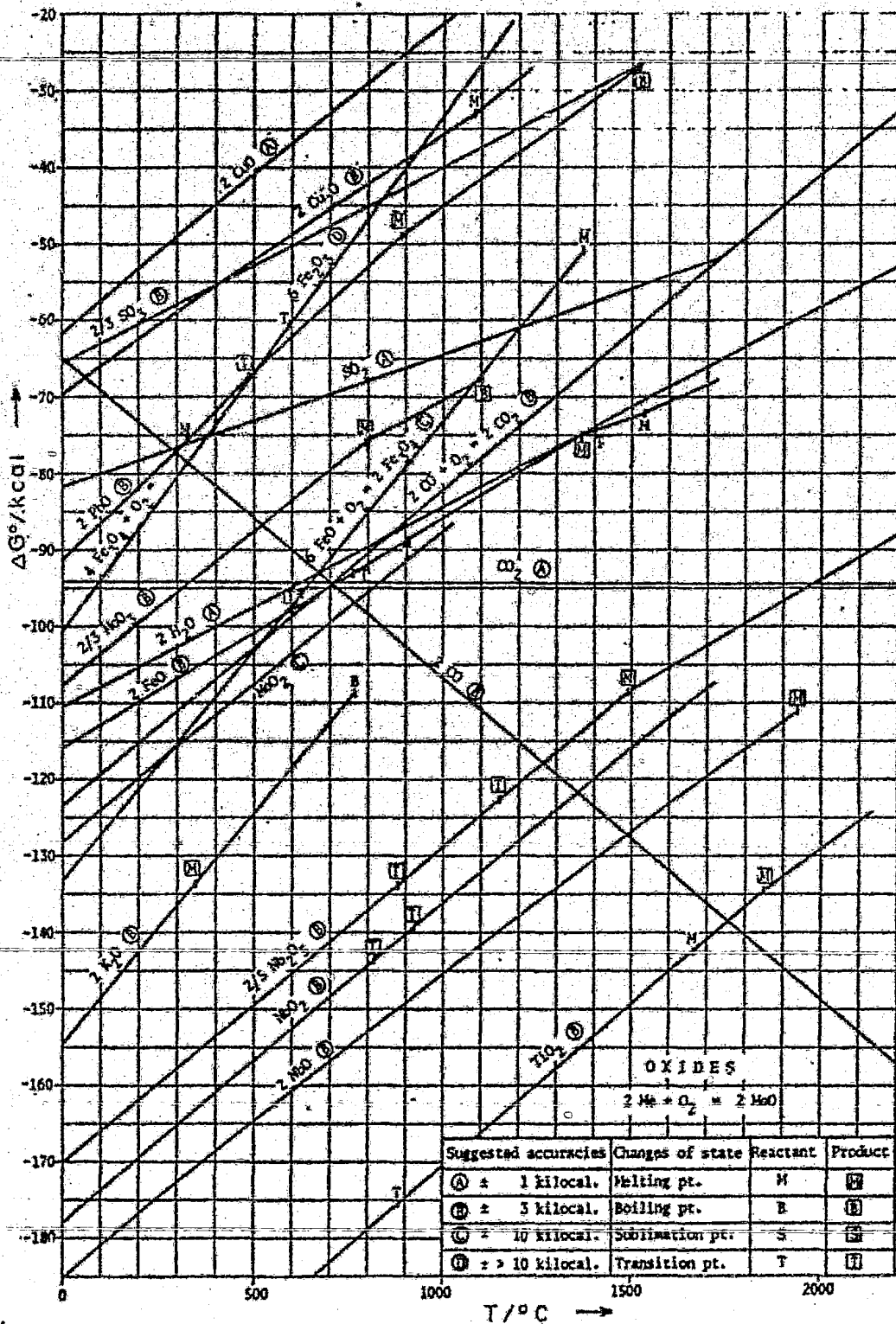


Figura 4. Diagrama de Ellingham para óxidos (Rosenqvist, Terkel. Principles of Extractive Metallurgy. Mc Graw-Hill Inc. la. ed., 1974).

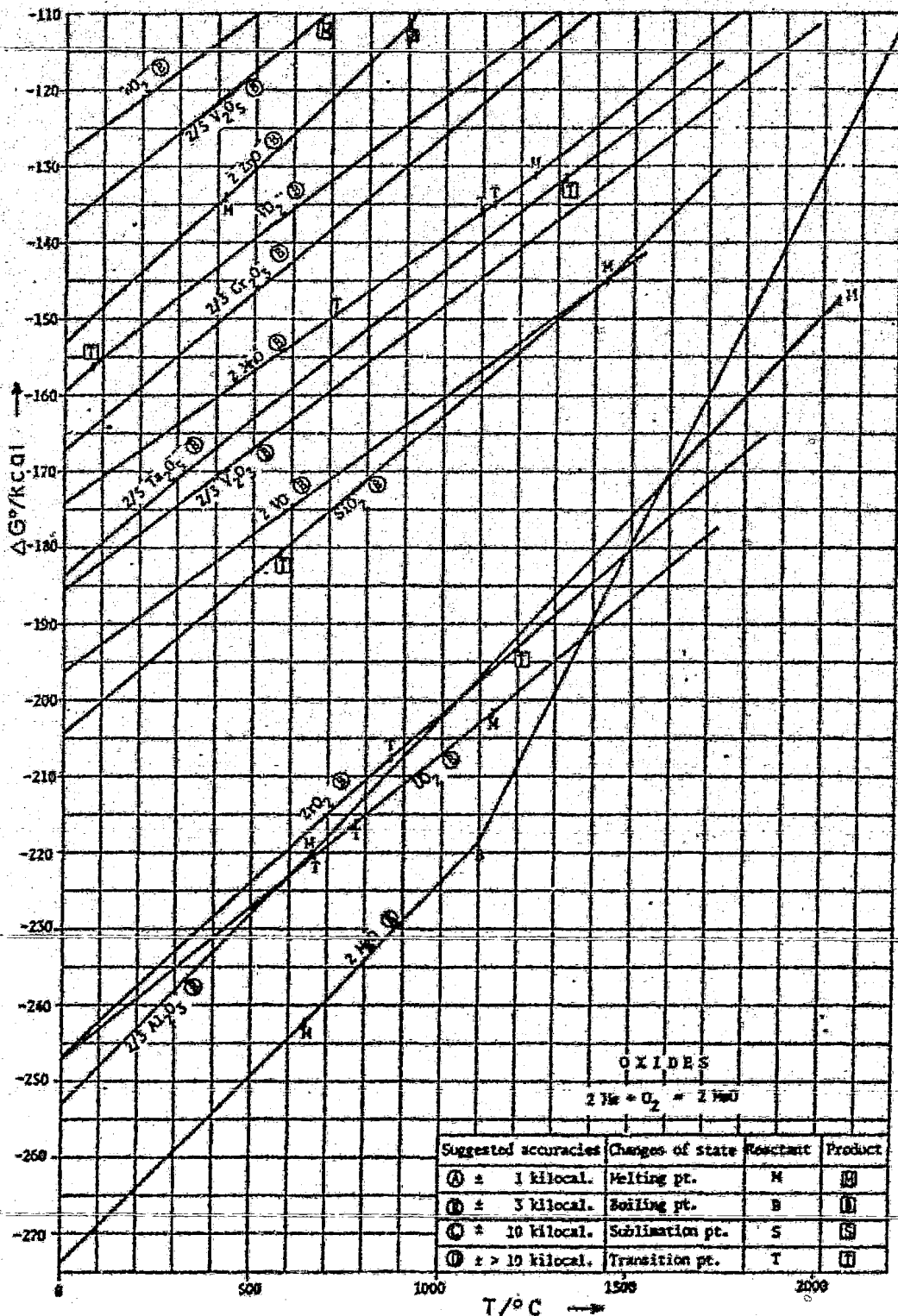


Figura 5. Diagrama de Ellingham para óxidos (Rosenqvist, Terkel, Principes of Extractive Metallurgy. Mc Graw-Hill Inc. 1a. ed., 1974).

