



---

# Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias

Extractivas

**“Desarrollo de fundentes para colada continua de acero  
a base de  $TiO_2$  y  $B_2O_3$ ”**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS CON  
ESPECIALIDAD EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Presenta:

Ing. Ricardo Altamirano Rios

Director de Tesis:

Dr. Alejandro Cruz Ramírez



México, D.F. Agosto del 2013



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

SIP-14

*ACTA DE REVISIÓN DE TESIS*

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 11:00 horas del día 25 del mes de Junio del 2013 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"Desarrollo de fundentes para colada continua de acero a base de  $TiO_2$  y  $B_2O_3$ "

Presentada por el alumno:

ALTAMIRANO  
Apellido paterno

RIOS  
Apellido materno

RICARDO  
Nombre(s)

Con registro: 

B	1	1	0	7	7	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Director de Tesis

Dr. ALEJANDRO CRUZ RAMIREZ

Dr. RICARDO GERARDO SANCHEZ

Dr. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ



Dr. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO

Dr. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ ALCALÁ

DRA. MARÍA DE LOS ÁNGELES HERNÁNDEZ PÉREZ

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERIA QUIMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
EL PRESIDENTE DEL COLEGIO  
DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E  
INVESTIGACIÓN

Dr. ROGELIO SOTELO BOYAS



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 18 del mes de Junio del año 2013, el que suscribe **Ing. Ricardo Altamirano Rios** alumno del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro **B110776**, adscrito a la Sección de Posgrado de Investigación de la ESIQIE, manifiesto que es el autor intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Alejandro Cruz Ramírez** y cede los derechos del trabajo titulado "**Desarrollo de fundentes para colada continua de acero a base de  $TiO_2$  y  $B_2O_3$** ", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [rikgeal@hotmail.com](mailto:rikgeal@hotmail.com); [alex73ipn@yahoo.com.mx](mailto:alex73ipn@yahoo.com.mx). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
Ing. Ricardo Altamirano Rios  
Nombre y firma del alumno

## CONTENIDO

RESUMEN .....	i
ABSTRACT .....	ii
<b>I.- INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
<b>II.- ANTECEDENTES</b> .....	<b>4</b>
II.1 Generalidades .....	4
II.2 Proceso de colada continua .....	5
II.3 Planchón delgado.....	7
II.3.1 Molde y Buza .....	7
II.4 Fundentes utilizados en el proceso de colada continua para planchón delgado.....	9
II.4.1 Basicidad de los fundentes.....	9
II.4.2 Viscosidad en los fundentes .....	10
II.4.3 Composición química.....	11
II.4.4 Transferencia de calor .....	12
II.4.5 Función de los fundentes.....	13
II.5 Especies mineralógicas en fundentes .....	15
II.6 Nuevos fundentes.....	16
III.1 Fact sage 6.3 (Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics).....	22
III.2 Modelo cuasi - químico.....	22
III.3 Minimización de la energía de Gibbs.....	24
III.4 Viscosidad del sistema.....	25
III.5 Determinación de los diagramas de estabilidad .....	25
III.5.1 Modulo Equilib.....	25
III.5.2 Módulo Viscosidad .....	28
III.6 RESULTADOS TERMODINÁMICOS.....	28

<b>IV.- EXPERIMENTACION</b> .....	35
IV.1 Materiales Y Equipo.....	35
IV.2 Diagrama de flujo.....	36
IV.3 Etapa 1. Fabricación de fundentes sintéticos de los sistemas (CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O Y CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	37
IV.3.1 Obtención de titanita sintética (SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -CaO).....	37
IV.3.2 Obtención de fundentes sintéticos (CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O y CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )....	38
IV.4 Etapa 2. Caracterización Física y Química, mediante técnicas de Fusión-Solidificación, DRX, MEB/EDS Y FT-IR.....	40
IV.4.1 Temperaturas de transición (ablandamiento, fusión y fluidez).....	40
IV.4.2 Difracción de rayos X.....	41
IV.4.3 Microscopia electrónica de barrido.....	41
IV.4.4 Espectroscopia de infrarrojo.....	42
IV.5 Etapa 3. Estudio termodinámico (FactSage 6.3) – efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la viscosidad.....	42
<b>V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	43
V.1 Etapa 1. Fabricación de fundentes sintéticos de los sistemas (CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O Y CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	43
V.1.1 Obtención de la especie mineralógica titanita pura.....	43
V.2 Etapa 2. Caracterización Física y Química.....	47
V.2.1 Temperaturas de transición.....	47
V.2.2 Difracción de rayos X (DRX).....	51
V.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	62
V.3 Etapa3. Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en la viscosidad.....	68
<b>VI.- CONCLUSIONES</b> .....	73
<b>VII.- BIBLIOGRAFIA</b> .....	74

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Etapas principales del proceso de colada continua y su relevancia en la calidad del producto. ....	6
Figura 2. Molde y Buza utilizados en colada continua para planchón delgado. ....	8
Figura 3. Geometría del molde utilizado en colada continua para planchón delgado. ....	8
Figura 4. Transferencia de calor a través de las diferentes capas formadas por los fundentes. ....	13
Figura 5. Función de los fundentes entre el molde y el acero líquido. ....	15
Figura 6. Diagrama ternario del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ ....	18
Figura 7. Diagrama TTT de fundentes comerciales, de serie CS y CST ....	19
Figura 8. Efecto del $\text{B}_2\text{O}_3$ en la viscosidad. ....	20
Figura 9. Pantalla principal del programa FactSage 6.3. ....	26
Figura 10. Pantalla Reactants, se establece la selección de compuestos y productos. ....	26
Figura 11. Pantalla "Menú", se establecen las condiciones finales de cálculo. ....	27
Figura 12. Pantalla "Results", presenta los resultados obtenidos. ....	27
Figura 13. Pantalla "Viscosity of liquid oxides", introducción de datos. ....	28
Figura 14. Diagrama de estabilidad del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ para $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ y $1100^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); W ( $\text{CaSiTiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); R ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ); L (líquido). ....	29
Figura 15. Diagrama de estabilidad del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ para $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ y $1200^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); E ( $\text{CaSiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); R ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ); L (líquido) ....	30
Figura 16. Diagrama de estabilidad del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ para $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ y $1100^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); W ( $\text{CaSiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); B ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ), A ( $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ); C ( $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ); T ( $\text{SiO}_2$ ); U ( $\text{TiO}_2$ ) y L (líquido). ....	32
Figura 17. Diagrama de estabilidad del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ para $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ y $1200^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); E ( $\text{CaSiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); C ( $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ); T ( $\text{SiO}_2$ ) y L (líquido). ....	32
Figura 18. Viscosidad calculada del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ con adiciones de $\text{Na}_2\text{O}$ y $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ a $1100$ y $1200^\circ\text{C}$ . ....	33
Figura 19. Viscosidad calculada del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ con adiciones de $\text{B}_2\text{O}_3$ y $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$ a $1100$ y $1200^\circ\text{C}$ . ....	34

Figura 20. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.....	36
Figura 21. Ciclo de calentamiento y enfriamiento programado en el horno para la obtención de especies mineralógicas.....	38
Figura 22. Rampa de temperaturas y tipos de enfriamiento.....	39
Figura 23. Descripción de la prueba de fusión-solidificación para, <b>a)</b> inicio de la prueba; <b>b)</b> temperatura de ablandamiento; <b>c)</b> temperatura de fusión y <b>d)</b> temperatura de fluidez. ....	40
Figura 24. Titanita pura obtenida con los parámetros de la muestra 1 a 1380°C.....	43
Figura 25. IR obtenido de la especie Titanita. ....	44
Figura 26. Titanita I.B.= 1 (Enfriamiento Rápido) a 1380°C. ....	45
Figura 27. Titanita I.B.= 1 (Enfriamiento Lento) a 1380°C.....	46
Figura 28. "Titanita pura" bajo el efecto de 2 tipos de enfriamiento. ....	46
Figura 29. Efecto del contenido de Na <sub>2</sub> O sobre las temperaturas de transición. ....	49
Figura 30. Efecto del contenido de B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre las temperaturas de transición. ....	50
Figura 31. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O para I.B. =1, 18% TiO <sub>2</sub> y 10 %Na <sub>2</sub> O a 1380 °C.....	52
Figura 32. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O para I.B. =1, 17% TiO <sub>2</sub> y 17 %Na <sub>2</sub> O a 1380 °C.....	52
Figura 33. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O para I.B. =1, 15% TiO <sub>2</sub> y 23 %Na <sub>2</sub> O a 1380 °C.....	53
Figura 34. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para I.B. =1, 20% TiO <sub>2</sub> y 10 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1380°C. ....	54
Figura 35. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para I.B. =1, 20% TiO <sub>2</sub> y 20 % B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1380 °C. ....	55
Figura 36. Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O en el sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> a la temperatura de Fusión (1209, 1171 y 1118°C) enfriada rápidamente. ....	56
Figura 37. Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O en el sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> a la temperatura de Fusión (1209, 1171 y 1118°C) enfriada lentamente. ....	57
Figura 38. Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O en el sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> a la temperatura de Fluidez (1232, 1187 y 1157°C) enfriada rápidamente.....	58
Figura 39. Efecto de la adición de Na <sub>2</sub> O en el sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> a la temperatura de Fluidez (1232, 1187 y 1157°C) enfriada lentamente.....	59

Figura 40. Efecto de la adición de $B_2O_3$ en el sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ a la temperatura de Fusión (1168 y 1119°C) enfriada rápidamente. ....	60
Figura 41. Efecto de la adición de $B_2O_3$ en el sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ a la temperatura de Fusión (1168 y 1119°C) enfriada lentamente. ....	60
Figura 42. Efecto de la adición de $B_2O_3$ en el sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ a la temperatura de Fluidéz (1218 y 1169°C) enfriada rápidamente. ....	61
Figura 43. Efecto de la adición de $B_2O_3$ en el sistema $CaO-SiO_2-TiO_2$ a la temperatura de Fluidéz (1218 y 1169°C) enfriada lentamente. ....	62
Figura 44. Micrografías de titanita pura a 1380°C templada y su análisis por mapeo composicional. ....	63
Figura 45. Microanálisis puntual de la titanita pura I.B.=1 a 1380 °C templada. ....	63
Figura 46. Micrografías del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2 + 10\% Na_2O$ fundida a 1380°C, templada. ....	65
Figura 47. Micrografías del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2 + 17\% Na_2O$ , fundida a 1380°C, templada. ....	65
Figura 48. Micrografías del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2 + 23\% Na_2O$ fundida a 1380°C, templada. ....	66
Figura 49. Micrografías del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2 + 10\% B_2O_3$ , fundida a 1380°C, templada. ....	67
Figura 50. Micrografías del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2 + 20\% B_2O_3$ , fundida a 1380°C, templada. ....	67
Figura 51. Microanálisis de la especie Titanita + 20% $B_2O_3$ , I.B.=1. ....	68
Figura 52. Viscosidad del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2-xNa_2O$ a las temperaturas de fusión y fluidez. ....	69
Figura 53. Viscosidad del sistema $CaO-SiO_2-TiO_2-xB_2O_3$ a las temperaturas de fusión y fluidez. ....	70
Figura 54. Viscosidad obtenida para un fundente comercial, un fundente con adición de 23% $Na_2O$ y otro con 20% $B_2O_3$ a 1200, 1300 y 1400°C. ....	72

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de dos tipos de fundentes comerciales utilizados en colada continua para planchón delgado.....	12
Tabla 2. Relaciones de mezcla para fabricar titanita .....	37
Tabla 3. Variables en el sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O con I.B.=1.....	39
Tabla 4. Temperaturas de transición de la titanita. ....	47
Tabla 5. Temperaturas de transición del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -Na <sub>2</sub> O.....	48
Tabla 6. Temperaturas de transición del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	49
Tabla 7. Viscosidades del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> con adiciones de Na <sub>2</sub> O y B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a las temperaturas de fusión y fluidez. ....	69
Tabla 8. Viscosidades obtenidas para tres tipos de fundentes a 1200, 1300 y 1400°C.....	71

## RESUMEN

Los fundentes utilizados en la fabricación de planchón delgado de acero están compuestos en su mayoría por  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{CaF}_2$ ; sin embargo, los altos contenidos de fluorita generan problemas ambientales y de riesgos a la salud debido a la volatilización del flúor durante el proceso de colada. En este trabajo se utilizó  $\text{TiO}_2$  como sustituto de la fluorita.

Se fabricó titanita sintética ( $\text{CaSiTiO}_5$ ) la cual presentó una elevada temperatura de fusión de  $1380\text{ }^\circ\text{C}$ . Se llevaron a cabo adiciones de 10, 17 y 23%  $\text{Na}_2\text{O}$  y de 10 y 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  a la titanita pura para disminuir las temperaturas de transición. La adición de 23 %  $\text{Na}_2\text{O}$  y de 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  disminuyó la temperatura de fluidez de la titanita a  $1157^\circ$  y  $1169^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Experimentalmente se determinó que al incrementar el contenido de óxido de sodio se forman las especies mineralógicas perovskita y el silicato de calcio sódico; mientras que la adición de  $\text{B}_2\text{O}_3$  propicia la formación de titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ), rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y cuarzo. Se obtuvieron los diagramas de estabilidad de los sistemas  $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  y  $\text{SiO}_2\text{-CaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  a  $1100$  y  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  con la relación  $\text{CaO/SiO}_2 = 1$  mediante el software FactSage 6.3.

Se determinó que las especies estables son titanita ( $\text{CaSiTiO}_5$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ) para el sistema que contiene sodio, mientras que el sistema con boro presentó especies como la titanita ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); pseudo-wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ).

Mediante el software FactSage se determinó que la titanita presenta una viscosidad de 5.744 P y que la adición de  $\text{B}_2\text{O}_3$  incrementa la viscosidad considerablemente hasta 19.9 P, mientras que la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  la disminuye a 3.291 P a las temperaturas de fluidez determinadas experimentalmente. Fundentes comerciales a base de fluorita reportan para una temperatura de  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  una viscosidad de 9.1 Poise, estos resultados son coherentes con los obtenidos en este trabajo.

## ABSTRACT

Fluxes used in the manufacture of steel thin slabs are composed mainly of  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{CaF}_2$ ; however, the high content of fluorite generates environmental problems and health risks due to its volatilization during casting process. In this work,  $\text{TiO}_2$  was used as a substitute for fluorite.

Titanite synthetic ( $\text{CaSiTiO}_5$ ) was manufactured and presented a high melting temperature of  $1380^\circ\text{C}$ . Additions of 10, 17 and 23%  $\text{Na}_2\text{O}$  and 10 to 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  were carried out to the pure titanite in order to decrease its transition temperatures. The addition of 23%  $\text{Na}_2\text{O}$  and 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  decreased the fluidity temperature of pure titanite to  $1157^\circ$  and  $1169^\circ\text{C}$ , respectively.

When  $\text{Na}_2\text{O}$  content was increased the perovskite and sodium calcium silicate species were formed, while the  $\text{B}_2\text{O}_3$  addition allows the formation of titanite ( $\text{CaSiTiO}_5$ ), rutile ( $\text{TiO}_2$ ) and quartz. Stability diagrams of the  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Na}_2\text{O}$  and  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$  systems were obtained with the software FactSage 6.3 to  $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$  and temperatures of 1100 and 1200  $^\circ\text{C}$ . Thermodynamic results show that titanite ( $\text{CaSiTiO}_5$ ), wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) and perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) were formed by  $\text{Na}_2\text{O}$  additions, while titanite ( $\text{CaSiTiO}_5$ ), pseudo-wollastonite ( $\text{CaSiO}_3$ ) and perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) were formed by  $\text{B}_2\text{O}_3$  additions.

The Factsage program determined at the fluidity temperature that pure titanite presented a viscosity of 5.744 P, while  $\text{B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Na}_2\text{O}$  additions presented viscosities of 19.9 P and 3.291 P, respectively. Commercial fluxes containing fluorite reported a viscosity of 9.1 P for a fluidity temperature of  $1100^\circ\text{C}$ , which is a similar value to those obtained in this work.

## I.- INTRODUCCIÓN

El proceso de colada continua constituye la base para la producción de acero en el mundo. Actualmente el 90% del acero producido en el mundo es procesado por colada continua [1], este proceso se desarrolló en los 50's en Europa con el objeto de producir secciones de acero a partir de acero líquido. Evidentemente, el proceso de colada continua ha sido el factor de mayor influencia en el desarrollo de la industria del acero, debido a que una sección semiterminada tal como planchón, tocho o palanquilla, es obtenida directamente, sin necesidad de pasar por las etapas de lingote, desbaste, recalentamiento y laminación, por lo que los costos de una planta de fabricación de acero por colada continua, son mucho menores que aquellos producidos por lingotes y laminación [2].

En el proceso de colada continua, el acero líquido se vacía de una olla a un distribuidor a velocidad controlada, posteriormente pasa a un molde de sección cuadrada que oscila verticalmente para favorecer la extracción por gravedad, el acero fundido pasa por el molde, donde solidifica debido a la transferencia de calor del molde al metal, ya que el molde está enfriado por agua, al pasar el material fundido por el molde frío solidifica de la parte externa hacia el interior adquiriendo la forma del molde. Posteriormente el material es conformado con una serie de rodillos que al mismo tiempo sirven como arrastre del material y finalmente es seccionado [3].

A partir de 1997, grandes industrias nacionales han empleado el proceso de colada continua para la fabricación de planchón delgado, en donde se alcanzan espesores de hasta 5 cm, con lo cual se obtienen grandes ahorros económicos en las etapas de laminación. En la fabricación de planchón delgado, la velocidad aumenta respecto al planchón convencional en un orden de 6 m/min, aumentando así la capacidad de procesamiento y reduciendo el consumo de energía. Debido a que los planchones delgados solidifican en minutos, existe una mayor uniformidad en la composición química y en las propiedades mecánicas comparados con los lingotes que tardan horas en solidificar. La colada continua integra el proceso de fusión y laminación en uno solo, lo que permite un mayor volumen de producción debido a que es un proceso continuo [4].

Los fundentes en su mayoría están constituidos por mezclas mecánicas de diversos materiales, principalmente: cenizas, escorias de alto horno, espato-flúor, carbonatos de álcalis, criolita, etc. Además del mezclado mecánico existen otros métodos de fabricación de fundentes, tales como la extrusión y los granulados expandidos [5].

El desempeño de los fundentes se refleja en la calidad del producto de colada. Durante la fusión - solidificación de los fundentes se promueve la formación de especies mineralógicas que afectan las propiedades de lubricación y transferencia de calor durante la colada. El avance tecnológico en el proceso de colada ha propiciado que se mejore el desempeño de los fundentes, incrementando la transferencia de calor y lubricación a mayores velocidades de colada requerido en el proceso de planchón delgado.

La principal función de los fundentes es la de proteger al baño metálico de la oxidación, aislar térmicamente el metal, absorber inclusiones no metálicas, lubricar la interface metal-molde y controlar la transferencia de calor, entre otras.

Los fundentes utilizados en la colada continua de planchón delgado están conformados por flúor, siendo este elemento un agente dañino en el proceso de colada continua, ya que se volatiliza a las temperaturas de operación del proceso y ocasiona contaminación atmosférica y en el agua de enfriamiento.

La presencia del flúor en el aire propicia principalmente problemas a la salud y a la seguridad del personal, el flúor transmitido por el agua propicia la formación de ácido fluorhídrico (HF), cuya presencia durante el proceso genera corrosión en los equipos y en la planta en general. Este tipo de contaminación requiere de un sistema de tratamiento de agua, lo cual incrementa los costos de producción.

Debido a esta problemática, la presión ejercida por los sistemas de regulación y control ambiental de contaminantes hacia la pirometalurgia (incluyendo la fabricación de aceros) se ha incrementado propiciando la regulación de muchos sistemas respecto al tratamiento de aguas y residuos. La imposición de multas por tribunales por el incumplimiento de las regularizaciones que cubren las emisiones tóxicas ha propiciado el estudio y análisis del desarrollo de fundentes para su uso en el proceso de la colada continua y la importancia de estos durante el proceso de obtención de acero [1].

Recientemente se ha dado inicio al desarrollo de fundentes libres de flúor, cuyas características y propiedades cumplan con las nuevas necesidades en la mejoras del proceso de colada continua.

Se han propuesto<sup>[1]</sup> sustitutos del flúor en los fundentes por adiciones de  $B_2O_3$  y  $Na_2O$  en una planta de colada continua, obteniendo resultados satisfactorios, eliminando totalmente al  $CaF_2$  por una combinación de ambos compuestos propuestos, esto con el fin de obtener las mismas características que presentan los fundentes convencionales con flúor. Otro estudio <sup>[17]</sup> realizado ha propuesto la utilización del boro y litio como sustitutos del flúor, donde se determinó que la utilización de estos elementos ajustan las propiedades de los fundentes convencionales: el boro ajustó las temperaturas críticas pero no la viscosidad así que adicionaron una mezcla de ambos elementos para poder obtener propiedades óptimas y ser utilizados en el proceso de colada continua.

En general, los estudios realizados para establecer los elementos que podrían ser sustitutos del flúor en los fundentes convencionales, no se han determinado con precisión ya que muchos de ellos presentan buenas propiedades pero temperaturas de trabajo muy altas. La formación de especies mineralógicas de estas nuevas formulaciones son desconocidas, así como su efecto en la viscosidad y en sus características de funcionamiento.

Considerando la revisión bibliográfica y el efecto dañino del flúor, en este trabajo se estudió el sistema  $CaO-SiO_2-TiO_2$ , en donde se propone sustituir al  $CaF_2$  por  $TiO_2$  para tratar de obtener propiedades similares a las obtenidas en el sistema comúnmente utilizado  $CaO-SiO_2-CaF_2$ . En este sistema propuesto se busca obtener la especie titanita, la cual se ha reportado que presenta características muy similares a la de la especie mineralógica cuspidina obtenida en el sistema  $CaO-SiO_2-CaF_2$ . Sin embargo, la titanita presenta un punto de fusión elevado. En este trabajo se obtuvo la especie mineralógica titanita, a la cual se le adicionaron dos rompedores de red  $Na_2O$  y  $B_2O_3$  para abatir la temperatura de fusión de la titanita y obtener propiedades similares a la cuspidina. Se estudiaron los sistemas  $CaO-SiO_2-TiO_2-Na_2O$  y  $CaO-SiO_2-TiO_2-B_2O_3$ , mediante la determinación de sus temperaturas de transición, y determinación de la formación de especies mineralógicas mediante pruebas de DRX y caracterización por MEB-EDS. Se utilizó el software Factsage 6.3 para determinar la formación de especies mineralógicas y su viscosidad de los sistemas planteados a diferentes temperaturas.

## II.- ANTECEDENTES

### II.1 Generalidades

En la actualidad las condiciones económicas globales han favorecido una creciente demanda en la producción de acero, impulsando la innovación y expansión de proyectos en todo el mundo por el rápido crecimiento de esta industria. En países con grandes desarrollos en la industria siderúrgica se ha incrementado aproximadamente en un 10%, llegando a volúmenes de producción, aproximadamente de 1,500 millones de toneladas respecto al 2006. En el 2009, la producción en volumen de 66 países se ha incrementado en 90 millones de toneladas métricas de acero crudo [6].

La industria siderúrgica mexicana ocupa el lugar número 15 en la producción de acero crudo a nivel mundial, con una producción de 16.5 millones de toneladas en 2006[7].

La utilización del proceso de colada continua de acero revolucionó la producción mundial con ventajas económicas muy significativas y la evolución en las técnicas sobre el colado de lingotes ya que a partir del proceso de colada continua se obtienen secciones semiterminadas producidas directamente del acero líquido. A partir de esto se desencadenó el desarrollo en la producción de acero laminado, mejorando así la productividad, calidad y rendimientos del producto [8].

En contraparte, la utilización del proceso de colada continua genera principalmente defectos superficiales, ya que al obtener el planchón se requiere que pase por un desbaste y sean enfriados para llevar a cabo una inspección y así ser laminados en frío o en caliente. Estos pasos son el factor principal del incremento en costos del proceso de colada continua, por lo que se requiere desarrollar nuevas técnicas de colada para su disminución.

La técnica de colada continua de cuerpos delgados es una de las nuevas técnicas que recientemente han marcado un cambio simbólico en el proceso de colada continua y ésta se encuentra dividida en dos tipos principalmente:

- 1.- Colada continua de planchones delgados (Compact Strip Production), en la que se manejan espesores que van de 40 a 80 mm de espesor aproximadamente.
- 2.- Colada de tiras, en la que se manejan espesores menores a 10 mm y en casos especiales se manejan de 2 a 5 mm aproximadamente [9].

El CSP reduce el número de movimientos en la fabricación de planchón delgado y los productos obtenidos son de dimensiones delgadas, se incrementa la productividad con el aumento de la velocidad de colada entre otras, además de que se reduce el tamaño de la planta, el gasto energético y algunas etapas de conformado.

El proceso de colada continua de planchón delgado ha logrado un gran avance tecnológico e industrial por lo que en la actualidad es de gran importancia en la producción de acero en el mundo.

## **II.2 Proceso de colada continua**

La colada continua sustituyó el proceso convencional de vaciado en moldes metálicos para obtener lingotes y posterior recalentamiento y conformado, este procedimiento incrementaba los costos y los tiempos de operación. Se llama colada continua porque no existe ningún tipo de interrupción en la máquina hasta el vaciado total de la cuchara que contiene todo el acero líquido.

El proceso inicia vertiendo acero fundido a un distribuidor intermedio, el cual proviene del horno de arco eléctrico (EAF) o de un convertidor (BOF), posteriormente se alimentan los moldes sin fondo de cobre de manera continua e interrumpida, cuya sección transversal tiene la forma geométrica del producto a fabricar, generalmente son planchones, palanquillas, redondos, etc., los moldes son enfriados con agua y se encuentran sometidos a un movimiento vertical de oscilación que favorece la salida del acero.

Al iniciarse la colada es necesario colocar una barra falsa ya que el molde no tiene fondo, la cual tiene la función de cerrar la salida del molde y evitar así la fuga del acero que es vertido en éste, el acero solidifica al caer sobre esta barra falsa hasta alcanzar la acumulación y altura deseada de acero fundido. La solidificación del acero en el molde metálico enfriado, comienza del exterior del hilo de acero y termina en la zona interna, cuando el acero sale del molde se llama hilo, el cual contiene metal fundido en el interior y una costra o cáscara ya solidificada.

La etapa de solidificación concluye fuera del molde por el enfriamiento compuesto de un gran número de boquillas de refrigeración, las cuales rocían agua directamente sobre la plancha de acero recién formada a base de agua atomizada a presión, esta etapa se conoce como enfriamiento secundario, la cual termina instantes antes de que la solidificación total de acero haya concluido y finalmente sea enfriado al aire<sup>[11]</sup>, en esta etapa el acero parcialmente solidificado es guiado por diversas secciones de rodillos metálicos. Eventualmente, los rodillos se utilizan para doblar la plancha de acero sólido a partir de una posición vertical a una posición horizontal, al final de los segmentos de rodillos, se utiliza un soplete para cortar el acero solidificado a diversas longitudes y por último se inspecciona la superficie <sup>[10]</sup>. La Figura 1 muestra los componentes del proceso de colada continua, así como las etapas principales que ocurren durante este proceso y su importancia en el producto.

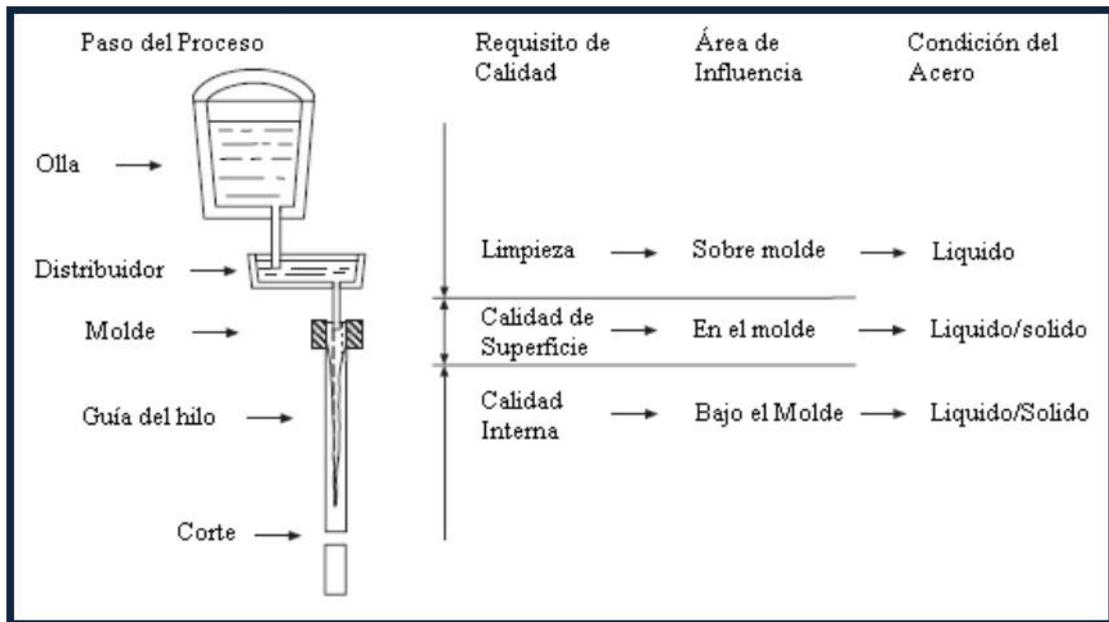


Figura 1. Etapas principales del proceso de colada continua y su relevancia en la calidad del producto.

