



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL



ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERIA QUIMICA E
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS

SECCION DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACION

Tesis

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica

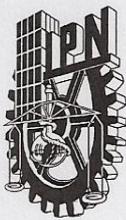
**“Estudio de la formación de especies mineralógicas en el molde de colada
continua de planchón delgado de acero”**

PRESENTA:

Ing. Julio Cesar Romo Castañeda

ASESOR:

Dr. Alejandro Cruz Ramírez



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 12:00 horas del día 05 del mes de Junio del 2009 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de E.S.I.Q.I.E. para examinar la tesis de titulada:
 "ESTUDIO DE LA FORMACION DE ESPECIES MINERALOGICAS EN EL MOLDE DE COLADA CONTINUA DE PLANCHON DELGADO DE ACERO"

Presentada por el alumno:

ROMO
Apellido paterno

CASTAÑEDA
Apellido materno

JULIO CESAR
Nombre(s)

Con registro:

A	0	7	0	3	2	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA 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.

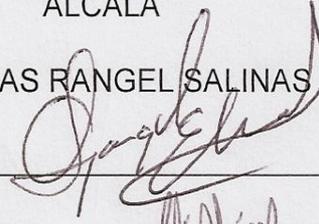
LA COMISIÓN REVISORA

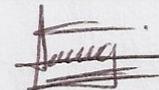
EL DIRECTOR DE TESIS

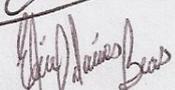

DR. ALEJANDRO CRUZ
RAMIREZ


DR. JOSÉ FEDERICO CHÁVEZ
ALCALA


DR. JOSE ANTONIO ROMERO
SERRANO


DR. ELIAS RANGEL SALINAS


DRA. MARIA DE LOS ANGELES
HERNANDEZ PEREZ


DRA. ELIA GUADALUPE
PALACIOS BEAS



EL PRESIDENTE DEL COLEGIO

DR. JOSÉ JAVIER CASTRO ARELLANO



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
CARTA DE CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México; D.F., el día 15 del mes de junio del
año 2009, el (la) que suscribe Romo Castañeda Julio Cesar
alumno (a) del Programa de Maestría en Ciencias
en Ingeniería Metalúrgica

Con número de registro A070327, adscrito (a) a la **Sección de Estudios
de Posgrado de Investigación**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente
trabajo de Tesis bajo la dirección del (a) Dr. Alejandro Cruz Ramirez
y cede los derechos del trabajo intitulado "Estudio de la formación
de especies mineralógicas en el molde de C.C. de P.D.A."

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 la siguiente dirección: romocastaneda(a)yahoo.com.mx
Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar
la fuente del mismo.

Romo Castañeda Julio C.
Ing. Julio Cesar Romo Castañeda

NOMBRE Y FIRMA

Abstract

Practically the totality of the manufactured steel around the world comes from the process of continuous casting. This process requires of flux for the mold, which play a very important role in the quality of the produced steel. These fluxes have significantly influence in the heat transference between the interphase strand/mold and the functions that must fulfill are: to protect to the steel of the oxidation, to isolate it thermally, to lubricate between the interphase strand/mold and to absorb inclusions nonmetallic.

The flux ones used in the mold of continuous casting for steel manufacture commonly are based on the ternary system $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ and the formation of different mineralogical species has been reported during the fusion - solidification from the same, which affect the heat transference between the interphase strand/mold.

In the present work 3 commercial fluxes used for the production of thin slab of steel by means of the following laboratory tests: chemical analysis, X ray diffraction (XRD), petrography analysis, spectroscopy of infrared (SI), behavior of fusion - solidification, scanning electronic microscopy (SEM) and thermogravimetric analysis (TA). In order to study the formation of mineralogical species of these flux ones. In addition, this work complement with a thermodynamic study by means of software FACT.

The obtained results show that the main components are: SiO_2 , CaO and CaF_2 , besides C and Na_2O like secondary components and some minority components like Al_2O_3 , MgO and MnO . The analysis of XRD sample that are made from minerals like the wollastonita (CaSiO_3) and fluorite (CaF_2), besides composed of Na_2CO_3 and C. Whereas the results obtained by SEM suppose that the flux ones probably are made by “spray drying”. The diagrams of constructed predominant species show a great amount of present species, for the diagram with I.B. = 1 and one temperature of 1273 K the cuspidina is the main phase in almost all the interval of composition of the calculation and when increasing this temperature some phases are lost and grows liquid phase + cuspidina. The fusion tests - solidification shows that when cooling fast obtains a vitreous phase and that when cooling slowly a crystalline phase is obtained, which in their majority this formed by cuspidina, these phases were identified by XRD. In the spectrum obtained by infrared a difference is not observed enters the formed phases different speeds from cooling.

Resumen

Prácticamente la totalidad del acero producido en todo el mundo proviene del proceso de colada continua. Este proceso requiere de fundentes para el molde, los cuales desempeñan un papel muy importante en la calidad del acero producido. Estos fundente influyen significativamente en la transferencia de calor entre la interfase hilo/molde y las funciones que debe cumplir son: proteger al acero de la oxidación, aislarlo térmicamente, lubricar entre la interfase hilo/molde y absorber inclusiones no metálicas.

Los fundentes utilizados en el molde de colada continua para fabricación de acero, comúnmente se basan en el sistema ternario $\text{SiO} - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ y se ha reportado la formación de distintas especies mineralógicas durante la fusión – solidificación de los mismos, las cuales afectan la transferencia de calor entre la interfase hilo/molde.

En el presente trabajo se caracterizaron 3 fundentes comerciales utilizados para la producción de planchón delgado de acero mediante las siguientes pruebas de laboratorio: análisis químico, difracción de rayos X (DRX), análisis petrográfico, espectroscopia de infrarrojo (EIR), comportamiento de fusión – solidificación, microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis termogravimétrico (TGA). Con el propósito de estudiar la formación de especies mineralógicas de estos fundentes. Además, este trabajo se complemento con un estudio termodinámico por medio del software FACT.

Los resultados obtenidos muestran que los componentes principales son: SiO_2 , CaO y CaF_2 , además de C y Na_2O como componentes secundarios y algunos componentes minoritarios como Al_2O_3 , MgO y MnO . El análisis de DRX muestra que son fabricados a partir de minerales como la wollastonita (CaSiO_3) y fluorita (CaF_2), además de compuestos de Na_2CO_3 y C . Mientras que los resultados obtenidos por MEB suponen que los fundentes probablemente son fabricados por “spray drying”. Los diagramas de especies predominantes construidos muestran una gran cantidad de especies presentes, para el diagrama con $I. B. = 1$ y una temperatura de 1273 K la cuspidina es la fase principal en casi todo el intervalo de composición del cálculo y al incrementar esta temperatura se pierden algunas fases y crece la fase líquida + cuspidina. Las pruebas de fusión – solidificación muestran que al enfriar rápido se obtiene una fase vítrea y que al enfriar lentamente se obtiene una fase cristalina, la cual en su mayoría esta formada por cuspidina, estas fases fueron identificadas por DRX. En el espectro obtenido por infrarrojo no se observa una diferencia entre las fases formadas a diferentes velocidades de enfriamiento.

Agradecimientos

Principalmente quiero agradecer al Dr. Alejandro Cruz Ramírez quien me brindo su confianza, apoyo y conocimientos en la realización de este trabajo.

Al Instituto Politécnico Nacional por permitirme formarme en sus aulas.

A mis sinodales por tomarse el tiempo de revisar este trabajo.

Al Dr. Luis Leduc y al Ing. Ricardo Santos de Ternium Hylsa por haberme proporcionado el material necesario para la realización de este trabajo.

Al Dr. Fidel Pérez de la UAEH por el apoyo para realizar las pruebas de TGA

Al Dr. Raúl Moreno de la UAEH por el apoyo para realizar el análisis petrográfico

A todos aquellos profesores que me ayudaron para la realización de este trabajo

Agradezco a CONACYT, PIFI y al Programa de becas Roberto Rocca por el apoyo económico recibido

Por último quiero agradecer a la sección de postgrado de la ESIQIE.

Dedicatoria

Este trabajo quiero dedicarlo a toda mi familia en especial a mi madre "Sofia" y a mi padre "Anastasio", por todos los consejos, regaños y apoyos que me han brindado para ser un hombre de bien.

También quiero dedicarlo a mis hermanos Natalia, Anabel, Erick e Ivan por estar siempre al tanto de lo que he necesitado y por su motivación

A mis compañeros de cubículo y generación con los cuales tuve buenos momentos y experiencias.

Y en general a todos mis amigos

Índice

<i>Lista de Tablas</i>	I
<i>Lista de Figuras</i>	II
<u><i>Resumen</i></u>	IV
<u><i>Abstract</i></u>	V
<u><i>Capítulo I. Introducción</i></u>	1
<u><i>Capítulo II. Antecedentes</i></u>	
<i>II.1 Generalidades</i>	4
<i>II.2 Antecedentes de la Colada Continua</i>	5
<i>II.3 Descripción del Proceso de Colada Continua</i>	8
<i>II.4 Principales Partes que Constituyen la Colada Continua</i>	9
<i>II.5 Fabricación de Planchón por Medio de Colada Continua</i>	10
<i>II.6 Producción Compacta de Planos (CSP)</i>	11
<i>II.6.1 Molde y Buza</i>	12
<i>II.7 El Proceso CSP en México</i>	13
<i>II.8 Los Fundentes en la Colada Continua</i>	14
<i>II.8.1 Composición Química</i>	14
<i>II.8.2 Función de los Fundentes</i>	16
<i>II.8.3 Fenómenos de los Fundentes</i>	17
<i>II.8.4 Velocidad de Fusión</i>	17
<i>II.8.5 Capa de Escoria Sólida</i>	18
<i>II.8.6 Transferencia de Calor</i>	19
<i>II.8.7 Flujo de Calor Horizontal</i>	19
<i>II.8.8 Transferencia de Calor a través del Fundente</i>	20
<i>II.8.9 Temperatura de Rompimiento</i>	20
<i>II.8.10 Temperatura y Velocidad de Fusión</i>	21
<i>II.8.11 Conductividad Térmica</i>	22
<i>II.9. Estudios de Formación de Especies Mineralógicas</i>	22
<u><i>Capítulo III. Estudio Termodinámico</i></u>	
<i>III.1 FACT (Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics)</i>	36
<i>III.2 Modelo Cuasi – Químico</i>	36

<i>III.3 Minimización de la Energía Libre de Gibbs</i>	37
<i>III.4 Metodología de Cálculo</i>	38
<i>III.4.1 Obtención de Diagramas de Estabilidad</i>	39
<i>III.5 Resultados y Discusión de Resultados</i>	42
<u>Capítulo IV Experimentación</u>	
<i>IV.1 Materiales y Equipos</i>	50
<i>IV.2 Metodología</i>	51
<i>IV.2.1 Análisis Químico</i>	51
<i>IV.2.2 Difracción de Rayos X</i>	51
<i>IV.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido</i>	51
<i>IV.2.4 Análisis Petrográfico</i>	51
<i>IV.2.5 Espectroscopia de Infrarrojo</i>	52
<i>IV.2.6 Temperaturas de Transición</i>	52
<i>(ablandamiento, fusión y fluidez)</i>	
<i>IV.2.7 Pruebas de Fusión – Solidificación</i>	53
<i>IV.2.8 Análisis Termo-gravimétrico (TGA)</i>	54
<u>Capítulo V Resultados y Análisis de Resultados</u>	
<i>V.1 Análisis Químico</i>	55
<i>V.2 Difracción de Rayos X</i>	56
<i>V.3 Microscopía Electrónica de Barrido</i>	65
<i>V.4 Estudio Petrográfico</i>	68
<i>V.5 Espectroscopia por Infrarrojo</i>	70
<i>V.6 Temperaturas de Transición (ablandamiento, fusión y fluidez)</i>	74
<i>V.7 Análisis Termo-gravimétrico</i>	75
<i>V.8 Discusión General de Resultados</i>	78
<u>Conclusiones</u>	81
<u>Referencias y Bibliografía</u>	83
<u>Apéndice</u>	88

Lista de tablas

<i>Tabla 1. Primeros 100 años de la colada continua</i>	6
<i>Tabla 2. Avances tecnológicos en el molde para la industrialización de la colada continua</i>	7
<i>Tabla 3. Composición química de fundentes comerciales</i>	14
<i>Tabla 4. Composición química de fundentes usados para la fabricación de planchón delgado</i>	15
<i>Tabla 5. Efecto de los constituyentes del fundente en la temperatura de solidificación</i>	18
<i>Tabla 6. Efecto de algunos componentes sobre la temperatura de rompimiento de los fundentes</i>	20
<i>Tabla 7. Efecto de varios componentes sobre la temperatura de fusión de los fundentes</i>	20
<i>Tabla 8. Composición inicial de los fundentes para el cálculo termodinámico</i>	39
<i>Tabla 9. Composición ajustada</i>	39
<i>Tabla 10. Análisis químico de los fundentes comerciales</i>	56
<i>Tabla 11. Temperaturas de transición de los fundentes comerciales (A), (B) y (C)</i>	75

Lista de figuras

Figura 1. Esquema de la maquina de colada continua proyectada por Bessemer	5
Figura 2. Etapas principales del proceso en la colada continua y su relevancia en la calidad del producto.	8
Figura 3. Molde para colada continua de planchón delgado; a) vista superior, b) vista lateral.	9
Figura 4. Procesos de fabricación de planchón	10
Figura 5. Esquema de la tecnología CSP para un grado de acero.	11
Figura 6. Molde y buza para el proceso CSP	12
Figura 7. Esquema del proceso de planchón delgado de Hylsa Monterrey	13
Figura 8. Esquema del fenómeno de colada continua en el molde	16
Figura 9. Diagrama de fases del sistema cuspidina – CaF ₂	22
Figura 10. Diagrama de fases predominantes a 1273 K con I.B. = 1	43
Figura 11. Diagrama de fases predominantes a 1473 K con I.B. = 1	44
Figura 12. Diagrama de fases predominantes a 1673 K con I.B. = 1	45
Figura 13. Diagrama de fases predominantes a 1273 K con I.B. = 1.5	46
Figura 14. Diagrama de fases predominantes a 1473 K con I.B. = 1.5	47
Figura 15. Diagrama de fases predominantes a 1673 K con I.B. = 1.5	48
Figura 16. Esquema de Experimentación	49
Figura 17. Bosquejo de la determinación de las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez. a) Inicio, b) temperatura de ablandamiento, c) temperatura de fusión y d) temperatura de fluidez	53
Figura 18. Esquema del comportamiento de fusión-solidificación	54
Figura 19. Difractograma del fundente comercial “A” (blanco)	57
Figura 20. Difractograma del fundente comercial “B” (blanco)	57
Figura 21. Difractograma del fundente comercial “C” (blanco)	58
Figura 22. Comparación de los fundentes A, B y C (blanco)	59
Figura 23. Difractograma del fundente “A” enfriado lentamente	60
Figura 24. Difractograma del fundente “B” enfriado lentamente	61
Figura 25. Difractograma del fundente “C” enfriado lentamente	61

<i>Figura 26. Difractograma del fundente "A" calentado a 1300 °C y enfriado sobre una placa de cobre a temperatura ambiente</i>	62
<i>Figura 27. Difractograma del fundente "B" calentado a 1300 °C y enfriado sobre una placa de cobre a temperatura ambiente</i>	63
<i>Figura 28. Difractograma del fundente "C" calentado a 1300 °C y enfriado sobre una placa de cobre a temperatura ambiente</i>	63
<i>Figura 29. Comparación del fundente comercial "A", blanco, enfriado lenta y rápidamente</i>	64
<i>Figura 30. Fundente (A) morfología</i>	65
<i>Figura 31. Fundente (B) morfología</i>	65
<i>Figura 32. Fundente (C) morfología</i>	66
<i>Figura 33. EDS superficie del fundente</i>	67
<i>Figura 34. EDS partícula</i>	67
<i>Figura 35. Fundente (A), 10 X Nicóles cruzados</i>	69
<i>Figura 36. Fundente (B), 10 X Nicóles cruzados</i>	69
<i>Figura 37. Fundente (C), 10 X Nicóles cruzados</i>	69
<i>Figura 38. Infrarrojo del fundente "A" (blanco)</i>	71
<i>Figura 39. Infrarrojo del fundente "B" (blanco)</i>	71
<i>Figura 40. Infrarrojo del fundente "C" (blanco)</i>	72
<i>Figura 41. Infrarrojo del fundente "B" calentado a 1300 °C y enfriado lentamente</i>	73
<i>Figura 42. Infrarrojo del fundente "B" calentado a 1300 °C y enfriado rápidamente</i>	73
<i>Figura 43. Comparación del fundente "B" como materia prima, enfriado lenta y rápidamente</i>	74
<i>Figura 44. Análisis termo-gravimétrico del fundente "A"</i>	76
<i>Figura 45. Análisis termo-gravimétrico del fundente "B"</i>	77
<i>Figura 46. Análisis termo-gravimétrico del fundente "C"</i>	77
<i>Figura 47. Esquema representativo de la formación de fases en el molde</i>	79

Capítulo I. INTRODUCCION

En los últimos 20 años el desarrollo de tecnología para la producción de acero por colada continúa ha realizado grandes avances, uno de estos avances es la tecnología creada por SMS Schloemann-Siemag A.G. a la cual se le denomina CSP (Compact Strip Production) por sus siglas en inglés. Esta tecnología se utilizó por primera vez en el año de 1989 en la acería Nucor en Crawfordsville, Indiana E.U. ^[1] Mediante esta tecnología se reducen los pasos en el proceso de producción de planchones delgados y se disminuye el consumo de energía, tal es el caso de la producción de laminas delgadas con el proceso de rolado en frío, ya que pueden ser obtenidas mediante el proceso CSP con rolado en caliente, obteniendo espesores de hasta 1.2 mm y en un futuro de hasta 0.7 – 0.8 mm.^[1] Con el desarrollo de nuevos métodos de producción de acero, se requiere también, el desarrollo de insumos que satisfagan las necesidades de calidad del producto y que estén acordes con la tecnología usada. ^[2] Uno de los insumos de gran importancia para la fabricación de aceros a partir de colada continua son los fundentes utilizados en el molde, ya que de éstos depende en gran parte la calidad superficial e interna del acero producido por colada continúa. ^[3]

Actualmente Ternium Hylsa, localizada en la zona metropolitana de Monterrey, posee una de las más modernas instalaciones siderúrgicas con capacidad de producción de 1.8 millones de toneladas de lámina ultra-delgada en rollo por medio de su proceso CSP, la cual posiblemente será ampliada. ^[2] Ternium es el segundo productor de acero en America Latina y planea invertir 4200 millones de dólares en los próximos 5 años para construir una planta de aceros planos en Monterrey. En una primera etapa construirá una planta compacta, o mini-molino, de laminados planos, con dos hornos eléctricos y dos hornos de cuchara con una capacidad de producción de dos millones de toneladas anuales de rollos laminados ^[4]

El exceso de demanda de producto y la escasez y alza del precio de la materia prima motivó este estudio, debido a que la producción de acero por este método va en aumento y el fundente que se utiliza en el molde de colada continua es importado, se genera en consecuencia la dependencia tecnológica, el aumento de costos y la pérdida de generación de riqueza en el país. Surge entonces, la necesidad de generar tecnología propia que permita establecer los parámetros necesarios en la fabricación de fundentes entre éstos se encuentran las especies mineralógicas que se forman para un determinado tipo de acero fabricado por el proceso CSP, no se cuenta con información que permita conocer que fase o fases se forman y como influyen estas en la transferencia de calor y la calidad del acero a producir, conociendo de que materiales están hechos estos fundentes y las fases que estos forman a temperaturas de trabajo, permitirá tener un

mayor conocimiento durante su realización y por ende fabricarlos con materias primas nacionales, con lo cual, la industria acerera en México desarrollaría productos que pueden satisfacer completamente sus necesidades. Sin embargo, no solo se requiere estudiar las fases que estos desarrollen, también se requiere conocer su comportamiento físico, químico y mineralógico.

Los fundentes para el molde de colada continua son escorias sintéticas usadas para cubrir el acero líquido. Las funciones que debe satisfacer en el proceso de fabricación de acero, son: aislar térmica y químicamente el menisco del acero líquido, absorber inclusiones, lubricar y controlar la transferencia de calor a través del hilo – molde. La importancia de estas funciones varía de acuerdo con el tipo de acero, las condiciones de colada y los requerimientos finales de calidad. [5,

^{6]} El proceso de colada continúa de planchón delgado, utiliza fundentes cuyo desempeño es aún más crítico por las mayores velocidades de colada y de los cuales no se tiene suficiente información de las especies que en éstos se forman. Las mejoras realizadas a los fundentes se han basado en prácticas de prueba y error. El desarrollo de fundentes usados en la fabricación de planchón delgado los cuales se derivaron a partir de los utilizados para colada continua de planchón convencional. [3]

La mayoría de los fundentes están constituidos por mezclas mecánicas de diversos materiales, principalmente: cenizas, escorias de alto horno, espato-flúor, carbonatos de álcalis, criolita, minerales, etc. Además del mezclado mecánico existen otros métodos de fabricación de fundentes, tales como la extrusión y los granulados expandidos. [3] La diferencia básica entre los fundentes convencionales y de planchón delgado, es que los últimos contienen altos contenidos de fluorita y óxido de sodio principalmente.

Se ha determinado [7, 8, 9, 10, 11] que durante la fusión y posterior solidificación del fundente, existe la formación de una gran cantidad de especies mineralógicas, las cuales juegan un papel preponderante en la extracción de calor del acero al molde. De estas especies destaca la formación de la “cuspidina” ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$), la cual se encuentra en casi todos los fundentes usados en la fabricación de acero por medio de la colada continua. [12, 13, 14] Los trabajos reportados se enfocan principalmente al estudio de formación de especies en fundentes convencionales, principalmente por métodos de fusión solidificación y posteriormente caracterización por D.R.X. En este trabajo se caracterizaron 3 fundentes usados en la fabricación de acero de planchón delgado mediante pruebas de laboratorio, como: análisis químico, comportamiento de fusión – solidificación, difracción de rayos X (DRX), microscopia

electrónica de barrido (MEB) y análisis térmico gravimétrico (TGA); además se proponen dos técnicas de caracterización en este ámbito de estudio como son: análisis mineralógico y espectroscopia por infrarrojo.

Adicionalmente se llevó a cabo un estudio termodinámico para la construcción de diagramas de estabilidad de especies mineralógicas a diferentes composiciones y temperaturas con el objeto de predecir las fases mineralógicas que se forman durante la solidificación del fundente. Para ello uso del programa comercial FACT (Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics). La composición se fijó mediante el índice de basicidad ($\text{CaO} + \text{MgO} / \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$) en función del contenido de Na_2O y CaF_2 a diferentes temperaturas.

Capítulo II. Antecedentes

II. 1 Generalidades

El rápido crecimiento de países como China e India, al igual que las condiciones económicas globales favorables han permitido una creciente demanda de acero, lo cual ha impulsado nuevos proyectos y expansiones de capacidad en todo el mundo.

La producción siderúrgica mundial se incrementó un 9%, llegando a un volumen de 1.244 millones de toneladas para el año 2006. En cuanto a consumo, se ha producido hasta abril de 2009, 89 millones de toneladas métricas de acero crudo por 66 países. ^[15]

La industria siderúrgica mexicana se encuentra en el lugar número 15 ^[16] en la producción de acero crudo a nivel mundial, con una producción de 16.5 millones de toneladas en 2006. ^[17]

Con respecto a la producción nacional, los productos terminados con mayor índice de crecimiento fueron la “lamina rolada en caliente”, con un aumento del 13.9%; los perfiles comerciales, con un 10.4% y los tubos con costura para conducción de agua, reportado a marzo 2007. ^[18]

Gracias al desarrollo de la colada continua se pueden fabricar grandes cantidades de productos semi-terminados que satisfacen en calidad y competitividad, las necesidades locales y globales, además la fabricación de acero por medio del método CSP, reduce costos e incrementa la productividad.

Dentro de los mayores retos que enfrenta la fabricación de acero por medio de la colada continua se encuentran: el consumo energético, el medio ambiente y la calidad de sus productos, es por esto que continuamente se han realizado innovaciones al proceso en su conjunto. Estas innovaciones se ven reflejadas en la construcción o adaptación de máquinas con menor cantidad de pasos en el proceso de fabricación y productos terminados directamente de la colada. Esto permite el ahorro de energía, reducción del daño ambiental y productos con alto valor agregado.

El Proceso Compacto de Tiras (CSP) es un ejemplo de los avances alcanzados en la fabricación de acero por medio de la colada continua, ya que esta tecnología reduce los movimientos para la fabricación de planchón y permite obtener productos con dimensiones más delgadas, además de reducir el tamaño de la planta, disminuir el gasto energético mediante la reducción del recalentamiento y etapas de conformado en común, así como el incremento de la productividad con el aumento de la velocidad de colada entre otras.

Por medio de este proceso Ternium HYLSA división de productos planos produce anualmente alrededor de 1.8 millones de toneladas de acero por año, dentro de los tipos de acero que produce se encuentran aceros de bajo y medio carbono de calidad comercial, así como de aceros estandarizados ASTM y SAE. ^[19] El consumo aproximado de fundente para obtener lamina rolada es de 0.6 Kg por tonelada de acero, que en términos económicos y con las proyecciones futuras abre la posibilidad de un negocio con grandes beneficios. México cuenta con importantes yacimientos mineros que permitirían obtener materias primas para la fabricación de los fundentes, tales recursos son la caliza, dolomita, wollastonita y fluorita, algunos de los principales componentes de los fundentes. ^[20]

II. 2 Antecedentes Históricos de la Colada Continua

La colada continua es un método de trabajo que comenzó a desarrollarse industrialmente hacia el año de 1950. Este proceso parte de acero fundido, obteniéndose directamente palanquillas o productos planos de longitud teóricamente casi ilimitada y con espesores variables, en lugar de obtenerse lingotes de acero como era el caso del proceso tradicional, ^[21] el cual era más caro y lento para fabricar acero y fue el más utilizado en el siglo XX. ^[7]

Henry Bessemer, fue quien inventó la fabricación de acero en el convertidor en los últimos meses del año de 1855 y a principios de 1856, y también fue el primero que inventó y patentó la idea de la colada continua en la segunda mitad del siglo XIX.

La máquina proyectada por Bessemer, que si bien no se llegó a construir, debía colar el acero entre dos cilindros metálicos refrigerados interiormente con agua, obteniendo un producto plano ^[21] como se muestra en la figura 1.

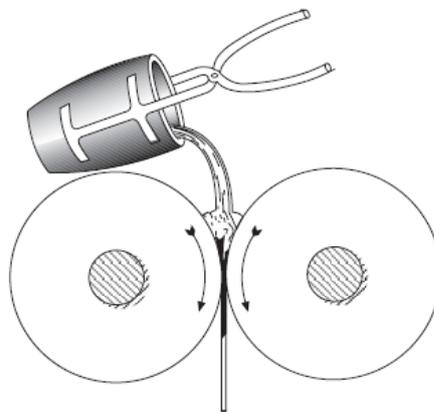


Fig. 1 Esquema de la máquina de colada continua proyectada por Bessemer. ^[7]

La tabla 1 muestra algunas de las innovaciones más destacadas de los primeros 100 años en el desarrollo de la colada continua.