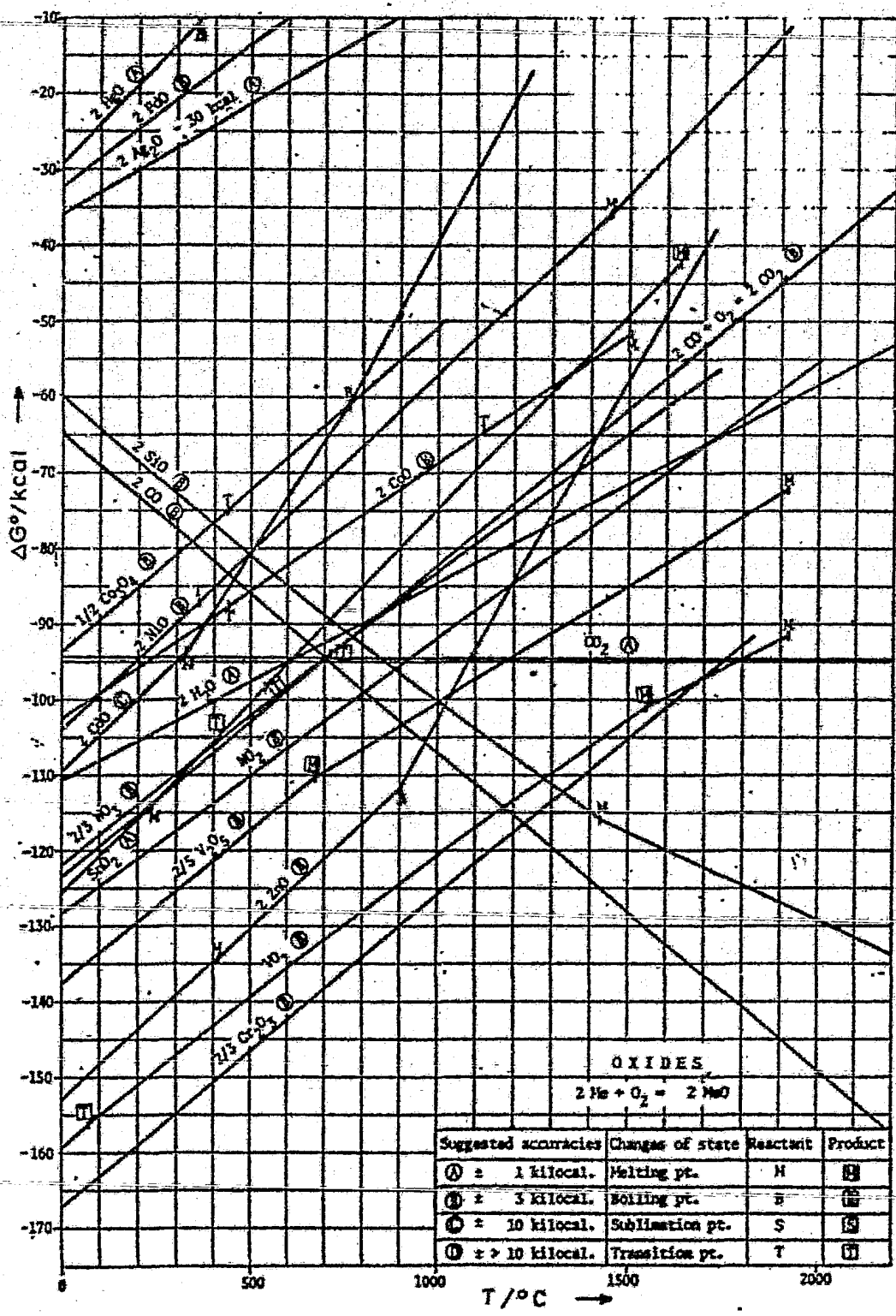


Figura 6. Diagrama de Ellingham para óxidos (Rosenqvist. Terkel. Principles of Extractive Metallurgy. Mc Graw-Hill Inc. la. ed., 1974).

Tabla 1. Composición química de los principales minerales de niobio y su localización.

Composición química (% masa)

Mineral	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	FeO	MnO	Lugar de procedencia
Tapiolita	1.46	83.39	11.13	2.64	Ankola (Uganda)
Tantalita	2.50	80.61	10.89	3.78	Greenbushes (Australia)
Manganotantalita	16.42	67.35	1.54	13.27	Wodgina (Australia)
Columbotantalita	32.10	47.27	15.49	2.56	Elota (Congo)
Tantalocolumbita	54.80	25.50	13.60	4.40	Mogere (Ruanda)
Columbita (aluvial)	67.23	5.72	18.37	2.18	Jos (Nigeria)
Columbita	72.99	3.86	18.43	2.12	Lirvei (Nigeria)
Pirocloro	68.72	0.20	0.43	0.0	Sukulu (Uganda) Araxá (Brasil) y Canadá
Microlita	4.78	74.36	0.77	0.00	Bikita (Rodesia)
Torealita	Trazas	72.83	0.50	0.00	Manono (Congo)

Fuente: Winnacker Kuchler, : *Chemische Technologie, Metallurgie Band.6.*  
Carl Hanser Verlag, Munich, Alemania (1973) pág. 486.

Tabla 2. Fuentes de niobio en el Mundo (estimado en trabajo conjunto con U.S. Geological Survey) millones de libras de contenido de niobio.

	Reservas	Otras	total
<b>América del Norte</b>			
Estados Unidos	---	800	800
Canadá	270	2430	2700
Total	270	3230	3500
<b>América del Sur</b>			
Brasil	7100	14400	21500
<b>Europa</b>			
URSS	1500	5500	7000
Otros	---	500	500
Total	1500	6000	7500
<b>Africa</b>			
Nigeria	140	1000	1140
Zaire	70	2000	2070
Otros	---	2100	2100
Total	210	5100	5310
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>9000</b>	<b>29000</b>	<b>38000</b>

Fuente: Jones, Thomas S. "Columbium" A Chapter from Mineral Facts and Problems, 1980 Edition. Preprint from Bulletin 671 Bureau of Mines United States Department of the Interior



Tabla 3. Reservas mundiales de niobio.

País	10 Ton de Nb puro	%
Brasil	8170	75.8
Canadá	820	7.6
URSS	680	6.3
Africa	1020	9.5
Otros	90	0.8
	<u>10780</u>	<u>100.0</u>

Recursos Totales: 14.5 millones de ton.

Fuente:         . "Generalidades sobre las Ferroatomociones".  
 En Ferroatomociones '78, producción-mercado-usos.  
 Editado por ILAFA, Santiago de Chile, 1978.

Tabla 4. Producción Mundial de Niobio en 1978 y Capacidad en 1978, 1979 y estimado para 1985 (se incluye el que se obtendría a partir de escorias de estado)

miles de libras de niobio contenido

	Producción en 1978	Capacidad en		1985
		1978	1979	
<b>América del Norte</b>				
Estados Unidos	---	---	---	---
Canadá	3828	4000	4000	5000
Total	3828	4000	4000	5000
<b>América del Sur</b>				
Brasil	16690	25000	26000	40000
<b>Europa</b>				
URSS	1550	1950	1950	2000
Otros	43	80	80	80
Total	1593	2030	2030	2080
<b>Africa</b>				
Nigeria	698	800	800	800
Zaire	19	60	60	60
Otros	78	100	100	100
Total	795	960	960	960
<b>Asia</b>				
Malasia	261	300	300	300
Tailandia	368	450	450	600
Total	629	750	750	900
<b>Oceanía</b>				
Australia	55	70	70	80
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>23600</b>	<b>32800</b>	<b>33800</b>	<b>49000</b>

Tabla 5. Sumario de pronósticos de demanda de niobio en Estados Unidos y el Resto del Mundo. Miles de libras

	1978	Rango pronosticado al año 2000		probable en		Crecimiento promedio anual probable 1978-1000, %
		(bajo)	(alto)	1990	2000	
Estados Unidos						
total	6585	15000	30000	12200	22000	6.1
Acumulado	---	222000	341000	108000	280000	---
Resto del Mundo						
156 Total	17005	41000	91000	34600	62000	6.1
Acumulado	---	613000	1005000	306000	792000	---
Mundo						
Total	23590	56000	121000	46800	84000	6.1
Acumulado	---	835000	1346000	414000	1072000	---

Fuente: Jones, Thomas S. "Columbium" A Chapter from Mineral Facts and Problems, 1980 Edition. Preprint from Bulletin 671 Bureau of Mines United States Department of the Interior.

Tabla 6. Principales depósitos de vanadio en el mundo

País	Fuente	Tipo de depósito geológico	Elementos recuperados	contenido de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> en %
Estados Unidos	Colorado	Arena	U y V	1.5
	Arkansas	Pizarra	V	1.0
	Isaho	Roca fosfórica	P y V	0.2-0.3
Sudeste de Africa	Distrito de Otavi	Vanadatos	Zn, Cu, Pb y V	0.7
Sur de Africa	Complejo Bushveld	Magnetita titanífera	Fe y V	1.5-2.0
Finlandia	Otanmaki	Magnetita titanífera	Fe, Ti y V	0.47
Noruega	Rodsand	Magnetita titanífera	Fe, Ti y V	0.5
U.R.S.S.	Monte Kachkanar	Magnetita titanífera	Fe y V	0.10-0.12
Chile	El Romeral	Magnetita	Fe y V	0.3-0.4
Canadá	Refinerías de petróleo	Petróleo crudo	petróleo y V	0.02
Francia		Bauxita	Al y V	0.1
Japón		Arenas ilmeníticas	TiO <sub>2</sub> y V	0.1-0.2

Fuente: Brown, C.M.; Johnston, L.C. & Goetz, G.J. "Vanadium Present and Future" Can. Min. Met. Bull. Aug. 1974, 67, (748), 86-94.

Tabla 7. Fuentes de Vanadio en el Mundo (estimado en trabajo conjunto con U.S. Geological Survey) miles de toneladas cortas de contenido de vanadio.

	Reservas	Otras	Total
<b>América del Norte</b>			
Canadá	---	11000	11000
Estados Unidos	115	9920	10035
total	115	20920	21035
<b>América del Sur</b>			
Chile	150	100	250
Venezuela	100	1400	1500
total	250	1500	1750
<b>Europa</b>			
"ECSC"	---	1500	1500
Finlandia	140	---	140
Noruega	20	180	200
Suecia	---	1000	1000
URSS	8000	4000	12000
total	8160	6680	21000
<b>Asia</b>			
India	100	300	400
Otros	---	1000	1000
total	100	1300	1400
<b>Africa</b>			
Sudáfrica	8600	11400	20000
Otros	---	1000	1000
total	8600	12400	21000
<b>Oceania</b>			
Australia	200	1300	1500

Nueva Zelanda	--	500	500
total	200	1800	2000
TOTAL MUNDIAL	17400	44600	62000

Fuente: Morgan, George A. "Vanadium" A Chapter from Mineral Facts and Problems, 1980 Edition, Preprint from Bulletin 671 Bureau Of Mines. United States - Department of the Interior.

Tabla 8. Reservas mundiales de vanadio.

País	10 <sup>3</sup> Ton de V puro	%
URSS	7250	74.7
Sudáfrica	1800	18.6
Chile	150	1.6
Australia	150	1.6
E.U.	100	1.0
Otros	250	2.5
	9700	100.0

Recursos totales: 62 millones de ton.