## **II.3 Planchón delgado**

El desarrollo de esta técnica de planchón delgado ha logrado eficientar las acerías permitiendo ahorros considerables en costos ya que se logran eliminar los puntos críticos del proceso del planchón convencional, siendo la lentitud de este proceso el más abatido, ya que se prescinde de los trenes de desbaste y en algunos casos de los hornos de recalentamiento. El desarrollo de esta nueva técnica tiene como inconvenientes los defectos superficiales en los productos terminados; sin embargo, no es un factor para toda la producción de aceros.

Este fenómeno particularmente en los aceros al carbono no suele representar una problemática seria en tanto los estándares de calidad se mantengan en los mínimos requeridos, además de que este tipo de aceros son menos propensos a sufrir defectos superficiales durante la colada.

### **II.3.1 Molde y Buza**

La función principal del molde es enfriar y solidificar el acero líquido. El objetivo es crear una capa exterior sólida por enfriamiento rápido del acero en el molde, evitando así que el líquido en el centro se escape.

El molde actúa como zona de refrigeración primaria, produciendo una capa de acero sólido en el exterior con un núcleo líquido en el centro <sup>[10]</sup>. Actualmente en el proceso de colada continua para planchón delgado se utilizan moldes de cobre, refrigerados con agua y pulidos internamente, para disminuir la fricción y evitar rasgaduras del hilo debido a rugosidades, su altura varía de 500 a 800 mm, con una geometría de embudo, cuya característica es que en la parte superior cuenta con un ensanchamiento en la zona central, la cual permite introducir una buza sumergida de gran diámetro por donde se llevará el acero fundido al molde desde el distribuidor.

El ensanchamiento se reduce gradualmente hacia la salida del molde donde se cuenta con una sección transversal perfectamente rectangular. La Figura 2 muestra el acomodo de la buza en el molde y la característica principal en su acomodo.

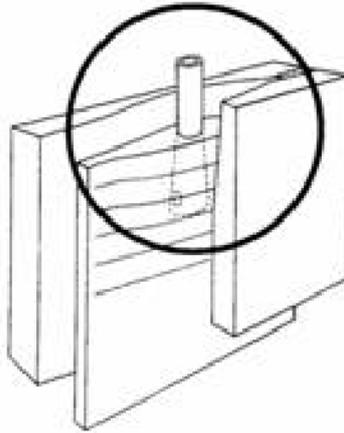


Figura 2. Molde y Buza utilizados en colada continua para planchón delgado.

La Figura 3 muestra una de las secciones del molde utilizado en el proceso de colada continua para planchón delgado, en el cual se observan las características de este tipo de moldes.

La forma característica de estos moldes (embudo) es proporcional a la contracción de la cascara del hilo, minimizando o evitando así tensiones en la cascara del hilo en dirección horizontal. Otro beneficio es la distancia entre la buza y la pared del molde, la cual es lo suficientemente grande para evitar la formación de puentes de escoria y proporciona la suficiente cantidad de calor del baño para la fusión de los fundentes utilizados.



Figura 3. Geometría del molde utilizado en colada continua para planchón delgado.

## **II.4 Fundentes utilizados en el proceso de colada continua para planchón delgado**

En el desarrollo del proceso de colada continua se presentaron avances significativos, básicamente en la extracción de calor del acero al molde. Inicialmente lo que se utilizó para este propósito, eran aceites y posteriormente cenizas producto del carbón quemado en plantas generadoras de energía eléctrica, con las cuales se reducía el sobrecalentamiento y la rapidez de vaciado, mejorando así la calidad tanto superficial como interna del lingote obtenido. Sin embargo, se encontró que con el uso de estas cenizas se humectaba la cáscara de acero y el molde, lo que dio origen a los fundentes sintéticos los cuales fueron creados para la fabricación de aceros dependiendo su uso y composición [11]. El proceso está diseñado para hacer uso de una buza sumergida que controla el suministro de acero líquido al molde, ayudando a mantener un menisco prácticamente constante en el molde, por lo que es posible añadir fundentes sobre el acero líquido en el molde. Debido a que el fundente se consume durante el proceso, se agrega fundente nuevo constantemente para asegurar que la superficie de acero siempre esté completamente cubierta.

### **II.4.1 Basicidad de los fundentes**

Las propiedades de los fundentes, así como el mecanismo exacto de su utilización se encuentran en total desarrollo, pero hablando de su comportamiento químico se establecen las condiciones de equilibrio durante el proceso de fabricación del acero, el cual puede ser controlado por la basicidad de la escoria.

Este desarrollo parte de la red cristalina del silicato tetraédrico ( $\text{SiO}_4$ ) que forma una red que se repite en el espacio. Para obtener cambios en las propiedades físicas de los fundentes como en la viscosidad, intervalos de fusión, temperaturas de transición y cristalización, se requiere ajustar esta red de sílice adicionando modificadores tales como  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{Na}_2\text{O}$  cuya característica es romper la red a alta temperatura. Para llevar a cabo ajustes más finos en la matriz se adiciona comúnmente flúor o carbono.

El más utilizado es el flúor, el cual disminuye la viscosidad de la escoria, esto es debido a que rompe los enlaces entre (Si - O) en la red, el carbono se emplea para controlar la velocidad de fusión, debido a que la reacción del carbono con el oxígeno es exotérmica

lo cual libera energía para el sistema. Otros compuestos básicos modificadores de red son BaO, SrO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O y Li<sub>2</sub>O, los cuales son usados comúnmente para realizar tareas específicas en función del proceso y el grado de acero que se esté fabricando.

La ecuación (1) establece la basicidad de la escoria como la relación química del contenido de oxígeno de un anión libre de escoria en presencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:

$$Basicity(B) = \frac{\%CaO + 1.4(\%MgO)}{\%SiO_2 + 0.84(\%P_2O_5)} \quad (1)$$

Si la basicidad de la escoria es mayor que uno (1), la escoria se clasifica como una escoria básica, y si la basicidad es menor de uno, se clasifica como ácida. La ecuación (2) representa la simplificación de la ecuación (1), debido a la ausencia de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y a las concentraciones dominantes de CaO y SiO<sub>2</sub> en los fundentes.

$$Basicity(B_F) = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (2)$$

Los valores de basicidad en los fundentes varían entre 0.8 y 1.25 dependiendo de su uso y/o aplicación, generalmente mayores temperaturas de solidificación corresponden a escorias básicas.

#### II.4.2 Viscosidad en los fundentes

Una de las funciones más importantes es la lubricación de las partes móviles en el molde durante el proceso de colada, evitando la fricción entre el molde y la capa sólida del proceso de solidificación. Los fundentes son diseñados específicamente para realizar esta función de permanecer cerca de la capa sólida de acero, con el fin de proporcionar el líquido necesario para lubricar y evitar así el desgaste del molde. Si se desea cuantificar la viscosidad del flujo líquido se puede utilizar la ecuación (3):

$$\tau = \mu \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

La viscosidad se define como la resistencia de un líquido a fluir en la presencia de una fuerza externa, es decir si un líquido es altamente viscoso no tiende a fluir y viceversa. Newton <sup>[10]</sup> estableció la definición de viscosidad ( $\mu$ ), como una medida de la tensión de

cizallamiento ( $\tau$ ) generada por un líquido entre dos capas adyacentes que se mueven bajo la influencia de un gradiente de velocidad ( $dv/dy$ ). Por lo tanto los principales factores que determinan la viscosidad son la temperatura y la composición química de los fundentes.

El comportamiento obtenido es: a mayor temperatura menor viscosidad, este comportamiento es común pero el efecto de la composición química es más complejo.

Estudios realizados<sup>[10]</sup> han demostrado el efecto sobre la viscosidad que tiene el titanio en los fundentes, el cual reduce al  $\text{SiO}_2$  y afecta la basicidad, dando lugar a la solidificación parcial del fundente líquido y un incremento en la viscosidad. Las adiciones de titanio son complejas y deben ser controladas, debido a que el incremento de la viscosidad en los fundentes genera una mayor probabilidad de tener dificultades en la lubricación entre el molde y la capa sólida, generando defectos en los productos obtenidos. En el caso del boro, estudios realizados<sup>[17]</sup> demuestran que el efecto obtenido al introducir el boro como sustituto de agentes contaminantes como el  $\text{CaF}_2$  y  $\text{NaF}$ , presenta un comportamiento de reducción sobre la viscosidad del fundente así como para la temperatura de fluidez.

### II.4.3 Composición química

La composición química de los fundentes depende de las condiciones de colada, la máquina utilizada y el tipo de acero a colar. Fundentes para planchón delgado de acero muestran que están constituidos de pequeñas partículas esféricas aglomeradas compuestas de wollastonita, fluorita y óxido de sodio, principalmente. El análisis químico indica que más del 70% de la composición global está constituida por  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{CaF}_2$ , con adiciones minoritarias de otros óxidos como  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , etc., de acuerdo a la composición química de los fundentes utilizados en el proceso de planchón delgado en Hylsa Monterrey<sup>[12]</sup>.

Los fundentes que son utilizados en la producción de planchón delgado tienen grandes cantidades de flúor, lo cual propicia la formación de la fase cuspidina y ésta a su vez afecta la transferencia de calor del acero al molde. En la Tabla 1 se muestra la composición química de dos fundentes utilizados en la fabricación de planchón delgado de aceros bajo y medio carbono.

Tabla 1. Composición química de dos tipos de fundentes comerciales utilizados en colada continua para planchón delgado.

Fundente	V. colado	CaO/SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MnO	MgO	CaF <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O
A	4 – 5.8 m/min	0.89	9.9	0	2.1	15.8	1.2
B	4 – 6.1 m/min	0.87	10.4	4	6.4	18.6	0.8

#### II.4.4 Transferencia de calor

En el proceso de colada continua se busca principalmente solidificar el acero líquido, por lo que el factor más importante a considerar es la transferencia de calor, de tal manera que para tener un proceso eficaz se necesita promover la transferencia de calor así como evitar pérdidas de calor hacia el ambiente. La fuente principal de pérdidas de calor durante la colada continua es en la buza y el enfriamiento con el molde.

Una de las funciones principales de los fundentes es aislar el menisco entre el acero líquido y el molde y cubrir la superficie de acero líquido expuesta al ambiente para evitar cualquier tipo de solidificación temprana que pueda suceder evitando las pérdidas de calor. El aislamiento térmico depende directamente del espesor de la capa de polvo y la naturaleza química del fundente, otros factores que forman parte de este aislamiento son el tamaño de partícula del polvo y la adición de agentes exotérmicos (carbono) los cuales se utilizan para limitar la pérdida de calor desde la superficie del acero [10].

Los fundentes en estado líquido en el proceso de colada continua actúan como lubricantes entre el acero y el molde, esta característica parte de la química del fundente ya que son fabricados para cada tipo de acero a producir, proporcionando la lubricación necesaria durante la colada, pero a menudo se descuida la relación entre la lubricación y la transferencia de calor.

Desafortunadamente una vez que el fundente líquido solidifica en el hueco del molde la transferencia de calor se ve afectada negativamente, en general los fundentes al

solidificar afectan directamente la transferencia de calor en el proceso. La Figura 4 muestra el comportamiento que sigue la transferencia de calor sobre las capas que se obtienen entre el molde y el metal líquido.

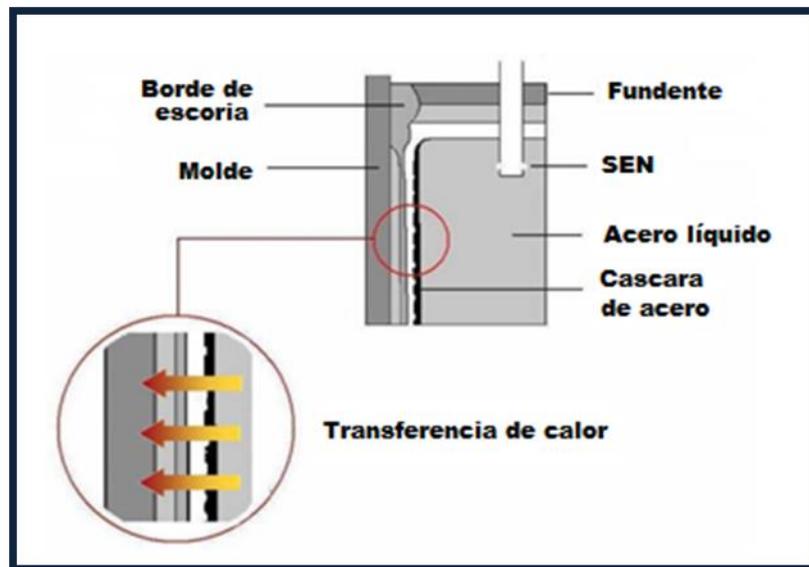


Figura 4. Transferencia de calor a través de las diferentes capas formadas por los fundentes.

Si la velocidad de transferencia de calor durante la colada es baja, se formará una cáscara fina de acero la cual podría romperse y salir por la línea de lubricación, si sucediera lo contrario, es decir, que la velocidad de transferencia fuera alta o irregular, el material experimenta tensiones térmicas formando grietas en la superficie del acero, por lo tanto este factor debe ser controlado cuidadosamente para evitar anomalías graves en la superficie del producto de colada.

#### II.4.5 Función de los fundentes

Los fundentes en general deben cumplir con ciertas tareas que a continuación se mencionan:

1) Evitar la oxidación de la superficie metálica.- En general casi cualquier tipo de escoria cumple con esta tarea ya que genera una capa líquida en la superficie, siempre y cuando la cobertura sea total. Para la fabricación de aceros con requerimientos o calidades especiales, se han desarrollado fundentes libres de óxidos y fácilmente reducibles, siendo éstos sustituidos por mezclas más estables y fluoruros.

2) Aislamiento térmico de la superficie metálica.- Esta tarea es primordialmente realizada por la capa en polvo de escoria que por la capa líquida, la cual para mantener un aislamiento térmico adecuado debe mantenerse una capa de polvo de baja densidad y a su vez con una baja temperatura de superficie, particularmente cerca de las paredes para así proteger el menisco de una solidificación prematura.

3) Absorción de inclusiones no metálicas.- Los residuos o inclusiones sólidas no metálicas que llegan a la interface metal-escoria deben ser disueltos; en caso contrario serán atrapados en la superficie del acero solidificado, ocasionando serios defectos en las propiedades de lubricación de la película de escoria entre molde y el hilo, generando una transferencia de calor no uniforme al molde, y en el peor de los casos la formación de roturas.

4) Lubricar el área hilo / molde.- Esta tarea es absolutamente necesaria para obtener una buena calidad superficial del producto, la lubricación hidrodinámica por película de escoria líquida es proporcionada por las altas temperaturas y las presiones uniformes en la parte superior del molde. Esta lubricación es compleja ya que no sólo depende de las propiedades del fundente sino también de la velocidad de vaciado, el grado de acero y las condiciones de operación.

Para que un fundente funcione como un buen lubricante, se debe minimizar el esfuerzo de corte transmitido, lo cual se logra de dos formas: 1) Reducir la viscosidad sin cambiar el gradiente de velocidad de vaciado y 2) Reducir el gradiente de velocidad de vaciado sin cambiar la viscosidad.

Sin embargo, la viscosidad del fundente tiene un efecto directo sobre el espesor de la película y consecuentemente sobre el gradiente de velocidad a través de ella, lo cual implica una viscosidad mínima permisible para cada velocidad de vaciado <sup>[11,12]</sup>.

En la Figura 5, se muestra esquemáticamente cada una de las fases que se presentan en el molde, así como la función de los fundentes con respecto al molde y el metal líquido para su mejor interpretación <sup>[17]</sup>.

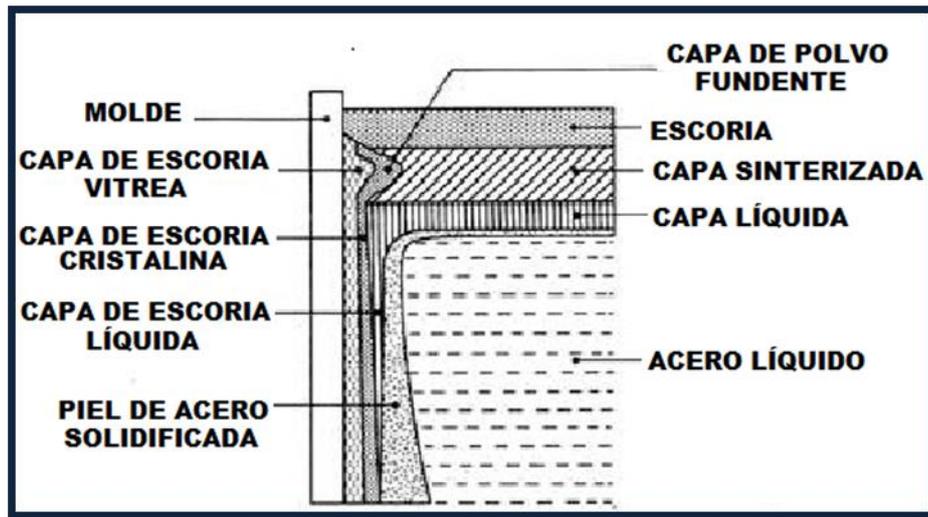


Figura 5. Función de los fundentes entre el molde y el acero líquido.

Hay dos formas de adicionar los fundentes en el proceso de colada continua, ya sea manualmente o de forma automática sobre el acero líquido donde a partir de esto ocurren los siguientes fenómenos: 1) El fundente al calentarse perderá carbono al reaccionar con el oxígeno, 2) Formación de una capa sinterizada, 3) Al fundirse el fundente, se genera una capa pastosa y una líquida, esta última actúa como reserva para alimentar escoria líquida, este baño de escoria líquida deberá penetrar con el movimiento longitudinal para asegurar una buena lubricación, 4) Se forma una película de capa sólida a través de la primer infiltración de la escoria líquida en el hueco molde-hilo y 5) Finalmente se forma una película de escoria líquida de aproximadamente 0.1mm de espesor, la cual lubrica el hilo [11].

## II.5 Especies mineralógicas en fundentes

A partir de estudios realizados por J. Madías [14] en fundentes en polvo, se ha demostrado que los fundentes comerciales están conformados por mezclas de minerales, básicamente feldespatos y arcillas de manera mecánica, las cuales a su vez son la fuente principal de sílice, alúmina, potasio y sodio, en menor proporción de magnesio y hierro los cuales se encuentran mezclados con caliza o calcita, fluorita y carbono.

Las especies mineralógicas que se observan en los fundentes en polvo cuando alcanzan su temperatura de fluidez y solidificados posteriormente, son una serie de especies complejas ya que se eliminan componentes puros por lo que se observa que las especies mineralógicas que destacan en cantidad son la nefelina ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) y la cuspidina ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ), así como las especies que parten de los silicatos de sodio ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ), la pseudo-wollastonita ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) y silicatos complejos como silicatos de calcio conocidos como kilchonita ( $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ) y la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Todas estas especies mineralógicas se presentan antes de la fusión total y posteriormente no varían las especies formadas.

El principal componente de la cuspidina es el flúor, sin embargo éste es nocivo para el medio ambiente y es una de las principales causas de preocupación en la producción de acero por colada continua, ya que emite HF,  $\text{SiF}_4$  y NaF, en estado gaseoso y estos en la atmósfera generan lluvia ácida<sup>[1]</sup>. La generación de ambientes corrosivos es otro problema causado principalmente a las instalaciones y equipos en la planta, el daño que ocasionan estos gases al personal por su alta toxicidad es perjudicial para su salud.

Debido a estos problemas y a las consecuencias que se obtienen por el uso de fundentes con flúor, surgen investigaciones para la reducción de estos gases en la industria siderúrgica. Como una alternativa para solucionar este problema, actualmente se estudian nuevos fundentes libres de flúor, en donde se utiliza  $\text{TiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  como remplazo del  $\text{CaF}_2$ .

## II.6 Nuevos fundentes

La cristalización de la cuspidina en el fundente, se cree que es la forma más eficaz para el control de la transferencia de calor, es por esto que el prescindir de la fluorita ( $\text{CaF}_2$ ) evitaría la formación de la cuspidina, aunque el mecanismo de transferencia de calor por medio de la recristalización de la cuspidina no se ha determinado, existen dos teorías para su formación.

La primera considera que el flujo de calor por radiación se reduce por dispersión en el límite entre la fase cristalina y la capa de acero líquido y la segunda considera que el flujo total de calor se reduce por la resistencia térmica de la brecha de aire formada como resultado de la solidificación. En atención a esto la cristalización de la cuspidina

en el fundente provoca un gran efecto sobre el control de la transferencia de calor [15]. En la actualidad el estudio y desarrollo de fundentes libres de Flúor es muy limitado; sin embargo, destacan los siguientes trabajos:

N. Hideko y colaboradores [15] muestran que la adición de  $\text{TiO}_2$  al sistema  $\text{SiO}_2\text{-CaO}$  favorece la formación de la fase titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) y ésta presenta un tiempo de incubación tan pequeño como el de la cuspidina en los fundentes comerciales. Este hallazgo indica que la titanita cristaliza rápidamente en la película de escoria entre el molde y el acero en la máquina de colada continua, de forma similar a la cuspidina ( $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ ) en los fundentes comerciales, aunque el espesor de la capa cristalina de la titanita es menor que el de la cuspidina.

Con el fin de mejorar el control de transferencia de calor de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  se requiere disminuir el tiempo de incubación de la titanita a alta temperatura, por lo que se requieren realizar más estudios para determinar la factibilidad de esta especie mineralógica como fundentes para colada continua de acero.

Otra similitud favorable entre la fluorita y el óxido de titanio es que disminuye la temperatura de líquidus y la viscosidad en la escoria del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  [12]. Se espera que este comportamiento iguale al desempeño de la cuspidina en cuanto a la lubricación de los fundentes comerciales. A fin de proponer el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  como un candidato para sustituir al usado actualmente, principalmente se requiere que la fase titanita controle la transferencia de calor del acero al molde en la máquina de colada continua. Por lo tanto, es esencial estudiar el comportamiento de cristalización y la formación de las especies cristalinas en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

En este trabajo [15] se obtuvo el diagrama de equilibrio ternario (TTT) de la titanita, el cual se representa en la Figura 6. En este diagrama se estudiaron dos composiciones, la muestra de la serie CST con una basicidad de 0.83, las cuales se prepararon en la zona inicial de  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  y la muestra de la serie CS con una basicidad de 0.84, las cuales se prepararon en la zona inicial de  $\text{CaO-SiO}_2$ .

Se mencionó que los fundentes comerciales tiene como función principal la lubricación en el molde y el control de la transferencia de calor, ya que esta última es primordial para una rápida cristalización de la cuspidina, de aquí la necesidad que el tiempo de incubación de la titanita sea tan pequeño como en la cuspidina. N. Hideko y colaboradores [15] determinaron el diagrama TTT del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  para las dos

composiciones señaladas en el diagrama ternario CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, el diagrama ternario obtenido se observa en la Figura 7.

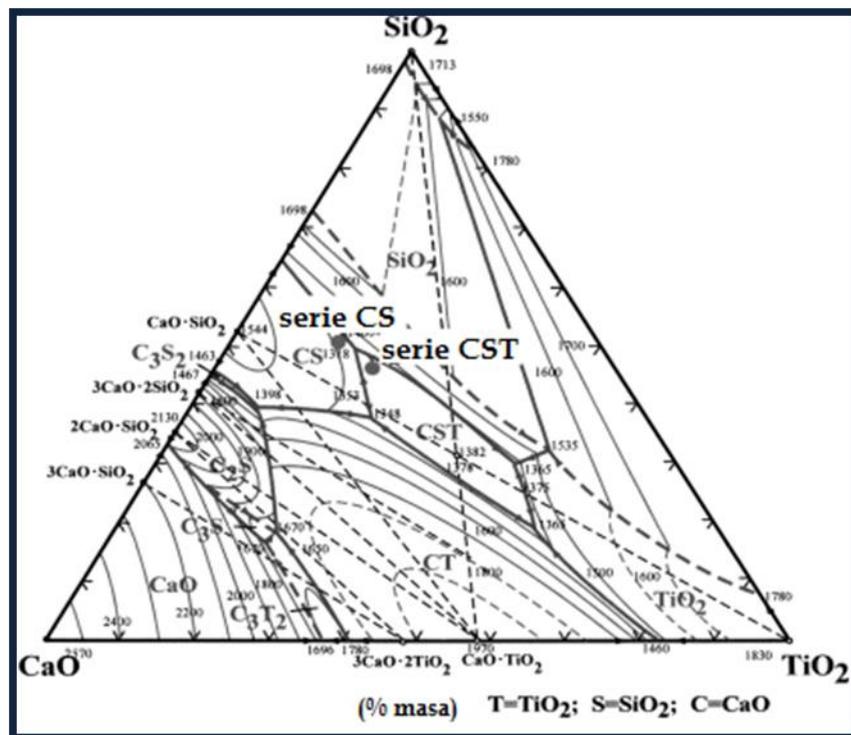


Figura 6. Diagrama ternario del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

Los diagramas indican que el tiempo de incubación de la titanita es tan pequeño como el de los cristales en los fundentes comerciales, la cuspidina y el silicato de calcio (2CaOSiO<sub>2</sub>). De aquí determinaron que la titanita cristaliza rápidamente en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> como la cuspidina en los fundentes convencionales, por lo que se considera que la titanita (CaTiSiO<sub>5</sub>) cumple con la función de controlar la transferencia de calor.

La cristalización de la titanita no aumenta la viscosidad, la mantiene así como la lubricación. Por lo tanto, la especie titanita en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> es un sustituto para la cuspidina en los fundentes comerciales, ésta es otra conclusión a la que se llega en esta investigación así como que la resistencia térmica se incrementa con el aumento del espesor de la capa cristalina.

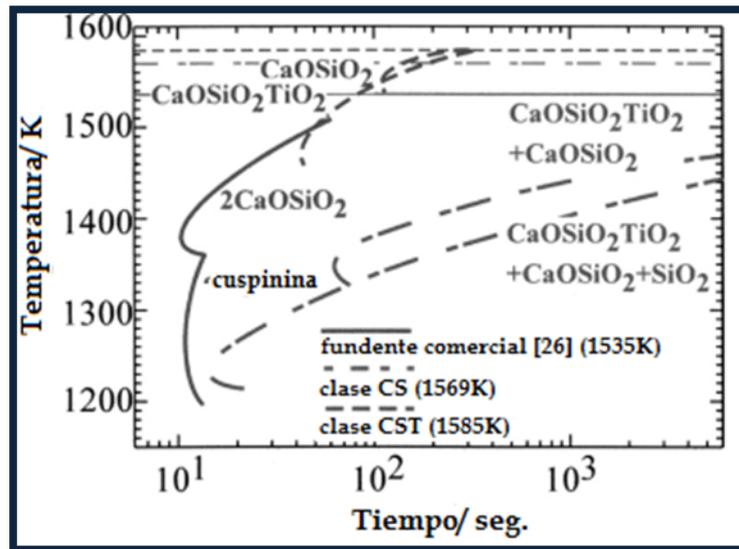


Figura 7. Diagrama TTT de fundentes comerciales, de serie CS y CST

De tal manera que al proponer al sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  como candidato de fundente libre de flúor es necesario que el espesor de la capa cristalina se aumente, es decir, se requiere disminuir el tiempo de incubación de  $\text{CaTiSiO}_5$  a altas temperaturas.

En los fundentes comerciales con fluorita la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  es necesaria para ajustar la viscosidad y la temperatura de líquidus. Por lo que se ha reportado que la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  a  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  reduce el tiempo de incubación de la cuspidina en la escoria sintética. El efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  al sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-CaF}_2$  no está estudiado y se espera que tenga un efecto similar al de la cuspidina en cuanto a la disminución del tiempo de incubación [15].

A. Fox y colaboradores [1] proponen el reemplazo de la fluorita por el óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de sodio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) en la colada de palanquillas de acero, como sustitutos alternativos. Este nuevo fundente fue probado con éxito en una planta de colada continua. Los parámetros que se deben considerar es la viscosidad del fundente a  $1300^\circ\text{C}$ , la temperatura de cristalización y el porcentaje de cristalinidad en la capa de escoria sólida para asegurar una colada óptima, donde los defectos superficiales se reduzcan al mínimo y la calidad del acero no se vea afectada por la sustitución, por lo tanto, cualquier reemplazo propuesto debe presentar la capacidad de reproducir los efectos del flúor (temperatura de fusión, viscosidad, etc.) en el comportamiento del fundente. En este trabajo encontraron que las adiciones de  $\text{B}_2\text{O}_3$  reducen la viscosidad, como se observa en la Figura 8.

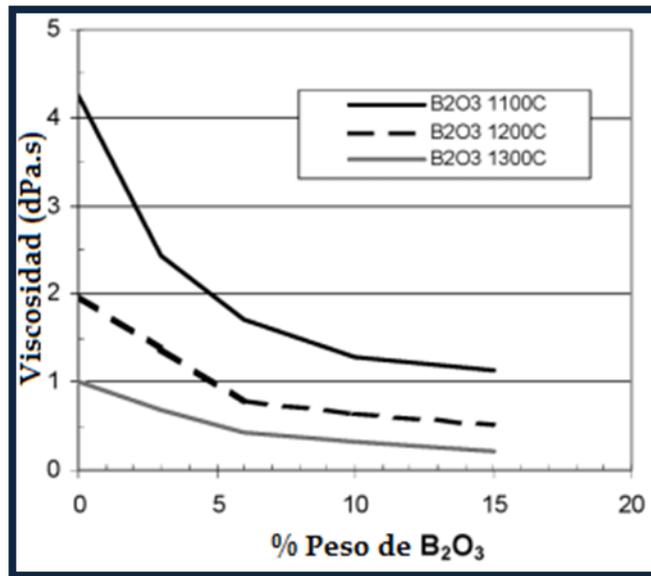


Figura 8. Efecto del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la viscosidad.