Tabla 1. *Primeros 100 años de la colada continua.* ^[7]

Año	Inventor	Innovación o desarrollo
1856	Bessemer	Colado directo entre dos cilindros metálicos (ensayos)
1856	Bessemer	Distribuidor de espera, molde amplio con cierre de espolón
1858	Goeransson	Cuchara de espera
1859	Bessemer	Torreta de cuchara
1885	Lewis	(Concepto) Cuchara con compuerta
1886	Atha	Colado de palanquilla tipo vertical con barra simulada
1889	Duelen	Colada de palanquilla tipo vertical con corte (concepto)
1915	Rowley	Colado de barra tipo doblado y desdoblado
1921	Van Ranst	Oscilación del molde (concepto)
1933	Junghans	Oscilación del molde y tubo de colada sumergido
1936	Junghans	Clasificación del hilo en línea (ensayos)
1938	Junghans/Rossi	Inertización y calentamiento del distribuidor, retención de escoria, enfriamiento secundario con agua espreada
1939	Williams	Ayuda del hilo con rodillo para la parte plana
1944	Bardin y colaboradores	Molde de placa para gran cantidad de metal y sección delgada
1947	Hardin y colaboradores	Operación a remoto del molde con supervisión de T.V. y control del nivel del molde automático
1947	Rossi	Molde en forma de embudo para el colado de planchón delgado (concepto)
1949	Junghans	Agitación magnética en el molde
1950	Tarquinee y colaboradores	Colado de alta productividad con clasificación en línea (concepto)

Uno de los factores que más contribuyó al éxito de la colada continua fue el empleo de un molde metálico oscilante refrigerado con agua, inventado por Siegfred Junghans, ^[7] al que puede considerarse realmente como el iniciador e inventor de la colada continua. Patentó su descubrimiento en Alemania, en 1933, y en Estados Unidos de América, en 1938, las primeras máquinas de tipo experimental las construyó en 1943.

Se puede considerar que la colada continua comenzó a funcionar industrialmente con regularidad y éxito en 1950. La primera instalación fue proyectada por Junghans y se instaló en la empresa Mannesman, en Alemania, en la fábrica de Huckingen. Uno de los factores más importantes para la obtención de productos a partir de la colada continua es el molde, pues es aquí donde se

determina la calidad del producto final, por lo cual en la tabla 2 se muestran algunos de los avances claves realizados en el molde para la industrialización de la colada continua.

Tabla 2. Avances tecnológicos en el molde para la industrialización de la colada continua

Tecnología	Inventor (año) / Promotor (año)
Geometría del molde con terminado fino	Benteler (1963); UBC (1986)
“Lubricación con fundentes”	Low Moor Alloy Steelworks (1960)
“Fundente iniciador exotérmico”	Mannesmann (1975)
Alimentador automático de fundente	Sumitomo Metal Industries Wakayama (1972)
Oscilación hidráulica del molde	Koppers (1962); Mitsubishi Heavy Industries (1965); NKK (1977)
Tubo de colado bifurcado	Mannesmann (1965); Dillingen (1965)
Tubo de colado con multi-salidas	Inland Steel & Bethlehem Steel (1968)
Control del nivel del molde (radiación)	B&W (1948); Barrow (1958)
(corrientes de Eddy)	MPC (1974)
(sensor suspendido)	NKK (1979)
Agitación electromagnética en el molde (MEMS)	Arbed/Irsid (1976)
Freno electromagnético en el molde (EMBR)	Kawasaki Steel/ASEA (1982)
Instrumentación del molde con termopares (para detección con etiquetas)	Kawasaki Steel Mizushima (1982)
(para la predicción de la calidad superficial)	Nippon Steel Sakai (1985)
Molde recto con colador doblado (con centro solido)	Barrow (1958); Dillingen (1964)
(con centro liquido)	Olsson (1962); VAI (1968)
Concepto del molde colador curvado	Schaaber (1952); Schneckenburger (1956); Xu Baosheng (1960)
Cambio de ancho del molde de planchón durante el colado	Nippon Steel Nagoya (1974)

Los principales constructores de máquinas de colada continua en el siglo XX han sido: Concast, Demag, Boheler, Koppers, Danielli, etc. El éxito conseguido en todo el mundo con la colada continua ha sido extraordinario y es interesante señalar que este importante descubrimiento se realizó en la misma época en que la fabricación de acero en convertidores soplados con oxígeno comenzaba también a desarrollarse con gran éxito. La fabricación de acero en convertidores y la colada continua, son seguramente, en el siglo XX los dos inventos más espectaculares e importantes de los desarrollos en el campo siderúrgico.^[21]

En el año de 1955 había ya en el mundo 20 instalaciones de colada continua funcionando a escala industrial. En 1972, funcionaban ya más de 200 con una producción del orden de 20 millones de toneladas de acero al año.^[21] Actualmente, en los primeros 4 meses de 2009, se tiene una producción de acero de 89 millones de toneladas métricas reportado por 66 países^[15]

En la actualidad el 90% del acero crudo producido en el mundo se fabrica por medio de la colada continua.^[7]

II. 3 Descripción del Proceso de Colada Continua

En el proceso de colada continua, se vierte acero fundido el cual proviene de un horno de arco eléctrico (EAF) o bien del convertidor (BOF) y se traslada desde la olla de colada a un distribuidor intermedio, posteriormente el acero se alimenta a uno o varios moldes de cobre sin fondo de una manera continua e ininterrumpida, los moldes son enfriados con agua y están sometidos a un rápido movimiento vertical de oscilación que facilita la salida del acero solidificado. (Ver Fig. 2)

Como los moldes de cobre están abiertos por la parte inferior, al iniciarse la colada es necesario colocar una barra falsa, que sirve para cerrar la salida del molde y evitar el escape de acero fundido que se vacía en el molde.

El acero se solidifica al caer sobre la barra falsa y posteriormente se pone en movimiento después de que la acumulación y altura del acero fundido en el molde sean las adecuadas. La solidificación del acero en el molde metálico enfriado, comienza por el exterior del hilo de acero y termina en la zona interna hasta después de un cierto tiempo. Cuando el acero sale del molde se le llama hilo y éste contiene metal fundido en el interior, además el hilo está constituido por una costra o cáscara ya solidificada, así como de una zona central donde el acero se encuentra todavía en estado líquido.

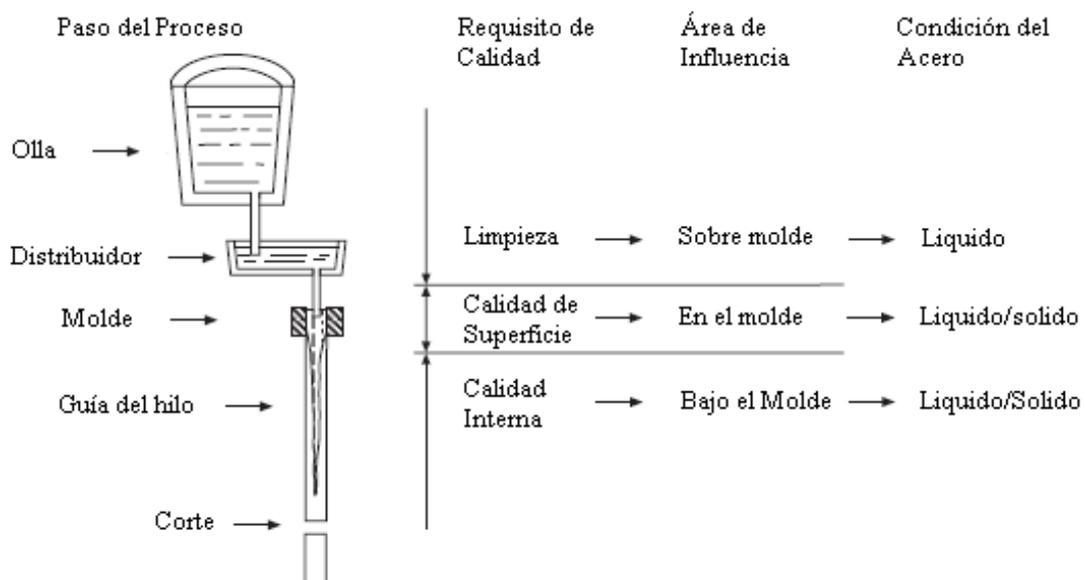


Fig. 2 Etapas principales del proceso de colada continua y su relevancia en la calidad del producto.

La solidificación de la parte central se concluye fuera del molde por la acción de agua atomizada a presión. Esta fase de la operación recibe el nombre de enfriamiento secundario, la cual termina un poco antes de que todo el acero del interior se encuentre solidificado, para finalmente enfriar al aire.

II. 4 Principales Partes que Constituyen la Colada Continua

Moldes: Los moldes son comúnmente de cobre, refrigerados con agua y pulidos a espejo internamente, para disminuir la fricción y evitar rasgaduras del hilo debido a rugosidades, en el molde se realiza la adición de fundentes para disminuir la fricción entre molde - metal, además de la distribución homogénea de la transferencia de calor. Su longitud o altura varía de 500 a 800 mm. Los primeros moldes se fabricaron utilizando bloques de cobre que se mecanizaban totalmente, dejando un hueco central para la colada y posterior solidificación del acero. Estos moldes macizos tenían el defecto de ser muy pesados y caros. Posteriormente se fabricaron moldes compuestos, estos eran menos pesados y caros que los macizos, en la actualidad son los más usados. En la figura 3 se muestra el molde utilizado para la fabricación de planchón delgado.

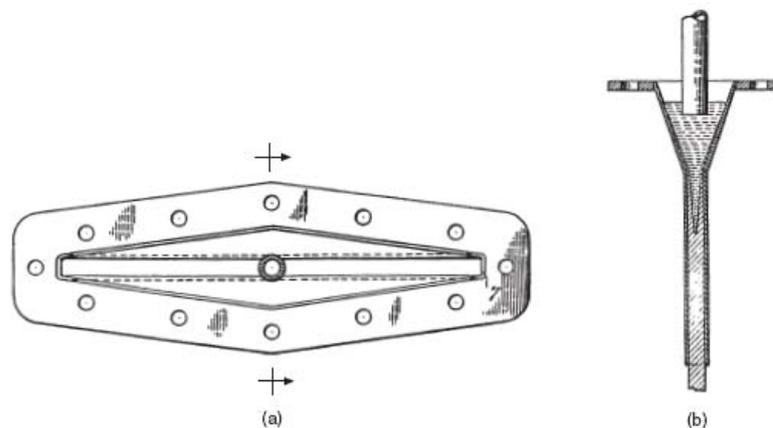


Fig. 3 Molde para colada continua de planchón delgado; a) vista superior, b) vista lateral.^[7]

II. 5 Fabricación de Planchón por Medio de Colada Continua

Los mini-mill con una capacidad de producción de 0.5 – 2.0 millones de toneladas por año, producen planchón delgado con espesores aprox. de 50 mm.^[23] El colado de planchón delgado reduce los costos de producción por la eliminación de varios pasos del proceso, tales como el rolado en caliente y el calentamiento intermedio. El proceso de producción es compacto, fácil de controlar y no requiere gran inversión en equipo y personal. Sin embargo con una ruta de proceso corta, las posibilidades de corregir defectos del planchón colado también disminuyen. Es por eso que solo aceros de cierta composición química son convenientes para producirlos por el

colado de planchón delgado. El proceso de mini-mill es más conveniente para la producción ordinaria de grados de acero comerciales de medio, bajo carbón y HSLA (High Strength Low Alloy). [23] En la figura 4 se muestra un esquema con los diferentes procesos de manufactura de productos planos.

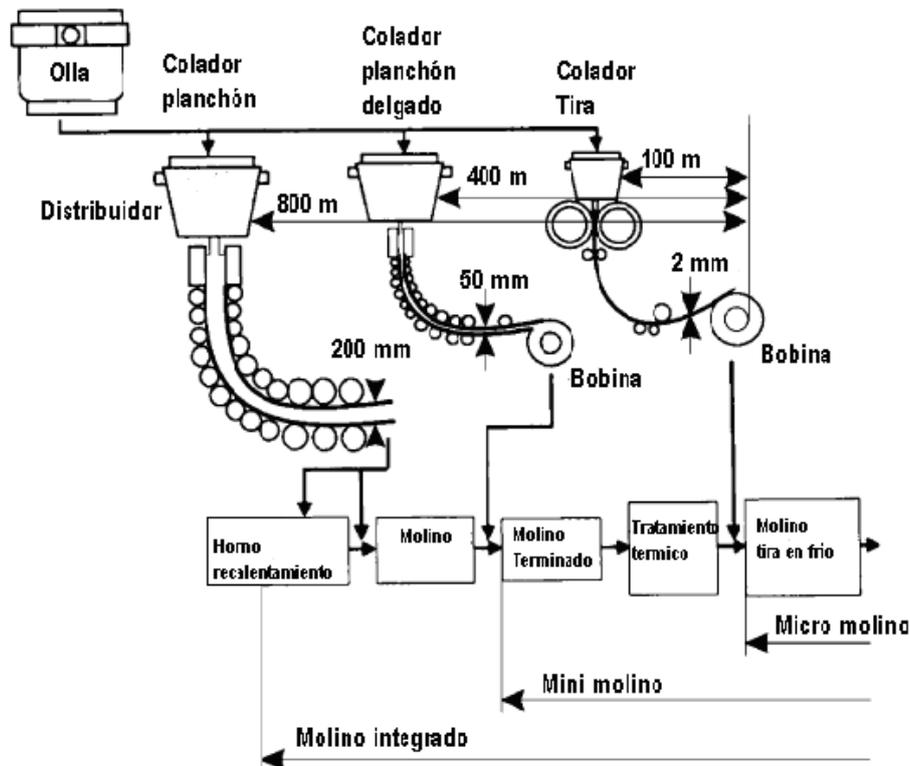


Fig. 4 Procesos de fabricación de planchón

II. 6 Producción Compacta de Planos (CSP)

El incremento en la capacidad de producción y la disminución de los costos, ha permitido incrementar gradualmente la velocidad de colada y la forma final del producto. [7] Uno de estos grandes avances tecnológicos es el desarrollado por la organización SMS Schloemann-Siemag AG al cual le denominó CSP (Producción Compacta de Planos). Con el uso de esta tecnología se reducen los pasos en el proceso de producción de planchones, se disminuye el consumo de energía y la contaminación del medio ambiente, beneficiando la competitividad y la industrialización, en este proceso pueden obtenerse espesores de hasta 1.2 mm y se tiene proyectado alcanzar espesores de hasta 0.7 - 0.8 mm. [1, 24]

La Producción Compacta de Planos es una tecnología de fabricación avanzada en la industria del hierro y del acero, con el cual se producen rolados en caliente con una línea de producción corta, propia de la combinación de ciencia, tecnología e ingeniería. La CSP se ha desarrollado rápidamente, a la fecha hay 39 diferentes tipos de líneas de colada continua de planchón delgado y producción directa de rolados en el mundo. [25]

A continuación se enlistan las principales características de la tecnología CSP:

- El colado continuo de planchón con espesores alrededor de 50mm (40 –70mm), acoplado con un rolador continuo de planos (de 5 a 7 molinos), reduce los pasos de producción y consumo de energía.
- Tiene un horno para homogeneizar la temperatura del planchón después del bastidor y antes del balanceo.
- Enfriamiento en la mesa de rolado para obtener las propiedades metalúrgicas deseadas.
- Proceso que enrolla el producto para asegurar su fácil manejo.

La capacidad de producción por este proceso se encuentra alrededor de 1 millón de toneladas por año en un intervalo de 0.9 – 2 millones por año. Las dimensiones del planchón oscilan entre 40 a 70 mm de espesor y de 900 a 1600 mm de ancho en muchas instalaciones. El tamaño mínimo de producto terminado es de 1.2 mm a 2mm. En la figura 5 se muestra un esquema del proceso de producción y la evolución de la temperatura para un grado de acero.

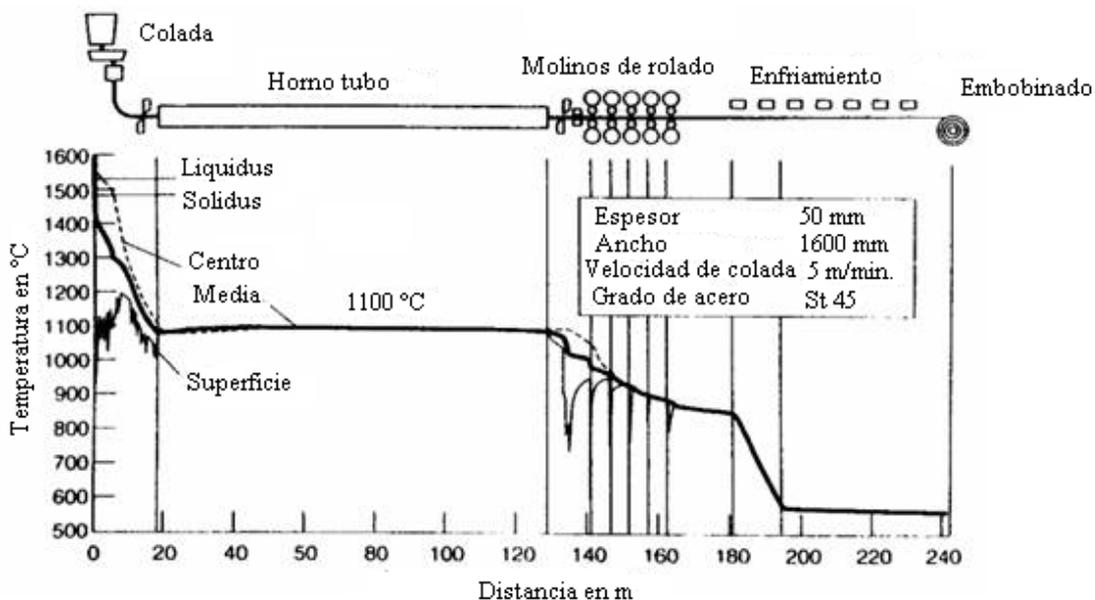


Fig. 5 Esquema de la tecnología CSP para un grado de acero.

El tiempo de permanencia del planchón delgado en el horno tubo es de 15 a 20 minutos para obtener una temperatura uniforme de alrededor de 1100 °C, este es el único recalentamiento requerido para realizar el paso subsiguiente de rolado y enfriado. El producto consecuentemente tiene una microestructura de muy alta homogeneidad. La precisión geométrica con respecto a espesores y perfil es mucho mejor que los planos rolados en molinos convencionales.

II. 6.1 Molde y buza: Para la tecnología CSP se desarrolló un molde específico. Su principal característica es la forma de embudo expandida en la parte superior abierta del molde, lo cual da suficiente espacio para la instalación de una buza sumergida de gran diámetro. El esquema del molde se muestra en la figura 6

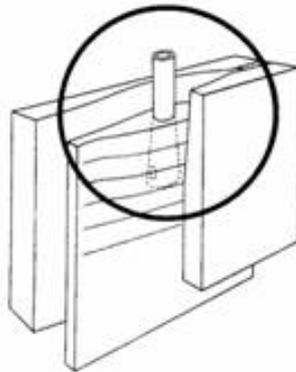


Fig. 6 Molde y buza para el proceso CSP

El molde CSP está hecho de una aleación cobre-plata y se caracteriza por un largo ciclo de vida. La forma de embudo del molde es proporcional a la contracción de la cáscara del hilo, por lo cual las tensiones en la cáscara del hilo en la dirección horizontal son evitadas o minimizadas. [50] Además la distancia entre la buza sumergida y la pared de cobre es lo suficientemente grande para evitar la formación de puentes de escoria y tiene una suficiente cantidad de calor disponible en el baño para la fusión de los fundentes.

La forma del molde, las dimensiones y las condiciones del fundente en la buza sumergida está en constante optimización. En la actualidad se usan buzas con salidas más amplias que permiten suficiente flujo de acero y evitan que se formen obstrucciones, el nivel de baño en la zona de la buza sumergida debe ser lo suficientemente grande para fundir la cantidad precisa de fundente y así evitar la formación de puentes (zonas de escoria solidificada que se unen entre la buza y el molde). Un campo magnético producido en la parte superior del molde y debajo del flujo de acero, provee una mejor uniformidad en el flujo de acero distribuido. Al introducir la oscilación hidráulica del molde, se mejora el área de contacto entre la cáscara del hilo y la pared del molde.

II. 7 El Proceso CSP en México

En julio de 1993, Ternium Hylsa inicio su modernización en la división de productos delgados la cual se completo con una nueva planta iniciando su producción en febrero de 1995 con una inversión de 400 millones de dólares. Esto permitió incrementar su capacidad en 750, 000 toneladas al año. En la actualidad esta maquina de colada alcanza una producción de hasta 2 millones de toneladas anuales (8 – abril – 2008). [19] Esta nueva planta posicionó a esta división

de productos planos como uno de los productores de acero de más bajo costo en América del Norte y permitió mejorar la calidad del producto y expandir la base de sus clientes.

La nueva planta CSP de Hylsa consiste de dos plantas de reducción directa DR con una producción actual de 3000 ton de Fe esponja / día, un Horno de Arco Eléctrico DC, un horno olla, colada continua, horno tubo y seis molinos para el rolado en caliente. La figura 7 muestra el proceso CSP de Hylsa.

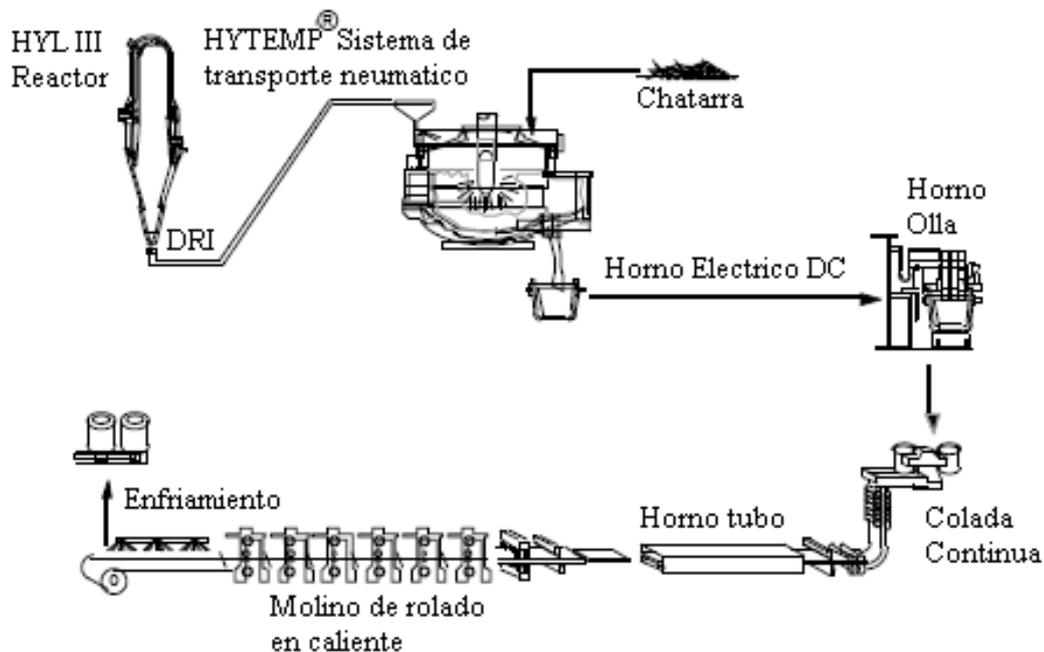


Fig. 7 Esquema del proceso de planchón delgado Hylsa Monterrey

II. 8 Los Fundentes en la Colada Continua

II. 8.1 Composición Química

Cuando el proceso de colada continua fue introducido, la lubricación y la transferencia de calor entre la cáscara de acero formada y el molde se obtuvo por el uso de aceites, como el de colza y otros. Para el año de 1968, los fundentes se basaban en cenizas, las cuales eran el producto del quemado de carbón en plantas generadoras de energía eléctrica. Las pérdidas de calor con estas cenizas fueron más pequeñas que con el uso de aceites, con lo cual permitía que los fabricantes de acero redujeran el sobre-calentamiento y la rapidez de vaciado, por lo que mejoraba la calidad superficial e interna del lingote, otra característica negativa que también se encontró con el uso de las cenizas, era que humectaban la cáscara de acero y el molde. El problema de las cenizas, es que éstas llegaban con composición variable, lo cual originó mezclas de óxido de calcio, sodio y fluorita y otros componentes para reproducir la composición. Con el tiempo se fueron desarrollando fundentes sintéticos para determinadas condiciones de colado de acero ^[7] y es así como se inicia el desarrollo de esta industria.

Los fundentes son baratos y pueden estar en diferentes formas: polvos, granulados extruidos o expandidos. Los fundentes finos presentan problemas para la salud y pueden no ser homogéneos en su composición ya que tienden a sedimentarse en el fondo del contenedor por la diferencia en su densidad.

Los fundentes iniciadores son usados para comenzar el colado ya que proveen de una rápida formación de un baño de escoria. Consecuentemente estos tienen bajo punto de fusión, altos contenidos de Na_2O y frecuentemente contienen agentes exotérmicos como los siliciuros de calcio y en menor proporción carbono ($\text{C} < 1\%$) los cuales bajan el punto de fusión. Pero estos no pueden formar escorias y solo deben ser usados al inicio de la colada. [7]

La composición química de los fundentes comerciales utilizados en la fabricación de acero por medio de la colada continua, depende del tipo de acero a colar, el tipo de máquina de colado y las condiciones de colado, a continuación en la tabla 3 se muestran algunas composiciones comunes de los fundentes comerciales.

Tabla 3. Composición química de fundentes comerciales

Compuesto Químico	Fundentes						
	1 [8] Acero bajo C	2 [8] Acero medio C	3 [9] Escoria cristalina	4 [9] Escoria vítrea	5 [54] Acero medio C	6 [26] Acero bajo C	7 [22] Alta velocidad de colado
CaO/SiO_2	0.9	1.16	1.2	0.61	1.09	0.98	0.93
SiO_2	29.48	28.32	33.3	37.39	32.34	34.6	
CaO	26.64	32.74	39.9	22.82	35.12	33.9	
MgO	0.96	0.34	2.96	1.41	-	2.2	
Al_2O_3	3.74	5.34	5.38	2.37	8.19	6.4	5.3
Fe_2O_3	1.18	0.52	< 1.5	< 1.5	-	-	
MnO	0.03	0.11	< 1.0	< 0.5	-	-	
Na_2O	6.07	5.39	4.61	13.11	8.05	11.2	14.5
K_2O	0.3	0.15	< 1.0	< 0.5	0.1	-	
CaF_2	9.23	12.35	15.93	14.05	12.0	16.8	16.0
Li_2O	-	-	-	-	-	4.5	
C_{Total}	2.93	2.7	3.99	11.21	5.33	-	

La composición química de dos fundentes usados en la fabricación de planchón delgado de bajo y medio carbón se muestra en la tabla 4. ^[27]

Tabla 4. Composición química de fundentes utilizados en la fabricación de planchón delgado ^[22]

Fundente	V. colado	CaO/SiO ₂	Na ₂ O	MnO	MgO	CaF ₂	Li ₂ 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. 8.2 Función de los Fundentes

Los fundentes deben realizar las siguientes tareas:

- proteger el menisco del acero de la oxidación
- aislar térmicamente la superficie del acero para prevenir su solidificación
- absorber inclusiones tales como Al₂O₃ y TiO₂ en la zona de escoria fundida
- lubricar el molde/hilo
- proveer de una transferencia de calor uniforme a través de la capa infiltrada entre el hilo del acero y el molde. ^[7, 28]

Los fundentes pueden ser alimentados manualmente o automáticamente sobre el acero líquido, donde ocurren los siguientes fenómenos:

- El fundente se calienta y pierde algo de carbono al reaccionar con el oxígeno
- Se forma de una capa sinterizada
- Se funden y forman una capa pastosa y una capa líquida, esta última actúa como reserva para alimentar escoria líquida al hilo; esta baño de escoria líquida debe penetrar con el movimiento longitudinal para asegurar una buena lubricación.
- Se forma una película de capa sólida a través de la primera infiltración de la escoria líquida en el hueco molde/hilo
- Finalmente se forma una película de escoria líquida de aproximadamente 0.1 mm de espesor, el cual lubrica el hilo. ^[7]

En la figura 8 se muestra el esquema de las diferentes capas formadas de escoria en el molde, estas capas tienen diferentes funciones y dependiendo de la formación de cada una de ellas influirán en la calidad del acero.