Fuente:         , "Generalidades Sobre las Ferroaleaciones".  
 En Ferroaleaciones '78, producción-mercado-usos.  
 Editado por ILAFA, Santiago de Chile, 1978.

Tabla 9. Producción Mundial de Vanadio en 1978 y Capacidad en 1978, 1979 y 1985.

Toneladas cortas de vanadio

	Producción en 1978	Capacidad en		
		1978	1979	1985
<b>América</b>				
Estados Unidos	5204	8500	8800	12000
Chile	760	1200	1200	1200
<b>Europa</b>				
Finlandia	3092	3450	3450	3450
Noruega	510	1300	1300	1300
URSS	10500	16000	16000	19050
total	14102	20750	20750	23800
<b>Africa</b>				
Sudáfrica	12400	14280	15680	19000
Namibia	485	800	800	800
total	12885	15080	16480	19800
<b>Asia</b>				
China	2200	2900	9600	9600
<b>Oceania</b>				
Australia	---	---	6700	3400
<b>TOTAL MUNDIAL</b>	<b>35151</b>	<b>48430</b>	<b>57530</b>	<b>69800</b>

Fuente: Morgan, George A. "Vanadium" A Chapter from Mineral Facts and



Tabla 10. Sumario de Pronósticos de Demanda de Vanadio en Estados Unidos y el Resto del Mundo. Toneladas cortas de V.

	1978 ----	Rango pronosticado al año 2000		probable en		crecimiento promedio anual probable 1978 a 2000 %
		(bajo)	(alto)	1990	2000	
Estados Unidos						
total	8164	11100	34700	12700	18400	3.76
Acumulado	---	212000	417000	126000	282000	---
Resto del Mundo						
Total	26987	50000	71000	39400	57500	3.5
Acumulado	---	828000	1024000	400000	903000	---
Mundo						
Total	35151	61100	105700	52100	75900	3.56
Acumulado	---	1040000	1441000	526000	1185000	---

Fuente: Morgan, George A. "Vanadium" A Chapter from Mineral Facts and Problems 1980 Edition. Preprint from Bulletin 671 Bureau Of Mines, United States Department of the Interior.

Tabla 11. Composición química del concentrado de pirocloro de la mina de Araxá (Minas Gerais, Brasil), obtenido por flotación, antes y después de purificarlo por lixiviación (% en masa).

<u>Compuesto</u>	<u>Antes de purificación</u>	<u>Después de purificación</u>
$Nb_2O_5$	55-60	59-65
$Fe_2O_3$	2-8	2-8
$SiO_2$	0.1-0.5	0.1-0.5
$ThO_2$	2-3	2-3
$U_3O_8$	0.05-0.1	0.05-0.1
P	0.3-0.8	0.05-0.1
S	0.02-0.2	0.01-0.05
Pb	0.2-1.0	0.01-0.05
BaO	15-18	1-3
CaO	0.0-2.0	15-20
$H_2O$	5-7	0.1-0.3

Fuente: De Souza Paraiso, Octaviano & Fuccio Jr, Raphael. "Araxá Niobium Mine". Niobium '81 (Conf. Proc.) Sn. Fco. U.S. Nov. 1981.

Tabla 12. Composición química de niobio metálico a) reducido y después de fusión al vacío y por haz electrónico; b) reducido y después de fusión por haz electrónico, en ppm.

Impureza	obtenido en 3 pasos			obtenido en 2 pasos	
	Reducido con Al (10% en exceso)	Refinado por fusión al vacío	refinado por haz electrónico	reducido con Al (15% en exceso)	Refinado por haz electrónico
Al	20.000	2000	20	40.000	20
B	45	5	5	30	5
C	680	80	50	600	60
Co	15	10	10	10	10
Cu	55	25	25	60	25
Cr	300	25	10	125	10
Fe	1100	500	25	900	30
Mg	450	150	10	360	10
Mn	80	10	10	60	10
N	320	160	50	300	60
Ni	250	10	10	215	10
O	15.000	5500	100	3000	150
Pb	10	10	10	15	10
Sn	10	10	10	10	10
Si	1300	200	25	1500	25
Ti	50	50	50	50	50
V	25	25	25	25	25

Fuente: Kamat, G.R.& Gupta, C.K. "Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Nb) Pentoxide and Purification of the Reduced Metal". Metall. Trans., Oct. 1971, 2, (10), 2817-2823.

Tabla 13. Composición química de vanadio obtenido por reducción aluminotérmica, fusión al vacío y fusión por haz electrónico, en ppm - % en masa - cuando se indica -.

Impureza	Reducido con Al	Refinado por fusión al vacío	refinado por haz electrónico
Al	15% en masa	0.5 % en masa	10
Ca	1	0.1	0.1
C	30	50	40
Cu	125	40	2
Fe	60	50	10
Mo	1	15	20
Ni	5	5	2
N	20	30	50
O	5,000	30	50
P	1	1	1
K	2	1	.0.1
Si	20	20	20
Na	2	1	0.1
Ta	1	3	2
U	1	1	1
	100	1	0.3

Fuente; Carlson, O.N.; Burkholder, H.R.; Martsching, G.A. & Schmidt, F. A. "Preparation of High Purity Vanadium". In Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 191-203.

Tabla 14. Proyección de la demanda mexicana de minerales y concentrados para manufactura de ferroatleaciones.

Año	Miles de toneladas		toneladas			
	Manganeso nódulos (38%)	Manganeso mineral (40%)	Cromo cromita (45%)	Molibdeno molibdenita (90%)	Vanadio pentóxidos (85%)	Niobio (60%)
1978	232.4	37.5	9.9	347	192	92
1979	272	42.3	10.5	366	201	119
1980	288	48	11.2	384	211	129
1981	303	50.5	12.4	402	224	147
1982	339	56.5	13.2	427	236	162
1983	348	58.0	13.9	451	247	184
1984	348	58	15.5	475	272	193
1985	375	62.5	17	500	288	220
1986	375	62.5	18.6	524	304	230
1987	375	62.5	20.2	661	320	239

Fuente: Ferroatleaciones '78. Producción-Mercado-Usos  
Editado por ILAFA.

Tabla 15. Producción de ferroaleaciones en México  
1973 a 1980 en toneladas.

Producto	1973 <sup>+</sup>	1974 <sup>+</sup>	1975 <sup>+</sup>	1976 <sup>+</sup>	1977 <sup>*</sup>	1978 <sup>*</sup>	1979 <sup>*</sup>	1980 <sup>*</sup>
FeMn	54535	46915	64598	54458	99304	107276	123640	125751
FeSi	14634	19834	17824	17957	22888	24606	24286	27634
SiMn	12306	14351	15720	17580	26911	33735	31037	30544
FeMo	165	191	155	154	93	66	32	27
FeCr	--	--	--	3246	2739	3995	4790	--
FeV	28	145	185	62	44	59	69	75
Otras	--	--	3	25	29	995	675	1670
Total	81668	81436	98485	93442	151988	170732	184529	185701
FeNb <sup>x</sup>	--	--	3	--	17	48	24	--

Fuentes:

- + Anuario Estadístico de la Siderurgia y Minería del Hierro de América Latina 1977. ILAFA
- \* Anuario Estadístico de la Siderurgia y Minería del Hierro de América Latina 1980. ILAFA
- x Informe del presidente, 1979, CANACERO.

Tabla 16. Producción de ferroaleaciones especiales en América Latina.

<u>País</u>	<u>FeNb (ton)</u>	<u>FeV (ton)</u>
Brasil		
1973	6094	131
1974	6900	307
México		
1973	--	28
1974	--	145
Total en América Latina		
1973	6094	159
1974	6900	452

Fuente: Agenda Estadística de la Producción Siderúrgica, 1973, 1975. CCIS. 1976.

Tabla 17. Proyección de Demanda y Abastecimiento de Ferroaleaciones en México. Toneladas métricas.

Año	FeMn	FeSi(50)	FeSi(75)	SiMn	FeMo	FeV	FeNb	FeCr
1978	77470	14790	10564	15000	285	120	50	3200
1979	90680	17300	12370	18100	300	126	65	3390
1980	96000	18330	13170	19200	315	132	70	3630
1981	101000	19270	13770	20200	330	140	80	4000
1982	113000	21570	15400	22600	350	147	88	4250
1983	116000	22160	15830	23200	370	154	100	4500
1984	116000	22160	15830	23200	390	170	105	5000
1985	125000	23880	17060	25000	410	180	120	5500
1986	125000	23880	17060	25000	430	190	125	6000
1987	125000	23880	17060	25000	460	200	130	6500

Fuente: Ferroaleaciones '78. Producción-Mercado-Usos  
Editado por ILAFA.



Tabla 18. Composición química de aleaciones base niobio. (% en masa)

Nombre	Nb	Zr	C*	N*	O*	H*	Ta	W	Otros
Nb-IZr, Fansteel 80, WC-IZr	98.5 mín.	0.8 a 1.2	0.01	0.03	0.015	0.002	0.1	0.03	0.05 máx. de Fe
C-103, 89Nb-10Hf-1Ti, WC-103	bal.	0.7*	0.01	0.03	0.03	0.002	0.5*	0.5*	9 a 11 Hf 0.7 a 1.3 Ti
169 C-129Y 80 Nb-10W-10Hf-0.1Y, WC-129	bal	0.5	0.015	0.015	0.025	0.015	0.5	9 a 11	9 a 11 Hf .05 a .3 Y
Cb-752, Nb-10W-2.5Zr, Haynes Cb-752	bal	2 a 3	0.015	0.01	0.02	0.001	---	9 a 11	---
B-66, 89Nb-5Mo-5V-1Zr	bal	0.85 a 1.3	0.02	0.02	0.03	---	---	---	4.5 a 5.5 Mo 4.5 a 5.5 V
Cb-152M, Nb-20Ta-15W-5Mo -1.5Zr-0.12C	bal	1.5	0.12	0.01	0.025	0.001	20	15	5 Mo

\* Indica contenidos máximos

Fuente: American Society For Metals Source Book on Materials Selection  
Vol. II A.S.M. Ohio E.U. 1a. Ed. (1977).