Determinaron que la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promueve que la temperatura de rompimiento se encuentre muy cercana a la temperatura de solidificación con una diferencia de 80°C y cuando la escoria se encuentra por debajo de la temperatura de rompimiento, la viscosidad se incrementa notablemente. También encontraron que el flúor incrementa el porcentaje de cristalinidad; mientras que adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO lo reducen, con lo cual si el flúor es sustituido por B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se afecta la fracción cristalina en la película de escoria sólida [1].

Z.Wang y colaboradores [16] estudiaron la estructura del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> por espectroscopia Raman, donde se examinó la influencia que tiene la basicidad (CaO/SiO<sub>2</sub>), y el efecto de adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en la estructura de la escoria, ya que recientemente estos son sustitutos potenciales del flúor en los fundentes en el proceso de colada continua con aplicaciones cada vez mayores. Se determinó que el B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es un eficaz agente químico para disminuir el punto de fusión en los fundentes. El TiO<sub>2</sub> aplicado en los fundentes fácilmente conduce a la formación de titanita (CaTiSiO<sub>5</sub>) con alto punto de fusión que potencialmente es el sustituto de la cuspidina generada por el flúor, para lograr una buena transferencia de calor. La viscosidad, la cristalización y algunas propiedades físico-químicas en función de la temperatura y la composición química, contribuyen al excelente desempeño de los fundentes, por lo que el controlar

estas propiedades y su estructura ayudarán a controlar las reacciones metalúrgicas de este sistema.

Las técnicas más utilizadas para obtener este tipo de información son el análisis de difracción de rayos X de alta temperatura, el análisis de espectros IR, observación microscópica, espectroscopia Raman, resonancia magnética nuclear (RMN), etc. La espectroscopia Raman tiene ventajas sobre las técnicas analíticas tradicionales tales como el microanálisis, análisis de alta velocidad, alta precisión y exactitud, ésta técnica actualmente es utilizada para la obtención de la información de la constitución de la estructura del material.

Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que el  $\text{TiO}_2$  existe en la estructura como  $(\text{TiO}_4)$  y es formador de red en el intervalo de 0-15% en masa y se determinó que el grado de polimerización de este sistema disminuye con el aumento de la basicidad. Concluyen que tanto el  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  tienden a comportarse como óxidos formadores de red dentro del sistema estudiado ( $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ).

E. Benavidez y colaboradores <sup>[17]</sup> determinaron las temperaturas de fusión y fluidez en fundentes con composiciones libres de flúor. En este trabajo se desarrollaron fundentes libres de flúor con diferentes composiciones a partir de materias primas como: cuarzo, carbonato de calcio y wollastonita, buscando obtener las propiedades fisicoquímicas como viscosidad, fluidez y temperaturas críticas entre los fundentes diseñados y un fundente comercial. Con el objetivo de realizar un análisis comparativo, el flúor (incorporado a partir de la fluorita) fue sustituido por compuestos de boro y litio. Todos los fundentes fueron preparados a partir de la mezcla y molienda de las materias primas seleccionadas. Luego fueron fundidos a  $1300^\circ\text{C}$  para realizar los ensayos de fluidez por el método del plano inclinado. La comparación entre los fundentes con los diversos contenidos de flúor o sin ellos, se complementó con estudios de microscopia de alta temperatura con lo que se permitió analizar el comportamiento de fusión de las distintas composiciones.

La adición de boro como remplazo del flúor permitió ajustar las temperaturas críticas pero el grado de fluidez es bajo para poder remplazar totalmente el flúor de la composición original. La adición de Li en contenidos de 4 a 6% de boro ajustó convenientemente la fluidez a la del fundente con flúor, sin embargo la temperatura de ablandamiento disminuyó considerablemente.

### III. ESTUDIO TERMODINÁMICO

Las condiciones de equilibrio de un sistema cualquiera requieren del uso de modelos que permitan describir termodinámicamente el comportamiento de las especies que lo conforman en cada una de las fases en el sistema. Para estudios teóricos es necesario un criterio para establecer el estado de equilibrio del sistema, por lo que se han desarrollado programas de cómputo termodinámicos que permiten el cálculo del equilibrio complejo de sistemas multicomponentes y multifásicos, tales como el FactSage versión 6.3 [19] utilizada en este trabajo.

#### III.1 Fact sage 6.3 (Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics)

El programa FactSage es un paquete termodinámico que contiene diversas bases de datos que permiten realizar cálculos termodinámicos de una gran variedad de sistemas metalúrgicos, entre los cuales destacan: la determinación de actividad, energía libre, entalpía y fugacidad por mencionar algunos. El programa cuenta con varios módulos de cálculo tales como: Equilib, Reaction, Predom, etc. El modulo "Equilib" se utilizó en este trabajo y se basa en el modelo cuasi-químico para determinar las concentraciones de especies químicas de compuestos y/o elementos.

#### III.2 Modelo cuasi - químico

Este modelo considera que en un sistema binario A y B, estas especies se mezclan en forma sustitucional en una cuasi - red catiónica. Las cantidades relativas de los pares vecinos (A-A, B-B, A-B) se determinan mediante un cambio de energía asociada a la formación de dos pares A-B a partir de los pares A-A y B-B de acuerdo a la siguiente expresión [20].

$$[A-A] + [B-B] = 2[A-B] \quad (4)$$

Si la energía de intercambio = 0; la solución presenta una mezcla al azar de A y B

Si la energía de intercambio < 0; se favorece la formación de los pares A-B

Si la energía de intercambio > 0; se promueve la formación de pares A-A y B-B

Sean  $n_A$  y  $n_B$  el número de moles de las partículas A y B. Para un mol de solución se tiene:

$$n_A + n_B = 1 \quad (5)$$

Las fracciones molares de A y B, son definidas como:

$$X_A = (n_A / (n_A + n_B)) = 1 - X_B \quad (6)$$

Sean  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  y  $n_{AB}$  el número de moles de cada tipo de par en solución, la fracción de pares ij es definida mediante la siguiente expresión:

$$X_{ij} = (n_{ij} / (n_{AA} + n_{BB} + n_{AB})) \quad (7)$$

La composición en la que el sistema presenta un mayor "ordenamiento" se puede variar en el modelo mediante las fracciones equivalentes:

$$Y_1 = (b_A X_A / (b_A X_A + b_B X_B)); Y_2 = (b_B X_B / (b_A X_B + b_B X_B)) \quad (8)$$

Donde  $b_A$  y  $b_B$  son parámetros constantes.

Si  $\omega_Q$  y  $\eta_Q$  son la entalpía y la entropía de la reacción de intercambio (ec. 4), la entalpía y la entropía de mezclado serán:

$$\Delta H = (b_A X_A + b_B X_B) (X_{AB} / 2) \omega_Q \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \Delta S = & -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - (Rz/2)(b_A X_A + b_B X_B)[(X_{AA} \ln(X_{AA}/X_A^2)) + (X_{BB} \ln(X_{BB}/X_B^2))] \\ & + (X_{AB} \ln(X_{AB}/(2X_A X_B))) + (b_A X_A + b_B X_B)(X_{AB}/2)\eta_Q \end{aligned} \quad (10)$$

Donde "z" es el número de coordinación igual a 2. Esta consideración no es del todo real; sin embargo, se toma de esta forma por facilidad matemática y así poder extrapolar el modelo a sistemas multicomponentes. En el caso de una distribución al azar, la fracción de pares está dada por una distribución probabilística:  $X_{AA} = X_A^2$ ,  $X_{AB} = X_B^2$  y  $X_{AB} = 2X_A X_B$ , así, la entropía se reducirá a:

$$\Delta S^{\text{config}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (11)$$

### III. 3 Minimización de la energía de Gibbs.

El método de minimización de la energía libre de Gibbs se basa en el principio de que, en el equilibrio, la función de la energía libre de Gibbs total de un sistema presenta un valor mínimo. En forma general, la energía libre de un sistema a temperatura y presión constante dependerá de las cantidades de todos los componentes en las diferentes fases:

$$G = G(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (12)$$

Donde N es el número total de especies.

En un sistema determinado, las especies pueden formar parte de soluciones sólidas, líquidas o gaseosas, o bien estar en estado puro. La energía libre total del sistema puede expresarse en términos de las energías libres molares parciales o potenciales químicos y del número de moles mediante:

$$G = \sum n_i g_i \quad (13)$$

Donde  $g$  es la energía libre molar parcial de la especie  $i$ , la cual se relaciona con la actividad mediante:

$$g_i = g_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (14)$$

Si la especie es pura, el potencial químico será exactamente igual a su energía libre molar estándar, es decir,  $g_i = g_i^\circ$ . La expresión general de energía libre total de cualquier sistema se puede expresar de la siguiente forma:

$$G = \sum n_i^g g_i^{o,g} + RT \sum n_i^g \ln(p_i^g) + \sum n_i^l g_i^{o,l} + RT \sum n_i^l \ln(a_i^l) + \sum n_i^s g_i^{o,s} + RT \sum n_i^s \ln(a_i^s) \quad (15)$$

Donde los subíndices  $g$ ,  $l$  y  $s$  se refieren a las fases gas, líquido y sólido respectivamente. Es preciso aclarar que para la fase gaseosa se emplea la presión parcial por considerarlos como soluciones ideales. Existen varios métodos numéricos que permiten minimizar una función determinada, como la función de energía libre total. Uno de estos métodos es la técnica de multiplicadores de Lagrange para poder lograr la convergencia de las ecuaciones resultantes [20].

### III.4 Viscosidad del sistema

Se ha desarrollado un nuevo modelo para la viscosidad de escorias de una sola fase, líquidas y vítreas. Este es distinto de otros modelos de viscosidad ya que relaciona directamente la viscosidad con la estructura de la masa fundida, y la estructura a su vez se calcula a partir de la descripción termodinámica de la masa fundida, usando el modelo cuasi-químico modificado.

El modelo requiere muy pocos parámetros que fueron optimizados para ajustar los datos experimentales de óxidos puros, binarios y sistemas ternarios. Las viscosidades de masas fundidas multicomponentes y cristales son entonces predichas por el modelo dentro de los límites de error experimental sin utilizar ningún parámetro adicional.

El modelo ha sido comprobado con los datos experimentales disponibles para sistemas conteniendo los siguientes componentes:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-MgO-MnO-Na}_2\text{O-NiO-PbO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ti}_2\text{O}_3\text{-ZnO-F}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CaO -K}_2\text{O-MgO-Na}_2\text{O-PbO-SiO}_2$  [19].

### III.5 Determinación de los diagramas de estabilidad

Estos diagramas tienen como finalidad presentar las áreas de predominancia de las especies mineralógicas que se encuentren en el sistema respecto a la composición química del sistema considerado bajo condiciones de presión y temperatura específicas.

#### III.5.1 Modulo Equilib

El módulo Equilib considera la minimización de la energía libre de Gibbs, es decir, calcula las concentraciones de las especies químicas de los compuestos o elementos específicos que reaccionan total o parcialmente para alcanzar un estado de equilibrio químico [19]. Para la utilización de este módulo se consideran los siguientes pasos:

1. Se inicia el programa FactSage 6.3, y se obtiene la pantalla de la Figura 9. De acuerdo a nuestro estudio termodinámico seleccionamos el modulo "Equilib".
2. En la pantalla "Reactants" de la Figura 10, se introducen los compuestos, su composición y condiciones iniciales. En este trabajo se mantuvo una relación de basicidad de uno ( $\text{CaO /SiO}_2 = 1$ ), la suma de los componentes se ajusta al 100% y se procede con el botón Next.



Figura 9. Pantalla principal del programa FactSage 6.3.

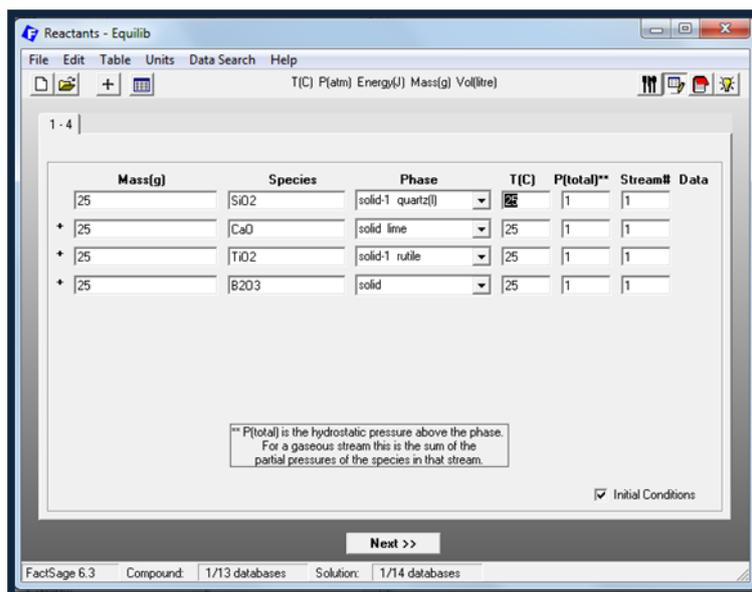


Figura 10. Pantalla Reactants, se establece la selección de compuestos y productos.

3.- Se establecen las condiciones finales, a continuación se muestra la pantalla menú (Figura 11), en donde se establecen los valores de presión y temperatura, así como la selección de la base(s) de datos de las especies. Se selecciona Calcular.

4.- Resultados, se muestra la ventana obtenida en la Figura 12, donde se presenta la temperatura, presión, constituyentes y la cantidad de estos, que son estables a las

condiciones a las cuales se realizó el cálculo. Así como la cantidad de escoria líquida formada, fracción masa, actividad y la cantidad de fases sólidas formadas.

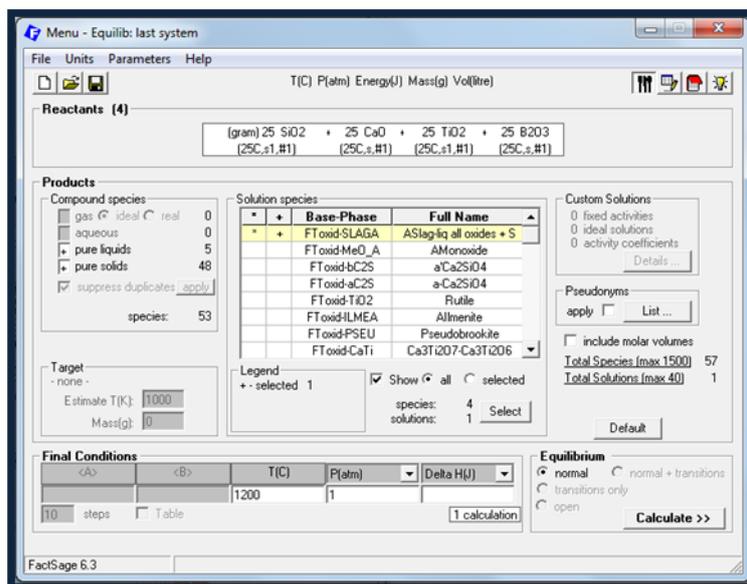


Figura 11. Pantalla “Menú”, se establecen las condiciones finales de cálculo.

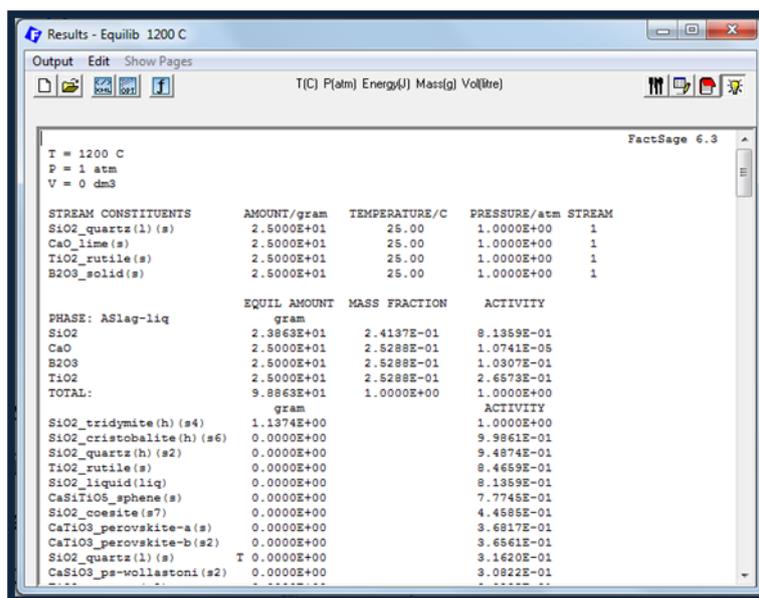


Figura 12. Pantalla “Results”, presenta los resultados obtenidos.

Este procedimiento se llevó a cabo para cada dato de composición, es decir, en este trabajo se obtuvieron los diagramas de estabilidad de los sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, variando la concentración de TiO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O de 0 a 25%; y TiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 0 a 25%, respectivamente para 1100 y 1200° C, manteniendo el índice de basicidad constante (CaO /SiO<sub>2</sub> = 1).

### III.5.2 Módulo Viscosidad

El programa cuenta con dos bases de datos de viscosidad, la primera es la base de datos de masas fundidas, el cual es válido para escorias líquidas y la segunda base es la de sobre enfriamiento, en este caso, se utilizó la base de datos de masas fundidas. Se determinó la viscosidad para los sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , a las temperaturas de transición determinadas experimentalmente, para lo cual se llevó a cabo el siguiente procedimiento:

- 1.- Se inicia el programa FactSage 6.3 y se selecciona el módulo de viscosidad, ver Figura 9.
- 2.- Se selecciona la base de datos, las unidades para la composición y la temperatura, en la tabla que se despliega en la Figura 13, se introducen la o las composiciones (en moles o gramos) y la o las temperaturas de trabajo y se da clic en el botón "Calcular".

The screenshot shows the 'Viscosity of liquid oxides' software window. It features a menu bar (File, Edit, Units, Options, Help) and a toolbar with a 'Calculate >>' button. Below the toolbar, there are tabs for 'Database: Melts', 'Glasses', and 'Include/Remove Fluoride Components', along with a 'Clear ALL' button. The main area is a table for entering constituent amounts. The table has columns labeled A through Z, AA, AB, and AC, corresponding to various oxides and properties. The data entered in the table is as follows:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y	Z	AA	AB	AC
	SiO2	Al2O3	CaO	MgO	MnO	ZnO	FeO	NiO	PbO	Ba2O	K2O	TiO2	Ti2O3	B2O3	Fe2O3	CaF2	NaF	KF	MgF2	AlF3	FeF2	MnF2	PbF2	ZnF2	NiF2	FeF3	Temperature	visc[poise]	
	[mol]	[K]																											
1												20		0													1100.00	41.302	Melts
2	40		40									20		0												1200.00	18.237	Melts	
3	40		40									20		0												1100.00	41.119	Melts	
4	35		35									20		10												1200.00	18.448	Melts	
5	35		35									20		10												1100.00	34.297	Melts	
6	30		30									20		20												1200.00	15.898	Melts	
7	30		30									20		20												1200.00	15.898	Melts	
8																													
9																													
10																													
11																													
12																													
13																													
14																													
15																													
16																													
17																													
18																													
19																													
20																													

Figura 13. Pantalla "Viscosity of liquid oxides", introducción de datos.

### III.6 RESULTADOS TERMODINÁMICOS

Las Figuras 14 y 15 muestran los diagramas de estabilidad del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  a 1100 y 1200°C, respectivamente. Se observan las especies mineralógicas formadas a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Na}_2\text{O}$ , se identifican las áreas de predominancia de las especies puras y mezclas presentes, como lo son: titanita

( $\text{CaSiTiO}_5$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), rankinita ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), pseudo-wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y líquido.

Los diagramas de estabilidad obtenidos presentan las especies mineralógicas en orden de importancia de acuerdo a su concentración, esto es, la letra describe la especie y el orden de aparición representa el arreglo del mayor contenido de la especie al menor. Por ejemplo: el área identificada como W,S,P, establece que la especie wollastonita (W), es la que predomina en esta área, seguida de la titanita(S), segunda especie más predominante y por último la perovskita (P) en menor proporción.

En el diagrama de estabilidad obtenido a  $1100^\circ\text{C}$  del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ , se observa la tendencia de las especies más predominantes y de mayor interés en este análisis, de las cuales se destaca la titanita, esta especie es la que se busca sustituya a la cuspidina, que provee de buenas propiedades a los fundentes comerciales con contenidos de flúor. Aunque en el diagrama no existe un área de predominancia correspondiente solo a titanita, está presente acompañada de especies como la wollastonita y la perovskita. La titanita se obtiene a partir de contenidos de 8% de  $\text{TiO}_2$  y con bajas adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  del orden del 4%.

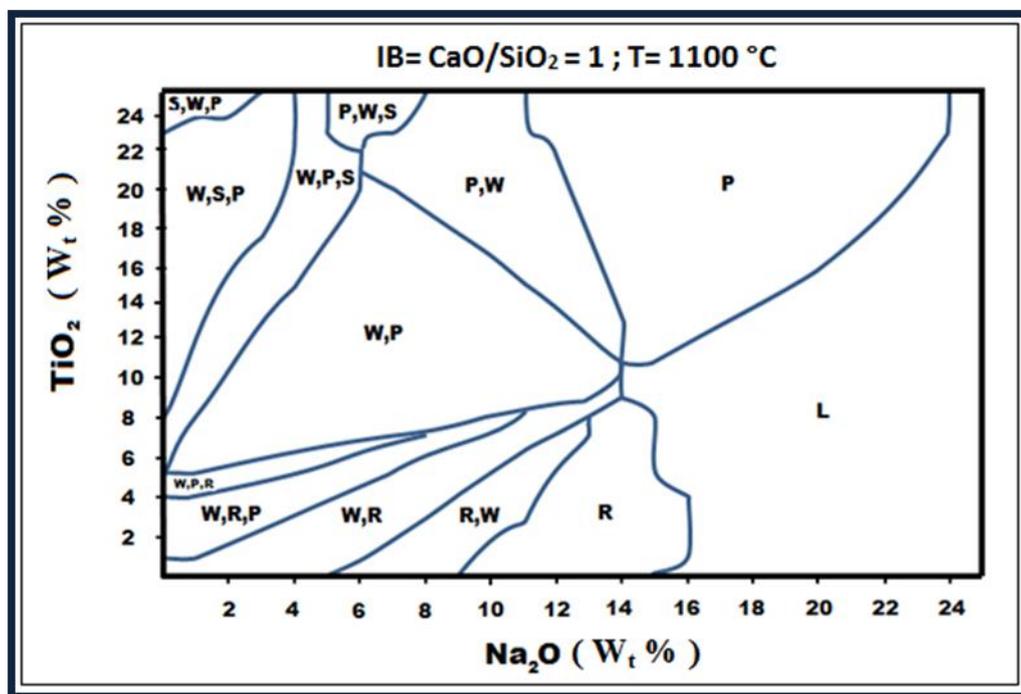


Figura 14. Diagrama de estabilidad del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  para ( $\text{CaO/SiO}_2 = 1$ ) y  $1100^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); W ( $\text{CaSiTiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); R ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ); L (líquido).

Bajos contenidos de Na<sub>2</sub>O y TiO<sub>2</sub> promueven áreas de predominancia menores y la formación de un mayor número de especies como la wollastonita, perovskita y rankinita. Se observa claramente que la formación de la rankinita se favorece a mayores contenidos de Na<sub>2</sub>O y bajos contenidos de TiO<sub>2</sub>, siendo la única especie estable a partir de 10 % de Na<sub>2</sub>O y 2% TiO<sub>2</sub>. Altos contenidos de TiO<sub>2</sub> y Na<sub>2</sub>O favorecen la formación de la perovskita y una fase líquida compuesta de óxidos de Ca, Na, Si y Ti principalmente.

Los resultados del diagrama obtenido para el mismo sistema (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>O) a una temperatura de 1200°C se observa en la Figura 15.

Este diagrama presenta especies mineralógicas afines al diagrama obtenido a 1100°C, en este caso se obtuvo: titanita, perovskita, pseudo-wollastonita, rankinita y líquido. Donde se destaca que como especies puras solo se encuentran presentes las áreas de predominancia de las especies: perovskita, pseudo-wollastonita, rankinita y el área de líquido, conformado por los elementos del sistema antes de poder formar o pertenecer a una especie determinada.

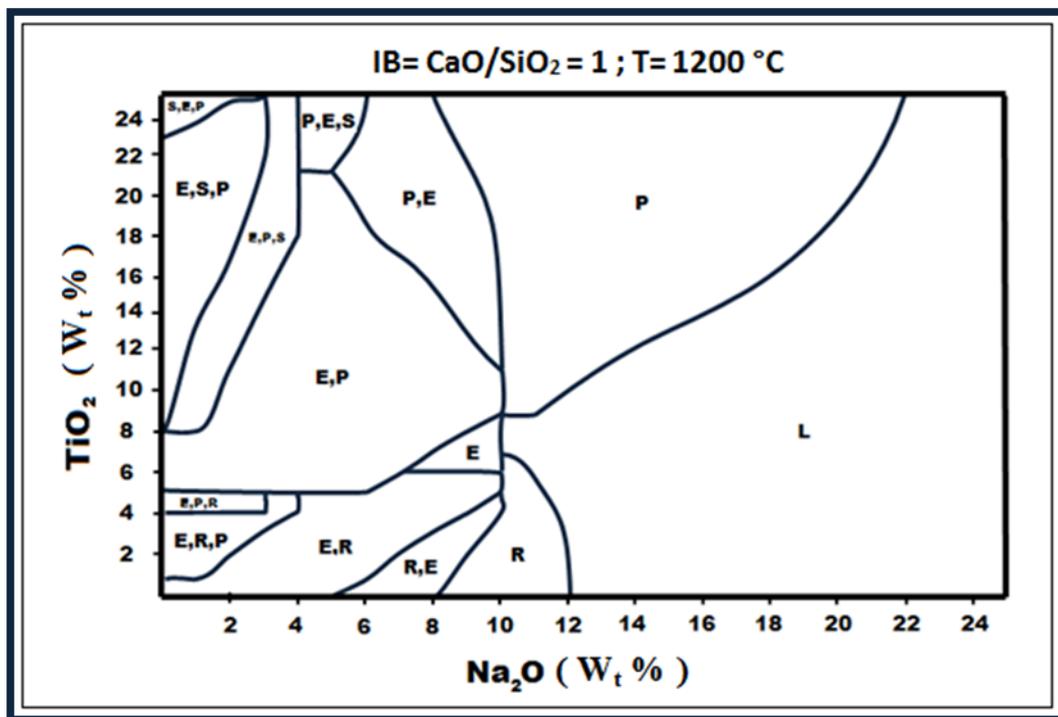


Figura 15. Diagrama de estabilidad del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>- Na<sub>2</sub>O para (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1) y 1200°C, donde: S (CaSiTiO<sub>5</sub>); E (CaSiO<sub>3</sub>); P (CaTiO<sub>3</sub>); R (Ca<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>); L (líquido)

Analizando la tendencia del diagrama se observa que a bajas concentraciones de (0 - 5%)  $\text{TiO}_2$  y (0 - 12%)  $\text{Na}_2\text{O}$ , se obtienen áreas de predominancia correspondientes a: pseudo-wollastonita y rankinita, en un aproximado del 90% en este rango de adiciones, el resto corresponde a la perovskita, la cual es la especie predominante al incrementar la concentración de (5 - 25%)  $\text{TiO}_2$  y (0 - 22%)  $\text{Na}_2\text{O}$ . La perovskita se presenta como especie pura en un intervalo aproximado de (8 - 25%)  $\text{TiO}_2$  y (8 - 22%)  $\text{Na}_2\text{O}$ , lo que representa un 50% del área total del diagrama en esta zona de concentraciones, el resto presenta mezclas de: titanita, perovskita y pseudo-wollastonita.

Las Figuras 16 y 17, presentan los diagramas de estabilidad del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  a 1100 y 1200 °C, respectivamente. Se observan las especies mineralógicas formadas a diferentes concentraciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , se identifican las áreas de predominancia de las especies puras y mezclas presentes, como en el sistema anterior, están presentes: titanita ( $\text{CaSiTiO}_5$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), perovskita ( $\text{CaTiO}_3$ ), rankinita ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ), pseudo-wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y Líquido; además se generan nuevas especies determinadas por el software como: beta  $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ , sólido  $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  y sólido a  $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ; además de compuestos libres como: tridimita ( $\text{SiO}_2$ ) y rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

Al igual que en el sistema anterior, los diagramas de estabilidad obtenidos presentan las especies mineralógicas en orden de importancia de acuerdo a su concentración.

La Figura 16 muestra el diagrama a 1100°C del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , a diferencia del sistema anterior en donde la especie predominante era la perovskita, en este caso la titanita es la especie que predomina, ya que está presente en un 70% del total de las áreas presentes, en el diagrama, su presencia inicia en un intervalo aproximado de composición de (6 - 25%)  $\text{TiO}_2$  y (2 - 25%)  $\text{B}_2\text{O}_3$ , donde se presentan regiones conformadas por mezclas pequeñas de especies como titanita, wollastonita, perovskita y tridimita.