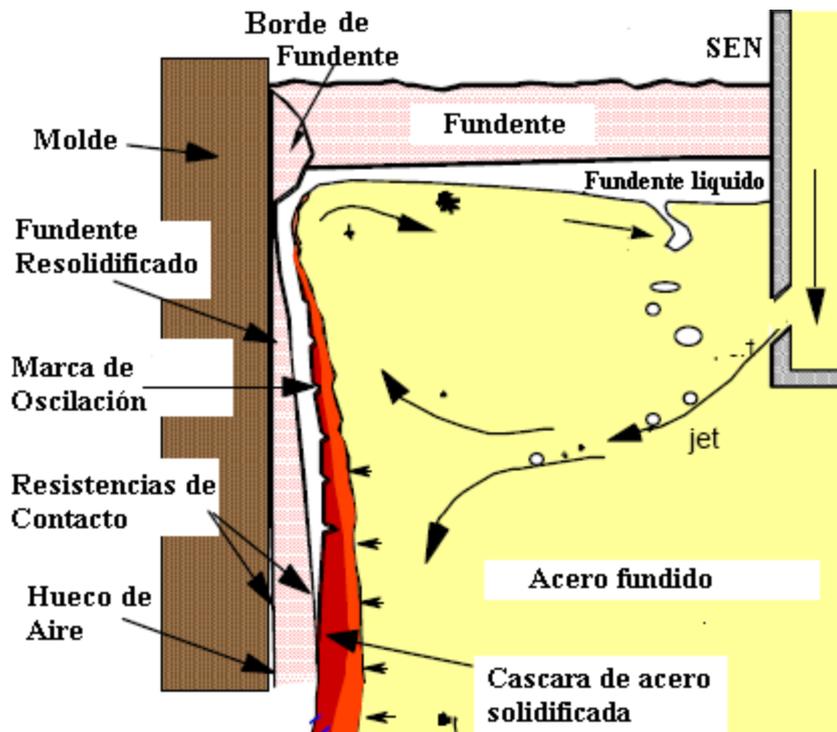


Fig. 8 Esquema del fenómeno de colada continua en el molde

II. 8.3 Fenómenos de los Fundentes

El fundente es adicionado en la superficie superior del acero fundido, donde éste se sinteriza y se funde en una capa líquida llamada capa de escoria, ésta flota sobre el acero fundido. Durante la oscilación del molde, la escoria se infiltra entre el hueco de la cáscara de acero solidificada y el molde en el menisco. Este enfría rápidamente a través de la pared del molde enfriado con agua y se recorre parcialmente por el movimiento de la cáscara y se consume durante el proceso de colado. La temperatura y los gradientes de velocidad a través del hueco son pronunciados, entonces existe la formación de varias capas de escoria. ^[9]

II. 8.4 Velocidad de Fusión

Es muy importante que el fundente funda a una velocidad que sea compatible con la demanda de escoria líquida. La aparente velocidad de fusión puede ser calculada del consumo de fundente (Q_s) usando la ecuación 1 (Nota: para obtener la velocidad de fusión del fundente la ecuación 1 debe ser multiplicada por $1/f^*$)

$$MR = (w + t) Q_s V_c \quad (1)$$

Donde: “MR” es la velocidad de fusión, “w” es el ancho y “t” el espesor del molde respectivamente, “ Q_s ” es el consumo del fundente, “ V_c ” la velocidad de colada y f^* fracción de escoria producida por el fundente.

La velocidad de fusión del fundente esta controlada por varios factores:

- la densidad del flujo de calor vertical, la cual es afectada por varios parámetros de colada tales como la velocidad de colada, sobrecalentamiento, turbulencia, etc.
- el contenido de carbón libre en el fundente
- el tipo y tamaño de partícula del carbón
- el contenido de carbón del fundente
- la presencia de constituyentes exotérmicos

Otros materiales además del carbón pueden ser usados para retrasar la velocidad de fusión ya que los fundentes con carbón pueden traer problemas para el colado de aceros con ultra-bajo carbono. Recientemente se han usado fundentes con Si_3N_4 y se han reducido los contenidos de carbono para colar acero ultra-bajo carbono. ^[3, 6, 7]

II. 8.5 Capa de Escoria Sólida

La lubricación puede ser determinada por las características de la capa de escoria líquida, pero la transferencia de calor horizontal entre el hilo y el molde es ampliamente controlada por las características de la película de escoria sólida. La transferencia de calor horizontal es muy importante ya que está directamente relacionada con la generación de las fracturas longitudinales y la formación de depresiones en el hilo.

La película de escoria sólida se forma en los inicios de la colada cuando la escoria líquida formada por el fundente (o iniciador) se introducen en el hueco hilo – molde, donde el enfriamiento a través del molde forma un vidrio. Sin embargo existe un gran gradiente de temperatura a través de la capa de escoria sólida (comúnmente de 2 – 3 mm de espesor) y la fase vítrea se transforma a una capa constituida por especies cristalinas en las regiones calientes (cerca del hilo). La fase cristalina tiende a dispersar la radiación y consecuentemente reducen la transferencia de calor por radiación, el cual es el mayor mecanismo para el transporte térmico en materiales vítreos, la radiación contribuye en un 10 a 30 % del total de flujo de calor para películas de escoria con una capa cristalina bien desarrollada. Sin embargo en capas totalmente vítreas, como fundentes con alta viscosidad, la conductividad por radiación contribuye considerablemente.

Otro factor que afecta la transferencia de calor es el espesor de la película de escoria, la cual depende de la temperatura de solidificación también conocida como temperatura de

cristalización o rompimiento. En la tabla 5 se muestran los efectos de los diferentes compuestos sobre la temperatura de solidificación. (↓ disminuye; ↑ aumenta)

Tabla 5. Efecto de los constituyentes del fundente en la temperatura de solidificación

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	FeO	MnO	F	B ₂ O ₃	ZrO ₂
↓	↓	↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↑	↓	↑

El espesor de la película de escoria sólida está influenciada por la velocidad de colada, ya que el espesor se incrementa con la disminución en la velocidad de colada. La escoria formada en el hueco hilo – molde tiende a contraerse, y un hueco de aire se forma en la interfase lo cual afecta la transferencia de calor horizontal. También se ha reportado ^[7] que la resistencia térmica está afectada por la naturaleza de las fases mineralógicas formadas en la solidificación; por ejemplo Pseudo – wollastonita > gelenita > nefelina, en este sentido para la fabricación de planchón convencional, quiere decir que la pseudo – wollastonita afecta más la resistencia térmica que la gelenita y la nefelina, esto probablemente se deba a la conductividad térmica de cada fase.

II. 8.6 Transferencia de Calor

La transferencia de calor en el molde es muy importante. La transferencia de calor entre el hilo – molde debe ser controlada para evitar fractura longitudinal y la transferencia de calor vertical afecta la profundidad de las marcas de oscilación, formación de poros, la penetración del baño fundido y por ende la infiltración de la escoria líquida.

II. 8.7 Flujo de Calor Horizontal

La transferencia de calor horizontal es complicada, ya que involucra dos diferentes mecanismos conductividad y radiación. La presencia de una capa cristalina reduce la transferencia de calor por radiación en un nivel < 13.3 con respecto a la de conducción. Sin embargo, esa cristalinidad tiene un mayor efecto sobre la resistencia térmica interfacial Cu – escoria que sobre la conducción por radiación.

Los principales términos son la resistencia térmica de la interfase molde – escoria y la conductividad, la cual se ve principalmente afectada por el espesor de la capa de escoria. Estos espesores se controlan parcialmente a través de la temperatura de solidificación. La transferencia de calor también es afectada por parámetros de colada como: velocidad de colada, sobrecalentamiento, etc.

II. 8.8 Transferencia de Calor a través del Fundente

La transferencia de calor a través de las capas de fundente tiene un efecto importante sobre la eficiencia del proceso. La transferencia de calor horizontal de la cáscara de acero al molde es particularmente importante, ya que una adecuada transferencia de calor permite minimizar la fractura longitudinal en aceros de medio carbono. Sin embargo, la transferencia de calor vertical es también importante, ya que permite controlar la profundidad de las marcas de oscilación.

La transferencia de calor es compleja ya que involucra dos contribuciones, conducción y radiación. La cantidad de material cristalino también es importante. Durante la solidificación del fundente existe contracción en la película de escoria, lo cual produce un hueco de aire y genera resistencia térmica en la interfase cobre/escoria. Esta resistencia térmica tiene un efecto importante sobre la transferencia de calor horizontal, la cual aumenta con el incremento de la cristalinidad y el espesor de la película de fundente

Los principales factores que afectan la transferencia de calor son el espesor de la película de escoria, la cual depende de la temperatura de solidificación; conductividad térmica; grado de cristalización y la resistencia interfacial, la cual depende del grado de cristalización y espesor de la película.

II. 8.9 Temperatura de Rompimiento

La temperatura de rompimiento, cristalización y/o solidificación (T_{br}) se define como la temperatura en donde existe un cambio repentino en la viscosidad durante la solidificación de los fundentes, esto se ha asociado con el inicio de la cristalización. Se prefiere llamar temperatura de rompimiento por que es inequívoco y es detectable para mediciones de viscosidad. La temperatura de rompimiento representa el punto donde inicia la precipitación de los primeros sólidos y la lubricación entre el molde – hilo.

Otros investigadores ^[7] definen la temperatura de rompimiento como la temperatura que corresponde con el punto donde las fracciones sólido y líquido están en proporciones iguales, ellos utilizaron un paquete termodinámico para predecir la temperatura donde la fracción mol sólida tiene el valor de 0.49 y encontraron una relación aproximada entre esta temperatura y la temperatura de rompimiento medida.

La temperatura de rompimiento es una propiedad que permite controlar el proceso de colada continua, ya que la capa de fundente cristalizada en el hueco molde – hilo tiene un efecto

decisivo en la transferencia de calor del acero solidificado. En la tabla 6 se enlista el efecto de varios componentes sobre la temperatura de rompimiento. ^[7]

Tabla 6. Efecto de algunos componentes sobre la temperatura de rompimiento de los fundentes

Componente	Efecto sobre T_{br}	Componente	Efecto sobre T_{br}
CaO	Incrementa	MnO	Disminuye
SiO ₂	Disminuye	MgO	Disminuye
CaO/SiO ₂	Incrementa	B ₂ O ₃	Disminuye
Al ₂ O ₃	Disminuye	BaO	Disminuye
Na ₂ O	Disminuye	Li ₂ O	Disminuye
F	Incrementa	TiO ₂	Incrementa
Fe ₂ O ₃	Disminuye	K ₂ O	Disminuye

La temperatura de rompimiento puede ser medida a través de análisis térmico diferencial, la técnica del doble termopar caliente o por análisis de la fracción de fase cristalina después del calentamiento de la muestra a una temperatura específica.

II. 8.10 Temperatura y Velocidad de Fusión

La temperatura de fusión es importante para el diseño de fundentes con índices de basicidad convenientes para la fusión. El efecto de varios constituyentes sobre el punto de fusión se muestra en la tabla 7. ^[7] Mientras hay un efecto de los constituyentes mineralógicos de la escoria sobre el punto de fusión, el punto de fusión observado depende en que fases son formadas durante el calentamiento. Por lo tanto el punto del líquido termodinámico puede estar lejos del punto de fusión que es observado durante el calentamiento del fundente.

Tabla 7. Efecto de varios componentes sobre la temperatura de fusión de los fundentes.

Componente	Efecto en T_M	Componente	Efecto en T_M
CaO	Incrementa	MnO	Disminuye
SiO ₂	Disminuye	MgO	Disminuye
CaO/SiO ₂	Incrementa	B ₂ O ₃	Disminuye
Al ₂ O ₃	Incrementa	BaO	Disminuye
Na ₂ O	Disminuye	Li ₂ O	Disminuye
F	Disminuye	TiO ₂	Incrementa
Fe ₂ O ₃	Disminuye	K ₂ O	Disminuye

La técnica más usada para medir experimentalmente el punto de fusión del fundente es el análisis térmico diferencial. Sin embargo, la deducción del pico atribuido a la fusión no es directa, ya que hay respuestas presentes de H₂O removida, descomposición de carbonato, oxidación de carbono libre y efectos de sinterizado que se observan sobre la grafica del DTA. También debería notarse que el punto de fusión observado depende de la velocidad de calentamiento. Otras técnicas usadas para determinar el punto de fusión son la del doble termopar caliente y el microscopio de

Leite de alta temperatura en donde se observan cambios de forma en muestras cilíndricas de fundente compactado durante el calentamiento.

La velocidad de fusión de un fundente debe satisfacer la demanda de escoria líquida para la infiltración en el canal molde / hilo. La velocidad de fusión se ajusta por la adición de partículas de carbón al fundente; éstas retardan la aglomeración de los glóbulos de escoria líquida y por lo tanto disminuye la velocidad de fusión. La cantidad de carbón, el tamaño de la partícula y el tipo de carbón afectan la velocidad de fusión.

II. 8.11 Conductividad Térmica

Las conductividades térmicas (k) son comúnmente obtenidas de mediciones de difusividad térmica (a), capacidad calorífica (C_p) y la densidad (ρ) por $k = a * C_p * \rho$. Comúnmente la conductividad térmica es una conductividad térmica efectiva que contiene contribuciones de fonones, fotones (radiación) y electrones (escorias conteniendo Fe^{2+}). La ecuación 2 se usa para determinar la conductividad térmica efectiva.

$$k_{\text{eff}} = k_{\text{ph}} + k_{\text{rad}} + k_{\text{el}} \quad (2)$$

En general la conductividad térmica de las escorias sólidas disminuye con la fracción cristalina e incrementa con la porosidad. En las escorias líquidas la conductividad se incrementa con el grado de polimerización, es decir incrementando el contenido de SiO_2 .

Las técnicas para medir la conductividad térmica fueron clasificadas como campo de k_{eff} y campo de la difusividad térmica, ya que varias propiedades físicas y químicas de los fundentes afectan la transferencia de calor. Hay una gran variación entre diferentes fundentes y es difícil generar datos confiables. Las conductividades son relevantes para caracterizar la transferencia de calor en el molde en especial para dos casos: (i) la capa de fundente en la superficie del molde que provee de aislamiento térmico y (ii) la capa de escoria infiltrada en la interfase molde – hilo, esencialmente controla la transferencia de calor durante el colado. En ambos casos los sistemas no son homogéneos y varían fuertemente con el tipo de fundente.

II.9 Estudios de Formación de Especies Mineralógicas

H. Fukuyama y colaboradores ^[29] determinaron el diagrama de equilibrio del sistema Cuspidina – Fluorita por medio de técnicas de templado y análisis térmico diferencial (DTA). Para prevenir pérdidas de flúor en forma de HF y SiF₄ por la reacción de CaF₂ con vapor de agua o con SiO₂, las muestras fueron herméticamente selladas en contenedores de platino.

A partir de mezclas de materiales grado reactivo de: CaCO₃ (99.5 % masa), SiO₂ (99.9 % masa) y CaF₂ (99.95 % masa), se fabricaron muestras, las cuales fueron colocadas en tubos de platino herméticamente sellados, que posteriormente fueron utilizadas para fundirlas a 1723 K durante 2 h, luego la temperatura fue disminuida hasta la temperatura experimental a una rapidez de 0.25 K/min, en períodos de 12 h a 72 h para alcanzar el equilibrio termodinámico, finalmente fueron templadas en agua. Las muestras templadas fueron identificadas por DRX y por microsonda.

Para el análisis térmico diferencial las muestras fueron fundidas a 1723 K a una velocidad de 5 K/min y posteriormente enfriadas a temperatura ambiente a una velocidad de 50 K/min.

El diagrama construido se muestra en la figura 9. Este presenta una gran incertidumbre en la región del liquidus debido a que el análisis cualitativo del flúor hecho por EPMA (microsonda electrónica de barrido) contiene gran incertidumbre experimental.

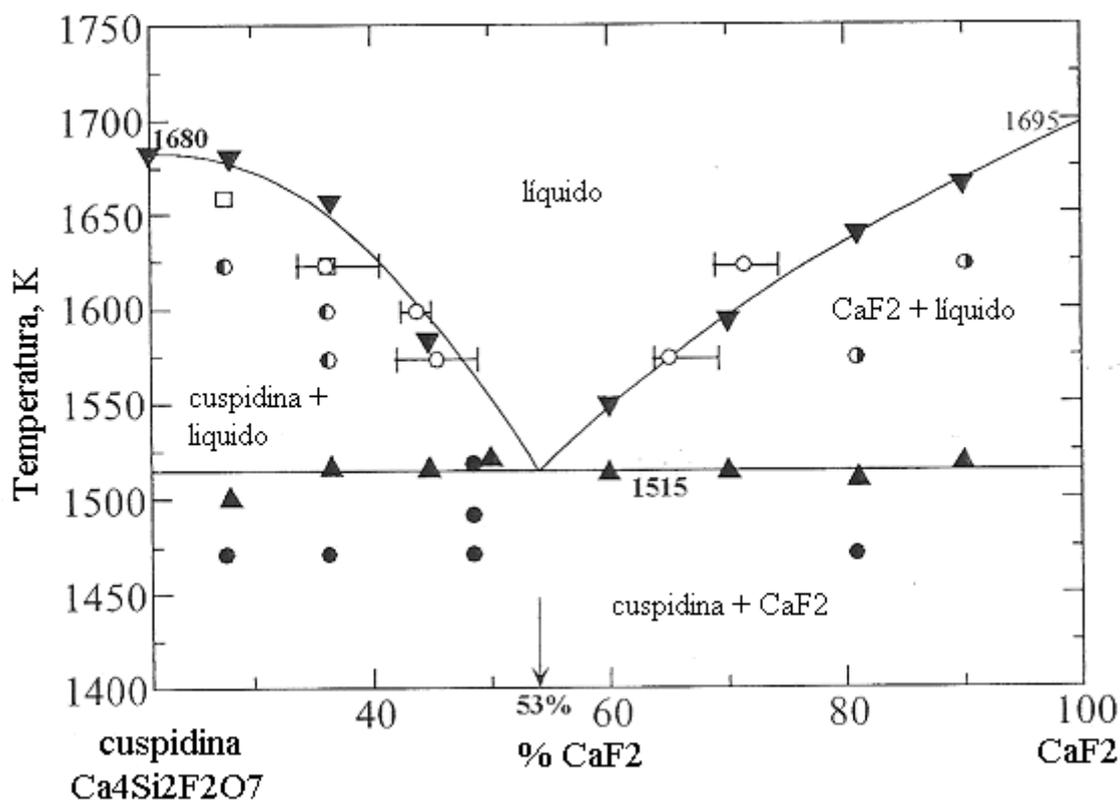


Fig. 9 Diagrama de fases del sistema cuspidina – CaF₂

El sistema cuspidina – CaF_2 presenta una reacción eutéctica determinada en 46 % de $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ y 54 % de CaF_2 a 1515 ± 3 K. También se puede observar que a temperaturas menores de 1515 K aproximadamente las fases predominantes son la cuspidina y la flúorita, arriba de 1515 K y hasta con 53 % de CaF_2 se tiene cuspidina + líquido y al parecer todo el SiO_2 pasa a formar parte de la cuspidina y el líquido.

A. Cruz y colaboradores ^[8] realizaron pruebas de fusión-solidificación en fundentes comerciales para la colada continua de aceros de bajo y medio carbono para planchón convencional, encontrando algunas especies mineralógicas importantes, las cuales fueron identificadas por difracción de rayos X. Entre las especies mineralógicas más importantes que encontraron, esta la cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$) y la nefelina ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). Estas especies influyen directamente en el fenómeno de transferencia de calor del hilo al molde.

Concluyen que las fases mineralógicas formadas durante la solidificación de los fundentes juegan un importante papel en la transferencia de calor del hilo al molde y que para producir aceros bajo carbono calmado con aluminio es deseable formar fases estables a bajas temperaturas como la nefelina y el silicato de sodio y para aceros medio carbono y peritecticos la fase requerida es la cuspidina, ya que debido a su alto punto de fusión (1680 K) ésta actúa como barrera térmica y como la nefelina tiene punto de fusión bajo, ésta facilita la transferencia de calor entre el hilo y el molde. Finalmente consideran que la velocidad de enfriamiento en los fundentes no afecta la formación de fases mineralógicas.

W. Wang y colaboradores ^[30] estudiaron el comportamiento de un nuevo fundente usado en el colado de aceros TRIP (Transformation Induced Plasticity) los cuales están bajo desarrollo para ser usados en la industria automotriz y tienen altas cantidades de aluminio (28.6 %), así como un fundente utilizado para la fabricación de acero bajo carbono.

El fundente usado para aceros bajo carbono fue completamente cristalizado. Esta fase cristalizada se identificó como cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ ó $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$). El fundente base TRIP fue recocido con radiación térmica teniendo un flujo de 1 MW/m^2 , esto aumento su cristalización al compararlo con el fundente original y observaron, que tiene un menor efecto en la transferencia de calor, en este fundente se identificó la fase bustamita ferroan $\text{Ca}(\text{Mn,Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$. Se observó la formación de tres fases en el disco cristalizado, una fase policristalina dominante, una fase blanca disipándose en la frontera de grano y partículas finas, las cuales han sido identificadas como $\text{NaCaAlSi}_2\text{O}_7$, CaF_2 y Al_2O_3 , respectivamente.

Los fundentes usados en aceros bajo carbono en mejor capacidad en la transferencia de calor por radiación que los fundentes usados para TRIP, más de 18 %. La precipitación de cristales finos de fluoruro de calcio resulta en la disminución de calor transferido a través del disco al molde. Se determinó que en este trabajo la cristalización de la escoria es el primer factor que afecta la transferencia de calor por radiación en la colada continua y que la química del fundente sólido-cristalino tiene una insignificante influencia sobre la transferencia de calor por radiación. La adición de alúmina en el fundente induce una transformación de la fase cristalizada, la cual causa que la película rompa durante el colado entre otros efectos. Los cristales precipitados de alúmina van a incrementar la viscosidad del fundente y van a exacerbar algunos problemas de pegado en el molde durante el colado continuo. La ruta de solidificación de estos fundentes es muy complicada por lo que requieren de un mayor estudio.

J. A. Kromhout ^[31] y colaboradores caracterizaron fundentes para la producción de planchón delgado de acero por métodos físicos y mineralógicos. Estos fundentes se utilizan en el proceso de fabricación de planchón delgado DSP (Direct Sheet Plant). Encontraron que la relativa alta combustión del carbón negro aumenta una formación uniforme de escoria y que la aplicación de un grado de carbón fino negro, posiblemente suplementada con un grado de coque fino es por lo tanto la más recomendada, debido a que el carbón negro tiene mejor combustión que el grafito de coque. Por medio de difracción de rayos X identificaron las materias primas presentes en los fundentes estudiados, las cuales fueron: fluorita, criolita, wollastonita, spodumen, magnesita, fosterita, albita, calcita, soda, corundum (Al_2O_3), carbón, cuarzo y amorfos. ^[31]

En el trabajo realizado por Ya Meng ^[9] y colaboradores, determinaron curvas de tiempo-temperatura-transformación, fundiendo muestras de fundente a diferente tiempo para posteriormente enfriarlo rápidamente.

Los resultados de difracción de rayos X realizados a la escoria inicial descarburizada, muestran la presencia de seis fases principales: sílice (SiO_2), Fluorita (CaF_2), wollastonita (CaSiO_3), calcita (CaCO_3), silicato de calcio (Ca_3SiO_5) y carbonato de sodio (Na_2CO_3). También identificaron a la fase cuspidina en todas las muestras no amorfas, además de nefelina.

Para la prueba de tiempo temperatura transformación (realizada por TG/DSC) el fundente fue descarburizado y posteriormente el calentamiento se realizó de temperatura ambiente a 1100 y 1300 °C a una velocidad de 10 °C/min. Estas temperaturas fueron suficientes para fundir el fundente. Cada muestra fue enfriada a temperatura ambiente a velocidades de 1, 5 y 30 °C/min en pruebas separadas. Para investigar la evolución de la cristalización de todos los fundentes y

las muestras solidificadas del enfriamiento continuo, estas fueron analizadas por difracción de rayos X encontrando que la cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$) es la fase cristalina predominante en el fundente solidificado.

Una muestra obtenida de la salida del molde, fue tomada de un colador en operación y observada en un microscopio bajo luz polarizada, M.E.B. y E.D.X. y los resultados muestran capas: cristalinas y vítreas, además de que no existía macrosegregación.

En otro trabajo Meng y colaboradores ^[32] realizaron un modelo computacional de transferencia de calor, solidificación y comportamiento de la interfase durante el colado continuo de acero, aplicado para interpretar el comportamiento de cristalización de las capas de escoria en el hueco interfacial entre el molde y el hilo de acero. Un mecanismo para la formación de esta capa cristalina fue propuesto, para que combine los efectos de un cambio en la curva de viscosidad, una disminución en la conductividad de la escoria líquida debida a la parcial cristalización y un incremento correspondiente en la rugosidad de la capa sólida de escoria para una disminución en la temperatura de la superficie de la capa sólida en función de la distancia del molde.

Los resultados mostraron que la transferencia de calor en el molde de colada continua es controlada por el fundente, para lo cual es ampliamente usado. Durante la fusión – solidificación del fundente se forman dos fases: la fase cristalina y la fase vidrio o vítrea, estas aumentan la transferencia de calor por radiación, comparada con el molde sin fundente, dado a la capacidad de los fundentes para absorber y transmitir energía incidente. La película de la fase de vidrio presenta una fuerte capacidad de transmisión (dado su estructura amorfa) comparado con las muestras cristalinas.

El efecto de una completa cristalización de una escoria reduce la transferencia de calor en alrededor del 20%, comparado con una película completamente con fase vítrea.

Se sabe que el fundente debajo del menisco consiste de capas paralelas verticales una capa fundida y otra capa solidificada (películas cristalinas y vítreas). Las dos capas proporcionan resistencia térmica para la transferencia de calor por conducción y radiación en el molde, cada una de las capas juega un diferente rol sobre la transferencia de calor, para la película de fase cristalina la cual sigue a la capa de escoria fundida, retarda la transferencia de calor, mientras que, la fase vítrea presenta una mayor capacidad de transmisión debido a su estructura amorfa que las muestras cristalinas.