Tabla 19. Composición química de superaleaciones (% en masa)

Nombre Gpo. Base Níquel	C	Mn	Si	Cr	Ni	Co	Mo	W	Nb	Ti	Al	B	Zr	Fe	Otros*
B-1900	0.1	0.2	0.25	8.0	bal.	10.0	6.0	0.1	0.1	1.0	6.0	0.05	0.08	0.35	4.3 Ta
IN-100	0.18	--	--	10.0	bal.	15.0	3.0	--	--	4.7	5.5	0.014	0.06	--	1.0V
MAR-M421	0.5	0.2	0.2	15.5	bal.	10.0	1.75	3.5	1.75	1.75	4.25	0.015	0.05	--	----
TAZ-8A	0.13	--	--	6.0	bal.	--	4.0	4.0	2.75	--	6.0	0.004	1.0	--	8.0 Ta
Udimet-630	0.04	0.2	0.2	17.0	bal.	1.0	3.1	3.0	6.0	1.1	0.6	0.005	--	--	--
Gpo. Base Hierro Níquel															
ARMCO, 20-45-5	0.05	5.0	0.4	20.0	45.0	--	2.25	--	0.15	---	--	--	--	bal.	-- 170
A-286	0.05	1.4	0.4	15.0	26.0	--	1.25	--	---	2.15	0.2	0.005	--	bal.	0.03V
CRM-18D	0.75	5.0	0.5	23.0	5.0	5.0	1.0	1.0	2.0	--	--	0.003	--	bal.	0.02N
Incoloy 903	--	--	--	--	38.0	15.0	--	--	3.0	1.4	0.7	--	--	bal.	--
S-590	0.43	1.25	0.4	20.0	20.5	20.0	4.0	4.0	4.0	--	--	--	--	bal.	--
Gpo. Base Cobalto															
AiResist 13	0.45	0.5	--	21.0	1.0	bal.	--	11.0	2.0	--	3.5	--	--	2.5	1.0Y
S-816	0.38	1.2	0.4	20.0	20.0	bal.	4.0	4.0	4.0	--	--	--	--	4.0	--
V-36, WI-52	0.27	1.0	0.4	25.0	20.0	bal.	4.0	2.0	2.0	--	--	--	--	3.0	--
HS-152	0.45	0.5	0.5	21.0	1.0	bal.	--	11.0	2.0	--	--	--	--	2.0	--

Fuente: American Society for Metals Source Book on Materials Selection Vol. I A.S.M. Ohio, E U. Ia. Ed. (1977)

Tabla 20. Composición química de aceros HSLA (% en masa)

Nombre (designación)	C	Mn	P	S	Si	Cu	Nb	V	otros
Gpo. Niobio-Vanadio									
AWHF-45 (A572, J410c)	0.07	0.75	0.01	0.02	0.4	opc.	0.035	---	
AW X-42 (A572)	0.12	0.45	0.02	0.03	0.4	opc.	0.02	---	
Cb/V45 (A670, J410c)	0.22	1.35	0.04	0.05	0.3	opc.	0.005	0.01	
Kaisaloy 42-CV (A572, A607, J410c)	0.21	1.35	0.04	0.05	0.3	opc.	0.005	0.01	a 0.05 a 0.1
Algoform 80 (J410c)	0.06	0.95	0.01	0.02	0.1	---	0.1	--	
Stelmax 45 (A715)	0.15	1.5	0.02	0.03	0.3	---	0.005	0.01	
Gpo. Bajo Mn-Vanadio-Ti									
VNT-N (A633)	0.22	1.15	0.035	0.04	0.15	--	--	.04	a 11
ML-F (--)	0.12	0.75	0.02	0.02	0.25	0.22	0.005	o	0.02
Republic 35 (--)	0.12	0.75	0.04	0.05	0.01	--	0.005	o	0.005
Par-Ten	0.13	0.90	0.04	0.05	--	opc.	0.04	o	0.07
Gpos. Mn y Mn-Cu Gpo. Mn-Vanadio-Cu									
Tri-Steel (A441)	0.22	1.0	0.04	0.05	0.3	0.2	---	0.02	
Orelloy 441 (A441)	0.17	1.19	0.018	0.031	0.24	0.36	---	0.04	
Dofascoloy MV (A441)	0.22	1.0	0.04	0.05	0.3	0.20	---	0.02	
Gpos. Multialeación y Cu									
Mayari R-50 (a588)	0.20	.75 a 1.25	0.04	0.05	.15 a 0.30	.2 a 0.4	---	0.1 a 0.01	.4 a .7 Cr .25 a .5 Ti
UCV-60	0.25	1.5	0.04	0.05	0.15 a 0.30	0.25 a 0.40	---	0.02 a 0.1	0.4 a .65 Cr
BCV-60	0.25	1.5	0.04	0.05	0.15 a 0.30	0.25 a 0.40	---	0.02 a 0.1	0.4 a 0.65 Cr

Fuente: American Society for Metals Source Book on Materials Selection  
Vol. I A.S.M. Ohio E.U. 1a. ed. (1977)

Tabla 21. Composición química de materiales superduros (% en masa)

Nombre	Co	Cr	W	Nb	C	Mo	B	Mn
Tantung G	47	30	15	3	2.5	2	0.5	--
Tantung I44	45	27	18	5	2.3	--	0.7	2

Fuente: Metals Handbook Vol 2 "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals". A.S.M. Ohio E.U. 9a. ed. (1979).

172

Tabla 22. Composición química del aceros al cromo-vanadio (serie 61). en % en masa.

Designación: A-231, A-232 y AMS-6455

Carbono: 0.48 a 0.53

Cromo: 0.8 a 1.1

Vanadio: 0.15 mínimo.

Fuente: Metals Handbook Vol. I " Properties and Selection of Metals" A.S.M. Ohio. E.U. 8a. ed. (1961)

Tabla 23. Composición química de aceros de herramienta (% en masa).

Tipo AISI	C	W	Mo	Cr	V	Otros
W2	0.6 al 4	--	--	--	0.25	---
A3	1.25	--	1.0	5.0	1.0	---
A7	2.25	1.0	1.0	5.25	4.75	---
A9	0.5	--	1.4	5.0	1.0	1.5 Ni
D2	1.5	--	1.0	12.0	1.0	---
D7	2.35	--	1.0	12.0	4.0	---
H11	0.35	--	1.5	5.0	0.4	---
H19	0.40	4.25	--	4.25	2.0	4.25 Co
H26	0.50	18.	--	4.0	1.0	---
H42	0.6	6.0	5.0	4.0	2.0	---
T1	0.75	18.0	--	4.0	1.0	---
T2	0.80	18.0	--	4.0	2.0	---
T15	1.50	12	--	4.3	5.0	5.0 Co
M2	0.85	6.0	5.0	4.0	2.0	---
M3-2	1.20	6.0	5.0	4.0	3.0	---
M6	0.80	4.0	5.0	4.0	1.5	12 Co
M46	1.25	2.0	8.25	4.0	3.2	8.25 Co
L3	1.0	--	--	1.5	0.20	---

Fuente: American Society for Metals., Source Book on Materials Selection  
Vol. I A.S.M. Ohio, E.U. 1a. ed. (1977)

Tabla 24. Composición química de aleaciones base titanio (% en masa)

Nombre	Al	Sn	Mo	V	Fe	N	C	H	O	Otros
Aleaciones Alfa										
Ti-8Al-1Mo-1V	8	--	1	1	0.3	0.05	0.08	0.015	0.12	
Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8 Mo	6	--	1	--	0.12	0.02	0.03	0.0125	0.10	1 Ta, 2Nb
Aleaciones Alfa-Beta										
Ti-6Al-4V	6	--	--	4	0.3	0.05	0.01	0.0125	0.20	
Ti-6Al-6V-2Sn	6	2	--	6	1.0	0.04	0.05	0.015	0.2	0.75 Cu
174 Ti-10V-2Fe-3Al	3	--	--	10	2.5	0.05	0.05	0.015	0.16	
Aleaciones Beta										
Ti-13V-11Cr-3Al	3	--	--	13	0.35	0.05	0.05	0.025	0.12	11 Cr
Ti-8Mo-8V-2Fe-3Al	3	--	8	8	2.5	0.05	0.05	0.015	0.17	
Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr	3	--	4	8	0.25	0.03	0.05	0.02	0.12	4Zr, 6Cr

Fuente: Metals Handbook Vol. 2 "Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Pure Metals" A.S.M. Ohio 9a. ed. (1979)

Tabla 25. Composición química de aceros UHSS (% en masa).