El área comprendida entre concentraciones de (6 - 25%)  $\text{TiO}_2$  y (10 - 19%)  $\text{B}_2\text{O}_3$ , presenta la zona de estabilidad de la titanita como especie única pura. Por lo tanto, la obtención y desarrollo de esta especie en este sistema de acuerdo al diagrama se obtiene fácilmente.

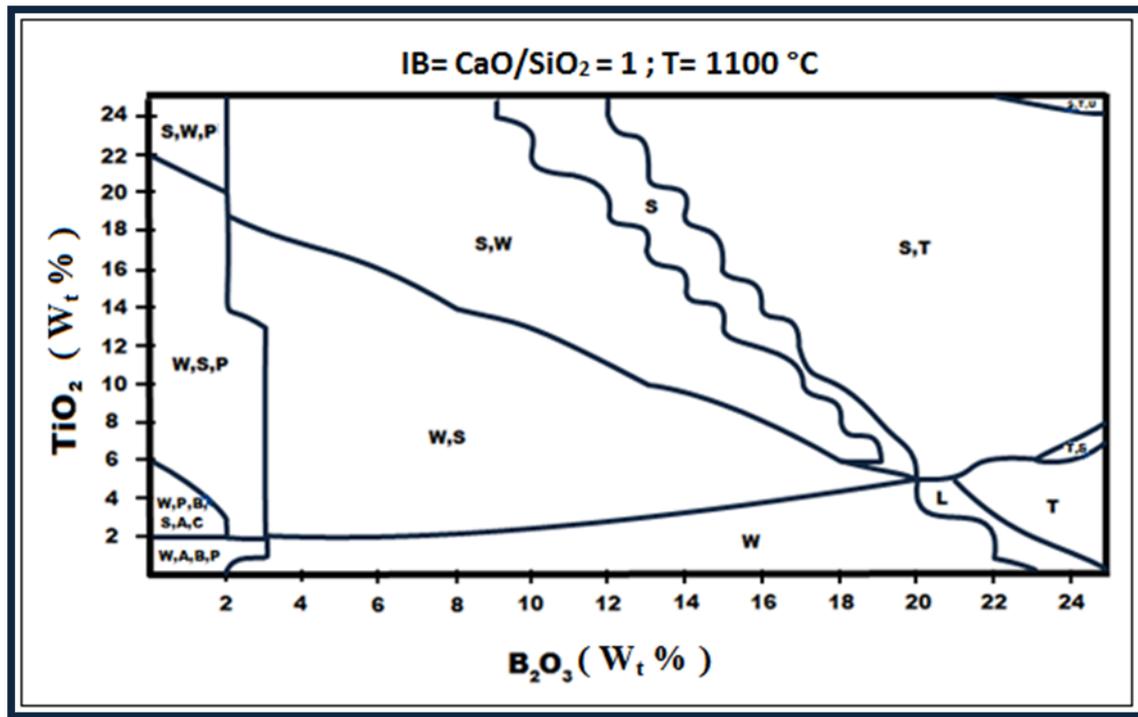


Figura 16. Diagrama de estabilidad del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  para  $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$  y  $1100^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); W ( $\text{CaSiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); B ( $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ), A ( $\text{Ca}_{11}\text{B}_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ); C ( $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ); T ( $\text{SiO}_2$ ); U ( $\text{TiO}_2$ ) y L (líquido).

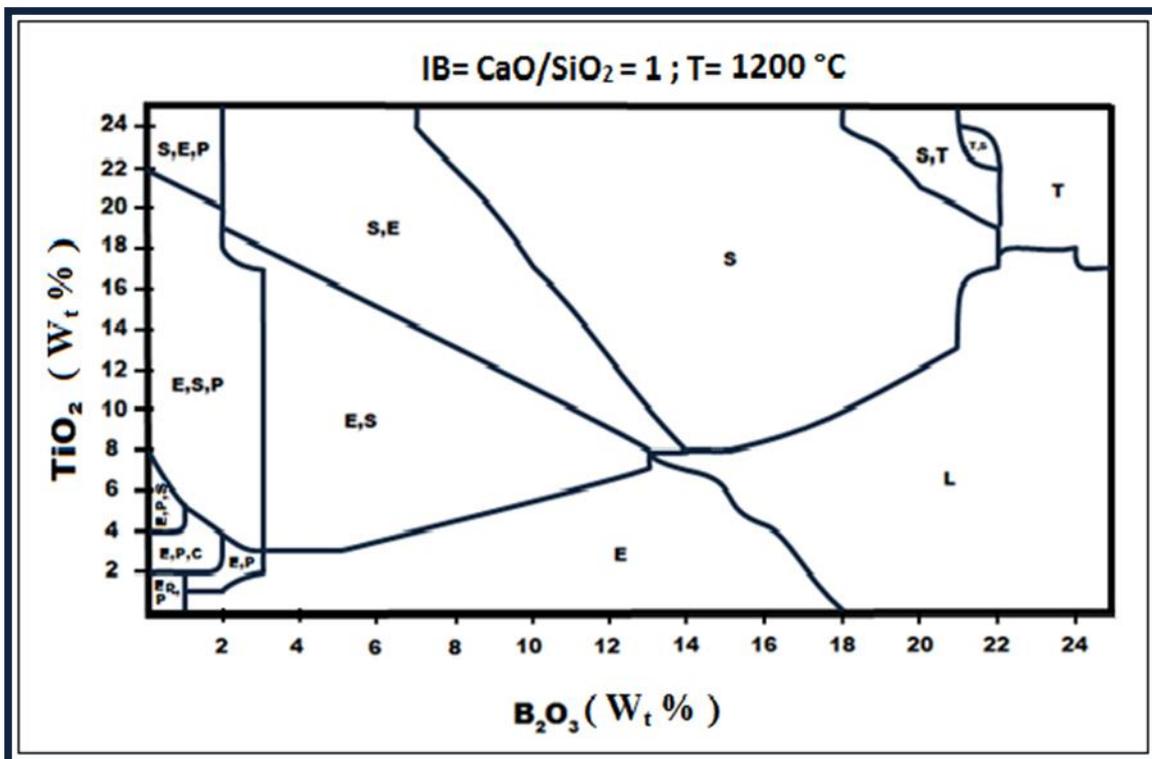


Figura 17. Diagrama de estabilidad del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  para  $(\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1)$  y  $1200^\circ\text{C}$ , donde: S ( $\text{CaSiTiO}_5$ ); E ( $\text{CaSiO}_3$ ); P ( $\text{CaTiO}_3$ ); C ( $\text{Ca}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ); T ( $\text{SiO}_2$ ) y L (líquido).

El diagrama obtenido a 1200°C se muestra en la Figura 17. En este diagrama se observa un incremento en el área de Líquido, destacando la presencia de la especie Titanita que predomina en las áreas formadas por las especies, y presenta un área de predominancia mayor como única especie a diferencia del diagrama obtenido a 1100°C. La zona de predominancia de la titanita se establece entre (8 - 25%) TiO<sub>2</sub> y (7 - 22%) B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para los dos sistemas y temperaturas estudiados, se determina que el diagrama obtenido del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1200 °C presenta los mejores resultados en cuanto a la formación de la especie titanita, además de que se presentan mezclas con pocas especies y áreas más grandes como la región de la pseudo-wollastonita.

Además de obtener los diagramas de estabilidad, se determinó el efecto que presenta la adición de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sobre la viscosidad como se observa en los resultados de la Figura 18 y 19.

Para el primer sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O (Figura 18) se consideró la adición de 10, 17 y 23 % Na<sub>2</sub>O y en el segundo sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 19) se adiciono 10 y 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; en ambos casos, el índice de basicidad se fijó en 1 (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1) a 1100 y 1200 °C.

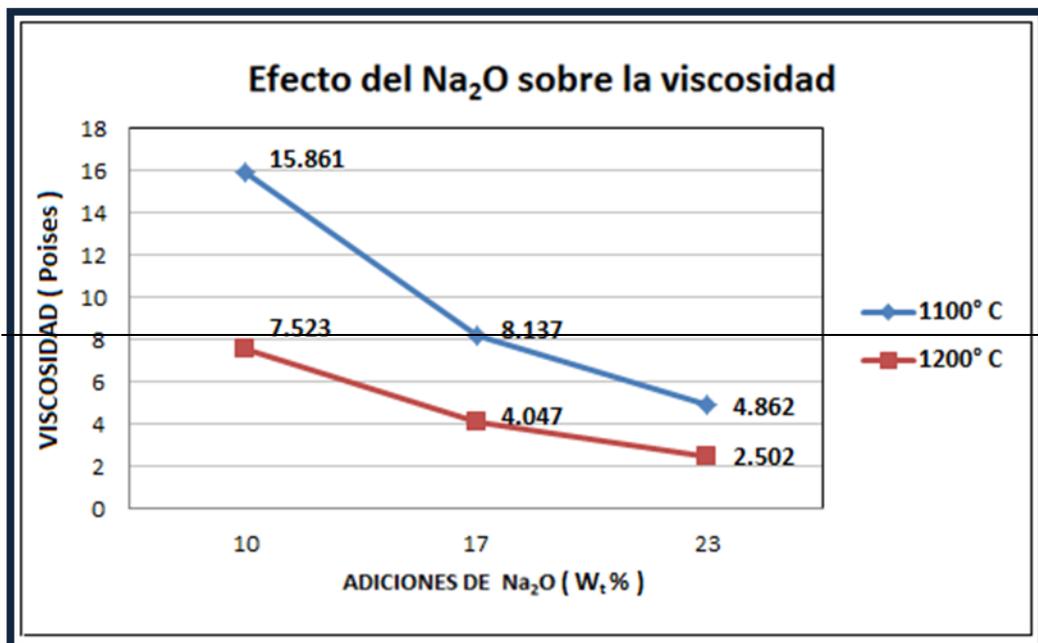


Figura 18. Viscosidad calculada del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> con adiciones de Na<sub>2</sub>O y (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1) a 1100 y 1200 °C.

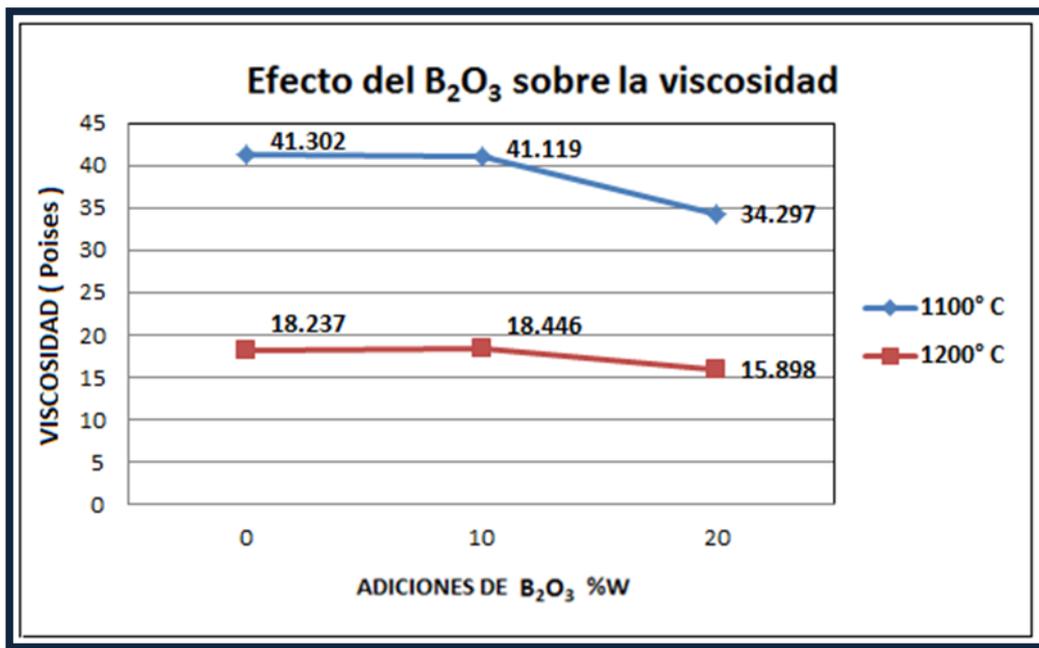


Figura 19. Viscosidad calculada del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> con adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y (CaO/SiO<sub>2</sub> = 1) a 1100 y 1200 °C.

Se determinó que la adición de los óxidos de sodio y boro presentaron un efecto drástico en la viscosidad de ambos sistemas, al incrementar los contenidos de estos óxidos, la viscosidad disminuye, este efecto es más marcado con el incremento de la temperatura.

El comportamiento general de la viscosidad en ambos sistemas es que a mayor contenido de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se obtiene una menor viscosidad. Esto se observa claramente en la Figura 18 y 19, por lo que para efecto de llevar a cabo el análisis con los parámetros utilizados para el estudio experimental se observó dicho comportamiento, ya que la viscosidad en estos sistemas juega un papel muy importante y complejo debido a las características que presentan los fundentes comerciales.

Debido a los resultados obtenidos y al efecto mostrado en este cálculo, se llevó a cabo la determinación de este efecto a las temperaturas de transición de las mezclas sintéticas de ambos sistemas en la parte experimental de este trabajo. Sin embargo, el uso del óxido de boro presenta valores considerablemente mayores a los obtenidos con la adición de óxido de sodio, por lo que se deberá tener cuidado en su utilización.

## IV.- EXPERIMENTACION

El desarrollo experimental de este trabajo se dividió en tres etapas. La primera etapa consiste en la obtención de la especie mineralógica titanita ( $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CaO}$ ) a partir de mezclas de componentes puros en proporciones indicadas por su diagrama ternario y trabajos reportados en la literatura [14,22]. Se adicionaron los compuestos  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en diferentes proporciones a la titanita pura y se determinó su efecto en la determinación de las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez, además de identificar las especies mineralógicas formadas. La segunda etapa consiste en la caracterización física y química de los fundentes fabricados en la etapa 1 mediante técnicas de DRX, MEB/EDS, Fusión-Solidificación y FT-IR. La etapa tres consiste en un estudio termodinámico de los fundentes obtenidos libres de flúor por medio del programa termodinámico Factsage 6.3, y observar así el efecto en la viscosidad que se obtiene de las adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$ , en los sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  de dichos fundentes.

### IV.1 Materiales Y Equipo

Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron los siguientes materiales y equipos:



## IV.2 Diagrama de flujo

La Figura 20, muestra el desarrollo experimental llevado a cabo en la obtención de fundentes libres de flúor con adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en los sistemas  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  y  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .

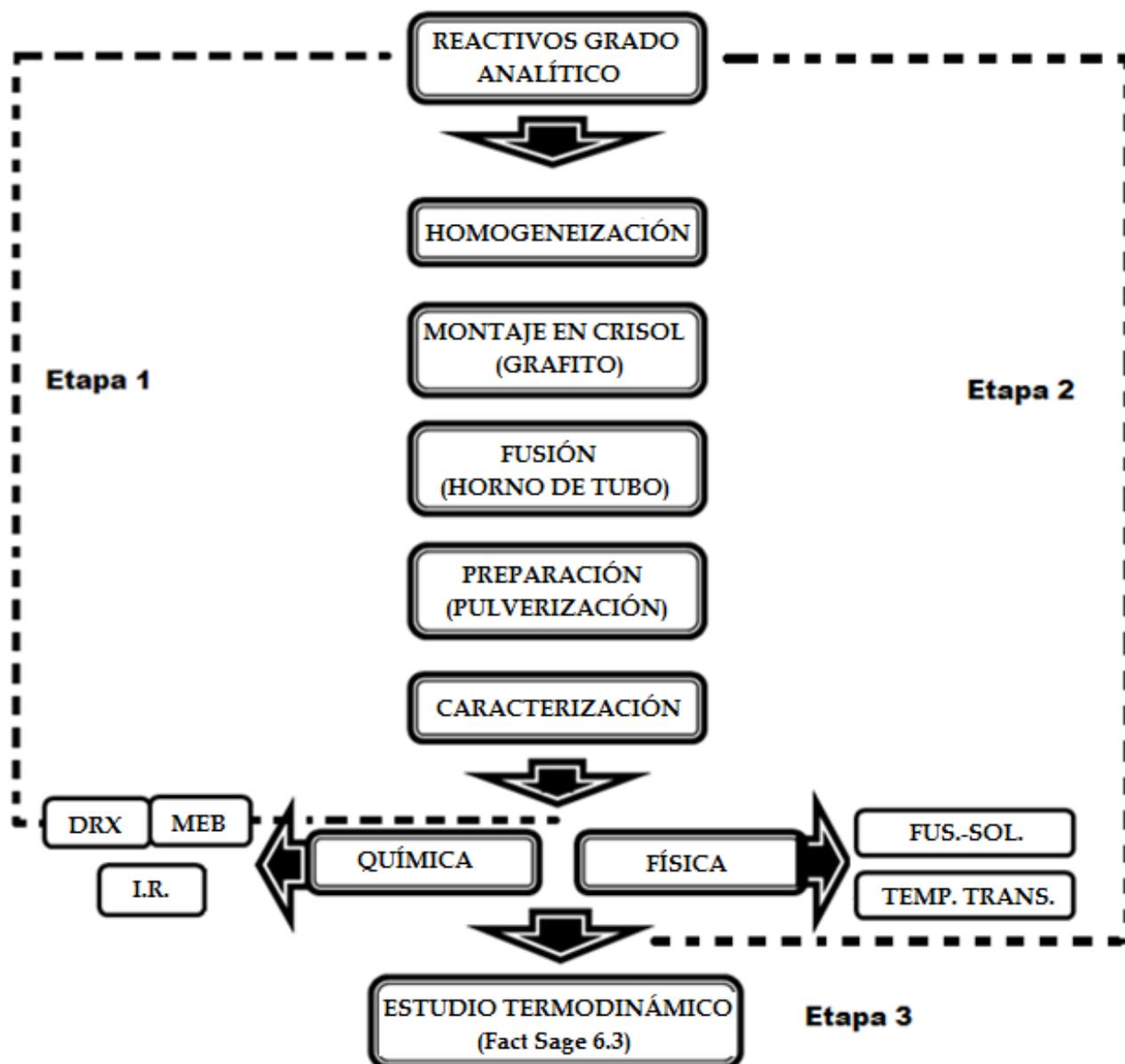


Figura 20. Diagrama de flujo del desarrollo experimental.

### IV.3 Etapa 1. Fabricación de fundentes sintéticos de los sistemas

#### (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O Y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### IV.3.1 Obtención de titanita sintética (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-CaO)

Se fabricó la especie mineralógica titanita a partir de reactivos grado analítico. Las relaciones de mezcla de componentes puros y condiciones de temperatura se establecieron en base al sistema ternario SiO<sub>2</sub>-CaO-TiO<sub>2</sub> reportado en la literatura [25] para la titanita. Las relaciones de mezcla utilizadas se observan en la Tabla 2. Se obtuvo titanita pura a partir de su diagrama ternario (I.B.=0.9). Sin embargo, La mayoría de los fundentes comerciales reportados indican que su mejor funcionamiento es con una relación de basicidad cercana a uno. Por lo que en este trabajo la especie titanita se basa en la composición química de la muestra 2.

Tabla 2. Relaciones de mezcla para fabricar titanita

MUESTRA	% SiO <sub>2</sub>	%CaO	%TiO <sub>2</sub>	Temperatura	I.B.	Referencia
1	30.76	28.28	40.96	1380° C	CaO/SiO <sub>2</sub> = 0.9	25
2	40	40	20	1380°C	CaO/SiO <sub>2</sub> = 1	Propuesta

Las cantidades de los componentes reportadas en la Tabla 2, se pesaron en una balanza analítica (OHAUS Modelo AP1105), se mezclaron y homogeneizaron en un mortero de ágata. Una vez obtenidas las mezclas de los dos fundentes se montaron en un crisol de grafito para ser fundidas en un horno de tubo (Lindbergh/blue M.) con temperaturas de trabajo de 1380°C (Tabla 2). La Figura 21 presenta la rampa de calentamiento y enfriamiento utilizada en el horno de tubo para sintetizar la especie titanita. Una vez terminado el ciclo de permanencia de la escoria fundida, se extrajo del horno y se enfrió a dos velocidades diferentes, la primera se deja enfriar al interior del horno apagado y la segunda se templó con un flujo de gas argón.

Al llevar a cabo la fusión se obtuvieron dos muestras de escorias en forma de botones, los cuales pasan a la etapa de pulverización. El objetivo en esta etapa es obtener la

muestra en tamaños de partícula homogéneos para su manejo y análisis en la etapa de caracterización Química y Física.

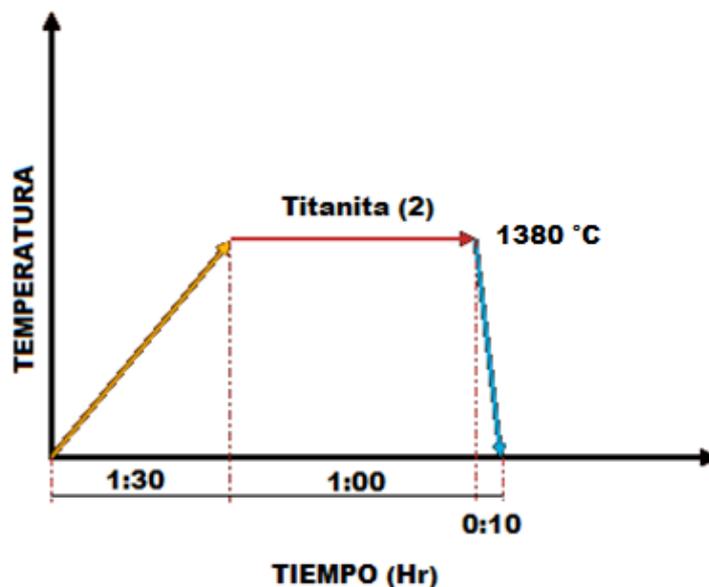


Figura 21. Ciclo de calentamiento y enfriamiento programado en el horno para la obtención de especies mineralógicas.

Las escorias pulverizadas se caracterizaron para determinar la obtención de la especie titanita, las técnicas y equipos utilizados fueron: en la técnica de difracción de rayos X el equipo utilizado fue (DRX -Bruker D8 Focus), con parámetros de operación de 20 a 80° a una velocidad de 2° por minuto. Los espectros obtenidos se identificaron utilizando el programa EVA basado en las cartas cristalográficas de la base de datos (JCP2).

Las escorias se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo en el equipo Perkin Elmer System 2000 FT - IR, donde se obtuvieron espectros característicos de las especies y se compararon con trabajos reportados en la literatura [26] para la identificación de los picos característicos.

#### IV.3.2 Obtención de fundentes sintéticos (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Se fabricaron fundentes sintéticos de los sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para determinar el efecto de la adición de diversos contenidos de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las temperaturas de transición y su efecto en la formación de especies mineralógicas, buscando principalmente la formación de la especie titanita. La Tabla 3

muestra las diferentes mezclas estudiadas con las adiciones de óxido de sodio y óxido de boro, en todos los casos se mantiene constante el índice de basicidad constante ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ).

Tabla 3. Variables en el sistema  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$  con I.B.=1

Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%CaO	%TiO <sub>2</sub>	%Na <sub>2</sub> O
1	36	36	18	10
2	33	33	17	17
3	31	31	15	23
Muestra	%SiO <sub>2</sub>	%CaO	%TiO <sub>2</sub>	%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	35	35	20	10
2	30	30	20	20

En este trabajo se fabricaron fundentes sintéticos en base a la composición reportada en la Tabla 3 para tres casos: 1) fusión del fundente a 1380 °C y templado de la escoria; 2) fusión del fundente a la temperatura de fluidez y 3) fusión del fundente a la temperatura de fusión. Para los últimos dos casos la escoria obtenida se enfrió lentamente al interior del horno y se templó en una placa de cobre y flujo de gas argón. En la Figura 22 se observa la rampa de temperaturas para la obtención de las muestras estudiadas y los enfriamientos que se utilizaron para cada una de ellas.

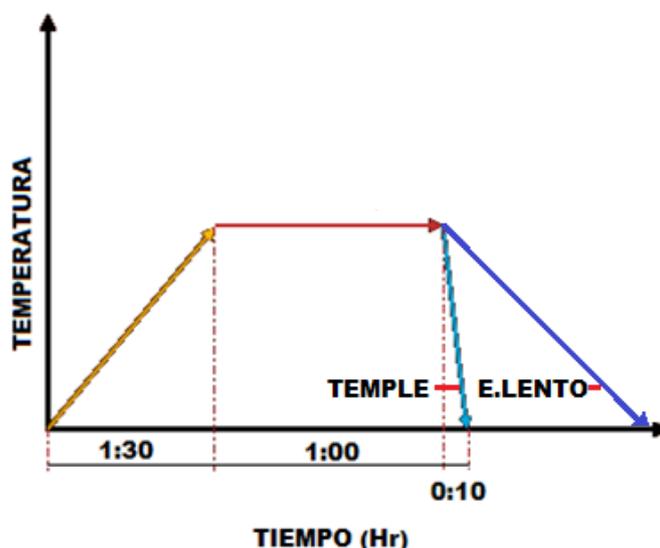


Figura 22. Rampa de temperaturas y tipos de enfriamiento

El tratamiento de las mezclas en cuanto a su homogeneización y pulverización se llevó a cabo de acuerdo al procedimiento señalado en la etapa 1 de la experimentación. Una vez que se identificaron las especies, se concluye la primera etapa de la experimentación para iniciar la etapa 2.

#### IV.4 Etapa 2. Caracterización Física y Química, mediante técnicas de Fusión-Solidificación, DRX, MEB/EDS Y FT-IR

##### IV.4.1 Temperaturas de transición (ablandamiento, fusión y fluidez)

En la Figura 23 se muestra esquemáticamente el procedimiento utilizado para la determinación de las temperaturas de transición.

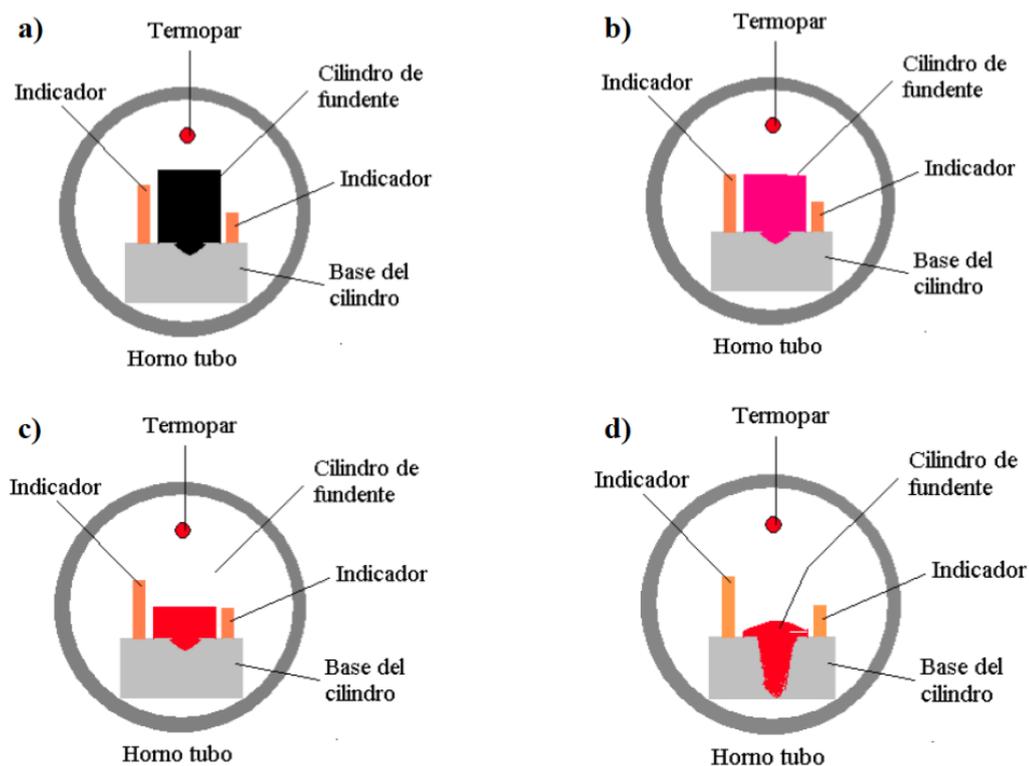


Figura 23. Descripción de la prueba de fusión-solidificación para, a) inicio de la prueba; b) temperatura de ablandamiento; c) temperatura de fusión y d) temperatura de fluidez.

En esta prueba se fabricaron pequeños cilindros de 6mm de diámetro y 10 mm de alto, de fundentes compactados de acuerdo a la norma DIN 51730, los cuales se colocan en un contenedor de acero inoxidable y se introducen a un horno de tubo donde se someten a alta temperatura a una velocidad aproximada de calentamiento de 10 °C/min.

La identificación de cada una de las temperaturas consiste en determinar la variación de la altura del cilindro del fundente cuando éste comienza a fundir; esta prueba es similar a la desarrollada por Foseco [20]. Cuando el cilindro de fundente comienza a fundir su altura inicial va disminuyendo y cuando alcanza la altura de 13/16 de la altura inicial se registra la temperatura de ablandamiento, el calentamiento continúa y la temperatura sigue aumentando; cuando el cilindro alcanza la mitad de la altura inicial se toma como temperatura de fusión y por último cuando el cilindro se funde totalmente y fluye por el canal del contenedor se registra como la temperatura de fluidez. La determinación de estas temperaturas se realiza visualmente con la ayuda de indicadores de altura colocados en la base del cilindro.