Wang y colaboradores ^[10] encontraron que el efecto de una completa cristalización de una escoria, reduce la transferencia de calor en alrededor del 20% comparado con una película completamente de vidrio. El fundente usado en este estudio se utiliza en el colado continuo de acero ultra-bajo carbono y su composición es como sigue: SiO₂ 44.5 %, CaO 29.3 %, Al₂O₃ 1 %, MgO 5.6 %, Na₂O 9 % y CaF₂ 10.5 %. Los discos del fundente con completa cristalización fueron fabricados profundiendo el fundente para descarburizar. El fundente fundido en un crisol fue enfriado controladamente para obtener la fase cristalina o vítrea. Al realizar el estudio de difracción de rayos X correspondiente encontraron que la porción cristalina en la escoria pertenecía a la fase cuspidina. La presencia de la fase cristalina incrementa la transferencia de calor por radiación comparada con la superficie de cobre debido a la habilidad de absorber y transmitir energía incidente. La película de fase vítrea presenta una fuerte capacidad de transmisión (debido a su estructura amorfa) que las muestras cristalinas. ^[10]

Se sabe que los fundentes contienen fluoruros y que éstos son muy importantes para la formación de la cuspidina, sin embargo estos se volatilizan a temperaturas de operación, provocando contaminación del aire y agua de enfriamiento de la planta. Adicionalmente el Flúor es potencialmente dañino a la salud ya que forma ácido fluorhídrico generando corrosión en la planta y contaminación del agua, la cual posteriormente necesita de un tratamiento, por lo tanto, es necesario reducir o eliminar el flúor de los fundentes. En el estudio realizado por A. B. Fox ^[33] y colaboradores se enfocó en sustituir el CaF₂ por B₂O₃ y Na₂O. Encontraron que el fluoruro puede ser completamente removido de los fundentes para palanquillas fabricados por colada continua convencional y sustituida con una combinación de B₂O₃ y Na₂O para igualar la viscosidad a la temperatura de trabajo del fundente original.

Fox y colaboradores ^[33] resumen que los tres parámetros de diseño de un fundente son: (i) la viscosidad del fundente líquido (para las condiciones de colada) comúnmente considerada en 1300 °C, (ii) la temperatura de solidificación o rompimiento, la cual determina el espesor de la capa sólida de escoria (y el espesor de la capa líquida) y (iii) el grado de cristalinidad desarrollado en la película de escoria. (Fase ó fases mineralógicas formadas que afectan la transferencia de calor)

Se ha reportado ^[11] que el flúor incrementa el porcentaje de cristalinidad, mientras que el B₂O₃ y MgO lo disminuyen. Si el flúor es remplazado por B₂O₃ la fracción cristalina en la película de escoria sólida va a disminuir, sin embargo, esto puede contrarrestarse incrementando (i) el índice de basicidad CaO/SiO₂ o (ii) el contenido de Na₂O.

H. Nakada y colaboradores ^[34] determinaron el diagrama TTT de la escoria CaO – SiO – TiO₂ mediante análisis térmico diferencial (DTA), para estudiar la cristalización de la escoria como candidata para fundentes libres de flúor. Determinaron que la escoria cristaliza rápidamente formando una película entre el molde y el acero en la colada continua, similar a la cuspidina en fundentes comerciales. El espesor de la capa cristalina de CaOSiO₂TiO₂ es más pequeño que el de la cuspidina. Se cree que la cristalización de la cuspidina es la manera más efectiva de controlar la transferencia de calor; sin embargo, este mecanismo aún no ha sido determinado.

El diagrama CCT fue construido a partir del análisis térmico diferencial y fue transformado en diagrama TTT por el uso de la regla de aditividad de Schiel. ^[34] Las mediciones de DTA fueron realizadas para decidir la temperatura de cristalización y el tiempo de cristalización a cada velocidad de enfriamiento. Las muestras fueron completamente fundidas y mantenidas 5 min. para posteriormente ser enfriadas a una velocidad constante con un flujo de argón de 50 ml/min, se usó alúmina como material de referencia para el DTA. Se detectó por EPMA la presencia de CaOSiO₂TiO₂ y en algunos casos acompañados por silicato de calcio (CaOSiO₂) ó pseudowollastonita.

La transferencia de calor es ampliamente afectada por la rápida cristalización de la cuspidina en fundentes comerciales. Así que es necesario que el tiempo de incubación del cristal en la escoria CaO – SiO₂ – TiO₂ sea del orden de magnitud de la cuspidina en los fundentes comerciales. El Diagrama TTT indica que el tiempo de incubación de CaOSiO₂TiO₂ es menor comparado con las especies: cuspidina y 2CaOSiO₂. Esto significa que el CaOSiO₂TiO₂ cristaliza rápidamente en la escoria CaO – SiO₂ – TiO₂ al igual que la la cuspidina en el fundente comercial. Por lo tanto se considera que el sistema CaO – SiO₂ – TiO₂ tiene control en la transferencia de calor. Concluyen que para proponer al sistema CaO – SiO₂ – TiO₂ como un candidato para fundentes libres de flúor, es necesario incrementar el espesor de la capa cristalina.

Cho y colaboradores ^[35] usaron dos fundentes comerciales para aceros de bajo y medio carbono para altas velocidades de colado. Estos fueron quemados con el fin de eliminar el carbón libre presente, posteriormente fundidos en crisoles de platino, los cuales se mantuvieron durante 10 h a 1673 K y finalmente templados sobre una placa de cobre. En estos experimentos se encontró que la velocidad de crecimiento de la fase principal cristalina: cuspidina (Ca₄F₂O₇Si₂) es mayor para el fundente usado en aceros medio carbono que para los usados en aceros bajo carbono. Aunque el mecanismo para la diferencia en cristalización entre los dos fundentes aún no ha sido clarificado completamente.

Soares y colaboradores ^[51] se enfocaron en determinar por medio del DTA los principales cambios en las propiedades de muestras industriales de fundentes contaminados con inclusiones, óxidos de la maquinaria o bien de material refractario. La composición de los fundentes originales dada en % masa es (0.14%) humedad, carbono total (5.33%), SiO₂ (32.34%), CaO (35.12%), Al₂O₃ (8.19%), Na₂O (8.05%), K₂O (0.1%) y flúor como F⁻ (5.80%). Los fundentes tomados de la superficie del molde a los 15, 50, 120 y 140 min. después de iniciado el proceso de colado mostraron en el análisis de difracción de rayos X que tenían estructuras vítreas. Las muestras fueron analizadas en un DTA a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. con un flujo de oxígeno de 25 cm³/min. en un plato de platino y una referencia de alúmina. Para la comparación del fundente libre de contaminantes se preparó una muestra descarburizándola en un crisol de porcelana durante 15 horas a 700 °C, luego fue fundida en un crisol de platino a 1300 °C por 10 min y posteriormente vertida en un molde metálico para obtener una pieza vítrea.

De las curvas de DTA se observó que los fundentes originales solo presentan un pico característico y todas las muestras contaminadas presentan dos picos. En ambas muestras, pura y contaminadas se encontró que contenían cuspidina y nefelina, las cuales fueron identificadas por difracción de rayos X después del tratamiento térmico induciendo la cristalización. ^[29]

Diapaggi y colaboradores ^[36] estudiaron las reacciones que se llevan a cabo a altas temperaturas durante la cristalización de la escoria del fundente por medio de la medición de difracción de rayos X a alta temperatura. Dos rampas de calentamiento fueron realizadas a dos intervalos de temperatura, mostrando la formación y descomposición de varias fases durante la totalidad del proceso de cristalización.

El fundente fue sintetizado utilizando materia prima estándar, con la siguiente composición química: 39.1 % SiO₂, 0.5 % Fe₂O₃, 2.5 % Al₂O₃, 44.4 % CaO, 1.3 % MgO, 6.5 % Na₂O y 5.6 % F. El análisis realizado por DTA fue realizado a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. con 70mg de fundente y 70mg de Al₂O₃ como referencia.

La primera corrida consistió en calentar la muestra con una rampa hasta de 950 °C, con colección de datos cada 100 °C. La rampa de calentamiento produjo información preliminar sobre la naturaleza de las fases formadas en su intervalo de temperatura de cristalización. Los resultados del DTA muestran temperaturas de picos exotérmicos claramente a 698°C y 817°C. La primera rampa de calentamiento de los experimentos de DRX muestra que la cristalización en estas condiciones comienza alrededor de los 700°C para llegar a completarse a la temperatura máxima experimental.

La primera fase que se forma es cuspidina (alrededor de los 700°C) seguida por la combeita y por la aparición de gelenita alrededor de los 800°C. Un patrón de difracción registrado después del experimento a temperatura ambiente muestra la presencia de cuspidina como la fase mayor, junto con gelenita, combeita y una pequeña cantidad de wollastonita. Con el modelado de Rietveld del patrón de difracción se confirmó la naturaleza de todas las fases identificadas y permitió una evaluación cuantitativa de sus relativas cantidades en peso.

La cuspidina comienza a descomponerse alrededor de 850 – 900°C en el mismo intervalo de temperatura, el contenido de gelenita incrementa, esto es acompañado por la formación de Rankinita y larnita (Ca_2SiO_4). El nombre larnita corresponde a la composición Ca_2SiO_4 , a temperatura ambiente la fase estable es larnita, mientras que en el intervalo de temperatura estudiado en esta rampa de calentamiento la fase estable es α' - Ca_2SiO_4 . Trazas de merwinita y hatrurite son probablemente detectadas en el patrón de temperatura mayor.

Hill y colaboradores ^[52] estudiaron los fundentes vítreos usados durante el colado continuo de acero usando DRX y DTA. La temperatura de rompimiento generalmente corresponde a la cristalización de la cuspidina. Los fundentes esencialmente se basan en cristales de calcio y de flúor – aluminio – silicatos. El contenido de alúmina es comúnmente bajo y ellos generalmente contienen magnesia y cantidades significantes de álcalis y óxidos metálicos.

Prepararon cuspidina sintética a partir de la fusión de SiO_2 , CaCO_3 , y CaF_2 en proporciones estequiométricas en un crisol de platino a 1450 °C, 40 °C arriba del punto de fusión de la cuspidina por 30 min. El fundido fue vertido en una placa de acero inoxidable y permitiendo un enfriamiento lento a temperatura ambiente. El análisis térmico se realizó a una velocidad de calentamiento de 10 °C / min. en una atmósfera de argón con crisoles de platino. La difracción de rayos X se realizó a la escoria molida y sobre el fundente calentado a 10 °C/min a 550 y 600 °C lo cual corresponde con la temperatura de cristalización observada en la grafica del DTA. Los resultados combinados de DTA – TGA muestran una temperatura constante de transición a 421 °C seguido por una cristalización exotérmica a 562 °C y dos reacciones de tipo endotérmico a 658 y 838 °C la curva de TGA muestra una pérdida de peso a 500 °C con un 2.5 % de reducción en peso para 1250 °C, lo cual, se atribuye a la pérdida de tetrafluoruro de silicio.

Los fundentes estudiados por Masahito y colaboradores ^[37] fueron preparados de la mezcla de materias primas como cemento, arena silica, carbonato de sodio y fluorita. Determinaron la influencia de la composición de estos fundentes sobre su temperatura de solidificación, esta se evaluó a partir de mediciones de viscosidad con un viscosímetro de placa oscilante. 1 kg. de

fundente fue fundido a 1723 K en un crisol de grafito bajo una atmósfera de argón, posteriormente la temperatura se disminuyó en 2 K/min y la viscosidad de la escoria se monitoreo continuamente. Al inicio de la solidificación la viscosidad comenzó a aumentar rápidamente hasta el punto de rompimiento (T_{br}). Finalmente las muestras solidificadas fueron molidas y analizadas por DRX.

Los resultados de DRX muestran picos característicos de la cuspidina y de $\text{NaCa}_2\text{FSiO}_2$ principalmente, además de cristales conteniendo Na tales como el $\text{NaCaSi}_3\text{O}_8$, NaAlSiO_4 (nefelina) y $\text{Na}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{17}$ se identificaron en menor proporción. No se identifico CaF_2 en fundentes con contenido de F ≤ 12 %.

La relación de fases entre la composición del fundente y la cuspidina se ve afectada por el Na_2O a través de la formación de NaF de acuerdo a la siguiente reacción:



La generación de NaF disminuye la temperatura de solidificación con el incremento en la fracción mol total.

Es ampliamente conocido que la adición de CaF_2 disminuye la viscosidad y la temperatura de liquidus de la escoria. ^[12] El CaF_2 ha sido usado en la industria del acero para fluidificar la escoria de colada continua de acero, es también un compuesto indispensable para la cristalización de la cuspidina. Watanabe y colaboradores ^[12] prepararon 3 muestras sintéticas a partir de materiales grado reactivo, los componentes fueron pesados en varias composiciones y mezclados en un mortero de alúmina.

Los cambios isotropicos en el intervalo de 67 a 78 ppm con respecto al C_6F_6 . En este intervalo de composición el ión fluoruro de las escorias está coordinado con menos de 4 iones de calcio y la distancia iónica aumenta con el incremento en el contenido de CaF_2 . El estado químico del ión F es independiente del grado de polimerización de la red de silicato. Los iones fluoruro forman un conglomerado Ca – F el cual se incrementa en tamaño al aumentar el contenido de CaF_2 .

Zushi Li y colaboradores ^[13] discutieron el efecto de la composición química de los fundentes sobre las características de las películas y los mecanismos responsables para la cristalización y la formación de porosidad en el fundente. La cuspidina ($3\text{CaO}-2\text{SiO}_2-\text{CaF}_2$) está siempre presente en las películas de fundente, excepto en fundentes con bajos contenidos de flúor. Otras fases menores dependen de los contenidos de Na_2O y Al_2O_3 , pueden ser la wollastonita ($\text{CaO}-\text{SiO}_2$),

gelenita ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), disodio aluminato disilicato ($2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), y combeite ($\text{Na}_4(\text{Ca}, \text{Al}, \text{Fe})_3 \text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}, \text{F})_2$).

Se ha encontrado ^[13] que la cuspidina esta siempre presente en todas las películas de los fundentes, pero la fluorita y la nefelina también aparecen en algunas películas. Dos fundentes para el colado de aceros de bajo y medio carbono, fueron tomados al final de la colada, en el momento en que el nivel del acero estaba disminuyendo en el molde, la escoria estaba ya solidificada en la pared del molde. Las muestras fueron tomadas alrededor de 300 mm de la superficie del molde.

Determinaron que las películas de los fundentes para el colado de aceros medio carbono consisten de tres capas de lado del molde a la cáscara de acero: capa cristalina fina, capa dendrítica y una mezcla de capas vítrea/cristalina. Pero la película del fundente para aceros bajo carbono se compone de cuatro capas: una capa fina cristalina, una capa rica en Al, capa dendrítica y capa vítrea, los análisis por EDS y DRX muestran que la fase cristalina principalmente está compuesta de cuspidina. El porcentaje de cristalinidad en la película del fundente para aceros medio carbono es de 90% mucho más alto que para fundentes para aceros bajo carbono 30%.

Hyung y colaboradores ^[38] prepararon muestras para la medición de la viscosidad, a partir de materiales grado reactivo. Los contenidos de CaF_2 de las escorias fueron analizados después de los experimentos, por la evaporación de las especies con flúor. Los resultados confirmaron que la pérdida de peso de CaF_2 por la emisión de flúor fue alrededor del 10 % del contenido inicial.

A partir del diagrama de equilibrio ternario $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{CaF}_2$ determinaron que la temperatura crítica de las escorias definida como el punto en el cual la energía de activación del flujo viscoso de la escoria incrementa abruptamente debido a la precipitación de la fase sólida en el fundido disminuye de 1753 a 1643 K con el incremento en el contenido de CaF_2 de 5 a 15 %. La primera fase en precipitar de la escoria fue la pseudowollastonita ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$).

La composición de escoria con 15 % de CaF_2 está en el primer campo de cristalización de la cuspidina, mientras que la composición con 10 % de CaF_2 está cercana a la reacción eutéctica “escoria líquida \rightarrow pseudowollastonita + larnite ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) + cuspidina”. De ahí, la cristalización parcial de alguna de estas fases con la disminución de la temperatura podría cambiar la composición de la escoria líquida, la cual incrementaría gradualmente la viscosidad a temperaturas de 1623 a 1523 K (región de transición).

En el sistema cuaternario $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - 10\% \text{MgO} - \text{CaF}_2$ los resultados muestran que se incrementa la solubilidad de la pseudowollastonita en el fundente fundido, mientras la precipitación de la fase sólida es favorecida por la adición de MgO . Investigadores han propuesto ^[42] que las especies merwinita ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$), monticelita ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) y rankinita ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$) conteniendo CaF_2 fueron precipitados en el sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - 10\% \text{MgO} - 15\% \text{CaF}_2$.

De acuerdo a estos resultados se determinó que la temperatura de solidificación de estas especies son más altas que la cuspidina. El CaF_2 afecta significativamente la temperatura crítica (T_{cr}) de las escorias, el alto contenido de flúor disminuye la temperatura crítica de las escorias, el efecto del flúor sobre la viscosidad de las escorias fundidas puede entenderse sobre la disminución del grado de polimerización por F^- así como por O^{2-} .

Shahbazian y colaboradores ^[39] midieron las viscosidades de escorias $\text{CaO} - \text{FeO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ con adiciones de alúmina empleando el método del cilindro rotatorio en un intervalo de temperatura de 1714 – 1757 K para conocer el efecto de esta en la viscosidad de las escorias. Se prepararon escorias sintéticas mediante el mezclado de reactivos grado analítico de CaO , FeO , SiO_2 , CaF_2 y Al_2O_3 . La mezcla de los componentes fue prefundida en un crisol de hierro bajo una atmósfera de argón. Para los fundentes comerciales éstos fueron descarburizados en aire a 1073 K y luego prefundidos antes de introducirlos en el viscosímetro.

Determinaron que la volatilización de fluoruros de CaF_2 ocurre predominantemente durante largos períodos de pre fusión y esta pérdida ocurre como SiF_4 y FeF_2 . Los cambios de composición durante la medición de la viscosidad son insignificantes. En los experimentos realizados, se encontró que una adición del 3% de alúmina presenta un significativo incremento en la viscosidad de los fundentes.

Takashi y colaboradores ^[14] determinaron experimentalmente el primer campo de cristalización de la cuspidina en el sistema $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ por medio del método de templado y análisis diferencial térmico (DTA). La cuspidina cristaliza primero en la mayoría de los fundentes comerciales y es clave en la película de escoria para controlar la transferencia de calor. Por lo tanto los diagramas de fases sobre la cuspidina son necesarios para optimizar la composición del fundente. Los autores determinaron que la cuspidina funde congruentemente a $1680 \text{ K} \pm 2 \text{ K}$ y el sistema cuspidina – CaF_2 presenta un eutéctico simple. La preparación de las muestras la realizaron a partir de polvos grado reactivo. El primer campo de cristalización de la

cuspidina fue determinado en el sistema $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ combinando este estudio con los diagramas parciales previos, obtuvieron el diagrama total: $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{CaF}_2 - \text{SiF}_4$.

Jong-Wang y colaboradores ^[40] investigaron el efecto de la adición de SiO_2 en la descomposición de Na_2CO_3 usando termo gravimetría y barrido diferencial calorimétrico (TG - DSC). El comportamiento de fusión de los fundentes es ampliamente influenciado por la baja temperatura eutéctica. El Na_2O es ampliamente utilizado como un material rompedor de red y se adiciona de 1 a 20 % para controlar el comportamiento de fusión y la viscosidad del fundente. El Na_2O es adicionado como carbonato de sodio (Na_2CO_3), el cual se descompone durante la fusión del fundente, se cree que debido a su descomposición, los gases generados incrementan la conductividad térmica.

Todos los experimentos los realizaron en una atmósfera inerte de argón con un flujo de $5 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{min}$. El peso de las muestras fue de 15 a 50 mg dependiendo de las condiciones experimentales. También investigaron la descomposición del Na_2CO_3 y el Na_2CO_3 mezclado con carbono para comparar. Las muestras fueron calentadas a una velocidad de 10 K/min. alcanzada la temperatura deseada las muestras fueron templadas con gas helio.

Los resultados de TG – DSC muestran un cambio en la masa de la muestra y el flujo de calor sobre el tiempo, claramente se nota que existe una vasta diferencia en el comportamiento de descomposición de Na_2CO_3 . La mezcla comienza a descomponerse a la temperatura de 770 °C, mientras que la sustancia pura se descompone lentamente después del punto de fusión 850 °C, sin embargo la descomposición de la mezcla se incrementa rápidamente con el incremento en la temperatura. La descomposición de Na_2CO_3 debida a la reacción con SiO_2 se completa después que la temperatura alcanza el punto de fusión del Na_2CO_3 . Es obvio que la presencia de SiO_2 incrementa ampliamente la descomposición de Na_2CO_3 . Las reacciones involucradas en la descomposición del Na_2CO_3 en un fundente común son:



Kawamoto ^[41] y colaboradores desarrollaron fundentes para enfriamiento suave para mejorar la calidad superficial de planchones colados a alta velocidad y barras. Para el colado de alta velocidad (4 – 5 m/min) el principal problema es la fractura longitudinal para todos los grados de acero. Un alto índice de basicidad CaO/SiO_2 del fundente con una alta temperatura de solidificación puede ser aplicado. Para prevenir la fractura longitudinal se acostumbra a utilizar

un fundente donde la cristalización de la cuspidina ha ocurrido. Estas propiedades físicas pueden ser alcanzadas incrementando la relación CaO/SiO_2 .

No es posible usar la misma relación CaO/SiO_2 en fundentes utilizados para planchón ya que el flujo de calor en el molde es diferente. Por lo tanto un fundente con una relación CaO/SiO_2 baja, alto contenido de magnesia y una temperatura de solidificación alta fue desarrollado para reunir todos los requerimientos. La especie cristalina en la película del fundente con baja basicidad y alto contenido de MgO se confirmó con rayos X, como un silicato de magnesio (MgSiO_3).

Mills ^[42] presenta un modelo en el cual se permite representar la composición química de los fundentes por un sistema pseudoternario de: formadores de red (denotado como ‘ SiO_2 ’), rompedores de red (‘ CaO ’) y fluoruros (‘ NaF ’). Usando este modelo, la temperatura de liquidus y la viscosidad pueden ser leídas directamente de los contornos de isopropiedad de estos diagramas pseudoternarios. Para el desarrollo del modelo puede mostrarse termodinámicamente que el Na_2O y el CaF_2 van a reaccionar para formar NaF y por lo tanto el contenido de Na_2O y CaF_2 pueden ser representados en términos de NaF . Consecuentemente se puede representar el intervalo de composición de fundentes comerciales como un sistema pseudoternario de ‘ SiO_2 ’ – ‘ CaO ’ – ‘ NaF ’. La escoria consiste de cadenas de silicatos de SiO_4^{4-} los cuales pueden ser remplazados en buen grado por AlO_4^{5-} , lo que permite adicionar Al_2O_3 al componente ‘ SiO_2 ’. Los fundentes que contienen Na_2O y CaF_2 raramente están presentes en cantidades estequiométricas y en la práctica muchos fundentes tienen un exceso de CaF_2 . Los cationes tales como Na^+ y Ca^{2+} también ayudan en el rompimiento de las cadenas de silicato. El contenido de ‘ CaO ’ de la escoria entonces puede ser considerado de $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO}$ y algún exceso de Na_2O .

La constitución mineralógica de una película de escoria formada entre el molde y el hilo durante el colado continuo fue determinada por DRX por Grieveson y colaboradores. ^[43] Los constituyentes mineralógicos de los fundentes son de particular importancia ya que influye en la velocidad de fusión del fundente, las características de lubricación y la transferencia de calor entre el hilo/molde. El contenido de fluoruro puede estar contenido como CaF_2 ó Na_3AlF_6 y cuando los fundentes son calentados los constituyentes reaccionan para formar diferentes fases mineralógicas como la cuspidina. Las fases más abundantes en los fundentes a altas temperaturas fueron la cuspidina y una fase de pectolita con pequeñas cantidades de pseudowollastonita y carnegita, cuando se adiciona alúmina al fundente se forma gelenita y nefelina. Los fundentes usados para este trabajo fueron descarburizados en aire por 2 h a 700°C y luego compactados en formas cilíndricas y calentados por 1 h a 700°C sobre una charola de platino en una mufla.

Después las muestras fueron sometidas a tratamientos térmicos de 1 h a 800, 900, 1000 y 1100 °C y templadas a temperatura ambiente, las fases presentes en las muestras templadas fueron identificadas por análisis de rayos X.

La cuspidina estuvo presente en todas las escorias estudiadas excepto en una con contenido de CaF_2 (1.4 %), en el calentamiento las escorias frecuentemente contienen las fases pseudowollastonita y pectolita, la fase $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ se descompuso arriba de 900 °C para formar pectolita (nota: estas dos fases tienen estructuras similares), en las muestras parcialmente fundidas las fases gelenita y $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ fueron comúnmente observadas, NaF fue identificado en una sola fase y se descompuso arriba de 800 °C y por último varias fases no identificadas fueron formadas por los fundentes con relativo alto contenido de Na_2O . Las fases formadas después de la fusión muestran que en la escoria solidificada, la pectolita estaba ausente y se formaba comúnmente combeita y la fase nefelina apareció. La cuspidina, nefelina y combeita son los constituyentes más comunes en la película de escoria solidificada.

Capítulo III. Estudio termodinámico

El análisis teórico de las condiciones de equilibrio de un sistema cualquiera requiere del uso de modelos que permitan describir termodinámicamente el comportamiento de las especies en cada una de las fases presentes en el sistema. En este caso es necesario recurrir a un criterio para establecer el estado de equilibrio del sistema, como es el principio de minimización de la energía libre de Gibbs. Se han desarrollado programas de cómputo termodinámicos que permiten el cálculo del equilibrio complejo de sistemas multicomponentes y multifásicos, tales como el FACT. El programa “*Equilib*” determina la combinación de “ n_i ”, “ p_i ” y X_i la cual minimiza la energía total de Gibbs del sistema. [44]

III.1 FACT (Facility of the Analysis of Chemical Thermodynamics)

El FactSage consiste en un paquete termodinámico que contiene una base de datos integrada que permite realizar cálculos termodinámicos de gran interés en el área de la metalurgia, tales como: determinación de actividad, energía libre, entalpía y fugacidad entre otros. El programa cuenta con varios módulos de cálculo tales como: Equilib, Reaction, Predom, etc. El modelo cuasi-químico es utilizado por el programa FACT mediante el módulo EQUILIB para determinar la concentración de las especies químicas cuando elementos o compuestos reaccionan total o parcialmente para alcanzar un estado de equilibrio químico. El criterio de equilibrio químico se basa en el método de minimización de energía libre de Gibbs.

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. [45]

$$[A-A] + [B-B] = 2[A-B] \quad (7)$$

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:

$$n_A + n_B = 1 \quad (8)$$

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

$$X_A = (n_A / (n_A + n_B)) = 1 - X_B \quad (9)$$

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:

$$X_{ij} = (n_{ij} / (n_{AA} + n_{BB} + n_{AB})) \quad (10)$$

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

$$Y_1 = (b_A X_A / (b_A X_A + b_B X_B)); \quad Y_2 = (b_B X_B / (b_A X_B + b_B X_B)) \quad (11)$$

Donde b_A y b_B son parámetros constantes.