Nombre o designación	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	V	Otros
<b>Baja aleación</b>								
AMS-6434	0.35	0.70	0.30	0.80	1.8	0.35	0.2	---
Ladish DGAC	0.45	0.75	0.25	1.05	0.55	1.0	0.07	---
<b>Media Aleación</b>								
5Cr-Mo-V	0.40	0.3	1.0	5	--	1.3	0.5	---
AISI H13	0.35	0.3	1.0	5.2	--	1.5	1.0	---
<b>Alta Aleación</b>								
HP9-4-20	0.20	0.3	0.1	0.75	9	0.75	0.1	4.5 Co
HP9-4-30	0.30	0.20	0.1	1.0	7.5	1.0	0.1	4.5 Co
<b>Inoxidables martensíticos</b>								
12Mo-V	0.25	0.50	0.50	12	0.5	1.0	0.3	---
17-4PH	0.07	1.0	1.0	16.5	4.0	--	--	0.30 Nb 4 Cu
Custom 455	0.05	0.5	0.5	12	8.5	0.5	--	0.30Nb 2 Cu 1.1 Ti

Fuente: American Society for Metals Source Book on Materials Selection  
Vol. I A.S.M. Ohio, E.U. la. ed. (1977)

## BIBLIOGRAFIA



---

## BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO I.

- 1.1 Weeks, Mary Elvira. Discovery of the elements. Published by The Journal of Chemical Education, Easton, Pa., E.U. 6a. ed. (1956).
- 1.2 Keown, S.R. "Niobium" Future Metal Strategy Proceedings of an international conference organized by The Metals Society and held in the Europa Hotel, London, on 10-11 -- may 1979.
- 1.3 Jones, Thomas S. "Columbium" A Chapter from Mineral -- Facts and Problems, 1980 Edition. Preprint from bulletin 671 Bureau of Mines. United States Department of the Interior.
- 1.4 Sage, A.M. "Vanadium" Future Metal Strategy Proceedings of an international conference organized by The Metals -- Society and held in the Europa Hotel, London on 10-11 - may 1979.
- 1.5 Morgan, George A. "Vanadium" A Chapter from Mineral facts and Problems, 1980 Edition. Preprint from bulletin - 671 Bureau of mines. United States Department of the - Interior.
- 1.6 Schofield H. "A Century of Vanadium" Iron and Steel, Dec 1967, 40,(13), 527-528.
- 1.7 Brown, C.M.; Johnston, L.C. & Goetz, G.J. "Vanadium Present and Future" Can. Min. Met. Bull. Aug 1974, 67, (748), 86-94.
- 1.8 Evans, R.K. "Spotlight on Vanadium" Metals and Mate--rials April 1978, pp. 19-26
- 1.9 Erzmetall Feb 1983, 36, (1), pp.49
- 1.10 American Society for Metals Source Book on Materials Se--lection Vol. 1 A.S.M., Ohio. E.U. 1a. ed. (1977).

- 1.11 American Society for Metals Source Book on Materials - Selection Vol.2 A.S.M., Ohio. 1a. ed. (1977).
- 1.12 "Columbium in the minimill: a new frontier for one of - steel's most misunderstood alloys" Reprinted from 33 Metal Producing, Feb 1978.
- 1.13 American Society for Metals Metals Handbook vol. 2 - "Properties and Selection : Non ferrous alloys and Pure Metals" A.S.M., Ohio, E.U. 9a. ed. (1979).
- 1.14 Nesme Yanov A.N. Vapor pressure of the chemical elements Elsevier Publishing Co., Washington D.C. 1a. ed. (1963).
- 1.15 Kirk-Cuthmer Encyclopedia of Chemical Technology Vol 21. John Wiley & Sons, N.Y., E.U. 2a. ed. (1970).
- 1.16 Snell, F.D. and Leslie S. (Edited by) Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Vol. 16 y 19 Interscience Publishers N.Y., E.U. (1974)
- 1.17 Balar Jr., J.C., Urbana; Emeléus, H.J., Cambridge; Nyholm, Ronald, London; & Trotman-Dichenson, A.F. -- Cardiff. (editorial Board) Comprehensive Inorganic --- Chemistry Pergamon Press, Oxford, Great Britain, 1a. ed. (1973).
- 1.18 Pourbaix, Marcel, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions Pergamon Press L.T.D. Oxford 1a. ed. en inglés (1966).
- 1.19 Garrels, Robert M. & Crist, Charles L., Solutions, Minerals and Equilibria Freeman, Cooper & Company, San - Fco. Cal. E.U. 1a. ed. (1965)
- 1.20 Rosenqvist, Terkel. Principles of Extractive Metallurgy Mc. Graw-Hill Inc. N.Y. E.U. 1a. ed (1974).
- 1.21 Cottrell, A.H., An Introduction to Metallurgy Edward Arnold Ltd., London, 1a. ed. (1967)
- 1.22 "Niobium - Columbium. Versatile, cost effective, Plentiful" Pamphlet edited by C.B.M.M..

## BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO II.

- 2.1. Cap. I, ref. 3.
- 2.2. Aschenbrenner, W. "Occurrence and Extraction of Tungsten, Molybdenum, Tantalum, and Niobium". (Lectures on Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe, 1973, 59-73.
- 2.3. Ottley, D.J. "Technical, Economic and Other Factors in the Gravity Concentration of Tin, Tungsten, Columbium - and Tantalum Ores". Min. Sci. Eng., Apr. 1979, 11, -- (2), 99-121.
- 2.4. Savitskii, E.M. & Burkhanov, G.S. "Natural Resources and Methods of Producing Refractory Metals". En Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys, pp. 1-6, A Special Research Report translated from Russian c/b Consultants Bureau, N.Y., London-1970.
- 2.5. De Souza Paraiso Octaviano & Se Fuccio Jr. Raphael -- "Araxá Niobium Mine" Niobium '81 (conf. proc). Sn. Fco. V.S. Nov. 1981.
- 2.6. . . . "Generalidades Sobre las Ferroaleaciones". En Ferroaleaciones '78, Producción-mercado-usos. Editado por ILAFA, Santiago de Chile, 1978.
- 2.7. Cap. I, ref. 2.
- 2.8. Gorlovskii, S.I.; Khobotova, N.P. & Shchukina, N.E. - "Concentration of Niobium-Containing Ores with Use of a Complexing Collector". Sov. J. Nonferrous Metals, Feb. 1966, 7, (2), 7-12.
- 2.9. Cap. I. ref. 5.
- 2.10. Cap. I. ref. 4.
- 2.11. Cap. I. ref. 8.
- 2.12. Rosenbaum, J.B. "Vanadium Ore Processing". TMS Paper No. A71-52, Metallurgical Society of AIME, N.Y., 1971, 13 pp.

- 2.13. Borches, P. & Korinek, G.J. "Extractive Metallurgy of Tantalum". En *Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.)*, Feb. 1981, 95-106.
- 2.14. Bowles, P.J. "Extraction of Niobium and Tantalum from Their Ores by Molten-Salt Electrolysis". (Inst. Min. Met.) *Symposium on Advances in Extractive Metallurgy, London 1967*, (25), 24 pp.
- 2.15. Solozhenkin, P.M.; Pachadzhanov, D.N. & Orlova, L.P. "The Treatment of Tantalum-Niobium Ores of Rare-Metal Pegmatites". *Izvest. Akad. Nauk. Tadzh. S.S.R. Otd. Fiz-matem. i geol.-khim. nauk.*, 1967, (2) (24), 79-85.
- 2.16. Krismer, B. & Pungs, H. "Method of Obtaining Tantalum-Niobium From Ores Having a High Titanium Content". -- Hermann C. Stark Berlin. *Off. Gaz.*, 11 Mar. 1980, Patent No. US4192674 (E.U.), 22 July 1977
- 2.17. Rubailova, K.M.; Borodina, A.I.; Mitina, G.K. & Lyubova, A.V. "The Working-Up of Low-Grade Concentrate (Tantalum-Niobium)". *Nauchn. Trudy Nauchnoissled. i Proekt. Inst. Redkomet. Prom.*, 1973, (56), 73-78.
- 2.18. Paynter, J.C.; Muir, C.W.A. & Lloyd, P.A. "The Leaching, With Hydrofluoric Acid, of Materials Containing Tantalum and Niobium" NIM Rep. No. 1010, Johannesburg, South Africa, 1976, 6 pp.
- 2.19. Paynter, J.C.; Tunley, T.H. & Fieberg, M. "The Extraction and Separation of Niobium and Tantalum by Liquid-Liquid Extraction Using Tri-n-Butyl Phosphate". NIM Rep. No. 1154, Johannesburg, South Africa, 1976. 21 pp.
- 2.20. Monhemius, John. "Hydrometallurgical Processing of Complex Materials". En *Hydrometallurgy '82. Chemistry and Industry*. June 1981, 20. 410-420.
- 2.21. Hobin, M.A.; De Sousa, A.S. & Bielecki, E.J. "The Extraction of Niobium With Amine in Hydrofluoric Acid Medium". TMS Paper No. A71-56, New York, 1971, - 13 pp.

- 2.22. Ritcey, G.M. & Ashbrook, A.W. Solvent Extraction. Principles and Applications to Process Metallurgy. Part II. Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam. 1a. ed. (1979).
- 2.23. Barney, D.L. & Kent, C.E. "Ion Exchange Separation Processes for Niobium and Tantalum". Ind. Eng. Process Des. Develop., Jan. 1968, 7 (1), 1-5.
- 2.24. Chernyak, A.S. et al. "Technology of Extracting Tantalum and Niobium from Intermediate Products of the Tin and Tungsten Industry". Tsvet. Metally, June 1968, (6), 70-71.
- 2.25. Cap. I, ref. 20
- 2.26. Gustison, R.A. "Process for Recovery of Columbium Values for Use in Preparing Columbium Alloy Products". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. - Proc.), Feb. 1981, 85-93.
- 2.27. Litz, J.E. "Solvent Extraction of W, Mo and V: Similarities and Contrasts". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 69-81.
- 2.28. Aguilar Palomares, Ricardo y León Núñez, Carlos Antonio. Procesos Extractivos del Vanadio. Tesis. Facultad de Química U.N.A.M. (1980).
- 2.29. Smirnov, L.A. et al. "Improving the Efficiency of Converting Vanadium-Bearing Irons (into Semis and Vanadium-Rich Slag)". Stal', July 1976. (7) 597-601.
- 2.30. Jochens, P.R.; Yom-Tov, Z.; Churchill, M. & Faure, A. "The Roasting of Tete Slag for the Extraction of Vanadium". NIM Rep. No. 1602, Johannesburg, -- South Africa, 1976, 13 pp.
- 2.31. Jochens, P.R. & Mc Rae, L.B. "Pyrometallurgical Re-  
teament of a Slag for the Recovery of Vanadium". NIM rep. No. 1671, Johannesburg, South Africa, 1976. 9 pp.