#### **IV.4.2 Difracción de rayos X**

En esta técnica de análisis se utilizó un difractómetro D8 Focus Marca Bruker, con un voltaje de 35kV y 25 mA de corriente. Las muestras de escorias fabricadas se prepararon de acuerdo a la técnica difracción de rayos X de polvos, las cuales se montaron en un porta-muestras para su análisis, los parámetros de operación designados para este tipo de materiales fueron: ángulo 2 theta de 20 a 80°, con una velocidad de barrido de 2°/minuto. Los espectros de difracción se identificaron usando el programa EVA y las cartas cristalográficas de la base de datos (JCP2).

#### **IV.4.3 Microscopia electrónica de barrido**

Para llevar a cabo este análisis y debido a que por su naturaleza los fundentes obtenidos no tienen propiedades conductoras por ser óxidos metálicos, las escorias se sometieron a un proceso de evaporación, los cuales fueron recubiertos en la superficie con una película de Au-Pd para hacerlas conductoras y poder ser observadas en el

microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 equipado con EDS (Energy Dispersive Spectra). El EDS es la herramienta de microanálisis de este equipo y se utilizó para llevar a cabo la caracterización de nuestros polvos, obteniendo su composición química y la distribución por elementos en los fundentes.

#### **IV.4.4 Espectroscopia de infrarrojo**

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica eminentemente cualitativa y no destructiva, se realizó con el objeto de aumentar la calidad de la información cualitativa obtenida por medio del espectro infrarrojo. Las variables que influyen de manera importante en la obtención de espectros infrarrojo son: la humedad en los materiales y el tamaño de partícula [21]. El equipo usado para la obtención de los espectros es un Perkin Elmer System 2000 FT - IR, debido a que las muestras son polvos de escorias (fundentes sintéticos), el análisis de polvos en este equipo es muy práctico, ya que no se ven afectados en su montaje al equipo, su manejabilidad y cantidad utilizada es mínima. El primer paso es la calibración del equipo, posteriormente se coloca la muestra, la cual se sujeta por medio de un pisón compactador para que finalmente se inicie el programa de análisis y se obtenga el espectro característico de la muestra.

#### **IV.5 Etapa 3. Estudio termodinámico (FactSage 6.3) - efecto de la adición de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la viscosidad**

Esta etapa se describió en detalle en el capítulo III. En esta parte del trabajo se utilizó el software FactSage para determinar la viscosidad de los sistemas propuestos CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las temperaturas promedio de fluidez determinadas experimentalmente.

## V.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### V.1 Etapa 1. Fabricación de fundentes sintéticos de los sistemas

#### (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O Y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

##### V.1.1 Obtención de la especie mineralógica titanita pura

Los resultados obtenidos en la prueba de obtención de la especie Titanita a partir de componentes puros se observa en el difractograma de la Figura 24. Se observa la presencia de titanita en el sistema (CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) en un 90%, además de la presencia de óxidos de silicio y titanio, esta especie fue obtenida en base a los datos establecidos en la Tabla 2 e identificada como muestra 1.

Para confirmar la presencia mayoritaria de la titanita, se realizó un estudio por espectroscopia de infrarrojo, el cual corrobora la presencia de la especie titanita pura, estos resultados se muestra en la Figura 25, donde se observan los picos característicos de la especie. Estos resultados coinciden con los reportados por U. Bismayera y colaboradores<sup>[26]</sup>.

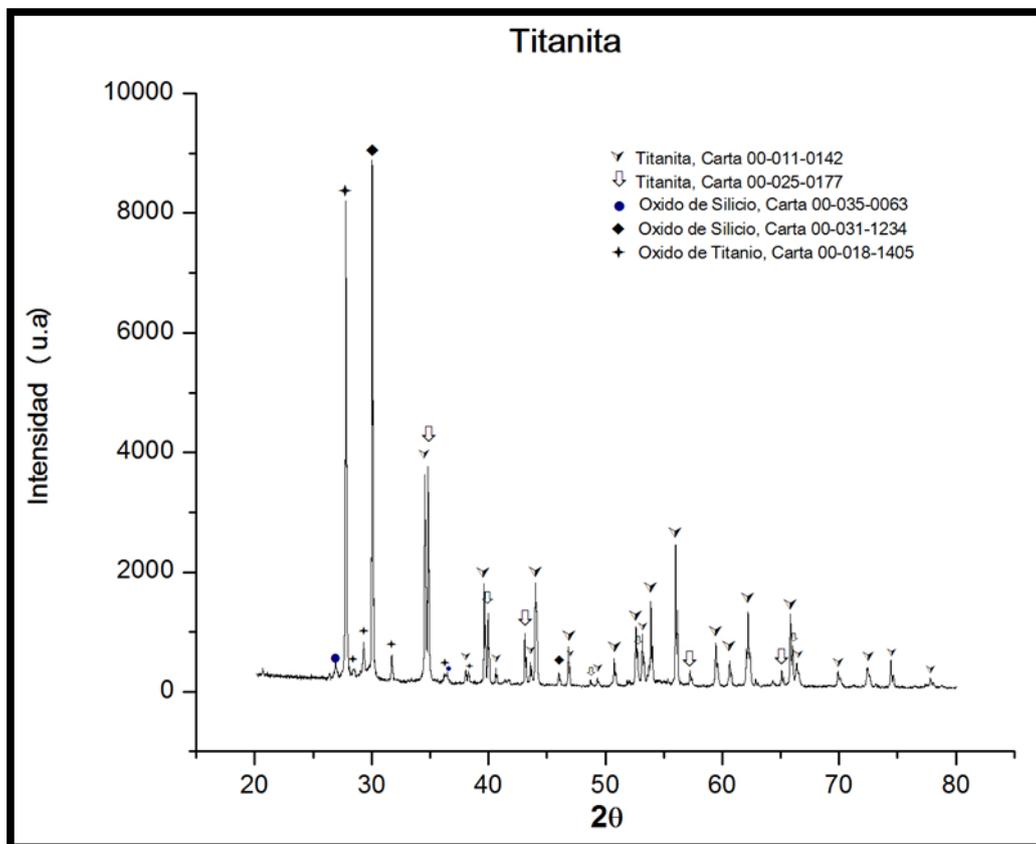


Figura 24. Titanita pura obtenida con los parámetros de la muestra 1 a 1380°C.

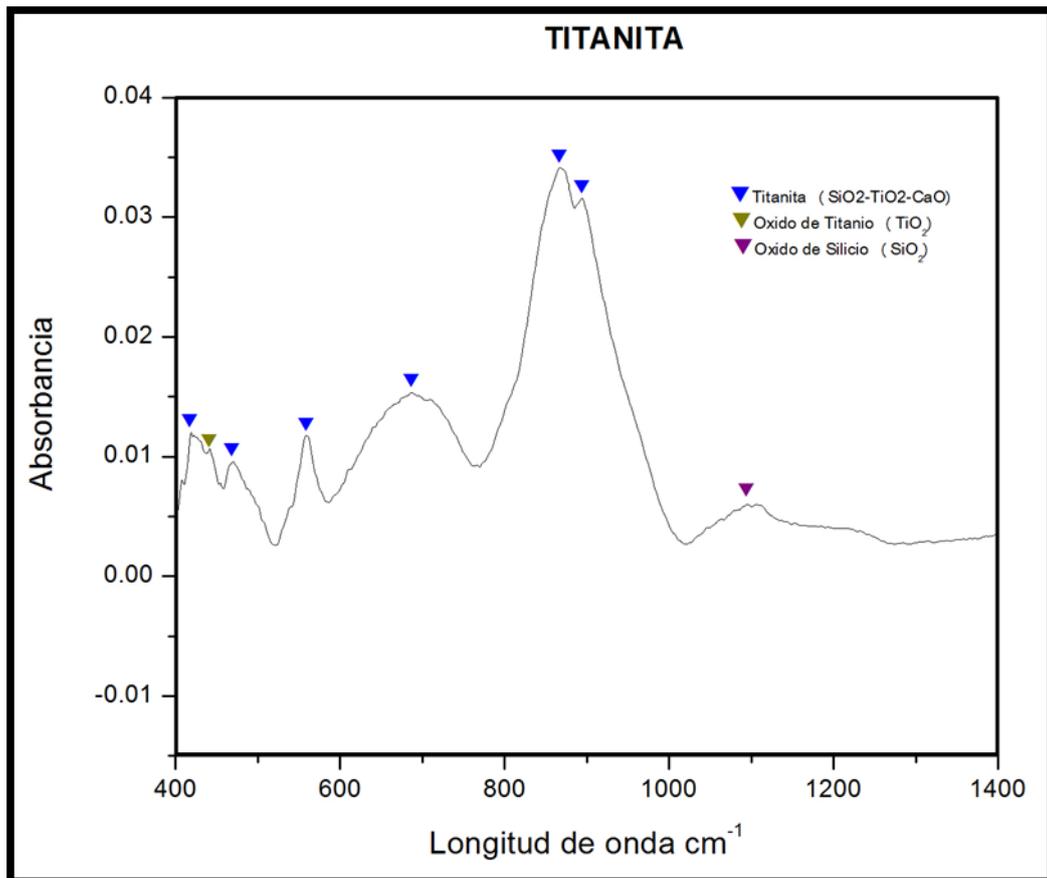


Figura 25. IR obtenido de la especie Titanita.

El análisis realizado para la especie titanita a partir del diagrama ternario, indicó que es posible su obtención a 1380° C y relaciones de mezcla de 45.4% SiO<sub>2</sub> + 22% TiO<sub>2</sub> y 34.6%CaO.

En este punto se estableció que la especie titanita se obtiene a una elevada temperatura de 1380°C, lo que representa un inconveniente para los parámetros del proceso de colada continua, de aquí el objetivo del trabajo de obtener la titanita a baja temperatura, para lo cual se adicionaron óxidos rompedores de red como el Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se obtuvieron espectros característicos de la especie pura titanita a partir de las mezclas propuestas en la Tabla 3 para su interpretación e identificación. Los espectros obtenidos de la especie se muestran en las Figuras 26 y 27.

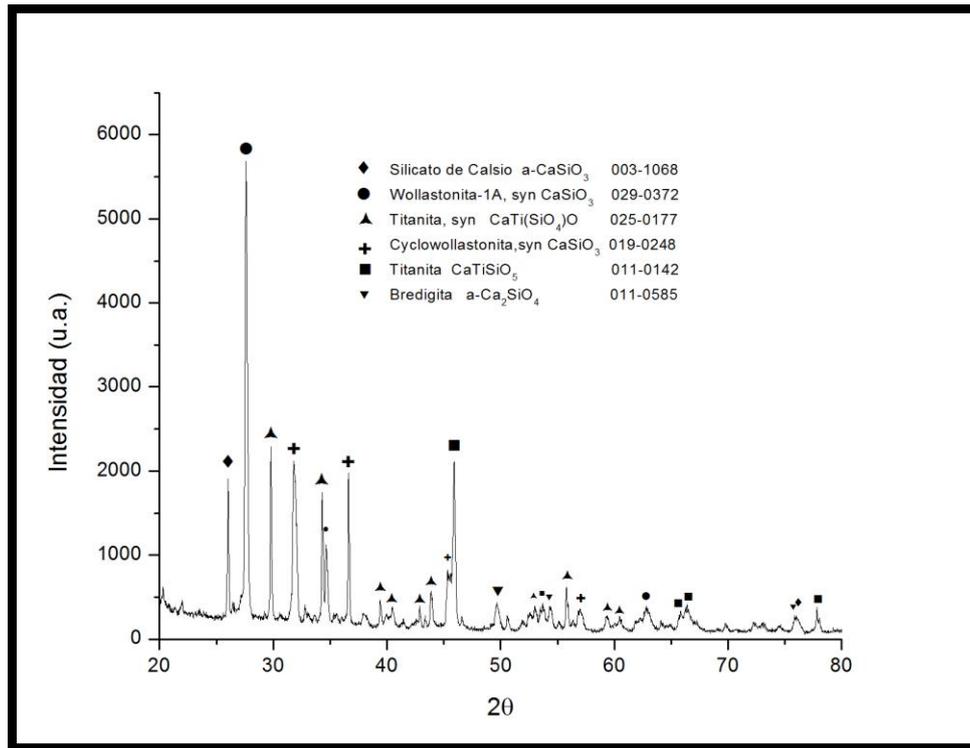


Figura 26. Titanita I.B.= 1 (Enfriamiento Rápido) a 1380°C.

En la Figura 26, observamos la presencia de la especie titanita pura con una relación ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ), observamos la presencia de dos tipos de esta especie titanita, las cuales representan aproximadamente el 40% del contenido de las especies obtenidas en el diagrama, para este análisis se identificaron como especies relevantes y destacadas por ser las de mayor presencia en el espectro a la wollastonita, cyclo wollastonita y silicato de calcio, dado que se encuentra la especie titanita en el sistema permitirá observar el efecto al adicionar el  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  en el sistema sujeto a estudio para el desarrollo de los fundentes sintéticos.

Para complementar el análisis de este sistema base  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , y la obtención de la especie pura titanita se realizó la obtención de ésta con enfriamiento lento, esto debido a que dependiendo de las variaciones establecidas por el incremento en la temperatura y el tipo de enfriamiento se caracterizaron las especies mineralógicas de los sistemas estudiados. Los resultados se muestran en la Figura 27, donde se corrobora la obtención de esta especie mineralógica en los dos casos, tanto para enfriamiento lento como rápido (temple).

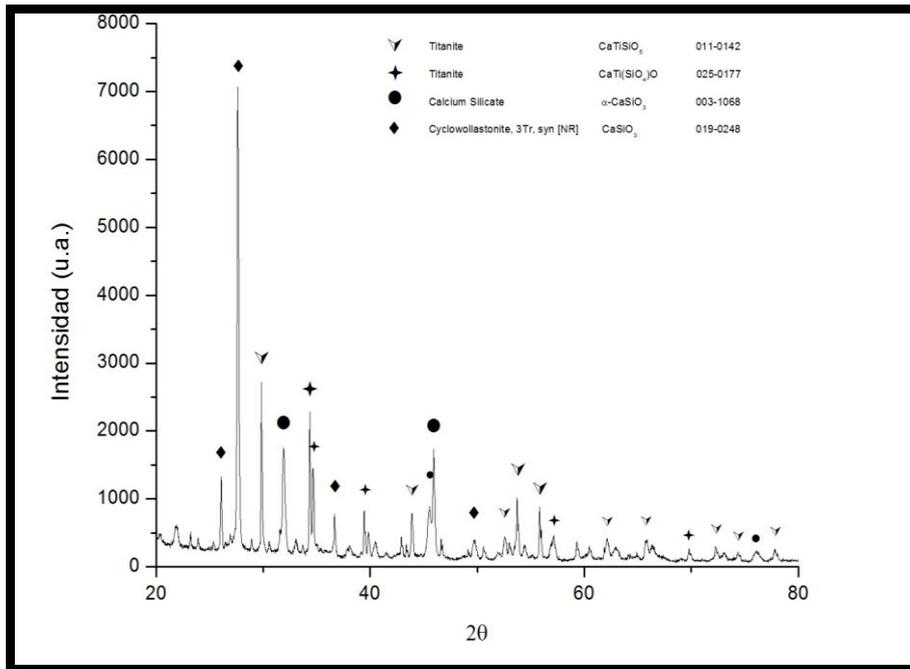


Figura 27. Titanita I.B.= 1 (Enfriamiento Lento) a 1380°C.

En este caso, se observa la presencia de dos tipos de la especie titanita, las cuales representan aproximadamente el 50% del contenido de las especies en el diagrama, aunque se obtuvieron especies como lo son cyclo wollastonita y silicato de calcio, destacando los de mayor presencia. La presencia de la especie titanita en el sistema permitirá observar el efecto de las adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{B}_2\text{O}_3$  para éste tipo de enfriamiento en el estudio.

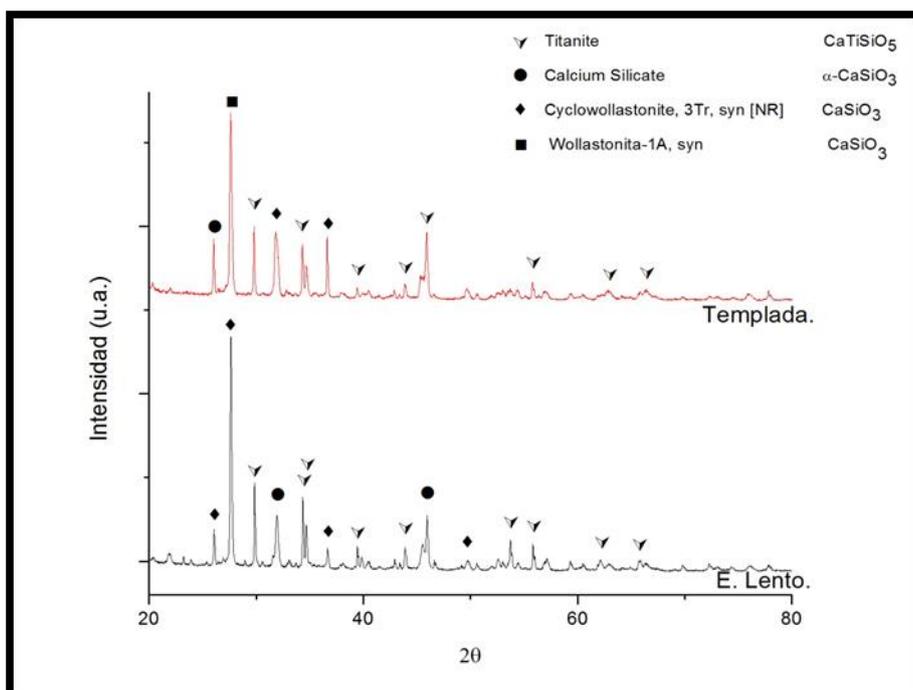


Figura 28. "Titanita pura" bajo el efecto de 2 tipos de enfriamiento.

La Figura 28, muestra el análisis de la especie pura titanita obtenida del sistema base CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> para los dos tipos de enfriamiento (rápido y lento), donde se observa la presencia de la titanita en ambos casos en proporciones similares. Debido a estos resultados se precisa que la variación respecto al tipo de enfriamiento de esta especie no afecta su obtención para el sistema.

Observando detenidamente el efecto que se presenta en el resto de las especies se puede decir que debido al tipo de enfriamiento en este caso enfocando al temple, se optimiza la transformación de la especie titanita debido a que no se da el tiempo suficiente para que transforme en otras especies como lo son la wollastonita, cyclowollastonita y silicato de calcio, sin embargo al darle el tiempo suficiente a estas especies de transformarse se observa que tanto la especie titanita como la cyclowollastonita propician la formación del silicato de calcio y a su vez la wollastonita propicia la formación de la cyclowollastonita.

## V.2 Etapa 2. Caracterización Física y Química

### V.2.1 Temperaturas de transición

Se llevaron a cabo adiciones de 10, 17 y 23 %Na<sub>2</sub>O y de 10 y 20%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la titanita pura de acuerdo a la Tabla 3 reportada en la parte experimental de este trabajo. Las mezclas fabricadas se homogeneizaron para determinar sus temperaturas de transición. Los resultados de las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O se muestran en la Tabla 5. Las pruebas de la determinación de las temperaturas se llevaron a cabo 4 veces para obtener un promedio. Las gráficas presentan las temperaturas de transición determinadas para la titanita pura, los resultados se observan en la Tabla 4.

Tabla 4. Temperaturas de transición de la titanita.

Temperatura °C	a	b	Promedio
Ablandamiento	1350	1348	1349
Fusión	1359	1357	1358
Fluidez	1370	1368	1369

Tabla 5. Temperaturas de transición del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O.

<b>10% Na<sub>2</sub>O</b>					
<b>Temperatura °C</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>Promedio</b>
<b>Ablandamiento</b>	1197	1195	1199	1200	<b>1197</b>
<b>Fusión</b>	1208	1209	1211	1210	<b>1209</b>
<b>Fluidez</b>	1229	1233	1233	1235	<b>1232</b>
<b>17% Na<sub>2</sub>O</b>					
<b>Temperatura °C</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>Promedio</b>
<b>Ablandamiento</b>	1144	1146	1146	1144	<b>1145</b>
<b>Fusión</b>	1167	1175	1170	1173	<b>1171</b>
<b>Fluidez</b>	1183	1190	1187	1190	<b>1187</b>
<b>23% Na<sub>2</sub>O</b>					
<b>Temperatura °C</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>c</b>	<b>d</b>	<b>Promedio</b>
<b>Ablandamiento</b>	1087	1092	1090	1090	<b>1089</b>
<b>Fusión</b>	1113	1115	1119	1125	<b>1118</b>
<b>Fluidez</b>	1154	1159	1157	1160	<b>1157</b>

Para observar claramente el efecto de la adición del Na<sub>2</sub>O en las temperaturas de transición de la titanita, los resultados de la Tabla 5 se graficaron en la Figura 29 donde se observa claramente que conforme se incrementa el óxido de sodio, las tres temperaturas de transición disminuyen.

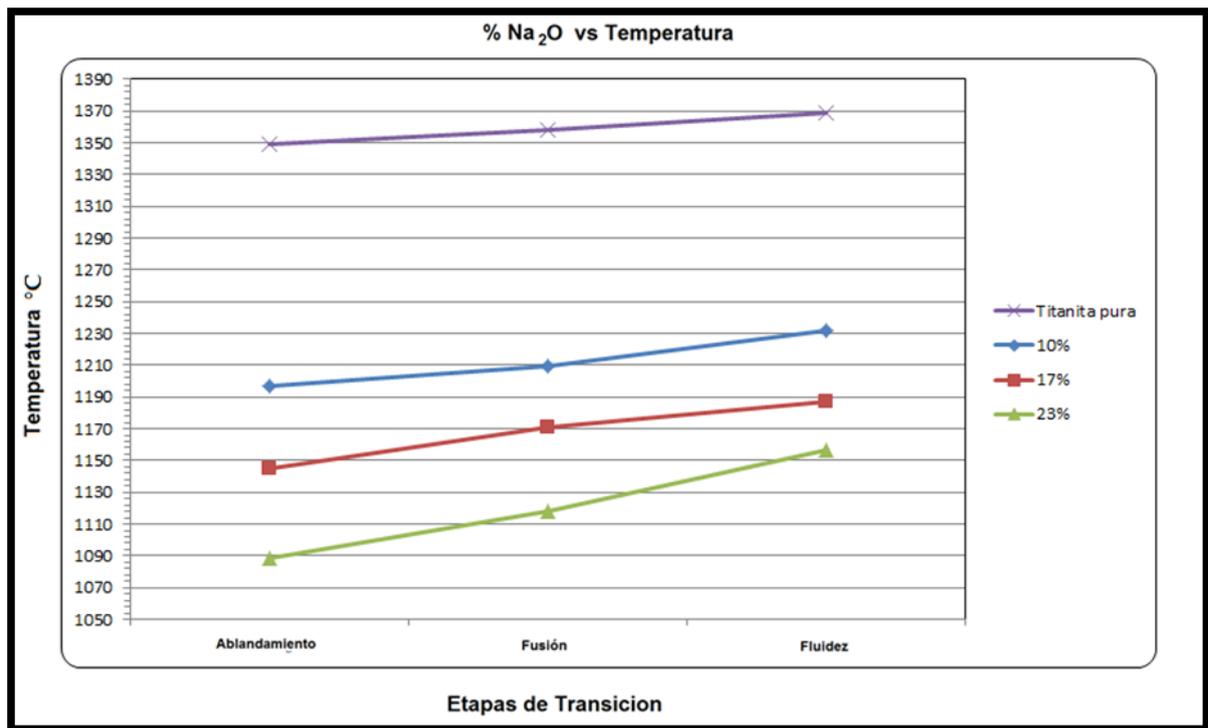


Figura 29. Efecto del contenido de Na<sub>2</sub>O sobre las temperaturas de transición.

Los resultados de las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se muestran en la Tabla 6 y en la gráfica de la Figura 30.

Tabla 6. Temperaturas de transición del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

10% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Temperatura °C	a	b	c	d	Promedio
Ablandamiento	1136	1142	1132	1135	1136
Fusión	1183	1173	1157	1162	1168
Fluidez	1217	1219	1216	1220	1218
20% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
Temperatura °C	a	b	c	d	Promedio
Ablandamiento	1070	1060	1058	1063	1062
Fusión	1118	1125	1118	1115	1119
Fluidez	1147	1189	1169	1173	1169

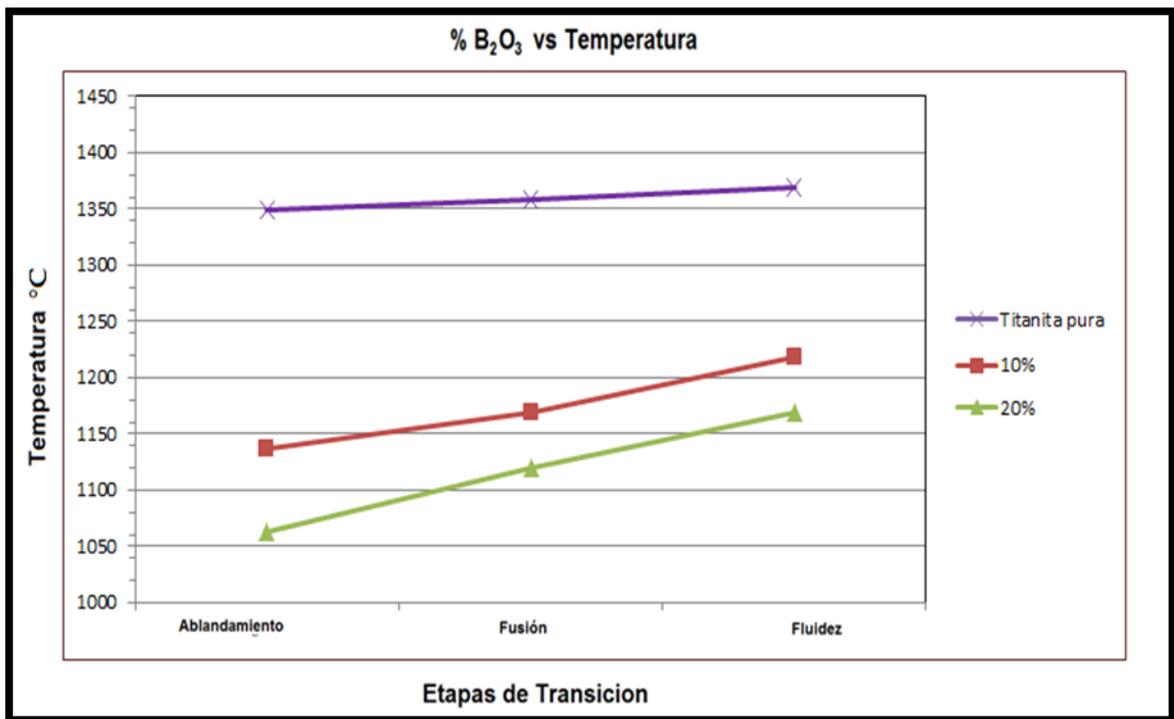


Figura 30. Efecto del contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre las temperaturas de transición.

Los resultados obtenidos respecto a las adiciones de Na<sub>2</sub>O en la Figura 29, se destaca que al incrementar la adición del Na<sub>2</sub>O en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se disminuye la temperatura. Se observa que la adición del 23% de Na<sub>2</sub>O presentó la mayor reducción de temperatura en 212°C, esto es de 1369 a 1157 °C. La Figura 30 muestra que la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenta un efecto similar al Na<sub>2</sub>O en la reducción de las temperaturas de transición de la titanita pura. La mayor reducción en este caso fue con la adición del 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obteniendo una reducción de 200 °C.

Por lo tanto al llevar a cabo la comparación de ambas adiciones sobre la titanita pura se llega a la conclusión de que con la adición de 23% Na<sub>2</sub>O se obtienen los mejores resultados, pero a su vez analizando las temperaturas de la titanita respecto a cada adición de los dos sistemas se obtiene una disminución mayor con las adiciones de 10% y 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dando una reducción de 151 y 200°C respectivamente, ya que con las adiciones de sodio de 10, 17 y 23 % la disminución de la temperatura de 1369° es de 137°, 182° y 212° C, respectivamente.

El efecto de los óxidos de sodio y boro han demostrado su desempeño como fuertes rompedores de la red de silicato, con lo cual, las temperaturas de transición de los fundentes sintéticos disminuyen, obteniendo valores cercanos a los reportados para fundentes con flúor que presentan una temperatura de fluidez de 1100°C, ya que los resultados obtenidos para los fundentes libres de flúor presentaron temperaturas de fluidez de 1157°C con Na<sub>2</sub>O y 1169°C B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se ha reportado [2] que para aceros bajo carbono se requiere de una temperatura de fluidez de 1070°C y una viscosidad de 2.5 P; mientras que para aceros alto carbono se requieren temperaturas de fluidez de 1190°C y viscosidades de 0.8 P en el proceso de colada continua de planchón de acero convencional. Por lo que una adecuada selección de mezcla puede satisfacer las necesidades en la producción de aceros alto carbono.

## V.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los difractogramas de las Figuras 26 y 27 presentan los resultados de los fundentes sintéticos fundidos a 1380 °C de acuerdo a la composición química de la tabla 3, templados en una placa de cobre y por medio de gas argón. Para todos los casos el índice de basicidad (CaO/SiO<sub>2</sub>) se mantuvo constante en 1. Los resultados presentan las especies mineralógicas formadas y su carta de identificación de acuerdo a la base de datos (JCP2).