Si ω_Q y η_Q son la entalpía y la entropía de la reacción de intercambio (ec. 7), la entalpía y la entropía de mezclado serán:

$$\Delta H = (b_A X_A + b_B X_B) (X_{AB} / 2) \omega_Q \quad (12)$$

$$\Delta S = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) - (Rz/2)(b_A X_A + b_B X_B)[(X_{AA} \ln(X_{AA}/X_A^2)) + (X_{BB} \ln(X_{BB}/X_B^2)) + (X_{AB} \ln(X_{AB}/(2X_A X_B)))] + (b_A X_A + b_B X_B)(X_{AB}/2)\eta_Q \quad (13)$$

Donde “z” es el número de coordinación igual a 2. Esto evidentemente 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:

$$\Delta S^{\text{config}} = -R (X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) \quad (14)$$

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 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:

$$G = G (n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (15)$$

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:

$$G = \sum n_i g_i \quad (16)$$

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

$$g_i = g_i^\circ + RT \ln(a_i) \quad (17)$$

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:

$$G = \sum n_i^g g_i^{\circ,g} + RT \sum n_i^g \ln(p_i^g) + \sum n_i^l g_i^{\circ,l} + RT \sum n_i^l \ln(a_i^l) + \sum n_i^s g_i^{\circ,s} + RT \sum n_i^s \ln(a_i^s) \quad (18)$$

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. [45]

III.4 Metodología de Cálculo

De acuerdo a la revisión bibliográfica los componentes principales de los fundentes para molde de colada continua de planchón delgado de acero son $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaF}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$, por lo que los cálculos termodinámicos se realizaron para este sistema de escorias. El objetivo de este estudio es el de predecir las fases mineralógicas que se forman al variar las concentraciones de Na_2O y CaF_2 , a las temperaturas de 1273, 1473 y 1673 K y con índices de basicidad de 1 y 1.5. El índice de basicidad se determinó a partir de la ecuación 19 y en base a las composiciones químicas de fundentes reportados.

$$I. B. = (\% \text{CaO} + \% \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) \quad (19)$$

La Tabla 8 muestra la composición inicial de los fundentes para obtener el I.B. = 1 y 1.5

Tabla 8. Composición inicial de los fundentes para cálculo termodinámico

Compuesto	I. B. = 1 (%)	I. B. = 1.5 (%)
SiO ₂	32.5	25.5
CaO	32.0	39.0
MgO	3.0	3.0
Na ₂ O	0.0	0.0
CaF ₂	0.0	0.0
Al ₂ O ₃	2.5	2.5
Total	70.0	70.0

Tabla 9. Composición ajustada

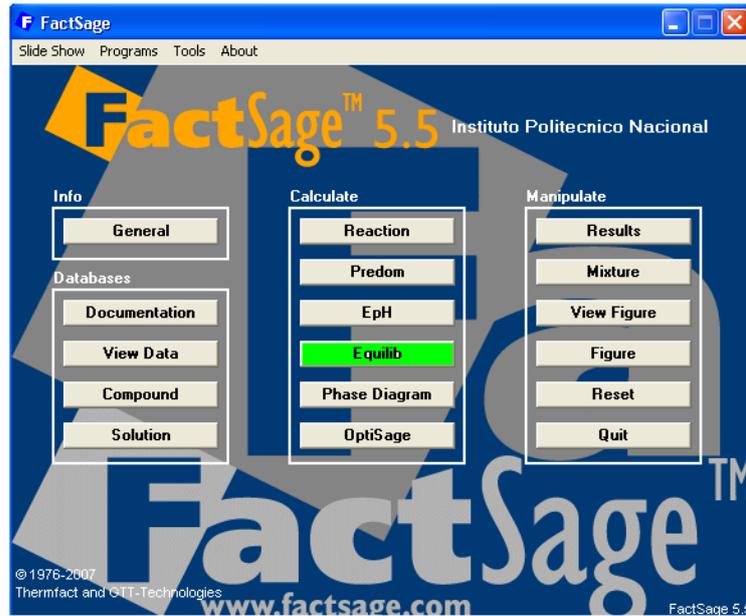
Compuesto	Composición inicial	Composición de cálculo
SiO ₂	32.5	34.5
CaO	32.0	34.0
MgO	3.0	5.0
Na₂O	10.0	10.0
CaF₂	12.0	12.0
Al ₂ O ₃	2.5	4.5
Total	92	100

Como se puede observar en la tabla 9 es un simple ajuste al 100% con SiO₂, CaO, MgO y Al₂O₃. Al obtenerse estos datos se introducen al paquete comercial termodinámico en el módulo “Equilib”.

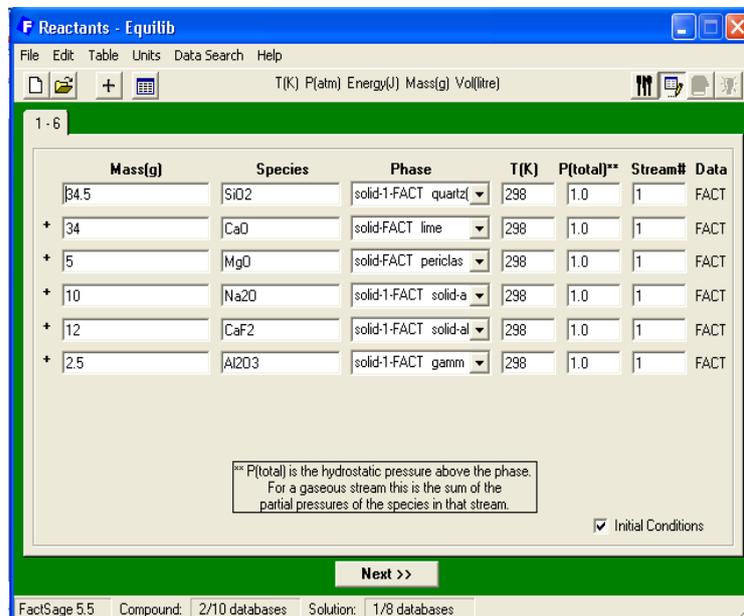
III. 4.1 Obtención de los Diagramas de Estabilidad

El paquete termodinámico FactSage 5.5 no cuenta en su base de datos con la energía de Gibbs de la cuspidina, por lo que fue agregada al software a través del módulo “Compound” con datos termodinámicos determinados por Hiroyuki Fukuyama y colaboradores, ^[49] en donde determinaron la energía de Gibbs de formación de la cuspidina ($\Delta G_f = -5198 + 0.825T$; ± 12) por métodos electroquímicos de medición de electrolito sólido. A continuación se muestra la secuencia de cálculos para obtener los diagramas de estabilidad.

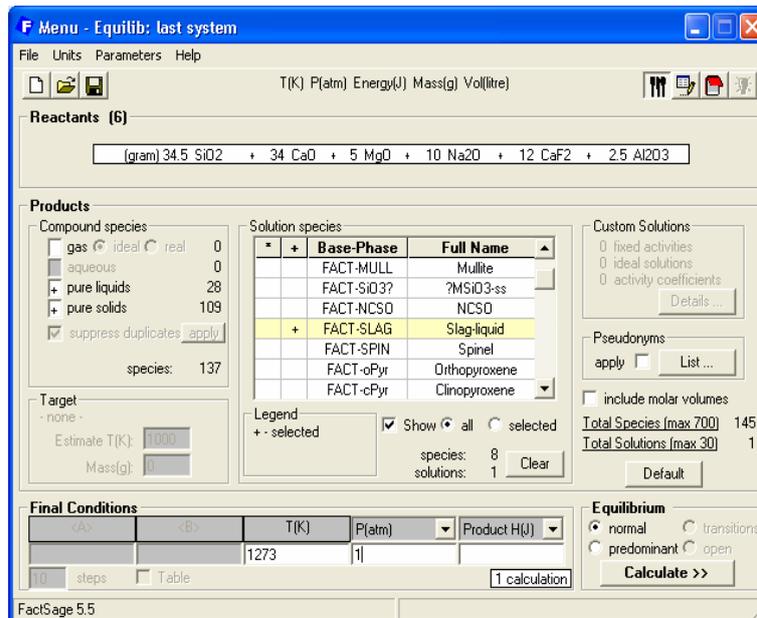
Paso 1: Ingreso al programa; en la ventana principal seleccionamos “Equilib”.



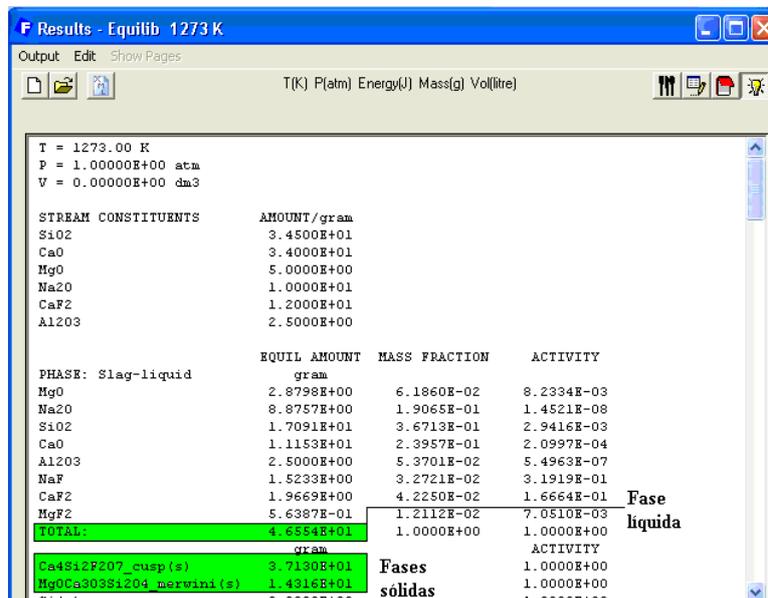
Paso 2: Introducción de datos; se abre una nueva ventana llamada *Reactants* como la que se muestra abajo, y se coloca el nombre del compuesto, su composición y condiciones iniciales, aquí se introducen los datos generados en el cálculo de la tabla 10, los cuales siempre deben ajustar 100%, posteriormente presionar *Next*.



Paso 3: Condiciones finales; al presionar *Next* de la ventana anterior nos envía a la ventana de *Menu*, donde, revisamos la composición y los componentes que introducimos anteriormente, seleccionamos: “pure liquids” y “pure solids”, en el cuadro de “Solution species” elegimos “FACT-SLAG Slag-liquid” y por último condiciones finales de temperatura en K y presión en atm. Para este caso 1273 K y 1 atm respectivamente. Dar clic en “Calculate”



Paso 4: Resultados; al presionar calcular, se abre una nueva ventana con los resultados obtenidos. Lo primero que muestra es la temperatura y la presión a la cual se realizó el cálculo, los constituyentes y la cantidad de éstos, la cantidad de escoria líquida formada al equilibrio en gramos y fracción masa, además de la actividad, así como también las fases sólidas formadas y su cantidad.



Este procedimiento se realiza considerando un barrido de Na₂O de 0 a 12% y de CaF₂ de 0 a 24%. para graficar cada uno de los diagramas de predominancia. Ya que se tienen las fases presentes a cada composición se registran en excel y se grafican para obtener el diagrama de predominancia con cada especie formada.

III. 5. Resultados y Discusión de Resultados

A continuación se presentan los diagramas construidos a partir del paquete termodinámico FactSage 5.5 a las temperaturas de 1273, 1473 y 1673 K con I. B. = 1.0 y 1.5, variando la concentración de Na_2O y CaF_2 .

La figura 10, 11 y 12 corresponden a los diagramas con un índice de basicidad = 1 y temperaturas de 1273, 1473 y 1673 K, respectivamente, se observa la presencia de una gran cantidad de fases y combinaciones de éstas, tales fases son: líquida, merwinita, cuspidina, akermanita, gelenita, anortita, espinel, monticellita, forsterita, fluorita y diopside. Las fases, líquida y cuspidina se encuentran en casi todas las combinaciones observadas en el diagrama. Se sabe que los fundentes comerciales tienen contenidos de Na_2O por encima del 5 % y como se puede observar, las combinaciones de fases que prevalecen arriba de 6% de Na_2O y más de 3% de CaF_2 contienen las fases líquida, merwinita, cuspidina y fluorita, desapareciendo la merwinita a una concentración de 16 % de CaF_2 aprox., y apareciendo la fluorita a una concentración aproximada de 17 % de CaF_2 . Durante los cálculos se observó que el Na_2O no se encuentra en ninguna de las especies pero ésta se presenta en la fase líquida. Además al incrementar el contenido de CaF_2 , especies como: merwinita, gelenita y otras van desapareciendo y se van formando otras como: fluorita y forsterita; y cuando el contenido de Na_2O se incrementa fases como: akermanita, gelenita, anortita y monticellita desaparecen, quedando fases como: líquido, merwinita, cuspidina y fluorita.

Fases predominantes con I.B. = 1 a 1273K

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1$$

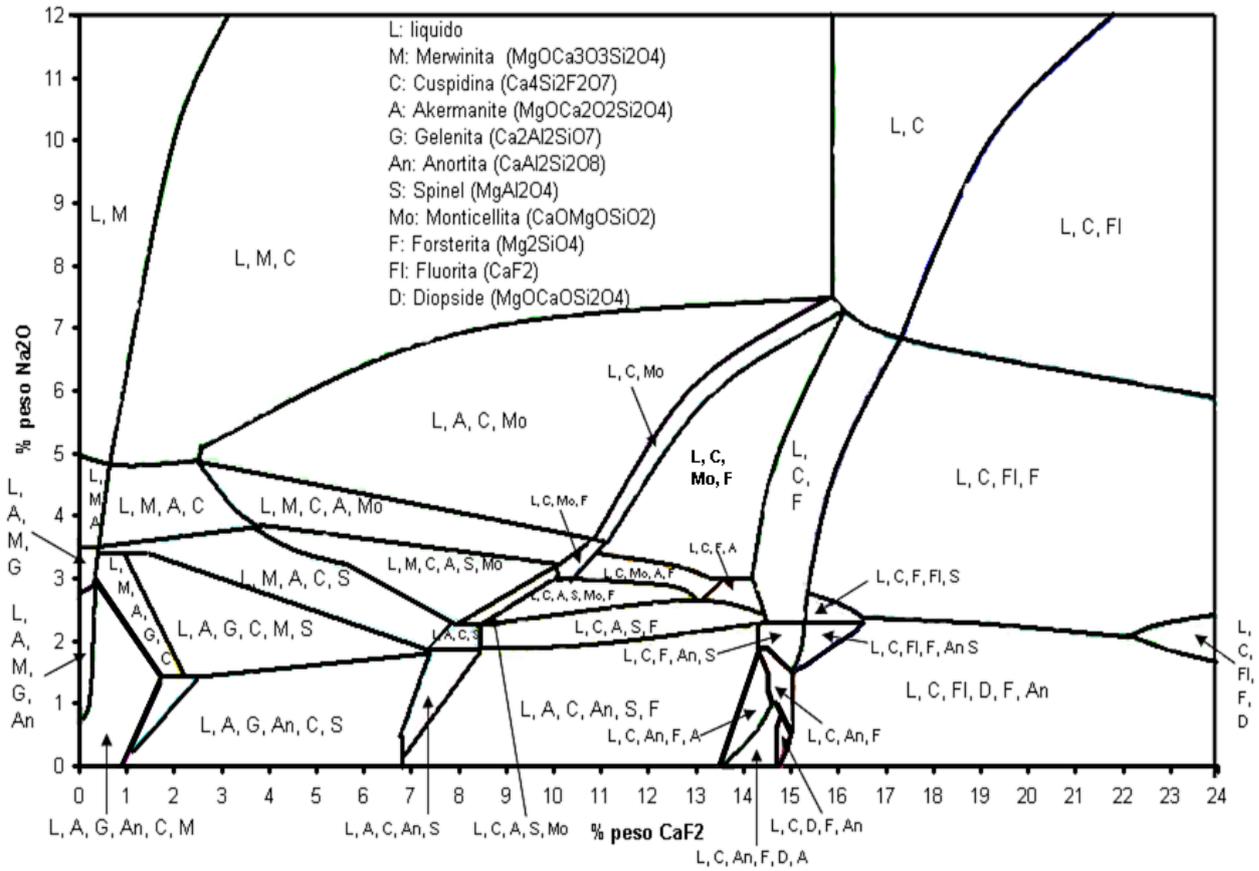


Fig. 10 Diagrama de fases predominantes a 1273 K con I.B. = 1

En la figura 11 se observa que con el incremento en la temperatura en 200 K varias de las fases que se encontraban en el diagrama a 1273 K han desaparecido y ha aumentado la proporción de las fases líquido + merwinita, líquido + merwinita + cuspidina, líquido + cuspidina y líquido + cuspidina + fluorita. Dentro de la composición de 0 a 2% de Na₂O y 0 a 12% de CaF₂ la fase presente adicional es la akermanita.

Fases predominantes con I.B. = 1 a 1473K

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1$$

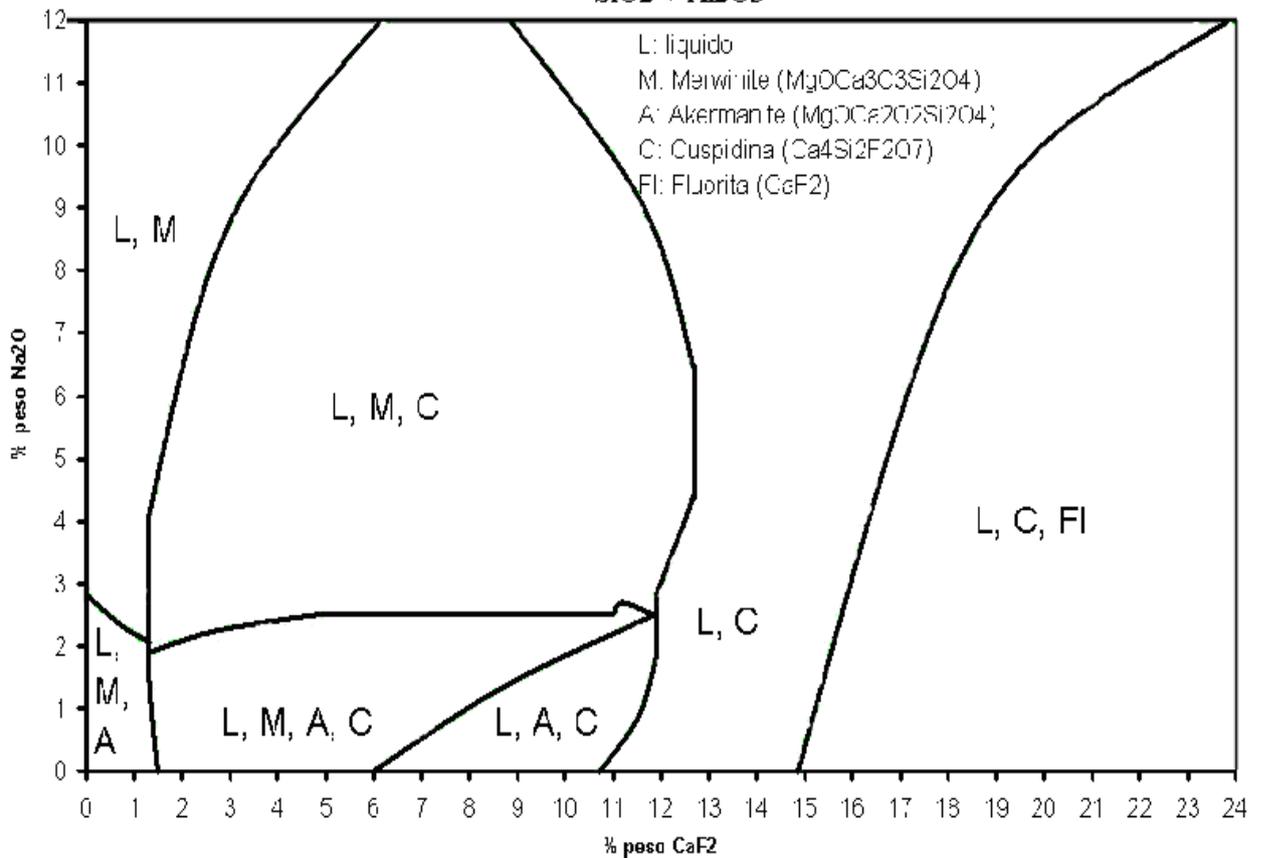


Fig. 11 Diagrama de fases predominantes a 1473 K con I.B. = 1

En la figura 12 se muestra el diagrama a 1673 K y I.B. = 1, se observa que la fase: líquido + merwinita casi ha desaparecido, así como líquido + cuspidina y líquido + fluorita, sin embargo, la fase líquida se ha incrementado considerablemente y la fase: líquido + cuspidina + fluorita se ha reducido, el aumento de la fase líquida se debe a que se encuentra cerca de los puntos de fusión de la fluorita (1675 K) y de la cuspidina (1680 K).

Fases predominantes con I.B. =1 a T = 1673

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1$$

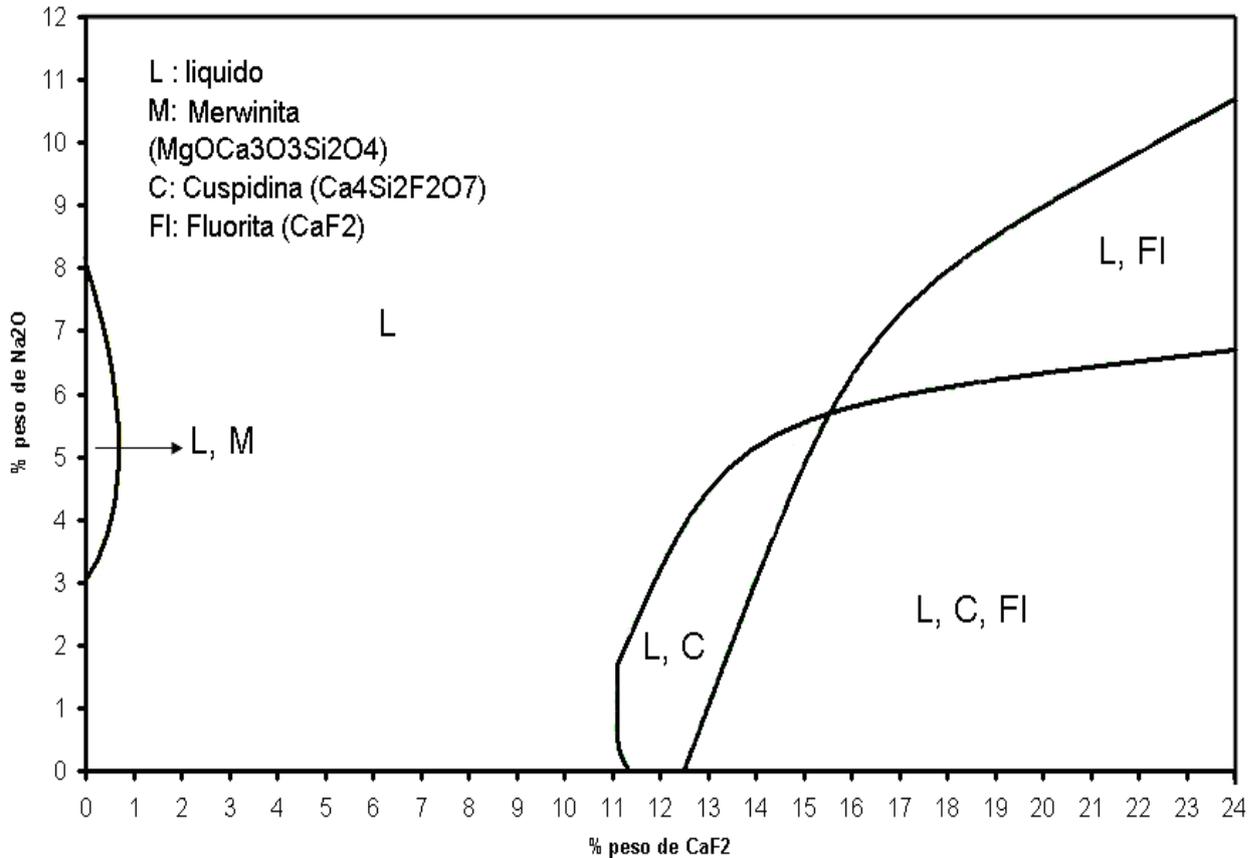


Fig. 12 Diagrama de fases predominantes a 1673 K con I.B. = 1

A continuación se presentan las figuras 13, 14 y 15 donde se muestran los diagramas de fases presentes, contruidos a 1273, 1473 y 1573 K respectivamente, con índice de basicidad = 1.5. Como se puede observar la figura 16 muestra una gran cantidad de especies presentes, entre las que destacan la fase líquida, merwinita, cuspidina y un silicato denominado $\alpha 1$. También se observa que al aumentar el contenido de Na₂O se evita la formación de la cuspidina, aún incrementando el contenido de CaF₂. De otro modo se puede observar que con un índice de basicidad de 1.5, fases como la monticellita, forsterita, akermanita, anortita y disopside no se presentan, sin embargo, aparecen fases como: periclasa, silicato $\alpha 1$ (Ca₂SiO₄), calcita (CaO), NaF y un silicato de sodio calcico (Na₄CaSi₃O₉) a altos contenidos de Na₂O y bajos contenidos de CaF₂.