- 2.32. Jack, T.R. & Zajic, J.E. "The Release of Vanadium from Athabasca Oil Sands Cokes by Leaching Techniques". Can. Min. Metall. Bull., May 1980. 73, (817), 151-156.
- 2.33. Schneider, L.G. & George, Z. M. "Recovery of Vanadium and Nickel from Oil Sands". Extraction Metallurgy '81 (Proc. Conf.), London, Sep. 1981. 21-23.
- 2.34. Gerish, S.; Martens, H. & Ziegenbalg, S. "Vanadium Recovery from a By-product of Bauxite Treatment". Neue Hute, Apr. 1969, 14, (4), 204-210.
- 2.35. Viswanathan, P. V.; Misra, R.N. & Bhatnagar, P.P. "Studies on Recovery of Vanadium for Calcium Complex Vanadate Salt". Nat. Met. Lab. Tech. J. India, Nov. 1967, 9, (11), 4-8.
- 2.36. Stemerowicz, A.; Bruce, R.W.; Sirianni, G. V. & -- Viens, G.E. "Recovery of Vanadium and Nickel -- from Athabasca Tar Sands Fly Ash". Can. Min. Metall. Bull., Apr. 1976, 69, (768), 102-108.
- 2.37. Spink, D.R.; Rempel, G.L. & Gomez-Bueno, C.O. "Extraction of Vanadium from Athabasca Tar Sands Fly Ash". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 147-166.
- 2.38. Saha, A.K.; Misra, R.N. & Bhatnagar, P.P. "Studies on Extraction of Vanadium by Fluo-Solid Salt Roasting". Nat. Met. Lab. Techn. J. India, Feb. 1969, 11, (1), 6-11.
- 2.39. Goddard, J.B. & Fox, J.S. "Salt Roasting of Vanadium Ores". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 127-145.
- 2.40. Clements, J.L.; Prisbrey, K.A. & Taylor, P.R. "The Selective Leaching of Uranium, Vanadium and Phosphorus from Phosphate Ore with Hydrochloric Acid". -- Metall. Trans. B., June 1980, 11B, (2), 301-307.

- 2.41. Sarma, P.V.R.B.; Kanta Rao, P. & Jena, P.K. "Extraction of Vanadium Values from Titaniferous Vanadium -- Bearing Magnetites by Salt Roasting". Trans. Indian J. Technol., Apr. 1980, 33, (2), 166-169.
- 2.42. Lucas, B.H. & Ritcey, G.M. "An Alkaline Roast Leach Process for treatment of Titaniferous Magnetite for Recovery of Chromium, Vanadium & Aluminum". CIM Bulletin, Sept. 1980, 126-132.
- 2.43. Gabra, G. & Malinsky, I. "A Comparative Study of the Extraction of Vanadium from Titaniferous Magnetite and Slag". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 169-189.
- 2.44. Vasyutinskii, N.A.; Narushin, G.A.; Titomer, B.P.; Kiprich, N.A. & Boike, Z.S. "Vanadium in Titanium - Slags". Tsvetn. Met., Dec. 1976, (12), 37-38.
- 2.45. Rizescu, C.; Ursu, V. & Green, L. "Recovery of Alloying Elements from the Scale of High-Speed Steels". Cerchetari Metalurgice, 1973, 14, 153-162.
- 2.46. Silitonga, M. & Prosser, A.P. "The Chemistry of Vanadium Losses in the Alkali-Roast Process". Proc. Aust. Inst. Min. Metall., Sept. 1976, (259), 13-18.
- 2.47. Brooks, P.T. & Potter, G.M. "Recovering Vanadium - from Dolomitic Nevada Shale". U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Rep. of Inv. No. 7932, 1974, Utah.
- 2.48. Abramov, V.V.; Petrusevich, I.V.; Firsov, V.I., Vozhzhov, V.F. & Nisel'son, L.A. "Some Questions Relating to the Purification of Niobium in the Reduction of Niobium Pentachloride by Hydrogen". Izvest. Akad. -- Nauk. SSSR, Metall., Jan-Feb. 1974, (1), 34-38
- 2.49. Petrusevich, I.V.; Nisel'son, L.A.; Koslov, F.N.; -- Bogdanov, V.P. & Abramov, V.V. "Simultaneous Hydrogen Reduction of Niobium, Aluminium, and Germanium Chlorides (to Form Metals and Alloys)". Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Metall., May-June, 1974, (3), 77-79

- 2.50. Ivanova, M.I. & Elyuntin, A.V. "The Aluminothermic - Reduction of Niobium Pentoxide". Nauchn. Trudy Nauchno-Issled. i Proekt. Inst. Redkomet. Prom., 1972, 42, 116-122.
- 2.51. Sinel'nikova, V.A.; Ryabchenkova, V.N. & Koslov, F.N. "The Reaction of Niobium and Tantalum Chlorides with - Magnesium". Nauchn. Trudy Nauchno-Issled. i Proekt. - Inst. Redkomet. Prom., 1973, (56), 94-102.
- 2.52. Sadoway, D.R. "The Thermodynamics of Tantalum/Niobium Separation by Gas-Solid Reaction in Chloride Systems". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 107-126.
- 2.53. Polyakov, Y.M.; Lisovik, I.F. & Krestovnikov, A.N.-- "A Thermodynamic Analysis of the Hydrogen Reduction of Niobium Chlorides to Niobium". Nauchn. Trudy Nauchno-Issled. i Proekt. Inst. Redkomet. Prom., 1973, (56), 32-51.
- 2.54. Mukherjee, T.K.; Kamat, G.R. & Gupta, C.K. "Preparation of Columbium (Niobium) Metal by Calcium Hydride Reduction of Columbium (Niobium) Pentoxide". J. Metals, - Feb. 1970, 22, (2), 50-53.
- 2.55. Elyutin, A.V.; Lalayan, M.S. & Gurevich, M.A. "The Aluminothermic Reduction of Vanadium Pentoxide". Nauchn. Trudy Nauchno-Issled. i Proekt. Inst. Redkomet. Prom., 1973, (56), 12-22.
- 2.56. Mehra, O.K. & Gupta, C.K. "On the Aluminothermic Reduction of Calcium Vanadate". Metall. Trans. B, Dec. 1977, 8B, (4), 683-685.
- 2.57. Carlson, O.N.; Burkholder, H.R.; Martsching, G.A. & Schmidt, F.A. "Preparation of High Purity Vanadium". En Extractive Metallurgy of Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 191-203.
- 2.58. Ono, K.; Ueda, Y. & Moriyama, J. "Fundamental Study on the Production of Niobium by the Carbothermic Reduction-Electron Beam Melting Combination Method".



Trans. Jpn. Inst. Met., May 1980, 21, (5), 319-324.

- 2.59. Babish, B.N.; Kurganov, G.V. & Stroganov, Yu. D. - Reduction of Niobium Pentachloride with Hydrogen".
- 2.60. Guidotti, R.A.; Atkinson, G.B. & Kesterke, D.G. "Nitride Intermediates in the Preparation of Niobium Vanadium and Tantalum Metals. I.- Nitride Preparation". Rep. Invest. No. 8079, U.S. Dept. of the interior, Bureau of Mines, Washington, D.C., 1975, 25 pp.
- 2.61. Guidotti, R.A.; Atkinson, B.B. & Kerterke, D.G. "Nitride Intermediates in the Preparation of Niobium, Vanadium and Tantalum Metals. II.- Thermal Decomposition of the Nitrides". Rep. Invest. No. 8103, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Washington, D.C., 1976, 15 pp.
- 2.62. Belitskus, D. "Aluminothermic Production of Metals and Alloys". J. Met., Jan. 1972, 24, (1), 30-34.
- 2.63. Kamat, G.R. & Gupta, C.K. "Open Aluminothermic Reduction of Columbium (Nb) Pentoxide Purification of the Reduced Metal". Metall. Trans., Oct. 1971, 2, (10), - 2817-2823.
- 2.64. Ivanovsky, L.E.; Batukhtin, V.P.; Kozlov, F.N. & Pjekhanov, A.F. "The Preparation of Vanadium by Electrolysis of  $VCl_3$  and  $VCl_2$  in Fused Sodium and Potassium Chlorides". Akad. Nauk. SSSR Ural. Fil. Trudy Inst. Elektrokim., 1970, (15), 27-29.
- 2.65. Ono, K. & Moriyama, J. "Carbothermic Reduction and Electron Beam Melting of Vanadium". J. Less Common Met., Sep. 1981, 81, (1), 79-89.
- 2.66. Lei, K.P.V. & Sullivan, T.A. "Electrorefining of Vanadium Prepared by Carbothermic Reduction of  $V_2O_5$ ". Metall. Trans. Aug. 1971, 2, (8), 2312-2314.<sup>5</sup>
- 2.67. Batukhtin, V.P.; Petenev, O.S. & Ivanovskii, L.E. "Electrolytic Production of Vanadium Powders from Molten Salts". Tsvetn. Met., Aug. 1976, (8), 50-53.