La Figura 31 presenta los resultados para el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O con 10% Na<sub>2</sub>O a 1380 °C. En el difractograma se observa la formación de una gran cantidad de especies, las cuales varían en su contenido de acuerdo con la intensidad de los picos. Se observa la presencia de titanita en poca cantidad, existen otras especies asociadas al titanio como la perovskita y óxidos de titanio; sin embargo, las especies más abundantes son silicatos de calcio como la cyclo wollastonita, entre otros.

Ahora se observa que al adicionar Na<sub>2</sub>O en el sistema se está inhibiendo la presencia de la especie titanita y se presenta la formación de especies más complejas, notando la desaparición de la especie wollastonita y ahora la formación de la especie perovskita.

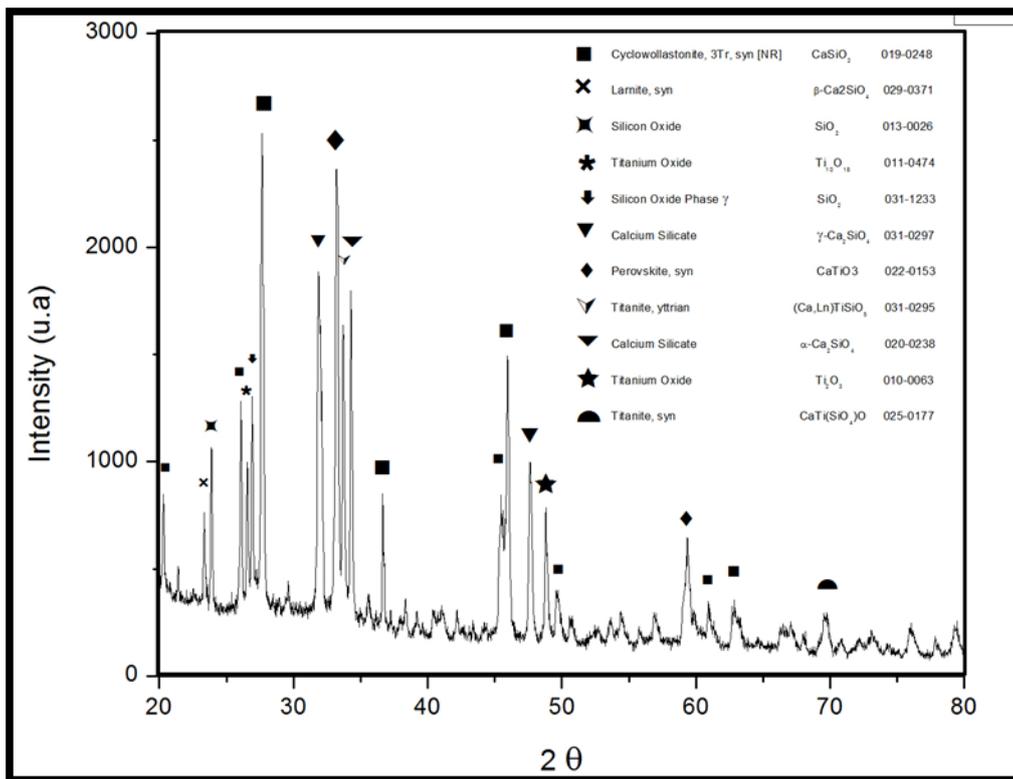


Figura 31. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O para I.B. =1, 18% TiO<sub>2</sub> y 10 %Na<sub>2</sub>O a 1380 °C.

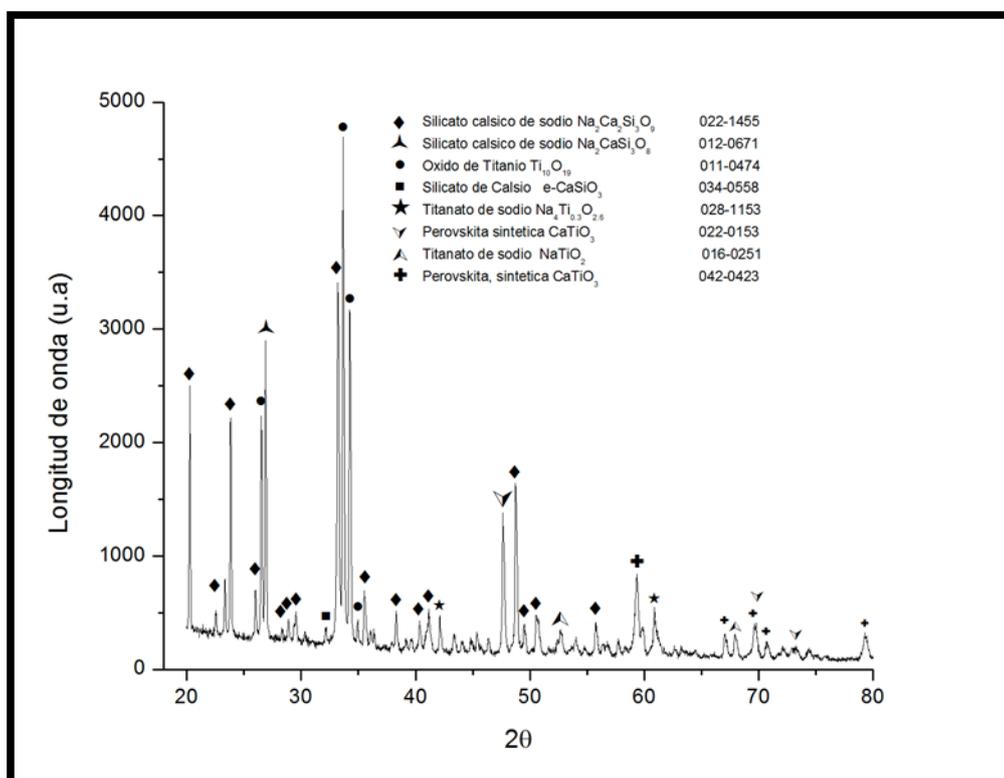


Figura 32. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O para I.B. =1, 17% TiO<sub>2</sub> y 17 %Na<sub>2</sub>O a 1380 °C.

El efecto de la adición de 17% Na<sub>2</sub>O al sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se observa en la Figura 32. El difractograma presenta la formación de especies complejas. La adición de un mayor contenido de Na<sub>2</sub>O inhibe la formación de la titanita y se propicia la formación de perovskita y titanato de sodio. También se observa óxido de titanio y en mayor proporción silicatos de calcio y silicatos de calcio sódicos.

En la Figura 33, se muestra el efecto de la adición del 23% Na<sub>2</sub>O al sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sobre la formación de especies. En este difractograma nuevamente se identificó la formación de la titanita en pequeñas proporciones. Se observan contenidos apreciables de silicato cálcico de sodio y silicatos de calcio, además de óxido de titanio sin combinar.

Se determina de estos resultados que las adiciones de óxido de sodio no propician la formación de titanita y promueve la formación de perovskita y titanato de sodio; sin embargo, la formación de titanita bajo estas condiciones se encuentra presente. A partir de estos resultados se establece que el efecto que tiene el Na<sub>2</sub>O en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O, promueve la formación de especies mineralógicas complejas entre ellas la titanita a baja temperatura.

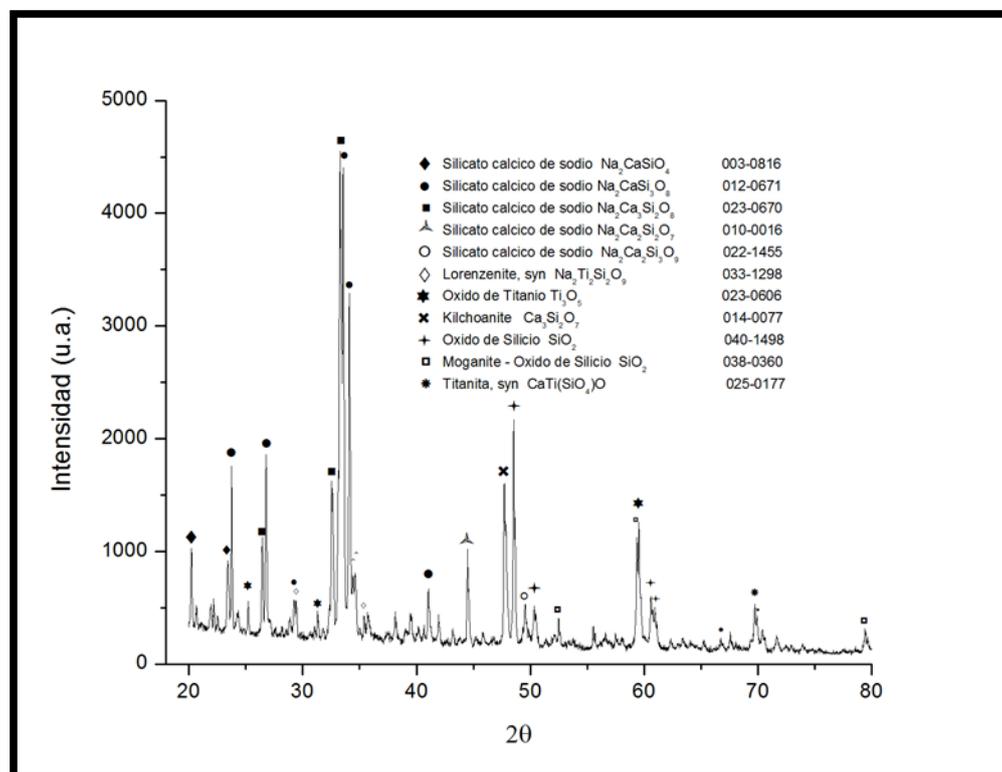


Figura 33. Difractograma obtenido del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O para I.B. =1, 15% TiO<sub>2</sub> y 23 %Na<sub>2</sub>O a 1380 °C.

Identificado el efecto que se obtiene al adicionar el  $\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema puro  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , ahora se muestra el efecto del  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Las Figuras 34 y 35 presentan el efecto de la adición de óxido de boro a la titanita pura, por lo que se analizara ahora el efecto en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . El índice de basicidad es de uno y la composición química de los fundentes sintéticos es en base a la Tabla 3. La temperatura de fusión fue de  $1380^\circ\text{C}$  y la escoria se templó con un flujo de argón y vaciándola en una placa de cobre. La Figura 34 muestra los resultados de adicionar 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$  a la titanita.

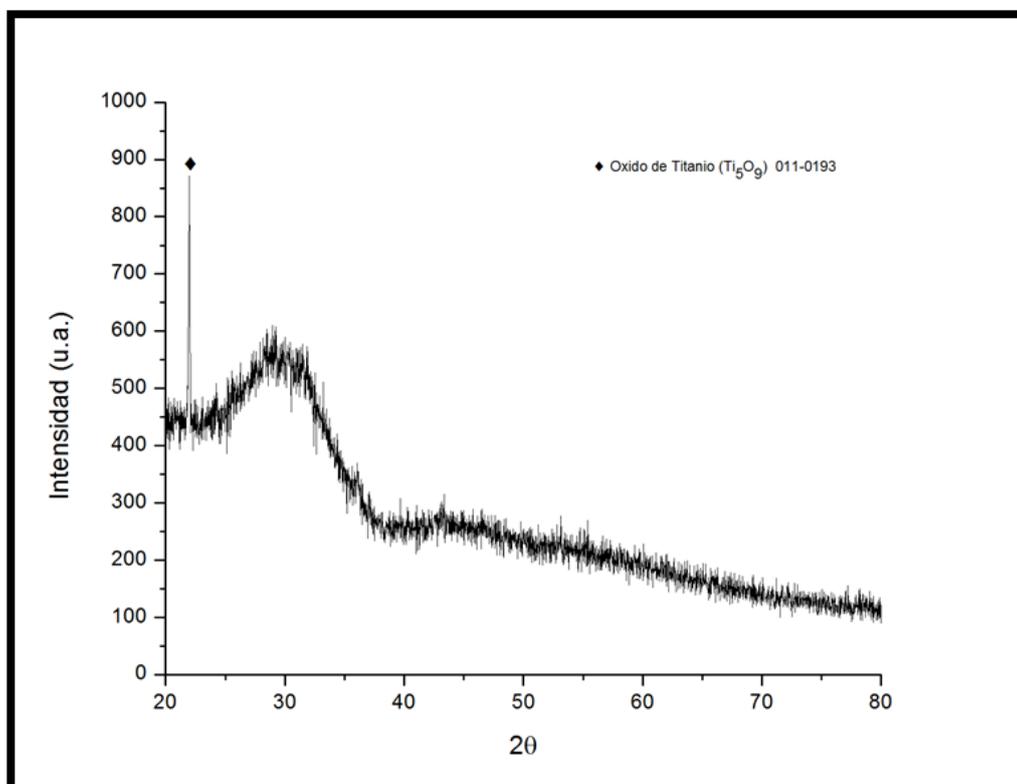


Figura 34. Difractograma obtenido del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  para I.B. =1, 20%  $\text{TiO}_2$  y 10 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  a  $1380^\circ\text{C}$ .

Los resultados de la Figura 34 indican un comportamiento amorfo de este fundente, presentando una única especie cristalina identificada como óxido de titanio. La Figura 35 presenta el difractograma para un fundente con una mayor cantidad de óxido de boro de 20%, en este caso se observa nuevamente un efecto de un comportamiento amorfo; sin embargo, se presenta una mayor cantidad de especies cristalinas

mineralógicas, las cuales corresponden en su mayoría a cuarzo sintético en una proporción aproximada de 80%, además se identificaron en menor proporción especies como el titanato de calcio, óxido de boro y el borato cálcico.

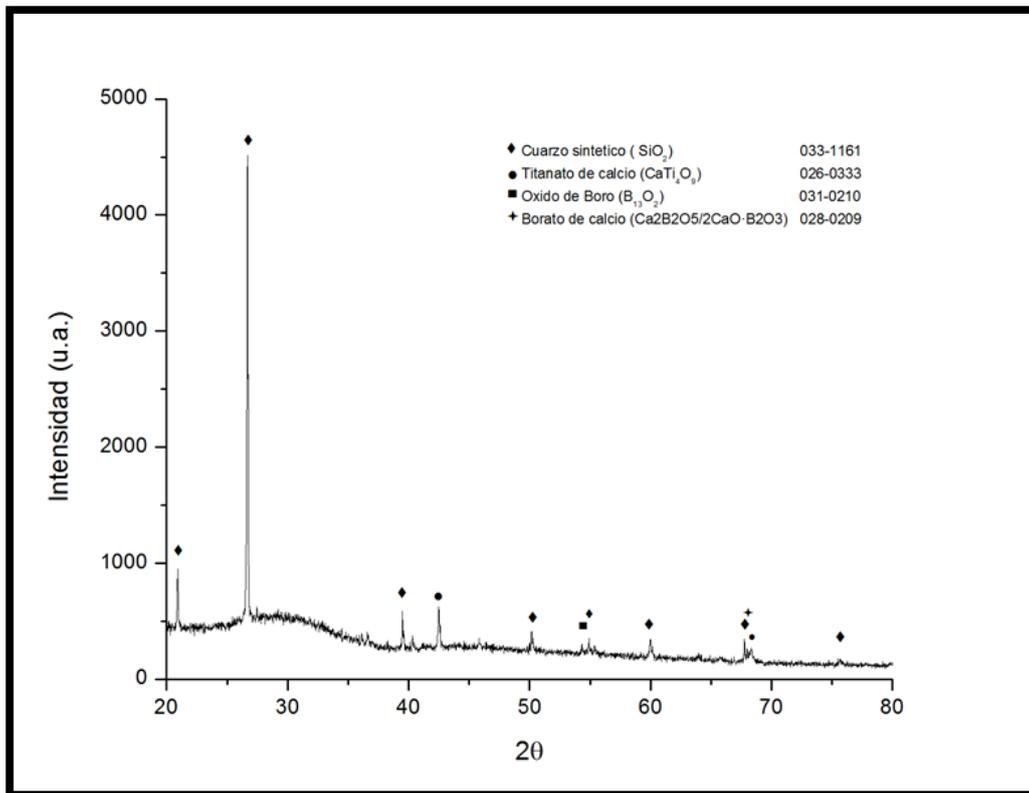


Figura 35. Difractograma obtenido del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  para I.B. =1, 20%  $\text{TiO}_2$  y 20 %  $\text{B}_2\text{O}_3$  a 1380 °C.

En estos resultados con la adición de óxido de boro, no se identificó la presencia de la titanita bajo estas condiciones experimentales, por lo que se decidió calentar los fundentes sintéticos a las temperaturas de fusión y fluidez determinadas experimentalmente y enfriarlos lenta y rápidamente para determinar su comportamiento de solidificación en la formación de especies mineralógicas. La composición química de los fundentes sintéticos es en base a la Tabla 3 y así como las temperaturas de transición se basaron en los resultados reportados en la Tabla 5 y 6.

Las Figuras 36 y 37 muestran el efecto de la adición de 10, 17 y 23% Na<sub>2</sub>O para la temperatura de fusión de 1209, 1171 y 1118°C, respectivamente, enfriadas rápida y lentamente. Se observa para la condición de enfriamiento rápido que a bajos contenidos de óxido de sodio la especie predominante es la perovskita (CaTiO<sub>3</sub>), la cual disminuye su contenido con el incremento del óxido de sodio en la escoria. Se observa que de 10 a 17% de Na<sub>2</sub>O se incrementan los contenidos del silicato cálcico de sodio (Na<sub>2</sub>CaSiO<sub>4</sub>) y de silicato de sodio; mientras que con un incremento mayor de óxido de sodio se evita la formación de los silicatos anteriores para dar lugar a la forma de la kilchoanita. En ambos casos a estas condiciones no se forma la titanita. En la condición de enfriamiento lento, aparecen las mismas especies identificadas en la condición de temple y únicamente aparece una nueva especie en baja proporción identificada como larnita.

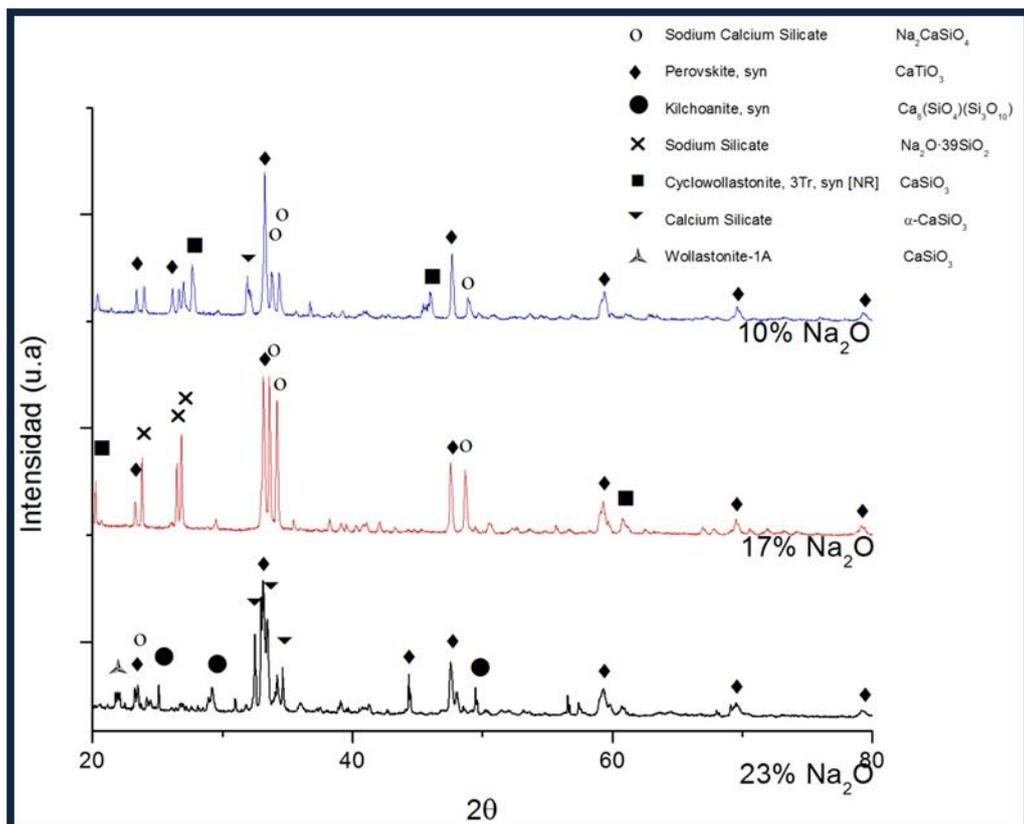


Figura 36. Efecto de la adición de Na<sub>2</sub>O en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a la temperatura de Fusión (1209, 1171 y 1118°C) enfriada rápidamente.

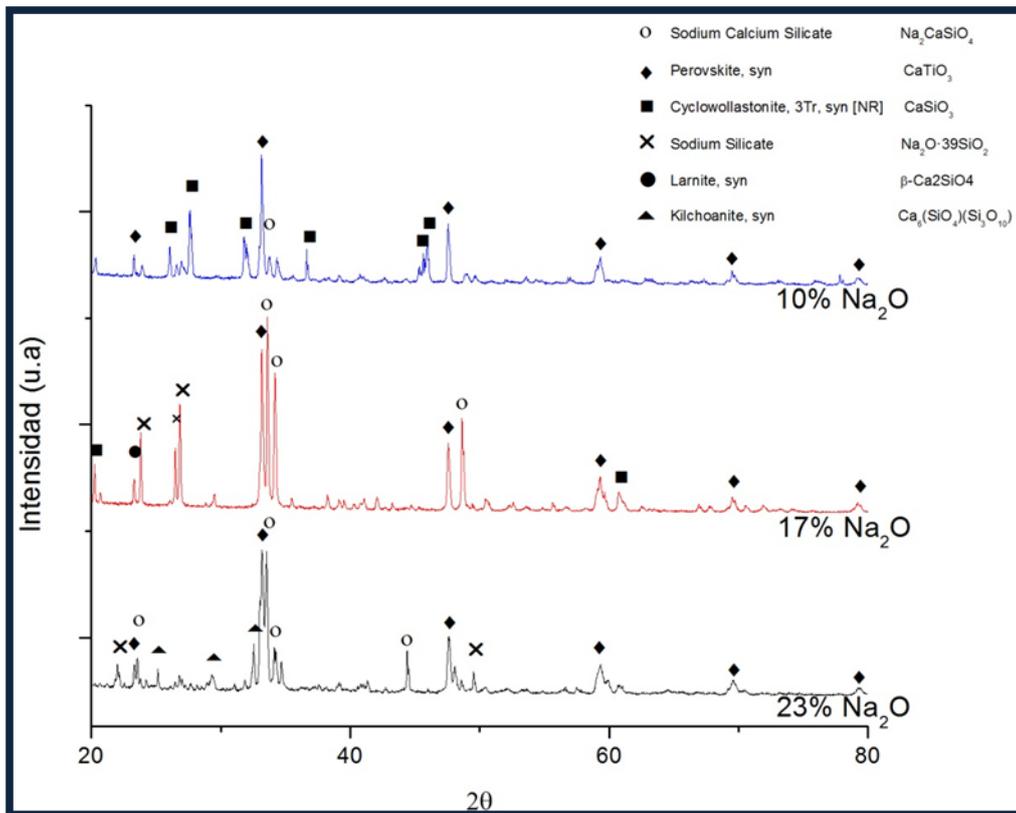


Figura 37. Efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  a la temperatura de Fusión (1209, 1171 y 1118°C) enfriada lentamente.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos en el estudio termodinámico para las adiciones de  $\text{Na}_2\text{O}$  se observa que las especies predominantes presentes para las temperaturas de fusión son: para 10% la especie predominante es perovskita y pseudowollastonita, para adiciones de 17 y 23% presenta la especie perovskita. Comparando los resultados obtenidos, en ambos casos son equivalentes y se puede decir que coinciden en su totalidad a diferencia de que experimentalmente se obtuvieron las especies de silicato cálcico de sodio y el silicato de sodio.

Las Figuras 38 y 39 muestran el efecto de la adición de 10, 17 y 23%  $\text{Na}_2\text{O}$  para la temperatura de fluidez de 1232, 1187 y 1157°C enfriadas rápida y lentamente, respectivamente. Se observa para la condición de enfriamiento rápido que a bajos contenidos de óxido de sodio la especie predominante es la cyclowollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ), la cual disminuye su contenido con el incremento del óxido de sodio en la escoria. Se

observa que de 10 a 17 % de  $\text{Na}_2\text{O}$  se forma la especie perovskita y el silicato de sodio a expensas de la cyclowollastonita; mientras que con un incremento mayor de óxido de sodio las especies estables son la perovskita y el silicato de calcio sódico. En la condición de enfriamiento lento, se observa un comportamiento similar al identificar las especies en la condición de temple, la única diferencia es que la perovskita se forma con el contenido de óxido de sodio más bajo. En ambos casos a estas condiciones no se forma la titanita. En el enfriamiento lento la perovskita es la especie estable, la cual se presenta para los tres contenidos de óxido de sodio evaluados, lo que indica que un enfriamiento lento aporta el tiempo suficiente para la formación de la perovskita, la cual representa una proporción aproximada de un 50 a 60% de las especies totales.

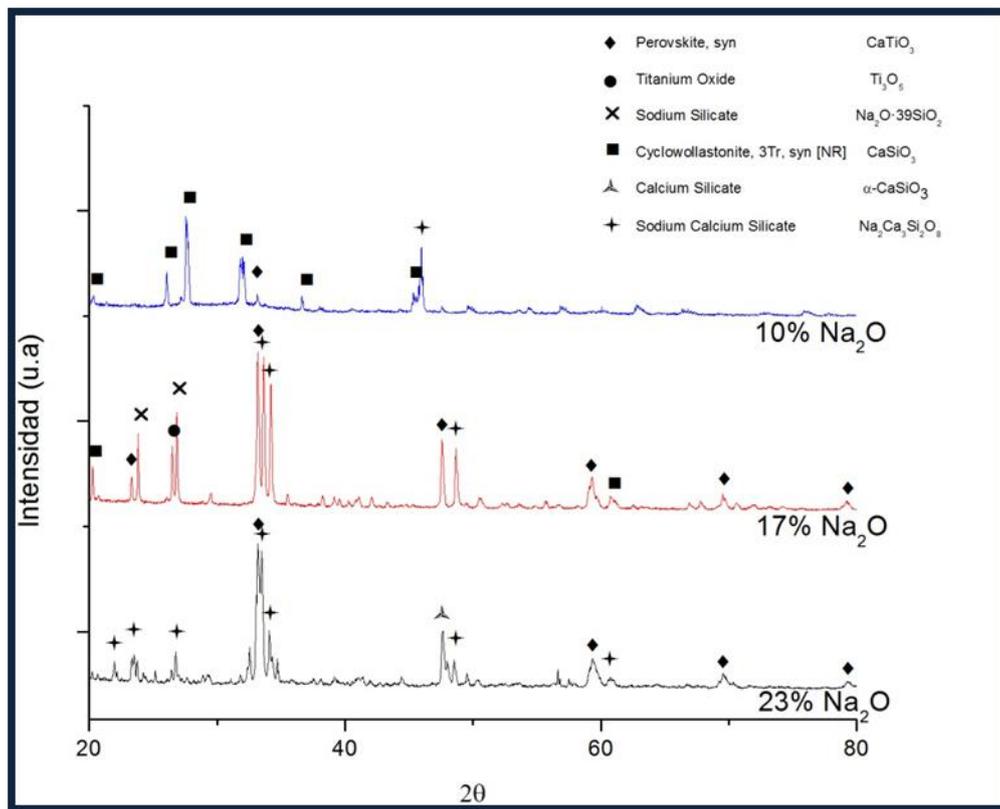


Figura 38. Efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  a la temperatura de Fluidez (1232, 1187 y 1157°C) enfriada rápidamente.

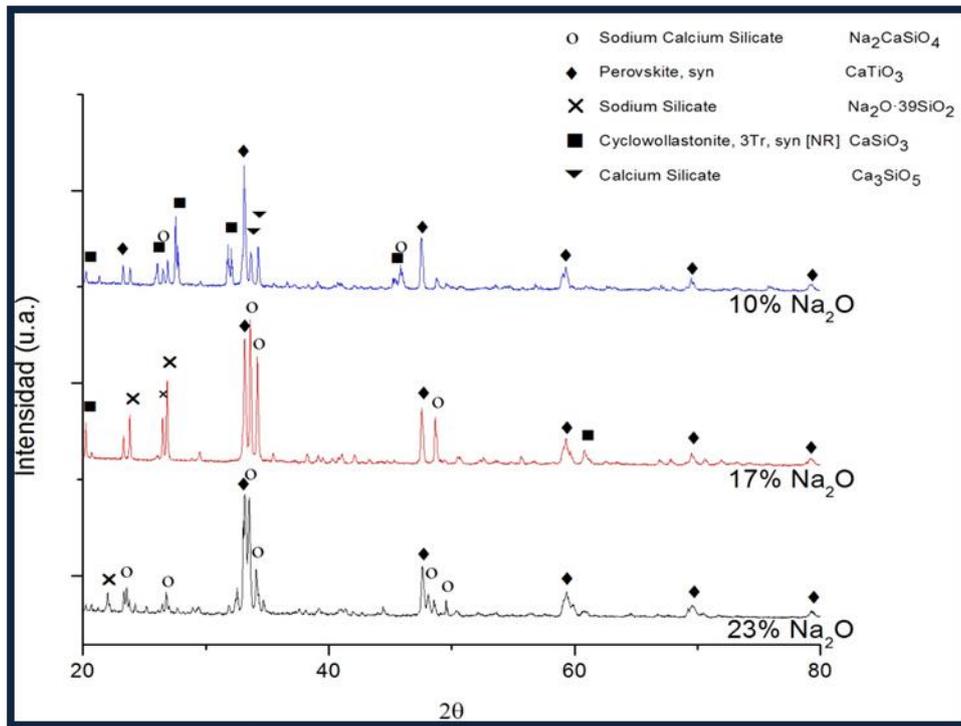


Figura 39. Efecto de la adición de  $\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  a la temperatura de Fluidéz (1232, 1187 y 1157°C) enfiada lentamente.