Fases predominantes con I.B. = 1.5 a 1273 K

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1.5$$

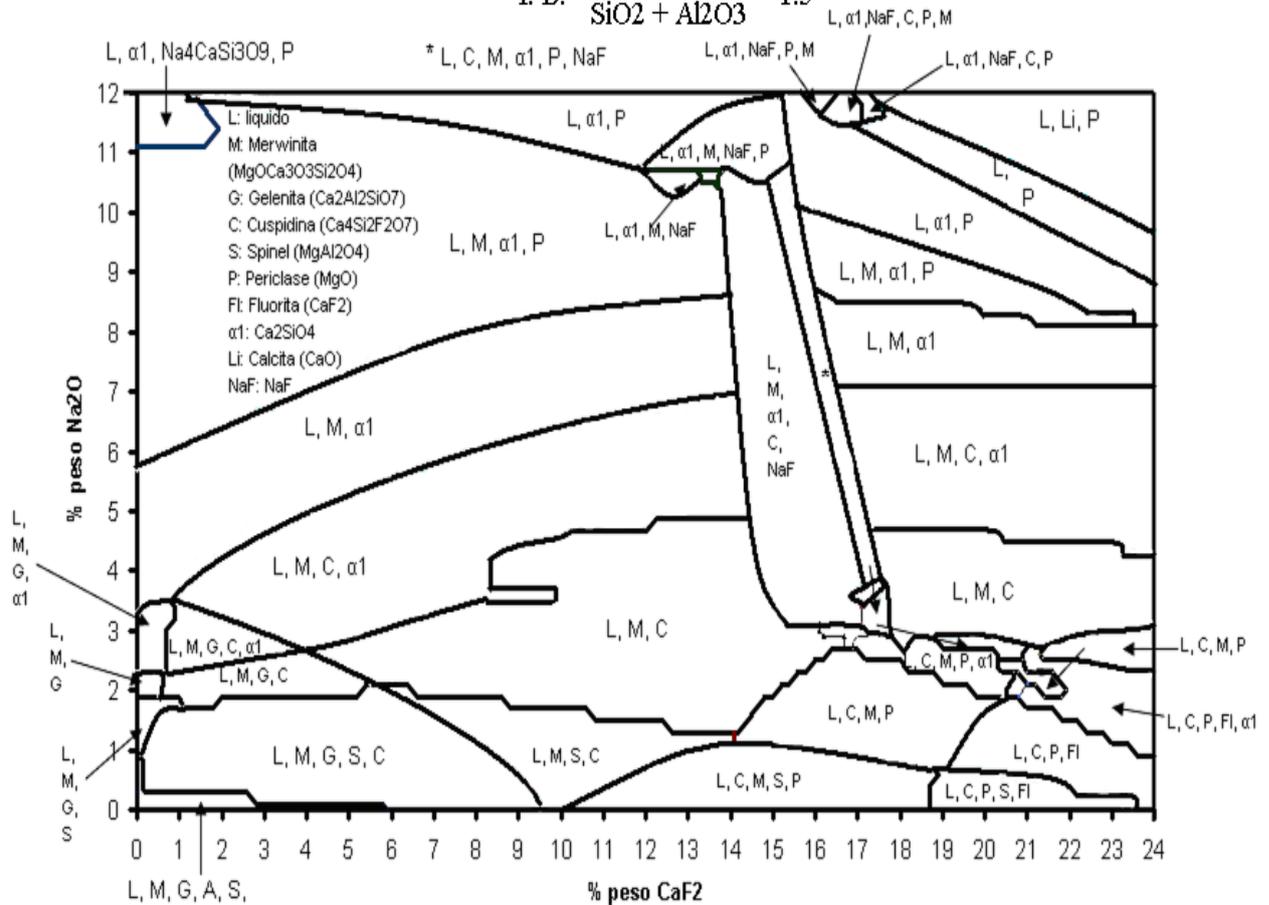


Fig. 13 Diagrama de fases predominantes a 1273 K con I.B. = 1.5

En la figura 14 se observa el diagrama de fases a 1473 K con índice de basicidad = 1.5 y se puede ver que las fases predominantes son: liquido, merwinita, periclase a altos contenidos de Na_2O y cuspidina a bajos contenidos de Na_2O , además las fases de NaF y $Na_4CaSi_3O_9$ han desaparecido y la fase $\alpha 1$ se ha reducido considerablemente solo teniéndose a bajos contenidos de CaF_2 y con contenidos de Na_2O por encima del 3 %. Tampoco se nota la presencia de CaF_2

Fases predominantes con I.B. = 1.5 a 1473K

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1.5$$

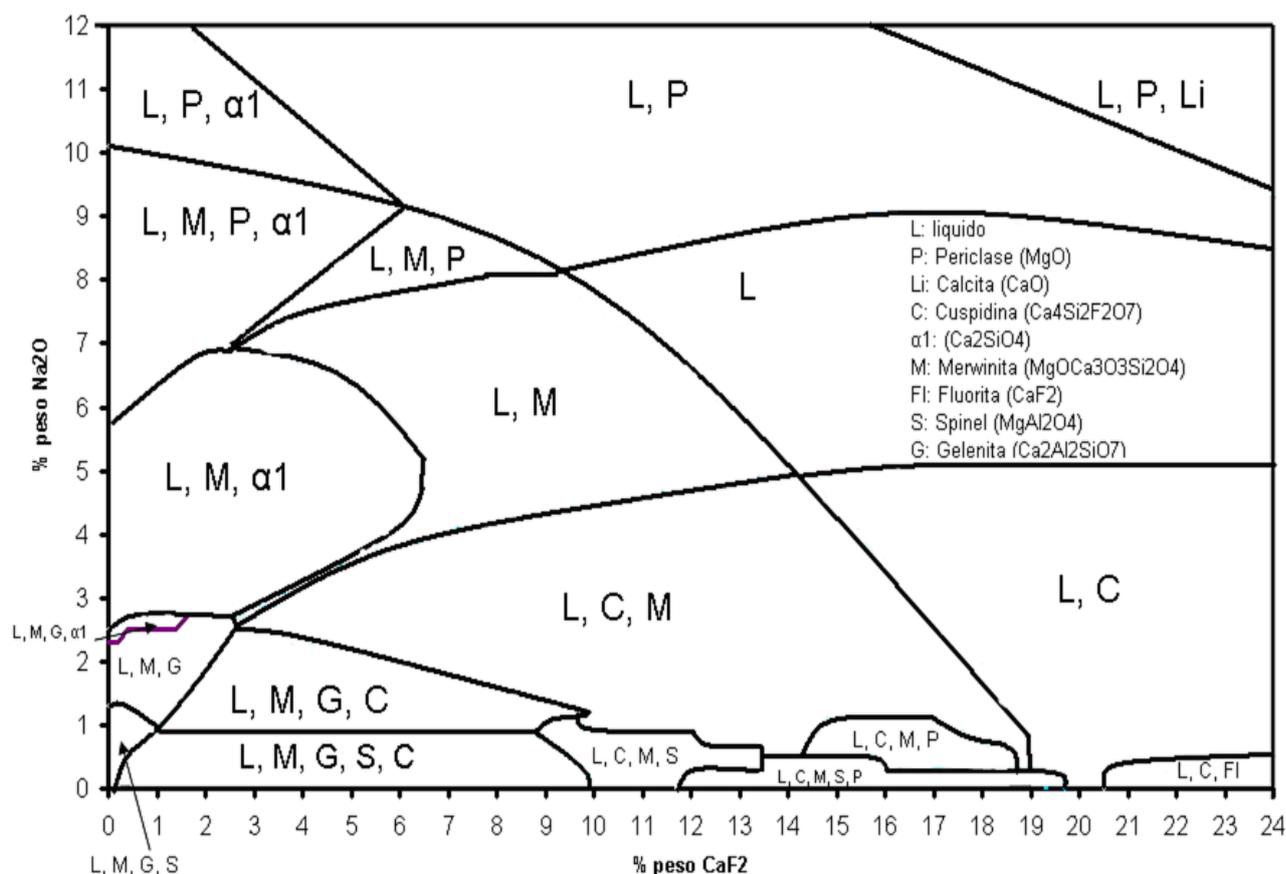


Fig. 14 Diagrama de fases predominantes a 1473 K con I.B. = 1.5

Por último en la figura 15 se observa el diagrama construido a 1673 K y 1.5 de índice de basicidad. En este diagrama se observa que en casi su totalidad el líquido es la fase presente, pero subsiste aún merwinita a bajos contenidos de fluorita y de Na₂O. Sin embargo, la fase cuspidina ha desaparecido totalmente, manteniéndose fases como calcita y periclase a altos contenidos de Na₂O.

Fases predominantes cpm I.B. = 1.5 a 1673K

$$I. B. = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} = 1.5$$

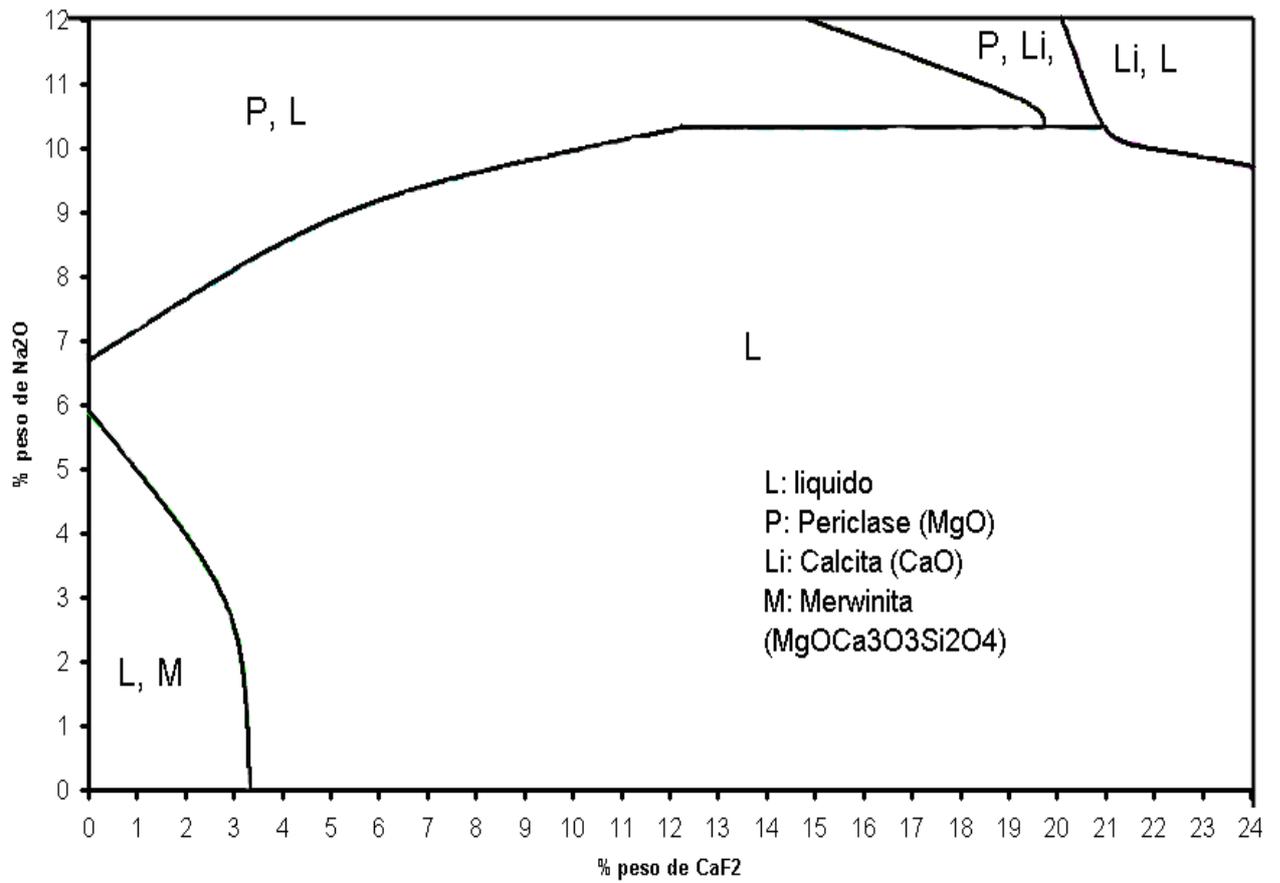


Fig. 15 Diagrama de fases predominantes a 1673 K con I.B. = 1.5

Capítulo IV Experimentación

La experimentación de este trabajo consistió en caracterizar química y físicamente tres tipos de fundentes para la fabricación de acero de planchón delgado por medio del proceso CSP (Compact Strip Production), por medio de técnicas de laboratorio, como: análisis químico, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, análisis petrográfico y espectroscopia por infrarrojo. La caracterización física involucra las técnicas para determinar: temperaturas de transición (ablandamiento, fusión y fluidez), pruebas de fusión - solidificación (fases presentes) y análisis termo-gravimétrico. Para un manejo más sencillo de las muestras se identificaron como: **A, B y C**. En la figura 16 se muestra el esquema del desarrollo experimental.

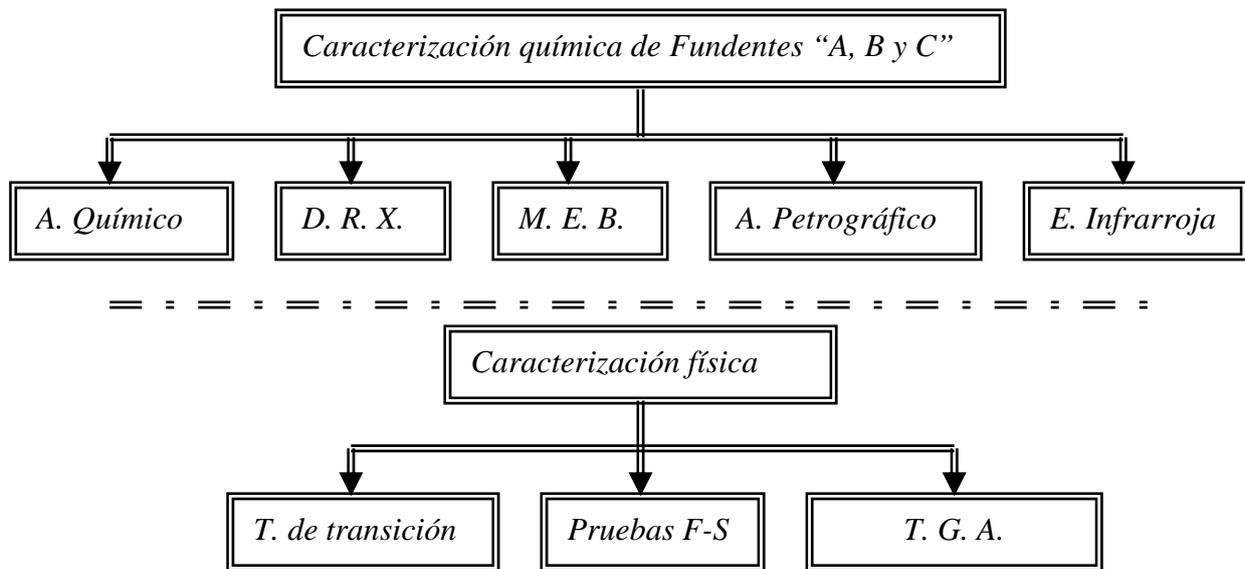


Fig. 16 Esquema de Experimentación

Dentro de la caracterización química lo que se busca es que por medio del análisis químico se conozca cualitativa y cuantitativamente los elementos que conforman a los fundentes estudiados y analizar sus diferencias en composición. Es sabido que los fundentes pueden ser fabricados de diferentes materiales, por lo cual con el estudio de difracción de rayos X se quiere conocer el tipo de minerales y/o compuestos con que son fabricados. A través de microscopia electrónica de barrido se busca conocer la forma en la cual son procesados y la distribución de sus componentes. Con el análisis petrográfico se busca identificar en base a las propiedades ópticas de los minerales que tipo de éstos los conforman. Por último dentro de la caracterización química se eligió usar espectroscopia de infrarrojo por que es una técnica que se ha estado desarrollando en los últimos años para identificar compuestos inorgánicos y minerales.

Con la caracterización física se pretende conocer el comportamiento de los fundentes durante su operación, dentro de los cuales se encuentran las temperaturas de transición. Las pruebas de

fundición solidificación se realizan con la intención de identificar a la o las fases posibles que se forman cuando se somete a los fundentes fundidos a un enfriamiento lento y un enfriamiento rápido. Por medio del análisis termo gravimétrico obtendremos información acerca de la descomposición de los componentes de los fundentes.

Por medio del estudio termodinámico se quiere predecir la o las fases posibles que se obtendrán de los fundentes caracterizados a cierto intervalo de composición. Además de conocer que otras fases se pueden formar al incrementar de 1 a 1.5 el índice de basicidad.

IV. 1 Materiales

- Fundentes A, B y C
- Alcohol etílico
- KBr (Bromuro de potasio)
- Xileno (solución)
- Cubre-objetos
- Mortero de ágata
- Espátula
- Porta-muestras para polvos
- Empastillador
- Prensa hidráulica
- Termopar tipo “K”
- Contenedor de acero inoxidable
- Placa de cobre
- Crisol de grafito recubierto con cerámico
- Crisol de alumina
- Balanza analítica, marca OHAUS
- Difractómetro D8 Focus, marca Bruker
- Microscopio Electrónico de Barrido, marca JEOL 6300
- Microscopio petrográfico, marca Olympus BX41
- Espectrómetro de infrarrojo, marca Perkin Elmer System 2000 FT - IR
- Horno tubo, marca Lindberg/Blue M, temperatura máxima de 1700 °C
- Graficador
- Analizador térmico, marca Mettler Toledo TGA/SDTA 851

IV.2 Metodología

IV.2.1 Análisis Químico

Los tres fundentes estudiados en este trabajo **A**, **B** y **C** se caracterizaron químicamente para cuantificar los elementos que los componen. El análisis químico se realizó en el laboratorio de análisis metalúrgicos de la ESQIE por medio de las técnicas de: absorción atómica y vía húmeda.

Se tomaron aprox. 10g de cada una de las muestras y fueron molidas en un mortero de ágata, posteriormente se colocaron en bolsas de plástico tipo ziplock, las cuales fueron entregadas al laboratorio para su análisis químico cualitativo y cuantitativo.

IV.2.2 Difracción de Rayos X

Para la obtención de los difractogramas de los fundentes **A**, **B** y **C**, se utilizó un difractómetro D8 Focus Marca Bruker, con un voltaje de 35kV y 25 mA de corriente. Las condiciones de barrido fueron las siguientes: ángulo inicial 20°, ángulo final 100°, radiación $K_{Cu\alpha}$, incremento de 0.02 ° y una velocidad de 2 °/min. Las muestras fueron molidas en un mortero de ágata y montadas en el porta-muestras para análisis de polvos. La identificación de picos se realizó usando la base de datos EVA.

IV.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido

Para este estudio se usó un microscopio electrónico de barrido JEOL 6300 equipado con EDS. Los fundentes fueron recubiertos con Au-Pd para hacerlos conductores y poder ser observados en el microscopio electrónico de barrido con el fin de estudiar su morfología y composición.

IV.2.4 Análisis Petrográfico

La investigación microscópica de hoy es un instrumento muy preciso ya que pueden hacerse mediciones de un buen número de propiedades ópticas, el microscopio de polarización es aún un instrumento mineralógico prominente, con este microscopio se puede revelar más de la historia de una roca, un material mineral en particular y las relaciones entre las diferentes especies. Cada mineral tiene un índice o índices distintivos de refracción lo que permite conocer sus diferencias mineralógicas. ^[46]

Se toma una pequeña cantidad de muestra pulverizada y se coloca en un portaobjetos, posteriormente se le agrega una gota de un líquido con índice de refracción conocido, (xileno) y se coloca el cubreobjetos (el xileno debe cubrir la muestra), se presiona un poco y se mueve con

las yemas de los dedos para eliminar las burbujas y distribuir el material, se deben preparar al menos 3 pruebas por cada muestra y por último se espera a que seque la resina durante 3 a 5 min y se coloca sobre la platina del microscopio. Se utilizó un microscopio de polarización marca Olympus BX41 a 20 X con nicoles cruzados y luz transmitida.

IV.2.5 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, el tamaño de partícula y el material base para fabricar la pastilla. ^[47]

En un mortero de ágata se muelen y mezclan 2mg de fundente aprox. con 200mg de KBr, hasta una consistencia fina y adherible, la mezcla se coloca en el empastillador y se coloca en la prensa para empastillar con una carga de 120 Kg/cm² durante 3 min., se retira la pastilla e identifica y se guarda en un recipiente con CaCl₂ para evitar que se humedezca la muestra en el transcurso del análisis, también se debe preparar una pastilla de KBr que se emplea como background o blanco. El equipo usado para la obtención de los espectros fue un Perkin Elmer System 2000 FT – IR el cual se purga con nitrógeno durante 5 min.

IV.2.6 Temperaturas de transición (ablandamiento, fusión y fluidez)

Estas pruebas consisten en fabricar pequeños cilindros (6mm Ø, 10mm 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 tubo donde son calentados a una velocidad aproximada de 10 °C/min.

La preparación de los cilindros se realiza como sigue: se pesan 0.3 g de fundente y se colocan en un molde cilíndrico, posteriormente se coloca una tapa superior la cual ayudará a formar el cilindro, se presiona hasta que la tapa haga contacto con el molde y posteriormente se retira el cilindro de fundente y se coloca en el contenedor de acero inoxidable para ser introducido al horno.

La identificación de cada una de las temperaturas consiste en determinar la variación de la altura del cilindro del fundente cuando está comienza a fundir, esta prueba es similar a la desarrollada por Foseco. ^[53] 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, 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. En la figura 17 se muestra esquemáticamente la forma de realizar la medición.

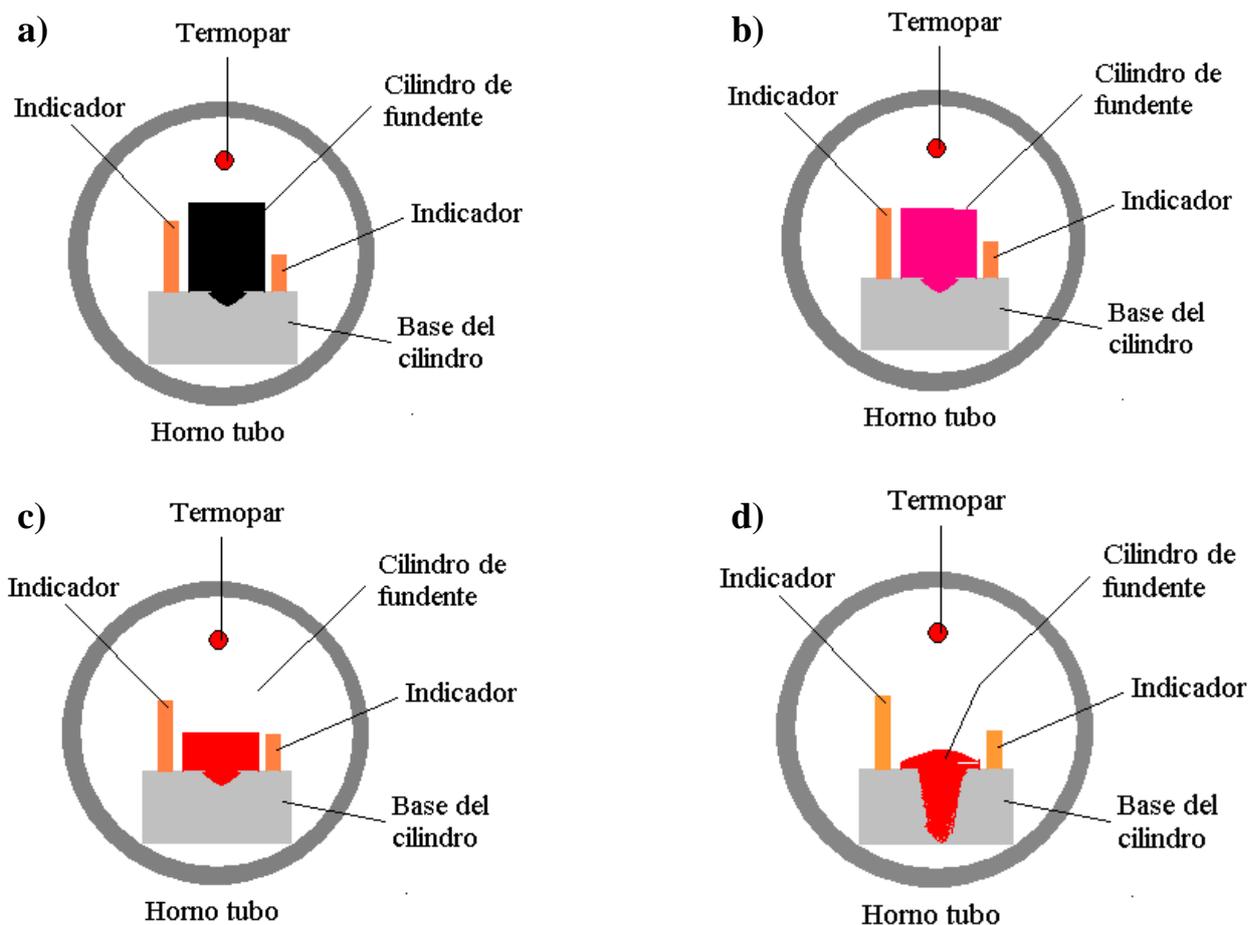


Fig. 17 Bosquejo de la determinación de las temperaturas de ablandamiento, fusión y fluidez. a) inicio, b) temperatura de ablandamiento, c) temperatura de fusión y d) temperatura de fluidez

IV.2.7 Pruebas de Fusión - Solidificación

Estas pruebas se realizaron para observar el comportamiento de los fundentes cuando son sometidos a dos diferentes velocidades de enfriamiento (lenta y rápida). El proceso real de colada continua involucra un templado inicial rápido de la escoria líquida seguido por un enfriamiento lento en diferentes intervalos de acuerdo a la posición en la capa de escoria con lo cual se espera semejar estas condiciones. Para las pruebas se tomaron 4 g de fundente y se colocaron en un crisol de grafito recubierto externamente con un cemento refractario (porcelana).

El crisol se introdujo dentro de un horno tubo marca Lindberg/blue M con un rango de temperatura máxima de 1700 °C, al cual se le programó un ciclo de calentamiento de 25 a 1350 °C durante 2 h. El enfriamiento lento consiste en dejar que el horno llegue a 1300 °C, apagarlo y dejar que la muestra se enfríe dentro, el enfriamiento rápido consiste en calentar a 1300 °C la muestra y cuando llegue a esta temperatura se mantiene por 1 min. se saca y se vierte sobre una placa de cobre a temperatura ambiente, en la figura 18 se muestra el esquema. Las muestras son identificadas y almacenadas en bolsas de plástico. Las muestras obtenidas se muelen en un mortero de ágata para identificar los compuestos formados por medio de DRX.

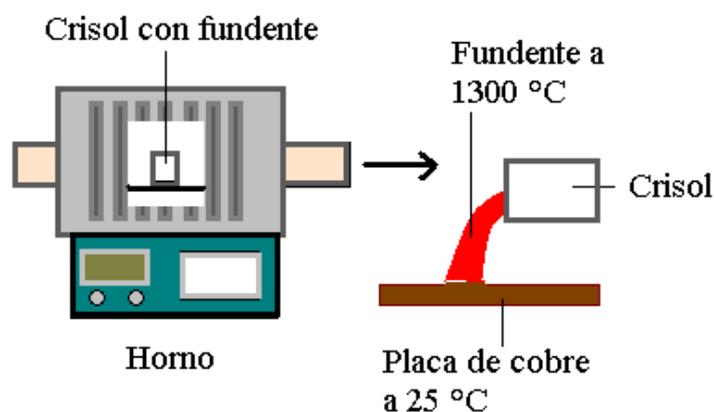


Fig. 18 Esquema del comportamiento de fusión solidificación

IV. 2.8 Análisis Termo-gravimétrico (TGA)

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las cuales las propiedades físicas de una sustancia son medidas en función de la temperatura, mientras la sustancia se encuentra sometida a un programa controlado de temperatura. En el análisis diferencial térmico se mide la diferencia de temperatura que se desarrolla entre la muestra y un material de referencia inerte, cuando la muestra y la referencia se someten a un tratamiento térmico idéntico. El análisis termo-gravimétrico es una técnica en la cual la muestra se descompone durante el calentamiento, esto provoca cambios de masa que se reflejan en la pérdida de gases involucrados. ^[48]

El equipo usado para hacer estas pruebas fue un analizador térmico Mettler Toledo modelo TGA/SDTA 851. En un crisol de alúmina de 70µL de capacidad y recocido a 1100°C. Se pesan 2.5 mg de fundente por medio de una balanza analítica plus OHAUS. La muestra ya pesada se introduce al analizador térmico bajo las condiciones: 50 ml de N₂ / min., temperatura inicial 50°C, temperatura final 1300°C y una velocidad de calentamiento de 10°C / min.