- 2.68. Charquet, D.; Vanlaer, M.; Verdet, A. & Durand, R. "Refining of Niobium and Vanadium on an Industrial Scale by Melting in an Electron-Beam Furnace". Mém. sci. Rev. Met., Mar. 1970, 67, (3), 219-227.
- 2.69. Gilchrist, J.D. Extraction Metallurgy. Pergamon Press. Oxford 2a. ed. 1980.
- 2.70. Pinatti, D.G., Conti, R.A. & Takano, C. "Process for Refining Niobium by an Electron Beam". XXXVI Annual Congress of ABM, vol. 3 (Proc. Conf.). Recife, Brazil, 5-10 July 1981, 335-351.
- 2.71. Ferrante, M.J.; Block, F.E. & Schaller, J.L. "High - Purity Vanadium by Metallothermic Reduction of Vanadium Trichloride". Rep. of Investigation No. 7145, Bureau of Mines, U.S. Dep. of the Interior.
- 2.72. Schulze, K. "Preparation and Characterization of Ultra High-Purity Niobium". En Extractive Metallurgy of - Refractory Metals (Conf. Proc.), Feb. 1981, 83.
- 2.73. Bakish, R. "Vacuum Melting. IV.- Electron -Beam Melting". Vacuum Metallurgy, 1971, (5), 593-633.
- 2.74. Akashi, K.; Ishizuka, R & Butobe, T. "Reduction of Metal Oxide in a Direct Current Plasma Arc". Fourth Inter. Conf. on Vacuum Metallurgy, 1973, 78-79
- 2.75. Puckman, R.W. "Consolidation and Fabrication of Vanadium and Vanadium-Base Alloys". Inst. Met. Rev., 1980, 25, (4), 158-162.
- 2.76. Young Jr., James H. "Comparación del proceso de fusión eléctrica con el proceso de aluminotermia para la producción de ferroaleaciones" En Ferroaleaciones '78 Producción-Mercado-Usos. Editada por ILAFA Stgo. de Chile (1978).
- 2.77. Carveriat, M. "Les ferro-alliages spéciaux" Revue du - Métallurgie Juin 1979.

- 2.78. Sugiyama, Noriyuki y Barcker, Eduardo. "Produção de - ferroligas especiais por aluminotermia" En Ferroaleaciones: Tecnología y Disponibilidad 1975, Pags. V/1 a V/25. editada por ILAFA.
- 2.79. Gupta, Ch. K., Mehra, O.K. y Bose, D.K. "Producción de ferroaleaciones de metales refractarios mediante la reducción aluminotérmica" En Ferroaleaciones '78, Producción-Mercado-Usos. Editada por ILAFA.
- 2.80. ...."Ferroniobium Production at CBMM, Brazil" Steel Times, Apr 1981, 209, (4), 187 a 190.
- 2.81. Tanson, Aloyse "Un ejemplo de producción moderna de ferroaleaciones tales como FeV, FeNb, FeW y FeTi" En Ferroaleaciones '78 Producción-Mercado-Usos. ILAFA.
- 2.82. Lema Patiño, J. y Martínez Alvarez, G. "Posibilidades de producción de ferroaleaciones en bolivia" En Ferroaleaciones '78 Producción-Mercado-Usos ILAFA.
- 2.83. Mehra, O.K. Taneja A.K. Gupta, C.K. and Jena, P.K. "Production of ferro-Niobium". Trans. Indian Inst. Metals. Mar 1971, 24, (1), 66-70.
- 2.84. Lyakishev, N.P., Dewkin, Yu. I., and Bogdanov. N.A. "Mechanism Underlying the Reduction of Niobium Pentoxide (to form Ferro-Niobium) in the aluminothermal Process". Izvest. Akad. Nauk SSSR. Metally, May-June 1974, (3), 74-76
- 2.85. "Estudio Preliminar de los Recursos Minerales en Latinoamérica". Consejo de Recursos Minerales, México 1980. - Edit. por Hugo Cortés Guzmán.

## BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO III.

- 3.1. Clauss, Francis J. *Engineer's Guide to High-Temperature Materials*. Addison-Wesley Publishing Co. Reading, Massachusetts. 1a. ed. (1969).
- 3.2. Cap. I, ref. 13.
- 3.3. Cap. I. ref. 2.
- 3.4. Brick, Robert M; Gordon, Robert B. & Phillips, Arthur. *Structure and Properties of Alloys*. Mc Graw-Hill Book Co., New York. 3a. ed. (1965).
- 3.5. "Coatings for Niobium and Tantalum in High Temperature Applications". *Mater. Prot. Performance*, Oct. 1973, 12, (10), 61-61.
- 3.6. Gulyaev, B.B.; Yakoviev, V.T.; Vinnik, P.G. & Miklukhin, D.E. "Selection of Alloying Elements for the Development of Niobium-Base Casting Alloys". *Sbornik Nauchn. Trudov. Tomsk. Inzh. Stroit. Inst.*, 1973, 21, 3-11
- 3.7. Babitzke, H.R.; Asai, G. & Kato, H. "Columbium--(Niobium-) Vanadium alloys for Elevated-Temperature - Service". Paper from High Temperature Refractory Metals. Pt. 2'. 433-450.
- 3.8. Ruhle, M. "Vanadium Alloys for Nuclear Technology I.- Introduction, Fabrication of Semi-Products." *Metall.*, Feb. 1979, 33, (2), 140-147.
- 3.9. Borgstedt, H.U. "Vanadium Alloys for Nuclear Technology. II.- Corrosion Resistance of Vanadium Alloys Against Liquid Alkali Metals". *Metall.*, Mar. 1979, 33, (3), - 264-266.
- 3.10. Cap. I, ref. 10.
- 3.11. Cap. I. ref. 4.
- 3.12. Alting, T. J. "Effect of Niobium and Vanadium on Structural Steels (and a Review of low-Alloyed Structural Steels)". *Constructiematerialen*, Apr. 1968, 2, (4), 34-36.

- 3.13. Paz y Geuse, R. & Tosi, M.A. "Aceros Microaleados de alta fluencia para hormigón armado". Siderurgia. Julio-Agosto-Septiembre 1978. Año 5. No. 17. 69-87.
- 3.14. Porter, L.F. & Repas, P.E. "The Evolution of HSLA - Steels". Journal of Metals, Apr. 1982.
- 3.15. Alarcon, Orestes E. "Desenvolvimento de Tecnologia de Fabricação dos aços de baixa liga e alta resistencia (Aços BLAR) com Nióbio". Contribuição técnica apresentada a Reunión Técnica COPANT-ILAFÁ-ITINTEC. Perú, Octubre 1978.
- 3.16. Stuart, Harry. "Sheet and Strip for Automotive Applications". Paper presented at The Instituto Mexicano del Hierro y Del Acero, México City, February 7, 1979.
- 3.17. Stuart, Harry. "Niobium in Bar Products and Structural Shapes". Paper presented at The Instituto Mexicano del Hierro y Del Acero, México City, February 7, 1979.
- 3.18. Heisterkamp, Friedrich. "Niobium in Special Steels". Paper presented at The Instituto Mexicano Del Hierro y Del Acero, México City, February 7, 1979.
- 3.19. Metals Handbook. Vol. 3. Properties and Selection: -- Stainless Steel, Tool Materials and Special Purpose Steels. ASM. 9a. ed.
- 3.20. Cescon, Tibério & Papaléo Renato. "Estructura Bruta de Fusão de Materiais para Aços-Ferramenta, Contendo Nióbio". Metalurgia-ABM, Vol. 38, No. 293, Abr. 1982.
- 3.21. Penteadó de Castro, Clóvis, Chaves Filho, Luis Montenegro & Pieske, Adolar. "Observações Relativas a Alguns Efeitos do Nióbio em Ferro Fundido Cinzento". Rev. Lat. de Siderurgia. No. 188.
- 3.22. Skoble, T.S., Sandler, N.I., Parfenyuk, V.K. & Gil'man, B.S. "The Effect of Niobium Additions on the Properties of Cast Iron". Litetsne Proizv., July 1968, (7), 21-22.

- 3.23. Taran, Yu N.; Mironova, T.M. & Nizhnikovikaya, P.F. "A New Method for Improving the Plasticity of White Cast". Metal Gornorudn. Prom-st., 1981, (1), 26-27.
- 3.24. Clyne, T W.; Nazar, A.M.M.; Prates, M. & Davies, G.J. "Grain Refinement of Aluminium using Niobium - Additions". Metals Technology. Sept. 1978.
- 3.25. Bhatnagar, S S., Guha, B.K. & Sinha R.K. "Vanadium High-Strength Low-Alloy Steels for Low-Temperature Use". J. of Materials Science, 14 (1979) 1631-1640.
- 3.26. Batte, A.D. & Honeycombe, R.W.K. "Strengthening of Ferrite by Vanadium Carbide Precipitation". Metal Sci. J., Sept. 1973, 7, 160-168.
- 3.27. Blyum, E.E.; Grin, A. V.; Gol'dstevn. M.I. & Luchinskaya, E.P. "Strengthening of Low-Alloys Steel by Vanadium Nitrides". Phys. Metals Metallogr., 1966, 22, (6), 125-128.
- 3.28. Leslie, William C. The Physical Metallurgy of Steels. Hemisphere Publishing Corp. Washington. Ia. ed. 1981.
- 3.29. Nutting, J. "The Physical Metallurgy of Alloy Steels". J. of The Iron and Steel Inst. June 1969.
- 3.30. Metals Properties ASME Handbook. Vol.II. ASM. Mc Graw Hill Book Co. New York. Ia. ed. (1954).
- 3.31. Pickering, F.P. Physical Metallurgy and The Desing of Steels. Applied Science Publishers LTD. London Ia. ed. 1978.
- 3.32. "Trens in Nonferrous Metal Technology". Metals. Progress. Jan. 1982, vol. 121. No. 1.
- 3.33. Geller, Yu. A.; Aranovich, A.O.; Moiseev, V.F.; Fedosienko, S.S. & Bronin S.V. "Wear Resistance of Stamp Steels in Punching". Metallovedenie i Term Obrabot. Metallov, 1973, (II), 30-34.