Los resultados del estudio termodinámico para 10%, 17% y 23% de  $\text{Na}_2\text{O}$  para 1100 y 1200°C, presentan como especies predominantes: perovskita y pseudo-wollastonita, basados en la temperatura de fluidéz obtenida experimentalmente, estableciendo una concordancia entre ambos resultados obtenidos, los experimentales y los presentados por el software FactSage.

Las Figuras 40 y 41 muestran el efecto de la adición de 10 y 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$  para la temperatura de fusión de 1168 y 1119°C enfiada rápida y lentamente, respectivamente. Para la condición de enfriamiento rápido tenemos que a bajos contenidos de óxido de boro la especie predominante es la titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) con pequeñas cantidades de  $\text{SiO}_2$ . Se observa que al incrementar el contenido de óxido de boro de 10 a 20 %, la presencia de titanita disminuye y el óxido de silicio se incrementa, presentándose como cuarzo. En la condición de enfriamiento lento, se estabiliza la especie titanita por el mayor tiempo de solidificación que se le da a las muestras, promoviendo la difusión y obteniendo una mayor cantidad de titanita. Al incrementar el contenido de óxido de boro, se propicia la formación de óxido de silicio, aunque en menor proporción que en la condición de enfriamiento rápido.

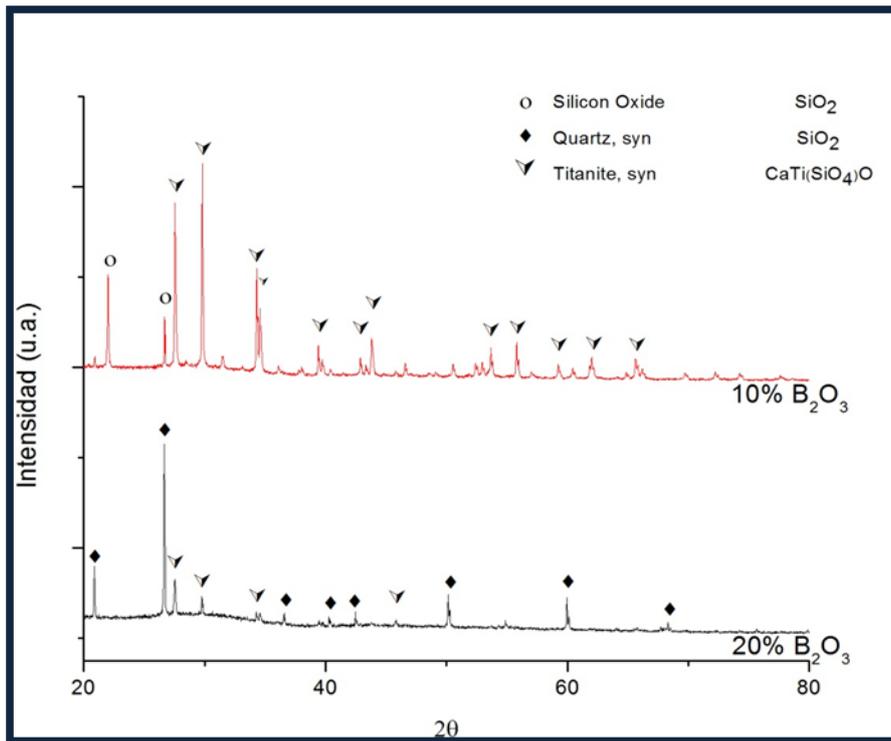


Figura 40. Efecto de la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a la temperatura de Fusión (1168 y 1119°C) enfriada rápidamente.

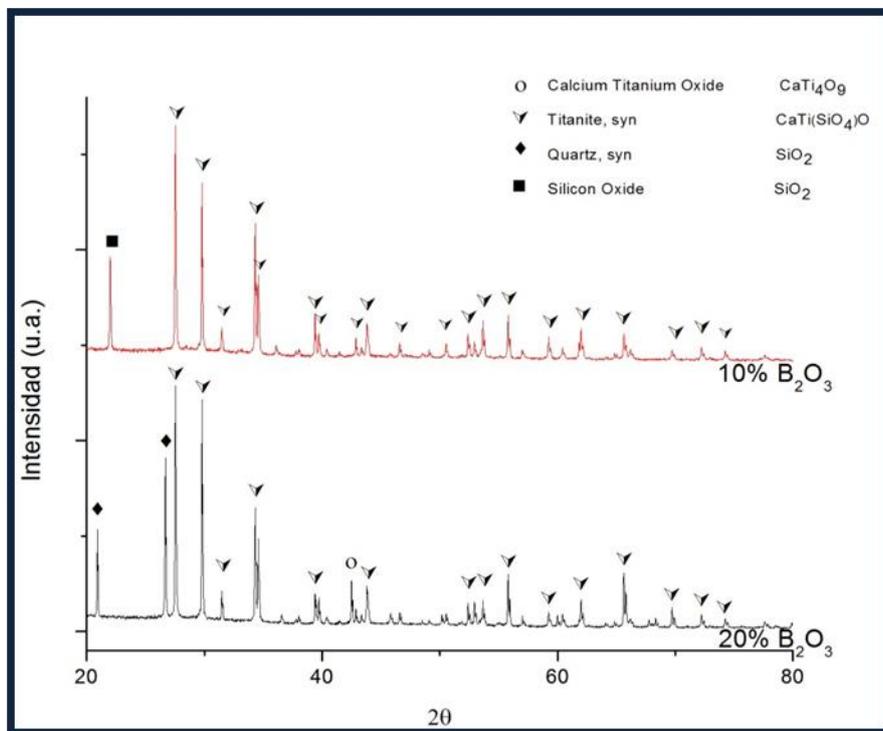


Figura 41. Efecto de la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> a la temperatura de Fusión (1168 y 1119°C) enfriada lentamente.

La comparación de resultados experimentales y termodinámicos para este sistema con adiciones de 10% y 20%  $B_2O_3$  a la temperatura de fusión presenta como especies predominantes a la titanita y cuarzo, para ambos casos las especies son las mismas a diferencia que el análisis termodinámico es ideal y reduce el número de especies obtenidas en este caso a titanita y tridimita.

Las Figuras 42 y 43 muestran el efecto de la adición de 10 y 20%  $B_2O_3$  en el sistema  $CaO-SiO_2-TiO_2$  para la temperatura de fluidez de 1218 y 1169°C enfriada rápida y lentamente, respectivamente. Se observa para la condición de enfriamiento rápido que a bajos contenidos de óxido de boro la especie predominante es la titanita ( $CaTiSiO_5$ ) con pequeñas cantidades de  $SiO_2$ . Se observa que al incrementar el contenido de óxido de boro de 10 a 20 %, la titanita se descompone para formar rutilo ( $TiO_2$ ) y cuarzo. En esta condición se forma un silicato de boro ( $B_2SiO_5$ ) en pequeña proporción. En la condición de enfriamiento lento, se estabiliza la especie titanita con pequeñas cantidades de óxido de silicio. Al incrementar el contenido de óxido de boro, se propicia la formación de óxido de silicio como cuarzo y rutilo, los cuales se forman a expensas de la titanita.

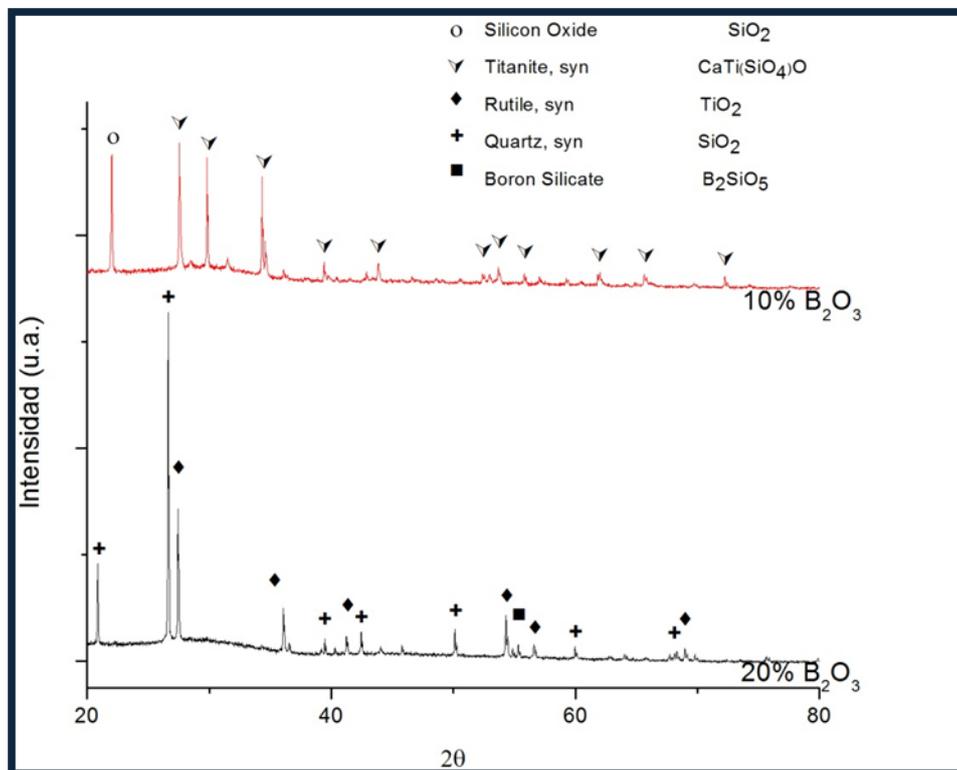


Figura 42. Efecto de la adición de  $B_2O_3$  en el sistema  $CaO-SiO_2-TiO_2$  a la temperatura de Fluidez (1218 y 1169°C) enfriada rápidamente.

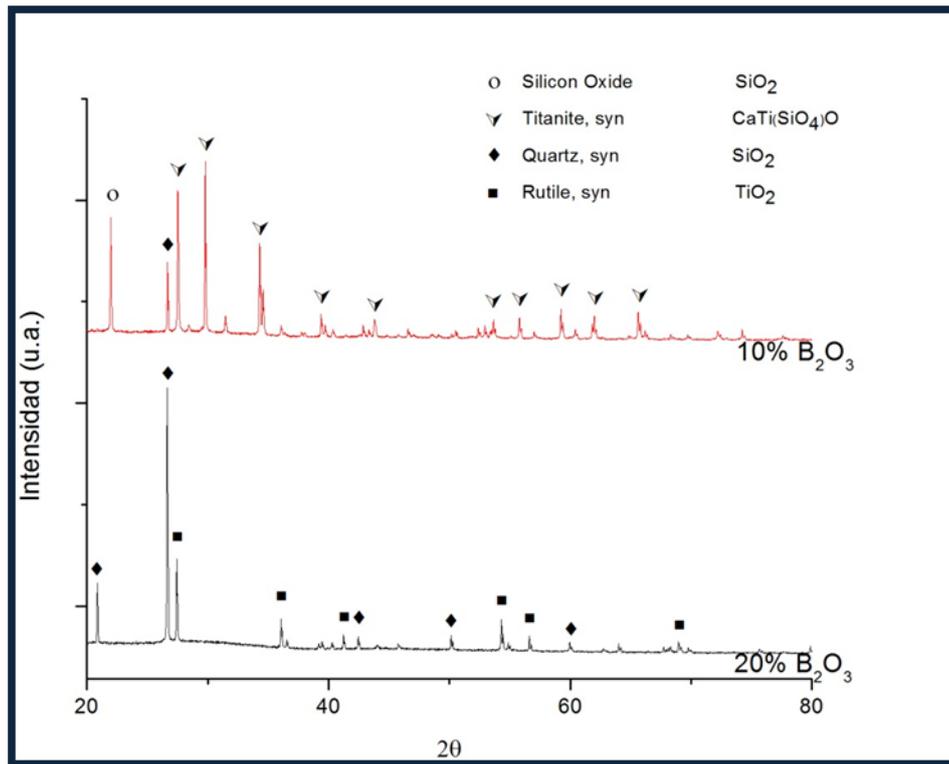


Figura 43. Efecto de la adición de  $B_2O_3$  en el sistema  $CaO-SiO_2-TiO_2$  a la temperatura de Fluidez (1218 y 1169°C) enfriada lentamente.

Para la temperatura de fluidez los resultados termodinámicos indican que las especies predominantes son: titanita y tridimita, las cuales concuerdan con los resultados experimentales, así como la presencia del cuarzo y rutilo.

El análisis de estos resultados muestra que en algunos casos el cambiar el tipo de enfriamiento en el sistema propicia que las especies se estabilicen en los fundentes, dando lugar a la transformación de especies estables a complejas, principalmente en el sistema  $CaO-SiO_2-TiO_2-Na_2O$ .

### V.2.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Las especies mineralógicas de las escorias obtenidas para la condición de 1380°C y enfriamiento rápido (temple) se identificaron mediante el microscopio electrónico de barrido y mapeos composicionales por los elementos Ca, Si Ti, Na, O y B, según el caso estudiado. El análisis presenta la morfología, homogeneidad y distribución de los elementos.

La Figura 44 muestra una partícula de titanita pura, se observa una distribución homogénea de los elementos O, Si, Ca y Ti, los cuales conforman la especie titanita. En la Figura 45, también se presenta el microanálisis puntual de esta partícula, en donde se observa que la mayor proporción es para el silicio, seguido del calcio y titanio. Los contenidos cualitativos de estos elementos se muestran en la Figura 45.

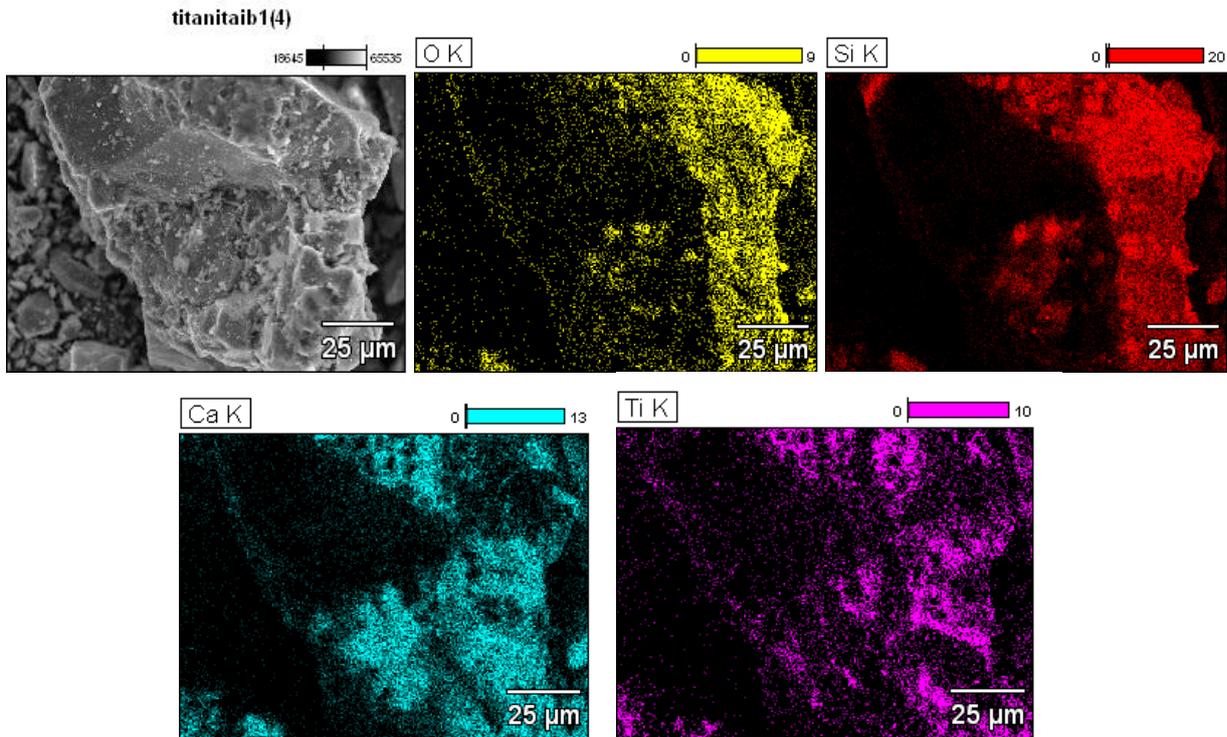


Figura 44. Micrografías de titanita pura a 1380°C templada y su análisis por mapeo composicional.

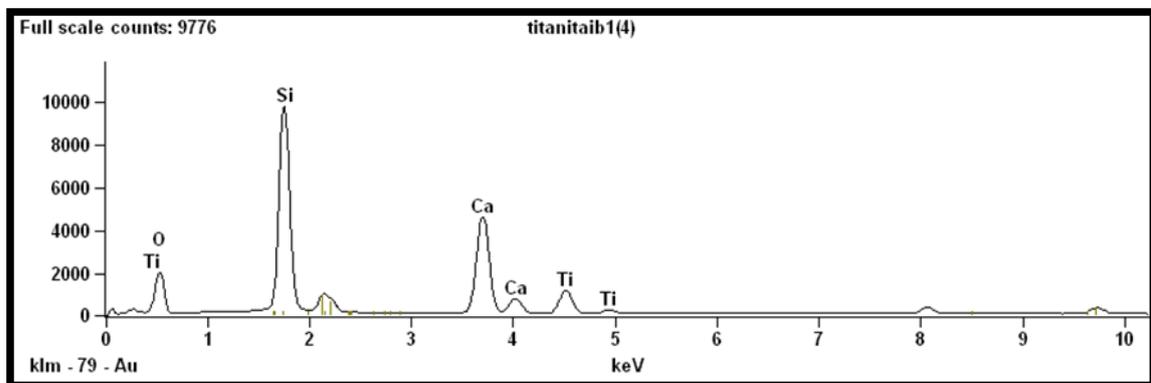


Figura 45. Microanálisis puntual de la titanita pura I.B.=1 a 1380 °C templada.

Las Figuras 46, 47 y 48 muestran los resultados de microscopia para las adiciones de 10, 17 y 23% Na<sub>2</sub>O a la titanita pura, respectivamente. Se presentan los resultados de mapeo composicional por los elementos Si, Ca, O, Na y Ti. Estos resultados son los obtenidos mediante fusión a la temperatura de 1380° y enfriamiento rápido, en todos los casos el índice de basicidad (CaO/SiO<sub>2</sub>) es de uno.

La Figura 46 muestra los resultados para la adición de 10 % Na<sub>2</sub>O. Se observa una partícula grande, la cual mantiene una distribución homogénea de los elementos Ca, Si, O, Ti y Na. Los elementos con contenidos mayoritarios para este caso son el silicio y el calcio y en menor proporción están el sodio, titanio y oxígeno. De acuerdo a los resultados de difracción de rayos X para este caso (Figura 31), las especies que están contenidas en la partícula son la perovskita (CaTiO<sub>3</sub>), cyclowollastonita (CaSiO<sub>2</sub>) y titanita (CaTiSiO<sub>5</sub>).

Los resultados de incrementar el contenido de óxido de sodio a 17% en la titanita pura se observan en la Figura 47. Se observan partículas con geometría evedral, constituidas de forma mayoritaria de calcio y silicio y en menor proporción titanio y sodio. La distribución de estos elementos es de forma homogénea en la partícula. En este caso al incrementar el contenido del óxido de sodio se promueve la formación de las especies silicato cálcico de sodio (Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>), la perovskita (CaTiO<sub>3</sub>) y la presencia de óxidos de titanio (Ti<sub>10</sub>O<sub>19</sub>) de acuerdo a los resultados reportados en la Figura 32, de difracción de rayos X.

La Figura 48 muestra la fotomicrografía de la escoria obtenida en la prueba con una adición de 23% Na<sub>2</sub>O a la titanita pura. Se observan partículas con geometría evedral homogéneamente constituidas por Si, Ca, O, Na y Ti. Estos dos últimos elementos se encuentran en mayor proporción que los casos anteriores, los cuales pueden estar formando especies mineralógicas como la titanita (CaTiSiO<sub>5</sub>) y una gran cantidad de silicatos de sodio como el silicato cálcico de sodio (Na<sub>2</sub>CaSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) de acuerdo a los resultados de difracción de rayos X (Figura 33).

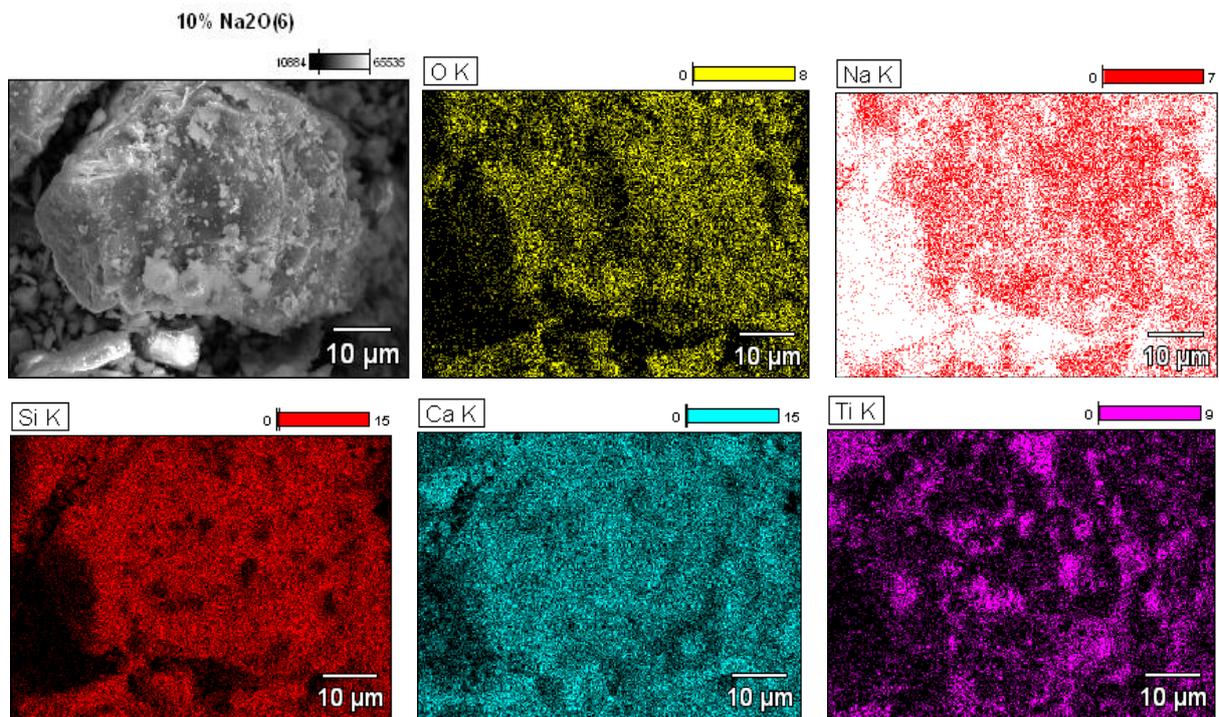


Figura 46. Micrografías del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 10 % Na<sub>2</sub>O fundida a 1380°C, templada.

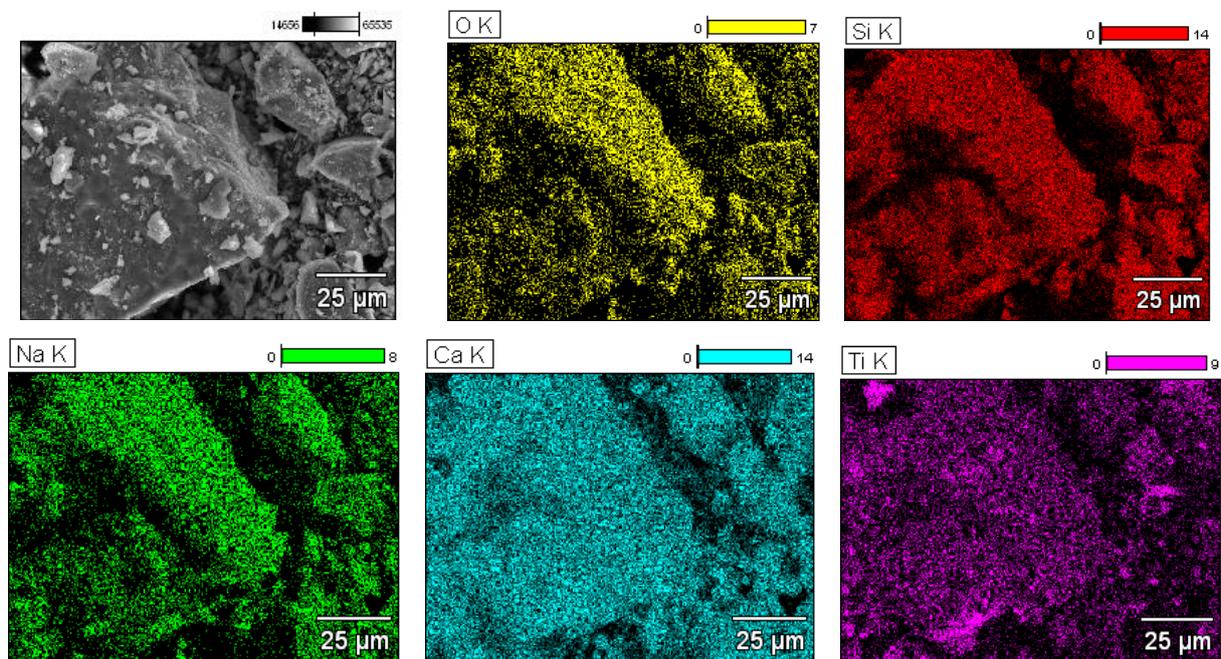


Figura 47. Micrografías del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> + 17% Na<sub>2</sub>O, fundida a 1380°C, templada.

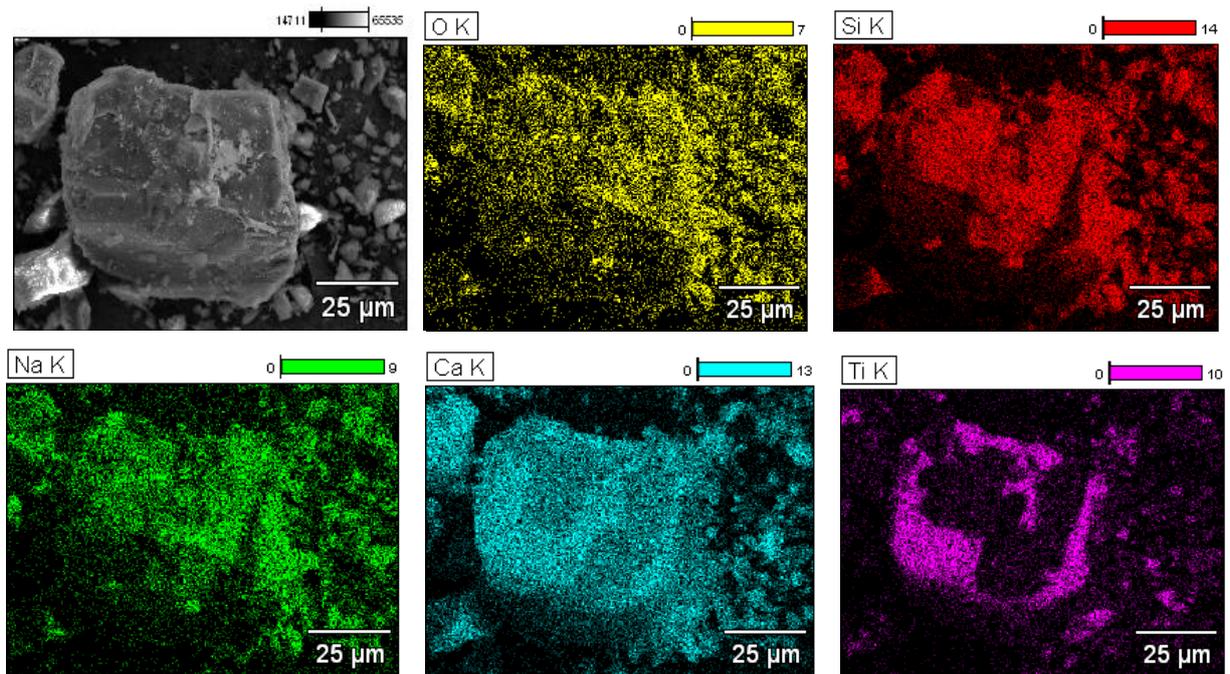


Figura 48. Micrografías del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2 + 23\% \text{Na}_2\text{O}$  fundida a  $1380^\circ\text{C}$ , templada.

Una vez estudiado el comportamiento que se obtiene al adicionar  $\text{Na}_2\text{O}$  en el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2$ , se describe el efecto observado para el sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , el cual se presenta en las micrografías de las Figuras 49 y 50 obtenidas con una adición del 10% y 20%  $\text{B}_2\text{O}_3$  de adición. Para llevar a cabo un mejor análisis se tomaron los resultados obtenidos en cada muestra y se compararon elementalmente, es decir la comparación fue por elemento (O, Si, Ca, Ti) observando el efecto del  $\text{B}_2\text{O}_3$  en la distribución de las especies.