V Resultados y Análisis de Resultados

V.1 Análisis Químico

En la tabla 10 se muestran los resultados del análisis químico de los fundentes comerciales “A, B y C” usados en este estudio. Como se puede observar los componentes mayoritarios son: SiO_2 , CaO y CaF_2 ya que entre estos tres abarcan más del 75% de la composición total, sin embargo otro de los componentes que probablemente se puede considerar mayoritario es el Na_2O en los fundentes A y B, mientras que el fundente C contiene menos de la mitad comparado con A y B. Por otro lado el fundente C tiene un mayor contenido de carbono total (10.27%) a diferencia de los fundentes A y B (4.97 y 5.04% respectivamente). Además existen otros constituyentes en menor cantidad como el MgO que es muy semejante entre los fundentes A y B, y aproximadamente 1% mayor que C. La alumina se encuentra en la misma composición para los fundentes A y B, sin embargo para el fundente C es ligeramente mayor en 0.5%. El contenido de Fe_2O_3 es relativamente la misma para los tres fundentes. No se determinó K_2O , MnO y la humedad para el fundente C, de otro modo se observa que el fundente B contiene 2.8% de MnO contra 0.04% contenido en el fundente A. Por último la humedad es muy parecida en los fundentes A y B. Los resultados obtenidos caen en el intervalo de composición reportado por algunos investigadores ^[5, 56] para fundentes de colada continua en general.

De acuerdo a lo reportado en la literatura las diferencias en la composición pueden deberse al comportamiento de fusión de los fundentes, lo cual está estrechamente ligado a las condiciones de colado y al tipo de acero a colar. Por otro lado se conoce que la CaF_2 es un elemento clave para la formación de la cuspidina, debido a que la composición en los tres fundentes es muy parecida, se cree que en los tres fundentes se obtendrá esta fase al realizar las pruebas de fusión – solidificación.

Tabla 10. Análisis Químico de los fundentes comerciales

Componente	Fundente (A) % masa	Fundente (B) % masa	Fundente (C) % masa
I.B. (CaO/SiO ₂)	1.06	1.16	1.21
SiO ₂	27.04	25.51	27.07
CaO	28.55	29.71	32.68
MgO	2.06	1.97	0.93
Al ₂ O ₃	2.08	2.09	2.61
Fe ₂ O ₃	0.59	0.41	0.60
CaF ₂	21.84	22.1	21.47
C _{total}	4.97	5.04	10.27
Na ₂ O	11.70	9.36	4.17
K ₂ O	0.70	0.38	-
MnO	0.04	2.92	-
Humedad	0.40	0.50	-

V.2 Difracción de Rayos X

En las figuras 19, 20 y 21 se muestran los difractogramas obtenidos de los fundentes A, B y C respectivamente. Se puede observar que los principales constituyentes son: wollastonita (CaSiO₃), fluorita (CaF₂), carbono (C), carbonato de sodio (Na₂CO₃) y carbonato de calcio (CaCO₃). El no identificar Al₂O₃, MgO, MnO y otros componentes minoritarios no indica que no existan, sino que dado a su bajo contenido, su identificación por esta técnica se hace más difícil. Se observa que los índices de difracción con mayor presencia para los tres fundentes son la wollastonita y la fluorita, lo cual indica que el óxido de silicio y el óxido de calcio proviene de un solo compuesto identificado como wollastonita (CaSiO₃), también se pueden ver carbonatos de sodio y calcio con menor intensidad, además de los índices de difracción característicos para carbono. Probablemente con un número mínimo de materias primas con punto de fusión parecido se puede alcanzar la composición deseada y se permitiría una fusión más uniforme la cual aseguraría la calidad del producto. Además el colado de acero a mayores velocidades necesita de un mayor control en las características de fusión del fundente, lo que se debe reflejar en la fabricación de fundentes para planchón delgado.

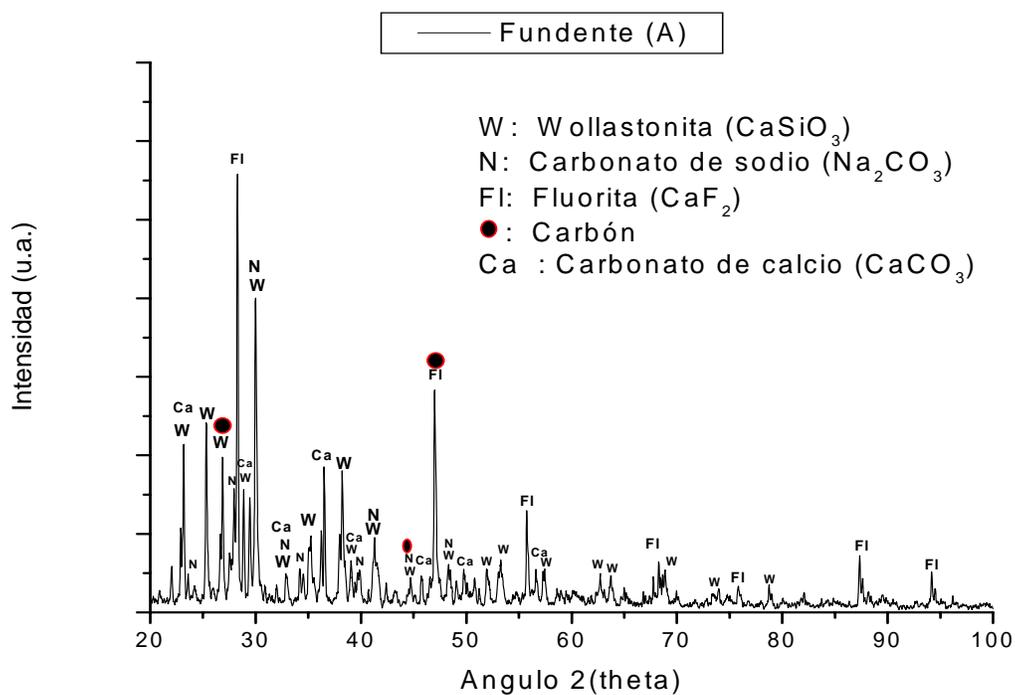


Fig. 19 Difractograma del fundente comercial "A"

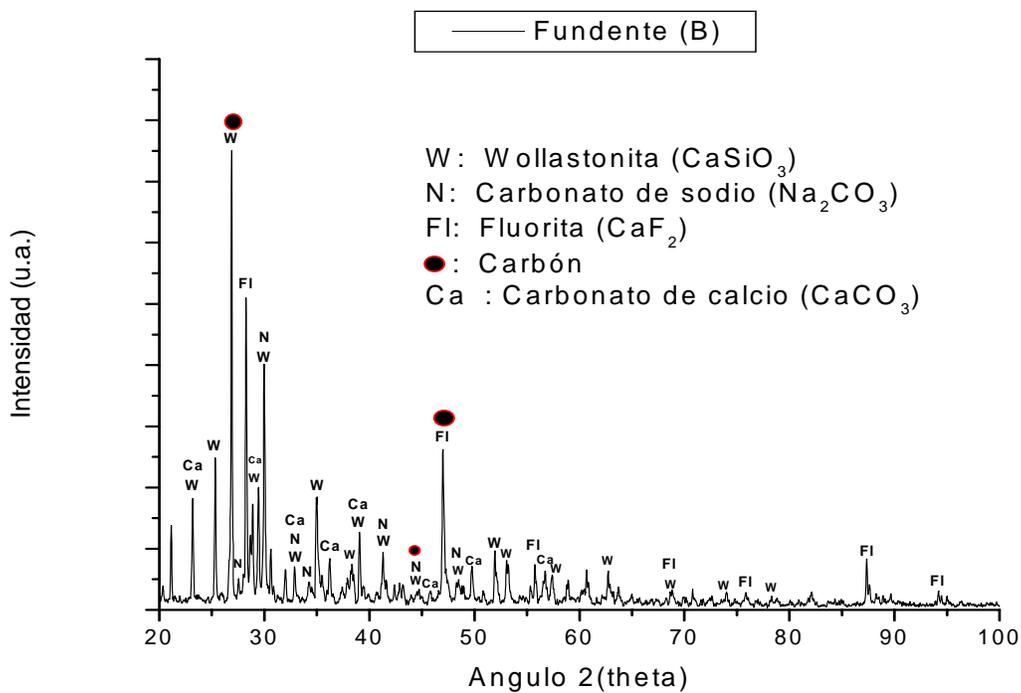


Fig. 20 Difractograma del fundente comercial "B"

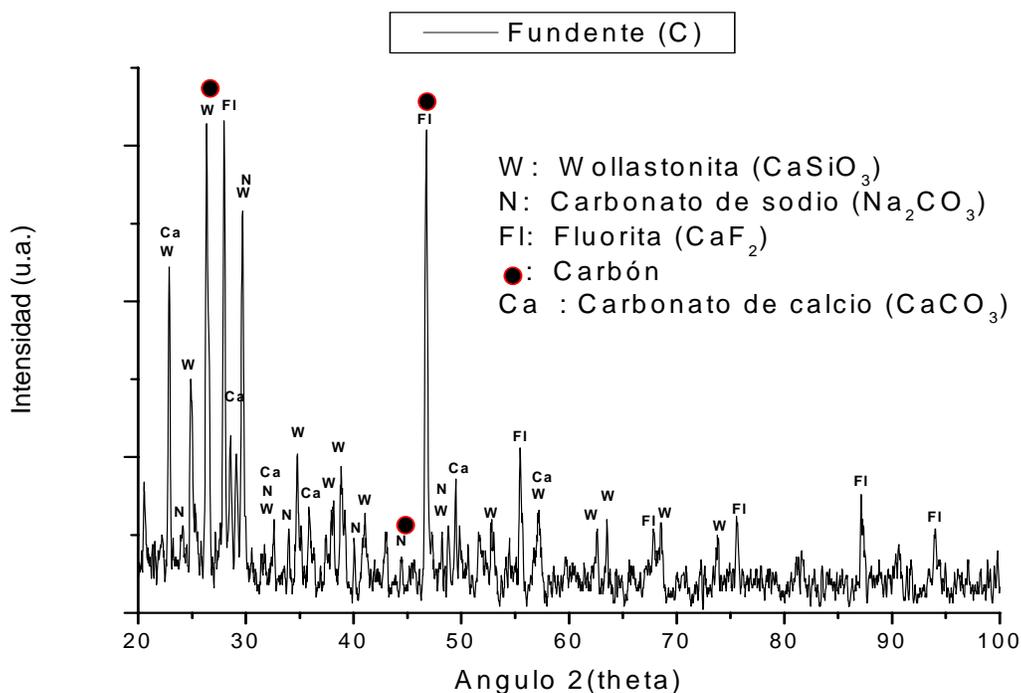


Fig. 21 Difractograma del fundente comercial "C"

Para observar más claramente la similitud entre los fundentes A, B y C, en la figura 22 se muestran los difractogramas obtenidos. Se puede ver que los tres fundentes se componen por las mismas especies, sin embargo la única diferencia notable es la intensidad de algunos de sus picos, lo cual probablemente se deba a la manera en la cual fueron molidos. Se podría inferir que es debido a sus diferencias en composición pero como se observó anteriormente en los resultados del análisis químico, solo existen diferencias notables en el contenido de carbono, oxido de sodio y otros elementos que ni siquiera se pudieron identificar con esta técnica.

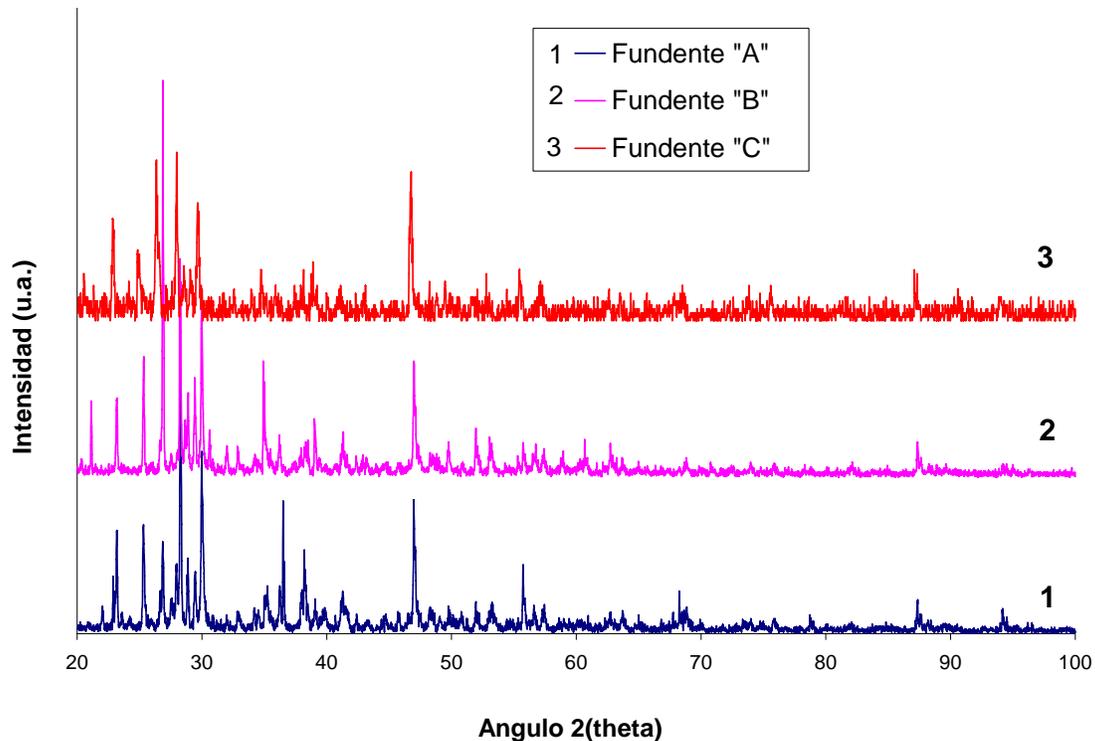


Fig. 22 Comparación de los fundentes A, B y C (blanco)

En las figuras 23, 24 y 25 se presentan los difractogramas de los fundentes A, B y C que fueron calentados a 1300 °C y enfriados lentamente, para conocer el grado de cristalización mediante la formación de especies mineralógicas en el proceso de fusión – solidificación. Como se observa la principal fase mineralógica que se formó fue la cuspidina ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{F}_2\text{O}_7$). Investigadores ^[29, 34] que se han dedicado al estudio de los fundentes han encontrado que la cristalización de la cuspidina resulta ser más efectiva en el control de la transferencia de calor y es el componente más común, que cristaliza en los fundentes, gracias a que su cristalización disminuye la transferencia de calor por radiación a través de las películas que forma durante el proceso de colado en el molde, sin embargo, el mecanismo de transferencia de calor por la cristalización de la cuspidina aún no ha sido bien entendido y determinado.

La formación y desaparición de fases está directamente relacionada con la composición química del fundente y la temperatura del sistema, por lo tanto la pequeña variación en la composición de estos fundentes no afecta la formación de cuspidina. Como puede verse esta fase mineralógica puede ser de las más comunes en los fundentes, lo que hace pensar que el comportamiento de transferencia de calor de los fundentes usados en la colada continua de planchón delgado está en

función de la cantidad de fases y su proporción. Para este caso en particular la cuspidina es la fase principal y la que influye directamente en la transferencia de calor del acero al molde durante la fabricación de planchón delgado de acero. Probablemente existan otras fases en menor proporción pero debido su poca proporción y lo complicado de su identificación, se decidió omitirlas.

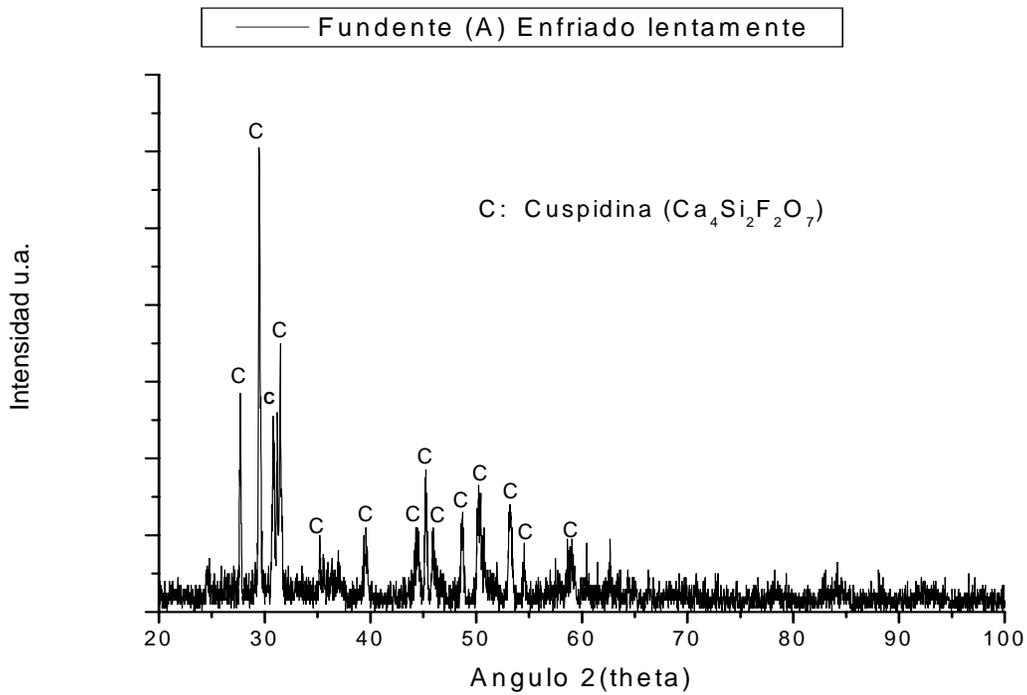


Fig. 23 Difractograma del fundente "A" enfriado lentamente

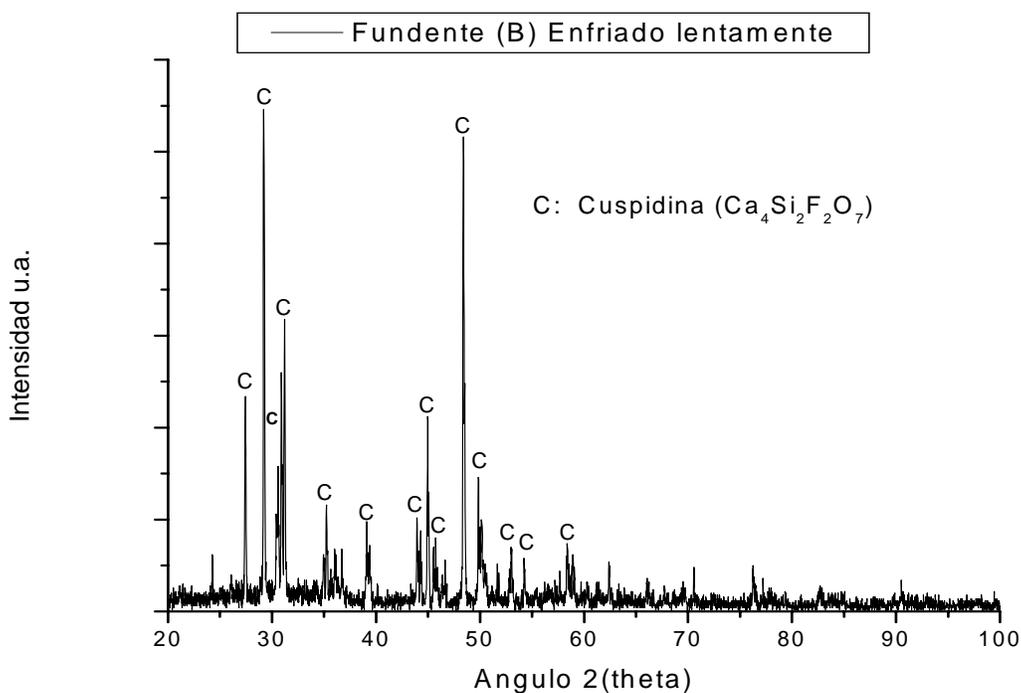


Fig. 24 Difractograma del fundente "B" enfriado lentamente

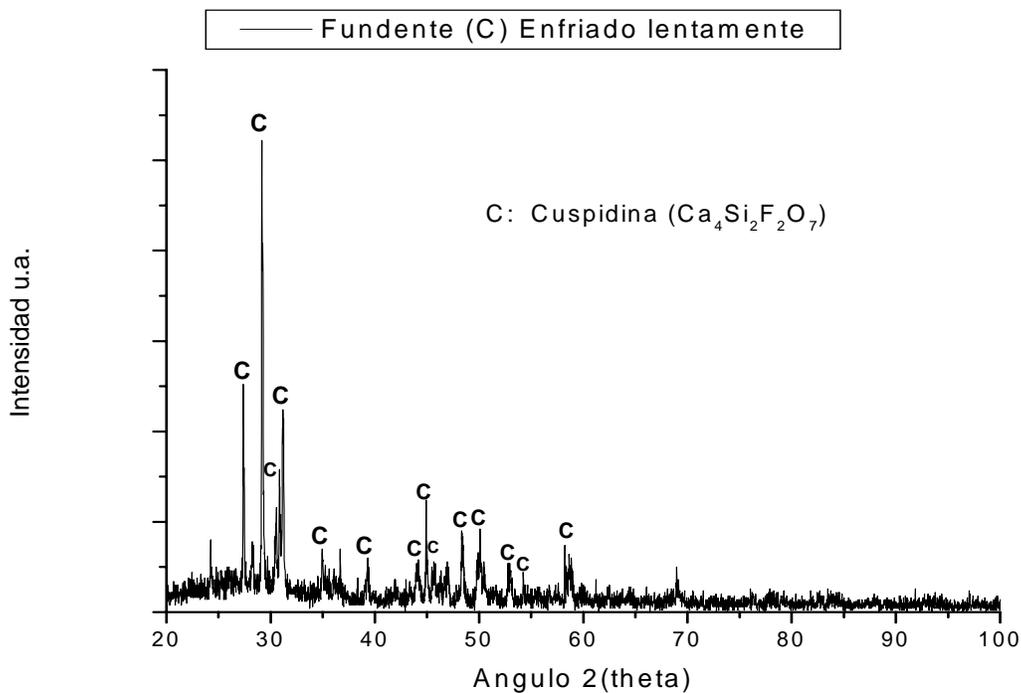


Fig. 25 Difractograma del fundente "C" enfriado dentro del horno

En las figuras 26, 27 y 28 se muestran los difractogramas de los fundentes A, B y C calentados a 1300 °C y enfriados rápidamente sobre una placa de cobre. Como se puede ver no existe una fase cristalina presente, en vez de esto, se observa un material totalmente amorfo para los tres fundentes.

Se sabe que este material amorfo al ser recocido puede transformar a cuspidina.^[57] Relacionando el comportamiento de fusión – solidificación de los fundentes y las condiciones de velocidad de enfriamiento reportados en el estudio de difracción de rayos X con el proceso de colada continua, se puede decir que el fundente al entrar en contacto con el molde de colada solidifica en una fase amorfa, independientemente de su composición, siempre y cuando esté por encima de su temperatura de fusión, esto quiere decir que la fase líquida es totalmente la que forma la fase amorfa en los fundentes. Se sabe que la cuspidina es una de las fases que cristaliza fácilmente y que puede ser suprimida por altas velocidades de enfriamiento, lo cual contribuye a la formación de la fase amorfa.

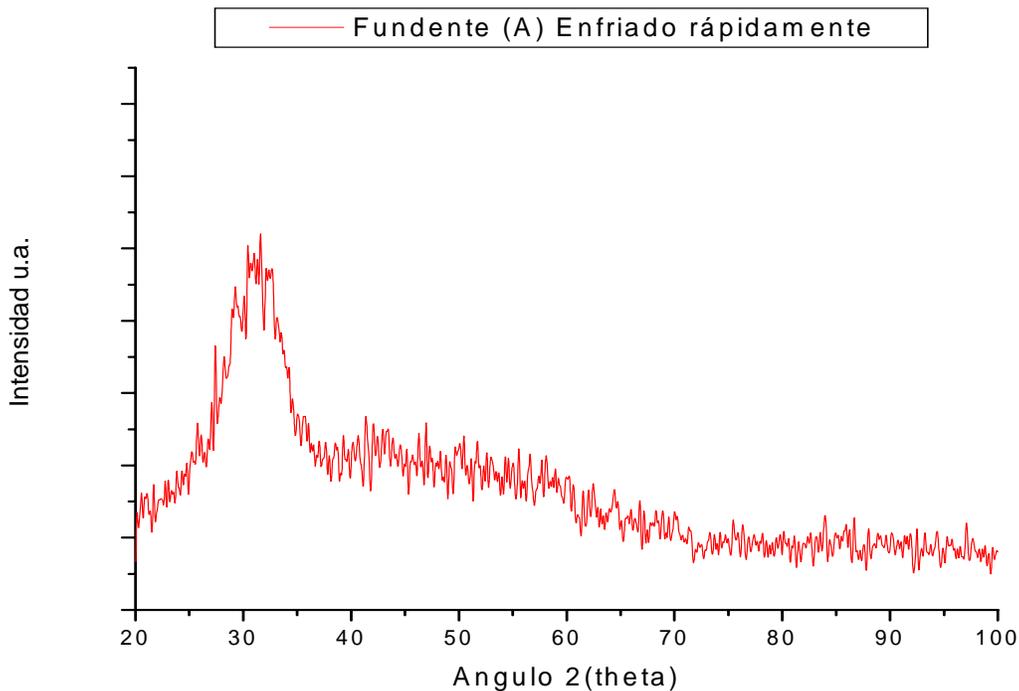


Fig. 26 Difractograma del fundente “A” fundido a 1300 °C y enfriado rápidamente

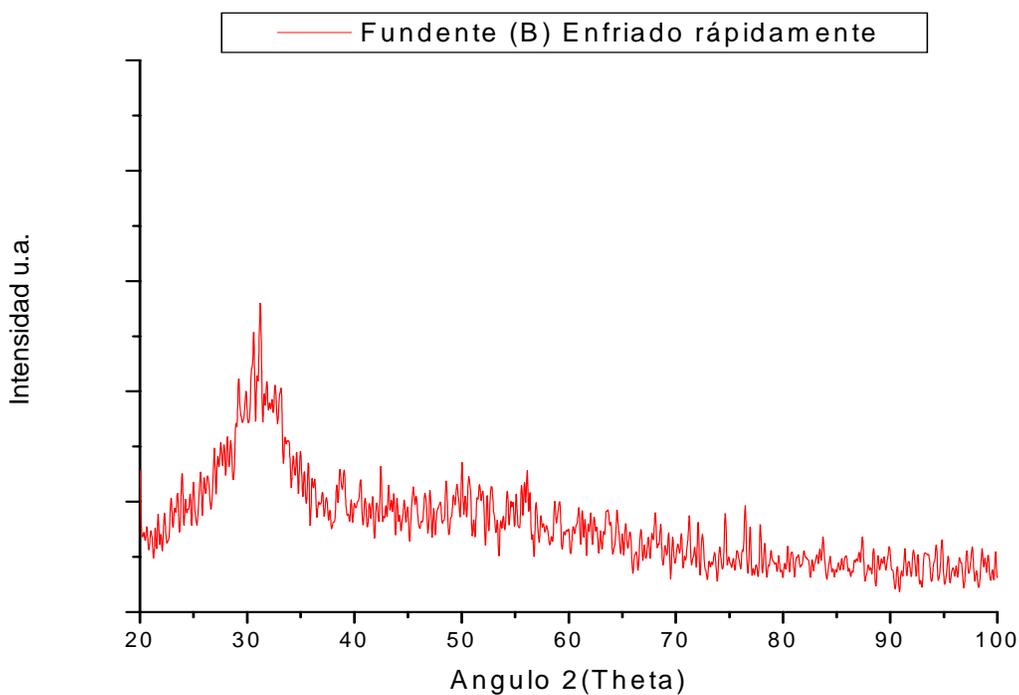


Fig. 27 Difractograma del fundente "B" fundido a 1300 °C y enfriado rápidamente

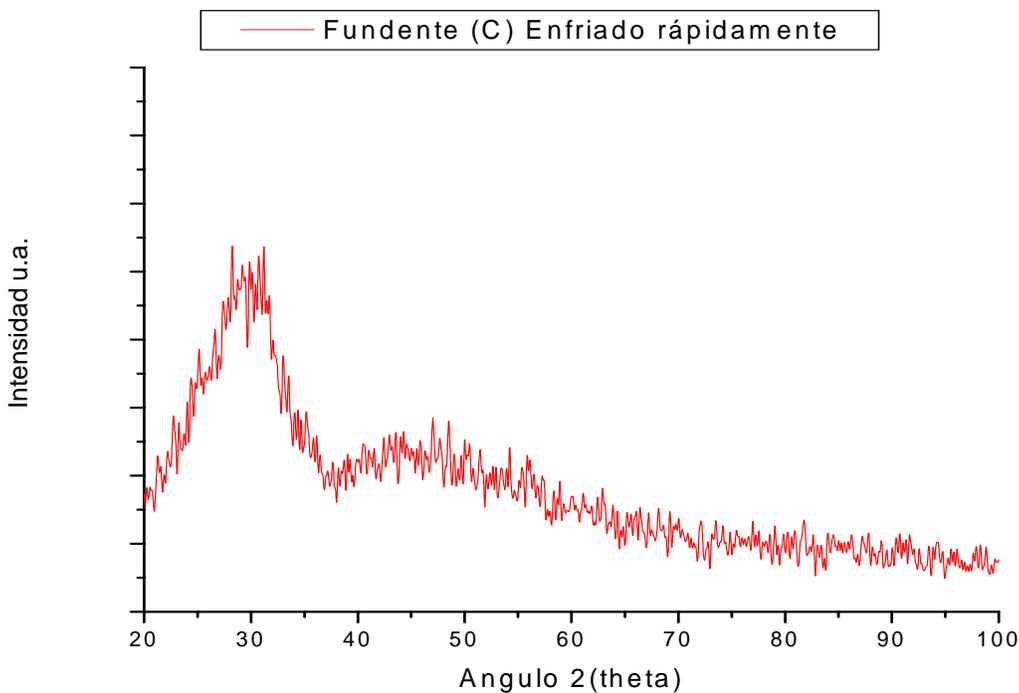


Fig. 28 Difractograma del fundente "C" fundido a 1300 °C y enfriado rápidamente

El comportamiento de solidificación del fundente depende de la composición química y la velocidad de enfriamiento, lo cual genera que se formen fases cristalinas y vítreas o una mezcla de ambas. Esto indica que por debajo del menisco de acero se forman dos placas paralelas verticales de fundente, una fundida y otra capa sólida las cuales proporcionan resistencia térmica para la transferencia de calor por radiación y conducción. De tal manera que la fase cristalina retrasa la transferencia de calor debido a que la fase principal es cuspidina la cual presenta un punto de fusión elevado. La fase vítrea presenta una fuerte habilidad de transmisión de calor debido a su estructura amorfa. Por lo que la proporción de fases cristalinas y vítreas juegan un papel importante en la transferencia de calor y van estar dadas por la velocidad de enfriamiento y la composición.