- 3.34. Inoyama, K.N.; Kawano, Y.; Hosokura, S. & Morita, S. "Effect of Titanium and Vanadium on the Mechanical Properties of Cast Iron Based on High-Purity Pig Iron". Suiyokwai-Shi, Nov. 1975, 18, (5), 254-262.
- 3.35. Skoblo, T.S.; Sandler, N.I. & Gover, U.S. "(Mechanical Properties, Wear-Resistance, and) Use of Cast Iron Alloyed with Vanadium and Niobium for Rolling Rolls". Chernaya Metallurgiya, 1967, (9), 115-119.
- 3.36. Mahajan, S.; Pinnel, M.R. & Bennett, J.E. "Influence of Heat Treatments on Microstructure in an Fe-Co-V-Alloy". Metall. Trans., June 1974, 5, (6), 1263-1272.
- 3.37. Pinnel, M.R. & Bennett, J.E. "Correlation of Magnetic and Mechanical Properties with Microstructure in Fe/Co/2-3 pct V Alloys". Metall. Trans., June 1974, 5, (6), 1273-1283.
- 3.38. Kawaguchi, Toranosuke; Tseng, W.S. & Ogawa, K. -- "Iron-Cobalt-Copper-Vanadium System Semi-Hard Magnetic Alloys and Their Magnetic Properties". J. Japan Inst. Metals, Jan. 1974, 38, (1), 104-111.
- 3.39. Pinatti, D.G. et al. "Alternate Technologies for Niobium". Paper presented at XXXVI Annual Congress of ABM, Vol. 3, Recife, Brazil, 5-10 July 1981.
- 3.40. Cap. 1, ref. 15.

#### BIBLIOGRAFIA DEL CAPITULO IV.

- 4.1. Cap. III, ref. 28.
- 4.2. Cap. III, ref. 14.
- 4.3. Cap. III, ref. 31.
- 4.4. Stuart, Harry & Gray, J. Malcom. "The Utilization of Nb in Microalloyed Steel". Paper presented at ILAFA - conference, Acapulco, México, May 17, 1978.
- 4.5. Heisterkamp, F. "Optimized Rolling Schedule for Plate, Strip, Beams and other Microalloyed Products -Influence - od niobium-". Paper presented at ILAFA conference, - Acapulco, Méx., May 17, 1978.
- 4.6. Cap. III. ref. 15.
- 4.7. Cap. III. ref. 18.
- 4.8. Wilson, Robert, Metallurgy and Heat Treatment of Tool Steels. Mc Graw-Hill Book Co., London 1a. ed. (1975).
- 4.9. Cap. III, ref. 4.
- 4.10. Ribeiro de Avellez, Roberto. "Potencial for the Use of Niobium as an Alloying Element in Steels". Niobium Technical Report, MNbTR-01/82. June 1982. CBMM.
- 4.11. Tellez, J.E.R. & Hey, A. "Steels Microalloyed with --- Nb-V-N". Siderurgia, Apr-May-June 1977, 3, (12), 75-85.
- 4.12. Nascimento, J.O. & Stuart, Harry. "Review of Microalloyed and Special Steels Containing Niobium". Paper - presented at IMHA, México City, Feb. 7, 1979.
- 4.13. Katsukuni, Y.O.; Noboru, M & Muraki, J. "The Effect of Various Grain Refining Elements on Properties of Steels for Boiler". Tetsu-to-Hagané (J. Iron Inst. Jap.), Aug. 1973, 59, (9), 1298-1311.



- 4.14. Bashchenko, A.P.; Mel'nichenko, N.D.; Popovskaya, T.P.; Arzamasova, V.S. & Stolyarov, V.A. "Recrystallization of Austenite During the High-Temperature Thermomechanical Treatment of Steels Alloyed with Carbide-Forming Elements". Metallovedenie i Term. Obrabot. Metallov, 1973, (8), 20-24.
- 4.15. Gray, J. Malcom. "Recent Developments in Pipelines - and Pipe Steels". Paper presented at IMHA, México - City, Feb. 7, 1979.
- 4.16. Greday, T. & Lamberigts, M. "The Combined Effect of Micro-Alloying Steels with Niobium and Vanadium". (Proc. Conf.) Microalloying '75, Washington D C., Oct. 1975, 1977, 172-187.
- 4.17. Phillipso, B.L. & Cranc, F.A.A. "Structure and Strength of Carbon-Manganese-Niobium Steels During Hot Rolling". J. Iron Steel Inst., Sept. 1973, 211, (9), 653-659.
- 4.18. Deardo, A.J. "Hot Deformation of Microalloyed Steels". Paper presented at IMHA, México City, Feb. 7, 1979.
- 4.19. Coldren, A.P.; Smith, Y.E. & Cryderman, R.L. "Microstructure and Properties of Low Carbon Mn-Mo-Nb Steels". Processing and Properties of Low Carbon Steel, 1973, - 163-189.
- 4.20. Wallner, F.; Oberhauser, F.M. & Aigmuller, G. "Quenched and Tempered Micro-Alloyed Structural Steels". Berg. u. Huttenmann. Monatsh., Nov. 1972, 117, (11), 408-418.
- 4.21. Gray, J. Malcom. "Niobium as a Grain Refiner in Hot Rolled Steels". Processing and Properties of Low Carbon Steel, 1973, 225-247.
- 4.22. Dobruskina, Sh. R.; Fel'dman E.I. & Kudryavtseva, L.G. "Properties of Low-Alloy Steels with Small Niobium Additions". Met. Sci. Heat. Treat., Sept. 1973, 295-297.

- 4.23. Durbin, M. & Krahe, P.R. "Controlled Rolling and the -- Properties of Very Low Carbon, High Manganese Steels - Containing Strong Carbide Formers". Processing and properties of Low Carbon Steel, 1973, 109-131.
- 4.24. Baird, J.D. & Preston, R.R. "Relationship Between Processing, Structure and Properties in Low Carbon Steels". -- Processing and Properties of Low Carbon Steel, 1973, 1-46.
- 4.25. Radchenko, R.P. & Kupry, S.F. "Effect of Cooling Rate on the Austenite Transformation in Iron-Carbon-Vanadium Alloys". Metallurgiya i Koksokhimiya, Resp. Mezhd. - Nauchno-Tekhn. Sbornik, 1973. (36), 52-55.
- 4.26. Gréday, T. & Lamberigts, M. "Influence of the Hot Working Conditions on the Mechanical Properties of Hot Strength Nb-V and Nb-Be Structural Steels". Processing and Properties of Low Carbon Steel, 1973, 75-107.
- 4.27. Zaitsev, I.F.; Rogovtsev, V.P. & Daronin, V.M. "Technological and Cutting Properties of High-Vanadium High-Speed Steels". Met. Sci. Heat. Treat., Jan-Feb. 1973, 15, (1-2), 95-97.
- 4.28. Hannukainen, T. & Heikkinen, V.K. "Controlled Rolling of Niobium-Bearing Mild Steels Using Reduced Slab Reheating Temperatures". Scandinavian J. of Metallurgy, 3 - (1974) 158-162.
- 4.29. Silcock, J.M. "Precipitation in Austenitic Steels Containing Vanadium". J. Iron Steel Inst., Nov. 1973, 211, (11), 792-800.
- 4.30. Donati, J.R.; Valibus, L. & Zacharie, G. "Properties of Heat-Affected Zones in Ferritic Steels with 2.25% Chromium and 1 % Molybdeno Either Stabilized with Niobium and - Vanadium or Unstabilized". Mém. Sci. Rev. Mét., Mar. 1974, 71, (3), 187-194.

- 4.31. Yamada, T. & Fujita, T. "Effects of Niobium on Microstructures and Hardness of 15 Cr- 14 Ni Heat Resisting Steels". Tetsu-to-Hagané (J. Iron Steel Inst. Jap.), Jan. 1974, 60, (1), 71-84.
- 4.32. Bose, D.K. and Gupta, C.K. "An Evaluation of Vanadium Oxide as Ladle Addition to Molten Steels" Metall. Trans B, Dec. 1977, 8B, (4), 601-604.
- 4.33. Navnyko, P.P. et al. "Use of a Ferro-Silico-Vanadium - Alloy for Inoculating Tube Steel with Vanadium". Metall. Koksokhim. 1975, (47), 65-68
- 4.34. Smirnov, L.A., Deryabin, Yu.A. and Dovgolyuk, LV. "Behavior of Vanadium during injection of vanadium-bearing iron" Communication 2. Steel USSR, Dec 1979, 9, (12), 617-619.
- 4.35. Smirnov, L.A., Averbuka, S.M. and Popel', S.I. "Equilibrium between vanadium and oxygen in liquid iron" Russ. Met. 1979, (3), 44-52
- 4.36. Narita, Kiichi and Koyama, Shinji "Deoxidation equilibria of Vanadium, Niobium, and Tantalum in liquid iron" Trans. Iron Steel Inst. Japan, 1969, 9, (1), 53-58.
- 4.37. Paz Gense, Richard "Fabricación de aceros de alta fluencia, comunes y microaleados, para hormigón armado" En Miniplantas Siderúrgicas: Competitividad Tecnologías-operación, ILAFA 1978, 229-257.
- 4.38. De la O, Jiménez, Rafael. "Utilización de hierro esponja en la fabricación de aceros especiales". Siderurgia Latinoamericana, Julio 1977, No. 207, pags. 68-73.
- 4.39. Barner jec, Anil "Ferro-Vanadium and Alloy and Special Steel-making" Steel Furnace Monthly, June 1968, 3, (6), 87-90.
- 4.40. Cap.1, ref. 2.
- 4.41. Bodsworth, C. & Bell, H.B. Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture. Longman. Great Britain, 2a. ed. 1972.