La Figura 49 muestra el efecto al adicionar 10%  $\text{B}_2\text{O}_3$  a la titanita pura donde revela información más precisa debido a la aglomeración de elementos y/o especies que se muestran en las micrografías, basados en esta información se destacan especies presentes como: óxidos de titanio, silicio y calcio ( $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ) a simple vista, aunque debido a la distribución de los elementos en la muestra y la forma en la que se presentan se destaca la presencia de la especie titanita ( $\text{CaTiSiO}_5$ ). Comparando estos resultados con los obtenidos en difracción de rayos X (Figura 34), concuerdan en un 90%, esto debido a que en las micrografías no se puede obtener un análisis por especies solo se realiza por elemento. Algo que es notorio en este análisis es la ausencia del elemento boro (B).

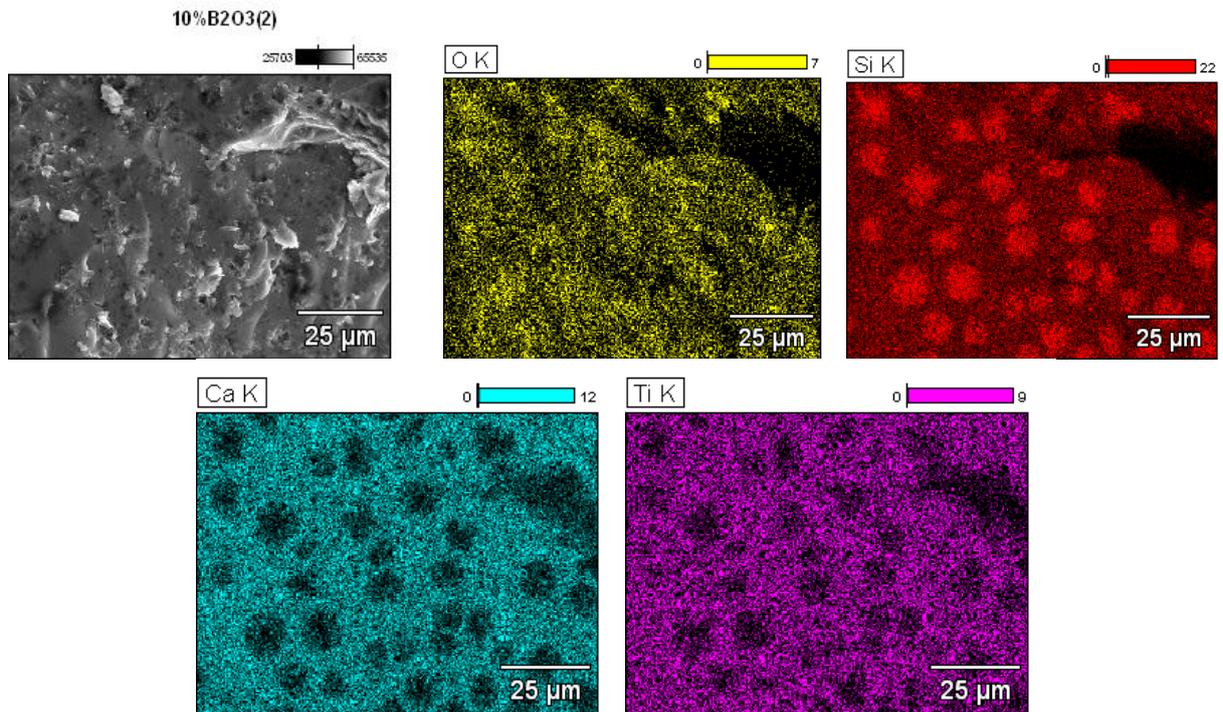


Figura 49. Micrografías del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2 + 10\% \text{B}_2\text{O}_3$ , fundida a  $1380^\circ\text{C}$ , templada.

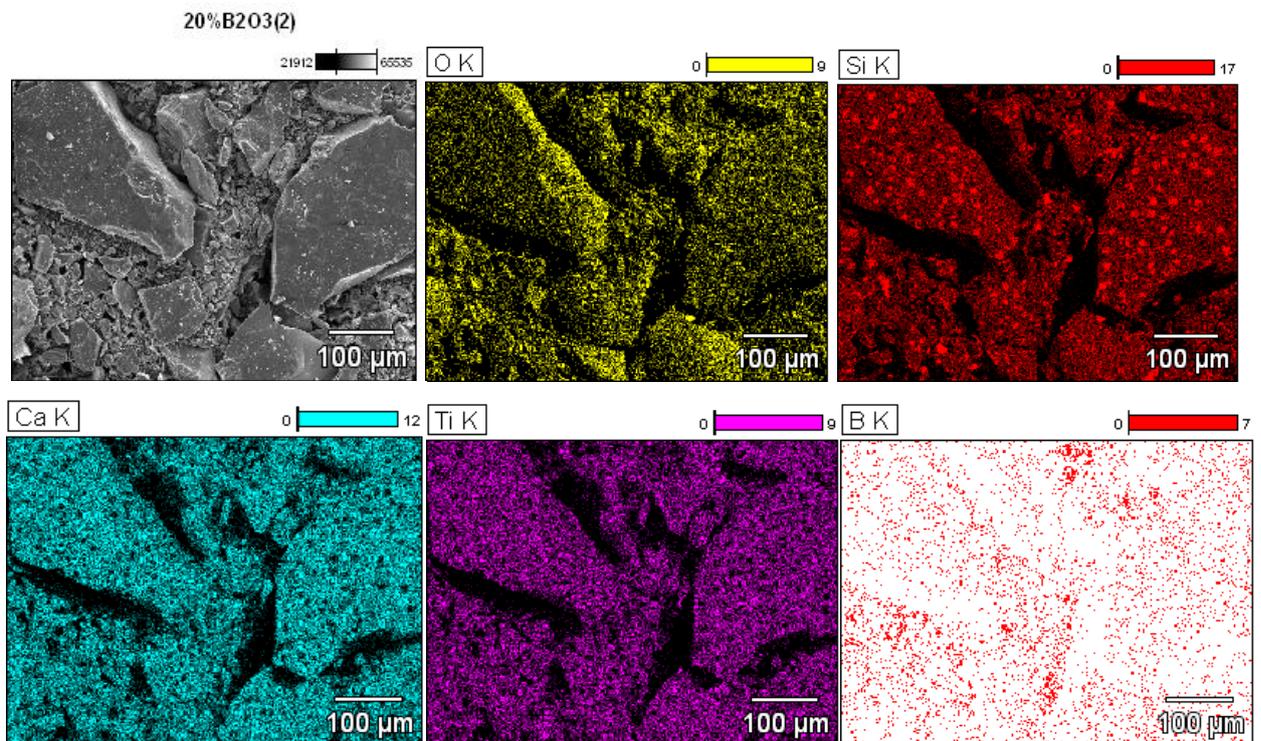


Figura 50. Micrografías del sistema  $\text{CaO-SiO}_2\text{-TiO}_2 + 20\% \text{B}_2\text{O}_3$ , fundida a  $1380^\circ\text{C}$ , templada.

La Figura 50 muestra el efecto de la adición de 20%  $B_2O_3$  a la titanita. Los resultados de los mapeos muestran la presencia de O, Ca, Ti, Si y B, lo que indica que los óxidos pueden corresponder con las especies  $SiO_2$  y  $B_2O_3$ , identificadas como componentes mayoritarios en el difractograma de la Figura 35. Los resultados de MEB también indican la presencia de titanio, por lo que no se descarta la presencia de la titanita en el fundente.

Debido a las bajas concentraciones del Boro en la muestra y a su bajo peso atómico, el sistema de adquisición de datos del equipo tiende a discriminar este elemento, considerándolo como un error, cuantificando solo los elementos más pesados y con mayor concentración. Debido a esto, la recolección de los datos se llevó a cabo a cabo cuando se detectó la presencia del boro, momentos antes de que el equipo discriminara al elemento.

El microanálisis mostrado en la Figura 51, cuantifica la concentración de los elementos que componen la muestra y la presencia del boro en la misma, el porcentaje obtenido establece bajas concentraciones de boro (B).

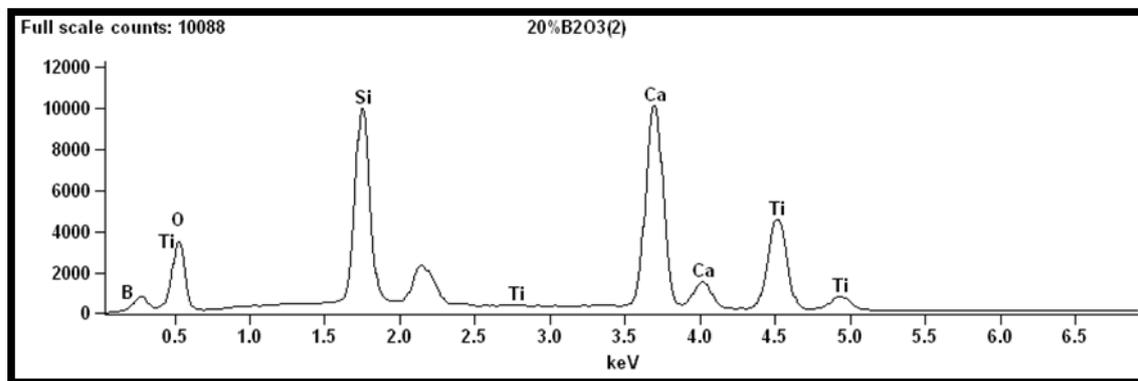


Figura 51. Microanálisis de la especie Titanita + 20%  $B_2O_3$ , I.B.=1.

### V.3 Etapa3. Efecto de la adición de $Na_2O$ y $B_2O_3$ en la viscosidad

En el capítulo III.6 de este trabajo se presentaron los resultados de viscosidad calculados por el FactSage a 1100 y 1200 °C para adiciones de 10, 17 y 23%  $Na_2O$  y de 10 y 20%  $B_2O_3$  a la titanita. Se determinó la viscosidad de estos fundentes a las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez obtenidas experimentalmente (Tabla

4, 5 y 6). Las gráficas presentan el resultado de viscosidad a las temperaturas de transición mostradas en la Tabla 7 y considerando la composición química (Tabla 3) utilizada para sintetizar la titanita.

Tabla 7. Viscosidades del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> con adiciones de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las temperaturas de fusión y fluidez.

Viscosidad del sistema CaO-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>						
	Titanita	Adiciones (Na <sub>2</sub> O)			Adiciones (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
Temperatura	pura	10%	17%	23%	10%	20%
Ablandamiento	6.504	7.682	5.87	5.262	30.401	47.394
Fusión	6.148	7.07	4.906	4.283	23.546	29.376
Fluidez	5.744	6.051	4.407	3.291	16.155	19.941

Los resultados de esta prueba coinciden con la tendencia obtenida en los cálculos de las viscosidades a 1100 y 1200°C. Los resultados se observan en las gráficas de las Figuras 52 y 53 para el efecto de la adición de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.

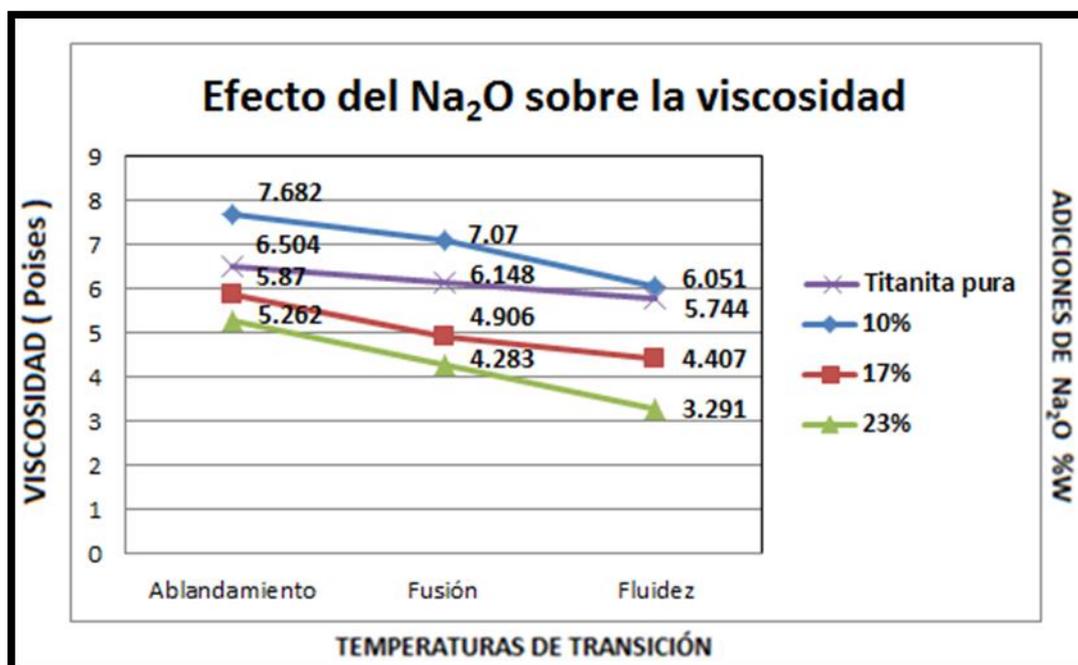


Figura 52. Viscosidad del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-xNa<sub>2</sub>O a las temperaturas de fusión y fluidez.

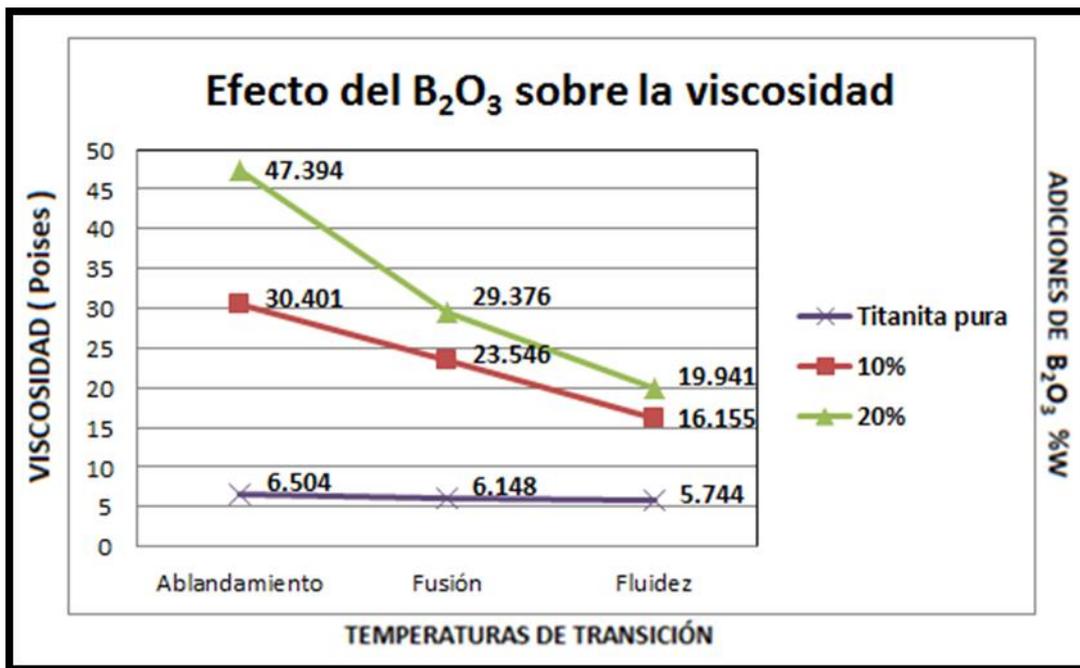


Figura 53. Viscosidad del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-xB<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a las temperaturas de fusión y fluidez.

Los resultados indican que la titanita presenta una viscosidad de 5.7 Poise a la temperatura de fluidez de 1370 °C, al adicionar el óxido de sodio a 10% se obtiene una viscosidad ligeramente mayor de 6 Poise, pero la temperatura de fluidez disminuye a 1232 °C, cuando el óxido de sodio se incrementa a 23%, la viscosidad disminuye a 3.3 Poise y la temperatura de fluidez disminuye a 1157 °C. El efecto del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es totalmente opuesto al del óxido de sodio, aunque la tendencia con el incremento del B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la de disminuir la viscosidad, su sola adición incrementa grandemente la viscosidad. La adición de 10% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta una viscosidad de 16.1 Poise a la temperatura de fluidez de 1218 °C, este resultado contrasta con la viscosidad de la titanita de 5.7 Poise, lo que indica que la viscosidad se incrementó en casi tres veces. Un mayor incremento del óxido de boro a 20% aumenta la viscosidad hasta 19.9 Poise, valor aún mayor que el de la titanita pura; sin embargo la adición de óxido de boro disminuye la temperatura de fluidez desde 1370 a 1169 °C y con la máxima adición de óxido de sodio se obtiene una temperatura de 1157 °C. Estos resultados coinciden con estudios similares reportados por E.Benavidez [17].

La Tabla 8 muestra una comparación de los resultados de viscosidad obtenidos en este trabajo con la adición de 23 %Na<sub>2</sub>O; y 20%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la titanita pura y el reportado para un fundente comercial con 12% de CaF<sub>2</sub> utilizado para la fabricación de planchón delgado de acero. La Figura 54 presenta los resultados de viscosidad reportados en la Tabla 8 y se observa que la adición de 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta valores de viscosidad muy similares a las reportadas para el fundente comercial en las tres temperaturas consideradas. Sin embargo, el fundente sintético con la adición de 23%Na<sub>2</sub>O presenta valores de viscosidad muy por debajo de los que registra el fundente comercial con fluorita. Se debe comentar que una característica importante en el desempeño de los fundentes es la viscosidad, en este trabajo los fundentes sintéticos alcanzan viscosidades optimas que requiere el proceso de colada continua de planchón delgado, sin embargo, otro factor importante son las temperaturas de transición, específicamente la temperatura de fluidez. En este caso la temperatura de fluidez de los fundentes sintéticos se obtuvo por encima (1157 °C con 23% Na<sub>2</sub>O) de la reportada para el fundente comercial (1100 °C). Por lo que se deben considerar nuevas formulaciones en el diseño de fundentes que permitan substituir a la fluorita en los fundentes comerciales.

Tabla 8. Viscosidades obtenidas para tres tipos de fundentes a 1200, 1300 y 1400°C

Tipo	Temperatura (°C)	Viscosidad (Poises)
Fundente 12% CaF <sub>2</sub>	1200	15
23% Na <sub>2</sub> O		2.5
20% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		15.8
Fundente 12% CaF <sub>2</sub>	1300	9
23% Na <sub>2</sub> O		1.4
20% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.1
Fundente 12% CaF <sub>2</sub>	1400	6
23% Na <sub>2</sub> O		0.8
20% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.5

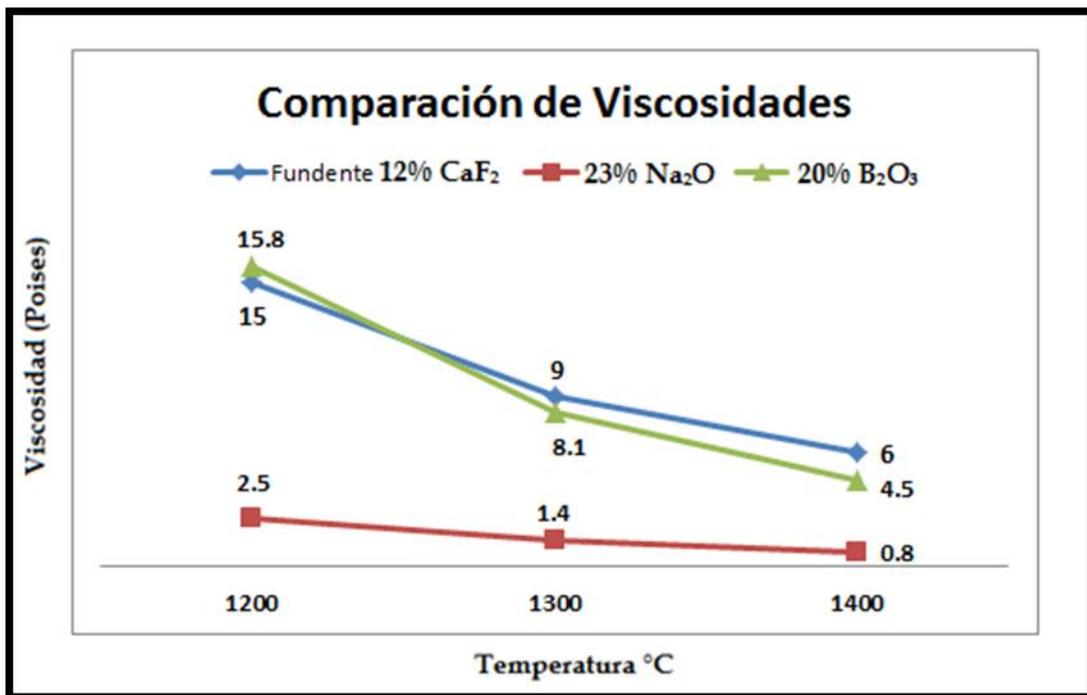


Figura 54. Viscosidad obtenida para un fundente comercial, un fundente con adición de 23% Na<sub>2</sub>O y otro con 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1200, 1300 y 1400°C.

Los valores mostrados en la Tabla 8 y en la Figura 54 confirman que las adiciones de 23% Na<sub>2</sub>O y 20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al sistema estudiado CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, presentan viscosidades muy cercanas a los que actualmente reportan los fundentes con flúor.

## VI.- CONCLUSIONES

- 1.- Se fabricó titanita sintética a 1380 °C con una relación de mezcla de 40%CaO, 40%SiO<sub>2</sub> y 20%TiO<sub>2</sub>. Se llevaron a cabo adiciones de 10, 17 y 23 % Na<sub>2</sub>O y de 10 y 20 % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a la titanita sintética para disminuir su temperatura de fusión.
- 2.- Al adicionar Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se obtuvo una reducción en la temperatura de fluidez de 1370 a 1157 °C y de 1370 a 1169 °C con las mayores adiciones de Na<sub>2</sub>O y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.
- 3.- Las principales especies mineralógicas que se forman durante la solidificación de los fundentes sintéticos son: Perovskita y Cyclowollastonita para las adiciones de Na<sub>2</sub>O y Titanita, Rutilo y Cuarzo para las adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- 4.- Mediante MEB se observó una distribución homogénea de elementos Si, Na, Ca, O y B, en las partículas que en base al EDS pueden corresponder a las especies determinadas en difracción de rayos X.
- 5.- Se determinaron los diagramas de estabilidad de los sistemas CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O y CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1100 y 1200 °C con un índice de basicidad constante (CaO/SiO<sub>2</sub> =1). Al incrementar el contenido de Na<sub>2</sub>O se formaron las especies: titanita, perovskita, wollastonita y pseudo-wollastonita; mientras que al incrementar el contenido de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se propició la formación de titanita, wollastonita, pseudo-wollastonita y tridimita.
- 6.- Mediante un estudio termodinámico con el programa FactSage 6.3, se determinó que la viscosidad del sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se reduce cuando se adiciona Na<sub>2</sub>O y se incrementa con la adición de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El óxido de boro incrementa la viscosidad de 5.7 a 19.9 P con la mayor adición de 20%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comparada con la obtenida con la adición del óxido de sodio que se reduce de 5.7 a 3.3 con 23%Na<sub>2</sub>O.
- 7.- Se fabricaron fundentes sintéticos cuyas características son: viscosidad 3.3 P y temperatura de fluidez de 1157°C para adiciones de 23% Na<sub>2</sub>O, acercándose a las condiciones requeridas para fundentes comerciales con flúor, las cuales son: viscosidad de 9.1 P y temperatura de fluidez de 1100°C.

## VII.- BIBLIOGRAFIA

1. A. B. Fox, K. C. Mills, D. Lever, C. Bezerra, C. Valadares, I. Unamuno, J. J. Laraudogoitia. And J. Gisby "Development of Fluoride-Free Fluxes for Billet Casting" *ISIJ International*, vol. 45 no. 7, (2005), pág. 1051-1058
2. A. Cruz, O. Hernández, A. Moreno, M. Vargas "Caracterización de Fundentes para Molde de Colada Continua de Acero", *Acta universitaria*, ISSN 0188-6266, Vol. 17, N° 1, (2007) , pág. 52-58
3. J.L. Enríquez, E. T. Guerra, S. Bengy, D. Fernández "Colada del Acero", *Monografías sobre tecnología del acero. Parte II*, (2007), pág. 3
4. R. Hill, N. Da Costa, R. Law "Characterization of Mould Flux Glass" *Journal of non-Crystalline Solids*, 351, (2005), pág. 69-74
5. A. Cruz "Obtención de Fundentes para Molde de Colada Continua y su Caracterización." Tesis de maestría. I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México. (2000)
6. [online] <http://www.worldsteel.org/>
7. "La Siderurgia de América Latina en Cifras 2007". Editorial Congreso. ILAFA-48
8. A. Rodriguez "Propiedades Térmicas de los Fundentes en Polvo para Colada Continua" Tesis de ingeniería I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México (1995), pág. 59
9. A. Spaccarotella, C. Tosca y C. Romeo. "Procedimiento para la Producción en Colada Continua de Acero" *Oficina española de patentes y marcas*, N° 2 210 887, (1999), pág. 1-9.
10. Jan Andries Bothma. "Heat Transfer Through Mould Flux with Titanium Oxide Additions" Thesis of Master, University of Pretoria, South Africa (2006)
11. The making shaping and treating of steel, The AISE steel Foundation. 11th Ed, Volume Casting. 2003
12. J. C. Romo. "Estudio de la Formación de Especies Mineralógicas en el Molde de Colada Continua de Planchón Delgado de Acero" Tesis de maestría I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México (2009), pág. 91

13. J. Romo, A. Cruz, A. Romero, M. Vargas, M. Hallen. "Thermodynamic Modeling of Mineralogical Phases Formed by Continuous Casting Powders" *Thermochimica Acta* 512. (2011), pág. 129,133
14. J. Madías, "Colada Continua Cerca de la Forma Final" *Actualización Tecnológica*, (2008), pág. 36-45
15. N. Hideko, N. Kazuhiro "Crystallization of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Slag as a Candidate for Fluorine Free Mold Flux" *ISIJ International*, Vol. 46, No.3 (2006), pág.441-449
16. Z. wang, Q. shu, K. chou "Structure of CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Glasses: a Raman Spectral Study" *ISIJ International*, Vol. 51, No.7 (2011), pág.1021-1027
17. E.Benavidez, A. Martin, E. Brandaleze, M. Valentini "Melting and Fluidity behavior in mold fluxes whit fluorine-free alternative compositions" 17<sup>th</sup> IAS Steelmaking Conference, 2009, Campana, Buenos Aires, Argentina
18. E. Brandaleze, E. González, M. Bentancour "Mediciones del Porcentaje de Cristalinidad y Determinación del Comportamiento de Polvos Coladores en el Rango entre 1000°C y 1200°C" *Materia*, vol 8, No 3 (2003) pág.238-248
19. C. Bale, A. Pelton, W. Thompson, Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics (FACTSage v 6.3), User's guide 2011
20. V. Arredondo, "Estudio Termodinámico y Caracterización de Escorias a Base de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". Tesis de Doctorado. I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México. (2006).
21. Información técnica, FOSECO Inc. USA, 1993
22. A. García, "Espectrofotometria Infrarroja de Minerales." Tesis de Maestría. I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México. (1997)
23. G. I. Mendoza. "Estudio Termodinámico y Experimental de la Formación de Especies Mineralógicas de Fundentes a Base de TiO<sub>2</sub>" Tesis de ingeniería I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México (2011), pág. 45
24. L. Gui-rong, W. Hong-ming, D. Qi-xun, Z. Yu-tao, L. Jing-sheng. "Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Containing Mould Flux" *Journal of iron and steel research, international*. 2007, 14( 1) : 25-28

25. ACerS and NIST under the AcerS-NIST "Phase Equilibria for Ceramics Program"  
The American Ceramic Society, 2004-2005.
26. U.Bismayera, C.Paulmanna, L.Groatb, M.Zhangc. "Local Phenomena in Metamict Titanite" Mineralogisch-Petrographisches Institut, Universität Hamburg Grindelallee 48, Hamburg Germany, 2009.
27. A.Cruz, F.Chávez, A.Romero and E.palacios. "Mineralogical Constitution of Pfounders for Continuous Casting Molds" Mineral Processing and Extractive Metallurgy vol.115 2006.
28. Y. jia, G.bai, B.qiu, F. chen, and Y. xu "Calculation Models on the Viscosity of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Slag System" College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, China 2004.
29. Z. Zuo-tai, L. Jing, L. Peng "Crystallization Behavior in Fluoride-Free Mold Fluxes Containing TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>", College of Engineering, Peking University, Beijing 100871, China, 2011.
30. H. Sheng-ping, H. Qing-yun, Z. Guo-Xing , L. Yong-jian, W. Qian, "Solidification Properties of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Based Mold Fluxes", Chongqing Key Laboratory of Metallurgical Engineering, College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing, China,2011.
31. E. Benavidez, L. Santini, M. Valentini, E. Brandaleze, "Influence of Different Oxides on the Viscosity of Fluorine-Free Mold Fluxes", 11th International Congress on Metallurgy & Materials SAM/CONAMET 2011.