En la figura 29 se muestra una comparación, entre el fundente comercial “A”, con enfriamiento lento y enfriamiento rápido. En esta figura se muestra claramente los cambios en las fases presentes cuando el fundente esta sin fundir o es adicionado en la superficie del menisco, cuando se funde y cuando se enfría lentamente o está en contacto con la cáscara de acero, y finalmente cuando se enfría rápidamente o entra en contacto con la superficie del molde, además describe a grandes rasgos el mecanismo de solidificación del fundente entre la interfase hilo/molde.

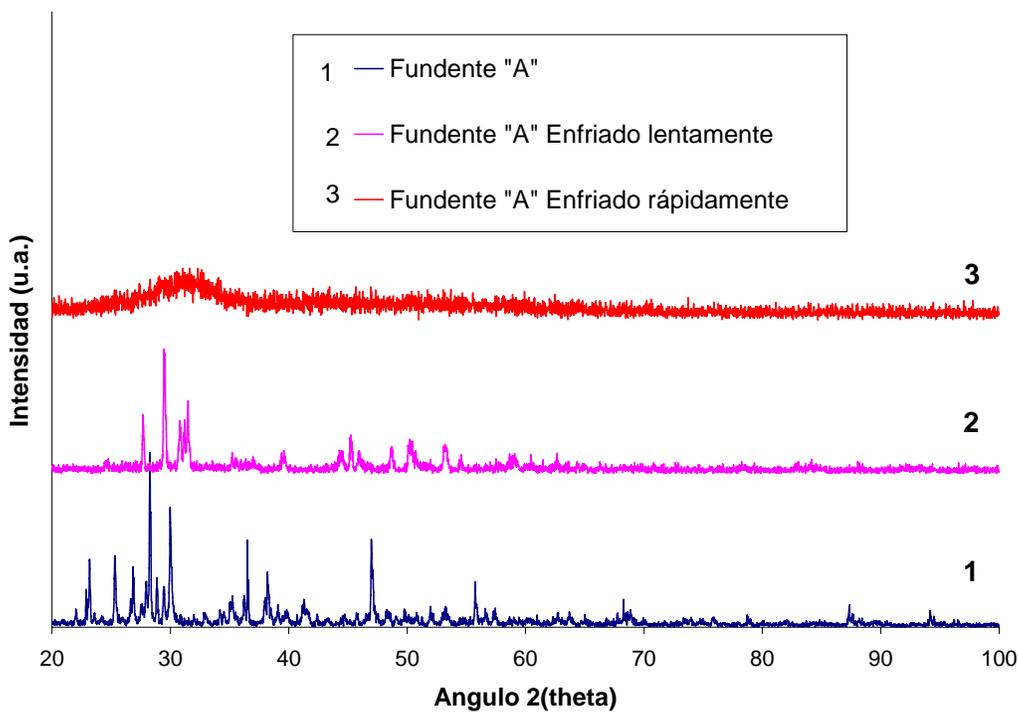


Fig. 29 Comparación del fundente “A” blanco, enfriado lenta y rápidamente

V.3 Microscopía Electrónica de Barrido

En las figura 30 se muestran las fotografías del fundente “A” a 20 y 50 aumentos respectivamente. Se observan partículas huecas en forma semiesférica con una distribución de tamaños que van entre los 100 y 500 μm . En la figura 31 se muestran las fotografías del fundente “B” a 20 y 50 aumentos respectivamente. Como se puede ver, al igual que el fundente A el fundente B también presenta partículas huecas con una morfología semiesférica y una distribución de tamaños que oscila los 100 y 500 μm . En la figura 32 se muestran las fotografías del fundente “C”, se puede ver que este fundente tiene una morfología esférica y tamaños de partículas mayores y más homogéneas, su tamaño aproximado oscila entre los 300 y 800 μm . Probablemente éstos fundentes son solo mezclas de minerales que han sido sometidos a tratamientos de aglomeración para mejorar su desempeño, durante su operación, su calidad y para disminuir riesgos de salud.

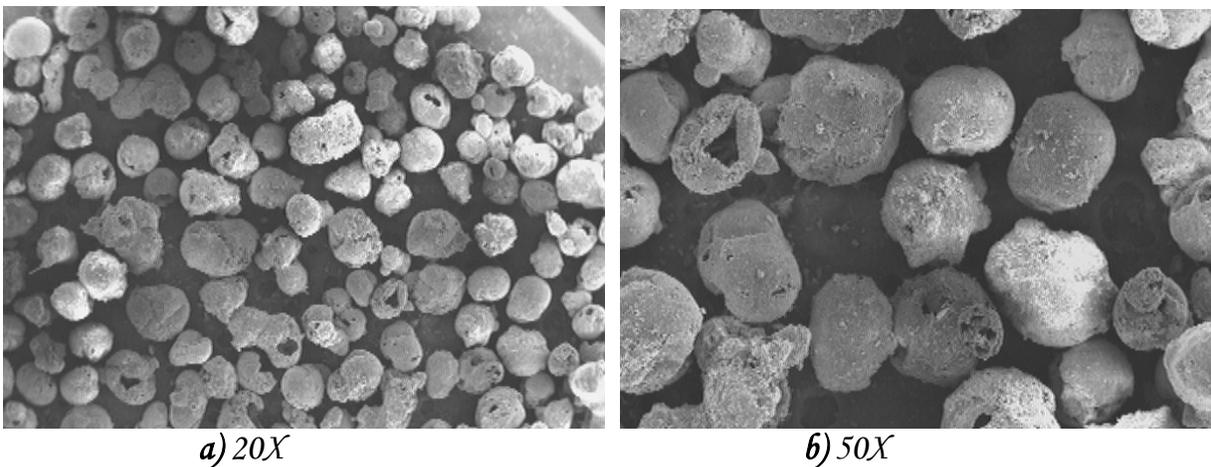


Fig. 30 Fundente (A) morfología.

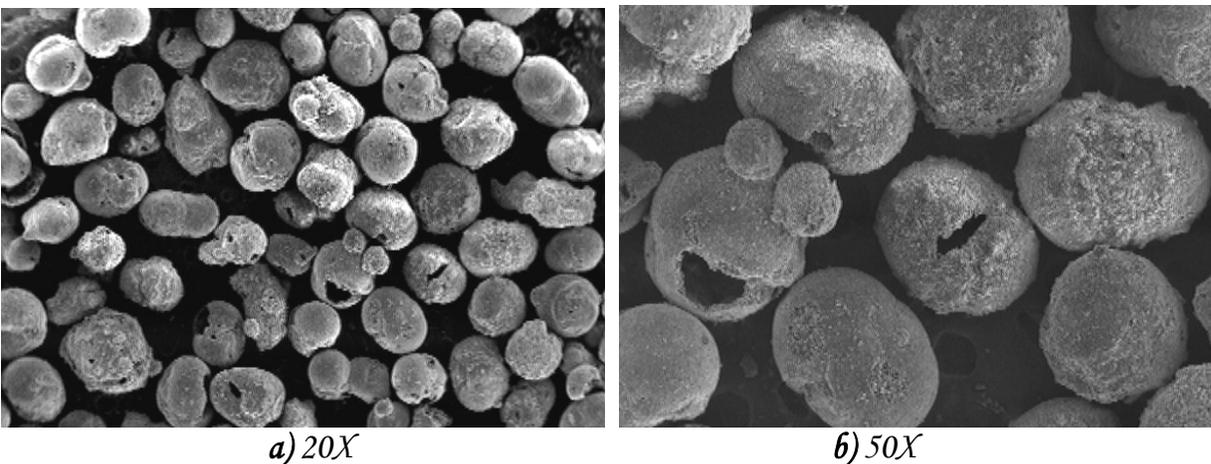


Fig. 31 Fundente (B) morfología

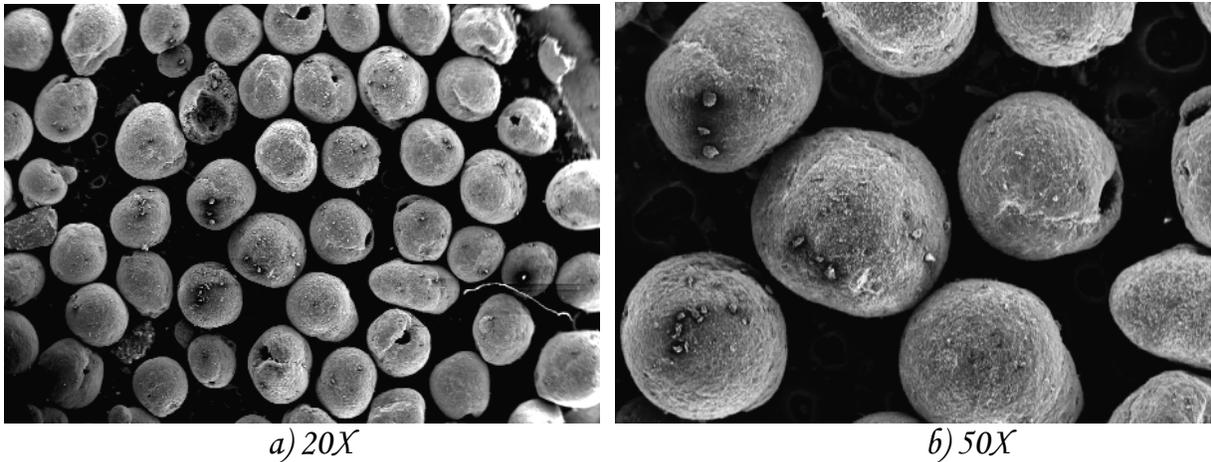


Fig. 32 Fundente (C) morfología

El proceso por el cual probablemente se fabrican estos fundentes es por “Spray drying”. El spray drying consiste en verter varias materias primas en forma de polvo previamente pesadas, éstas se mezclan con agua por mas de 5 horas para formar una suspensión, posteriormente se tamiza y se bombeada a un “stirrer” (para prevenir la segregación), enseguida se alimenta a un atomizador en una torre, ahí se forman finas gotas esféricas que al entrar en contacto con aire caliente evaporan el agua rápidamente debido a que las gotas tienen muy alta relación superficial (área/volumen). Como resultado se obtienen partículas huecas esféricas, las cuales son tamizadas, enfriadas y empaquetadas.

En la figura 33 se muestran los resultados del análisis químico realizado por EDS al fundente “B” en la superficie de la partícula. Se puede observar en la grafica que el elemento de mayor proporción es el sodio, lo cual indica que el Na_2O es el componente en mayor proporción que conforma la superficie de estos fundentes. También se observa la presencia de calcio y silicio, esto probablemente se debe a que dentro del volumen de análisis por EDS abarque pequeñas cantidades de estos materiales. La presencia de oro y paladio es debida al material con el cual fue recubierto este fundente.

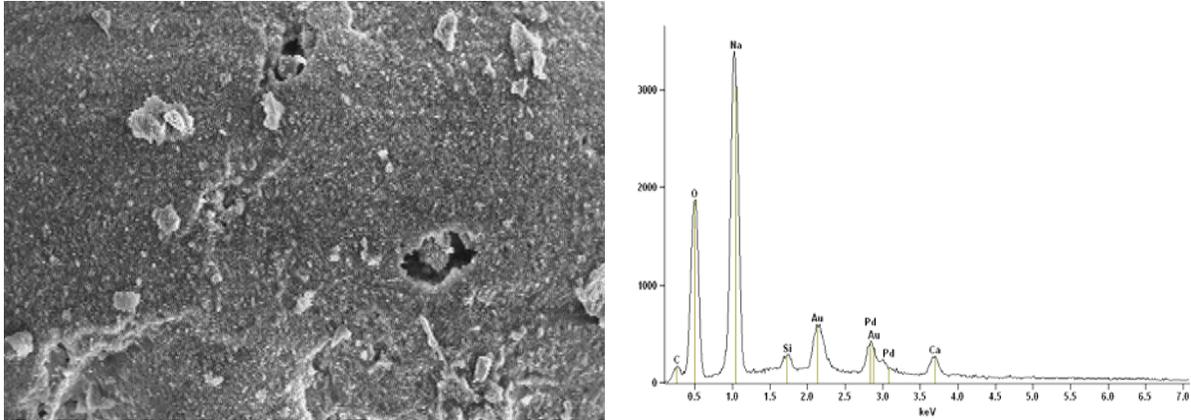


Fig. 33 EDS superficie del fundente

En la figura 34 se muestra la fotografía de una partícula del fundente “B” fracturada. Se observa una gran cantidad de partículas con forma rectangular embebidas dentro de la partícula esférica, al realizar el análisis químico por EDS de algunas partículas rectangulares muestran que están compuestas en su mayoría por Ca, Si y O, principales elementos de la wollastonita, así como de pequeñas cantidades de sodio, magnesio y aluminio.

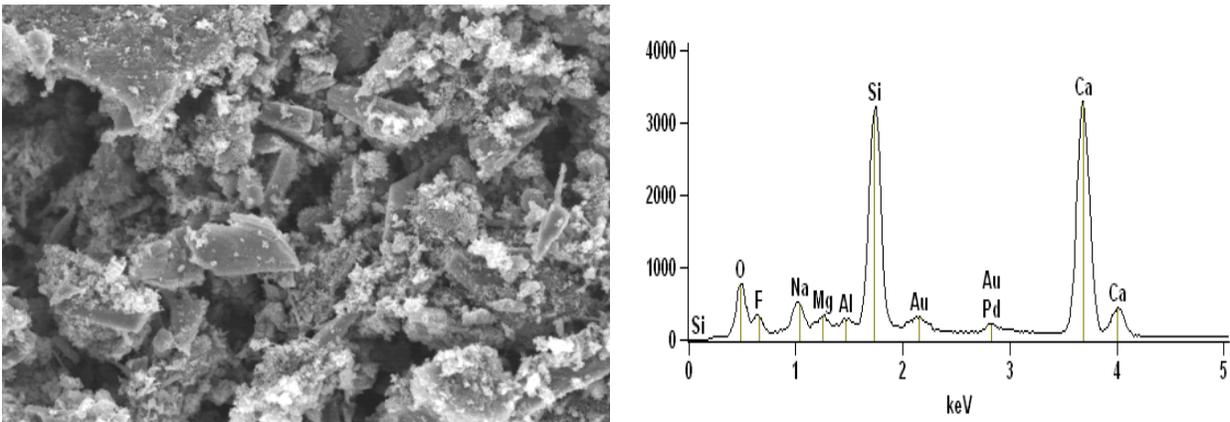


Fig. 34 EDS partículas internas

Por lo tanto con los resultados obtenidos por microscopia electrónica de barrido se puede decir que los fundentes son fabricados por spray drying y que el proceso es como sigue: se sabe que el Na_2O es soluble en agua y que la wollastonita, la fluorita, el carbono, la alúmina, el MnO y MgO son insolubles en agua, aunque este último en menor proporción. El análisis por EDS de la superficie muestra que la superficie de los fundentes está compuesta en su mayoría por sodio, oxígeno y carbono, los cuales actuarían como encapsulador de la fluorita y la wollastonita, que a su vez son los formadores de la cuspidina como ya se observó anteriormente y por último el agua se desenvolvería como el medio líquido usado para la fabricación de la suspensión. Como

anteriormente ya se mencionó en la literatura, algunas de las condiciones de fusión de los fundentes están dadas por los contenidos de Na_2O , carbono y otros elementos como Al_2O_3 , MnO , MgO , etc. lo cual al ser fabricados por “spray drying”, indica que el comportamiento de fusión de estos fundentes está probablemente más controlado por la composición superficial de la partícula y su tamaño.

V.4 Estudio petrográfico

En la figura 35, 36 y 37 se muestran las fotografías obtenidas por medio del microscopio de polarización de los fundentes A, B y C respectivamente. Se puede observar una distribución de partículas de diferentes formas y tamaños además de zonas oscuras, las cuales son características de óxidos metálicos y/o de carbono ya que no transmiten la luz.

Los fragmentos de minerales exhiben comúnmente distintas formas bajo el microscopio que son muy útiles para su identificación, estas formas suelen ser causadas por el clivaje o por el crecimiento característico que causan fragmentos peculiares. El clivaje es la habilidad de un material para romper en pequeñas partículas con superficies suaves que son paralelas a las caras del cristal. La wollastonita pertenece al grupo de los silicatos de estructuras de cadena (inosilicatos) del grupo de los piroxenos (metasilicatos) estos son constituyentes de rocas ígneas o metamórficas, la wollastonita desarrolla el clivaje en dos direcciones y aparecen en forma columnar o agregados fibrosos tal como se muestra en la figura 35, la sección fracturada se observa cercana a un rectángulo, característico de la wollastonita. La fluorita pertenece al grupo de los haluros y es un caso especial de clivaje ya que éste se presenta en 3 o 4 direcciones y éstas tienden a desarrollarse en patrones triangulares u ortorrómbicos tal como aparecen en la figura 36, la fluorita presenta diferentes colores debido al fenómeno de pleocromismo y esto se nota en la intensidad de color en las partículas de la figura 37. Una gran diferencia observable es la distribución de tamaños de las partículas en cada uno de los fundentes en la cual para A y B son semejantes, pero para C las partículas resultan ser menores y se nota una mayor cantidad de partículas finas oscuras, esto se atribuye a un mayor contenido de carbono.

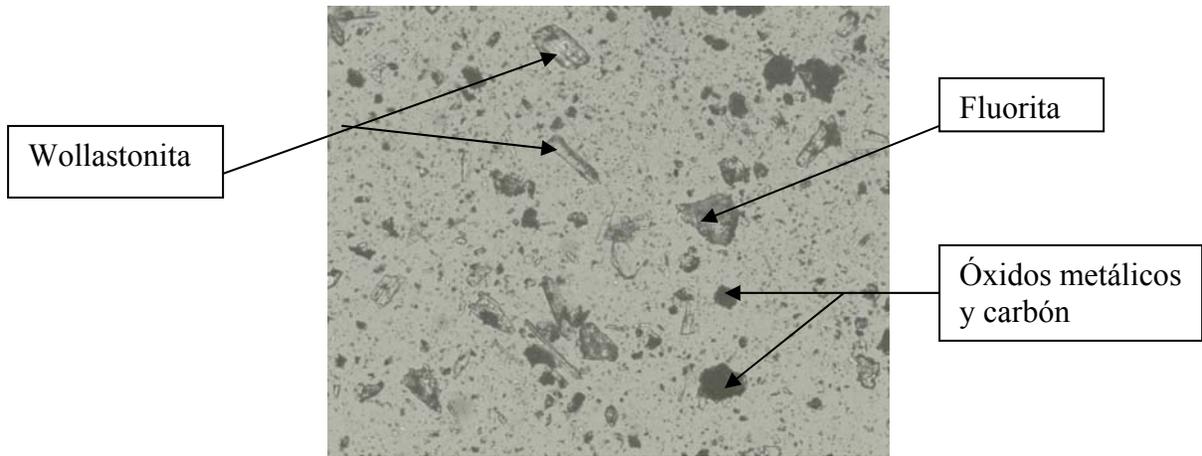


Fig. 36 Fundente (A) 10 X, nicóles cruzados

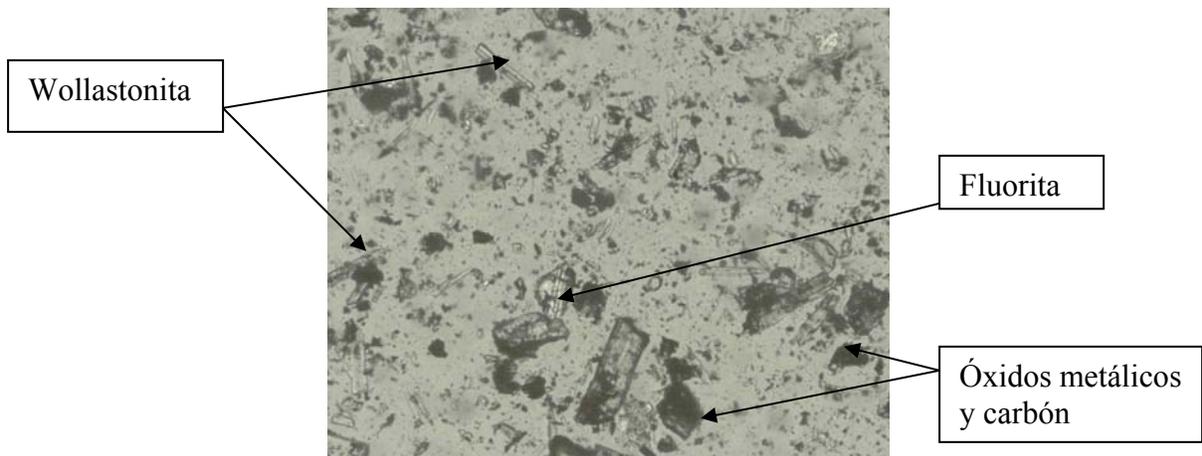


Fig. 37 Fundente (B) 10 X, nicóles cruzados

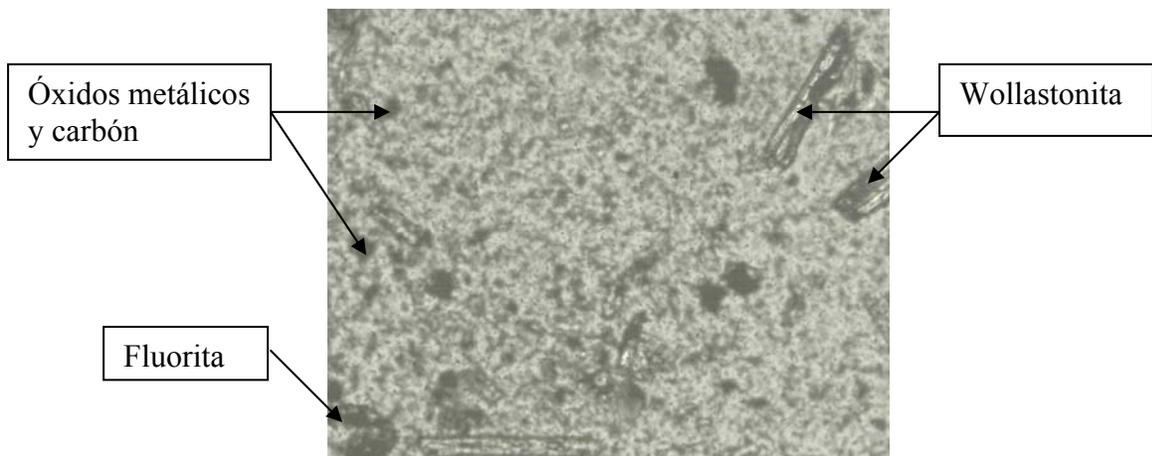


Fig. 38 Fundente (C), 10 X, nicóles cruzados

Una de las técnicas más ampliamente usadas para la identificación de minerales es la de sección delgada, la cual es una rebanada de alrededor de 4 cm de área y 0.03 mm de espesor para posteriormente ser pulida. En este trabajo se tenían partículas muy pequeñas que fueron difíciles de montar, además otro factor que influyó para su correcta identificación por medio de su índice de refracción, fue como se observa en las figuras 35, 36 y 37 residuos en la superficie lo cual no permite un buen análisis, debido a estas limitantes se recurrió a su identificación solo por su clivaje, la cual fue una de las primeras formas de identificar minerales.

V.5 Espectroscopia por Infrarrojo

En la figura 38, 39 y 40 se presentan los espectrogramas de I.R. de los fundentes comerciales A, B y C. Se puede observar la presencia de wollastonita en longitudes de onda de 1057, 1012, 961, 917, 898, 653, 641, 563 y 443, (estos valores fueron obtenidos del análisis de wollastonita realizados en este trabajo) de otro modo puede también observarse la presencia de carbonato de sodio en longitudes de onda de 1437, 960 y 672, debido a que no se cuenta con datos para determinar la fluorita y otros componentes no se determinaron en este estudio. Para facilitar la comparación los espectros fueron normalizados. Los tres espectrogramas son semejantes y la única diferencia notable se encuentra en la intensidad del pico donde se identifica al carbonato de sodio, lo cual es un indicio de que posiblemente está en menor proporción tal y como se mostró en el análisis químico.

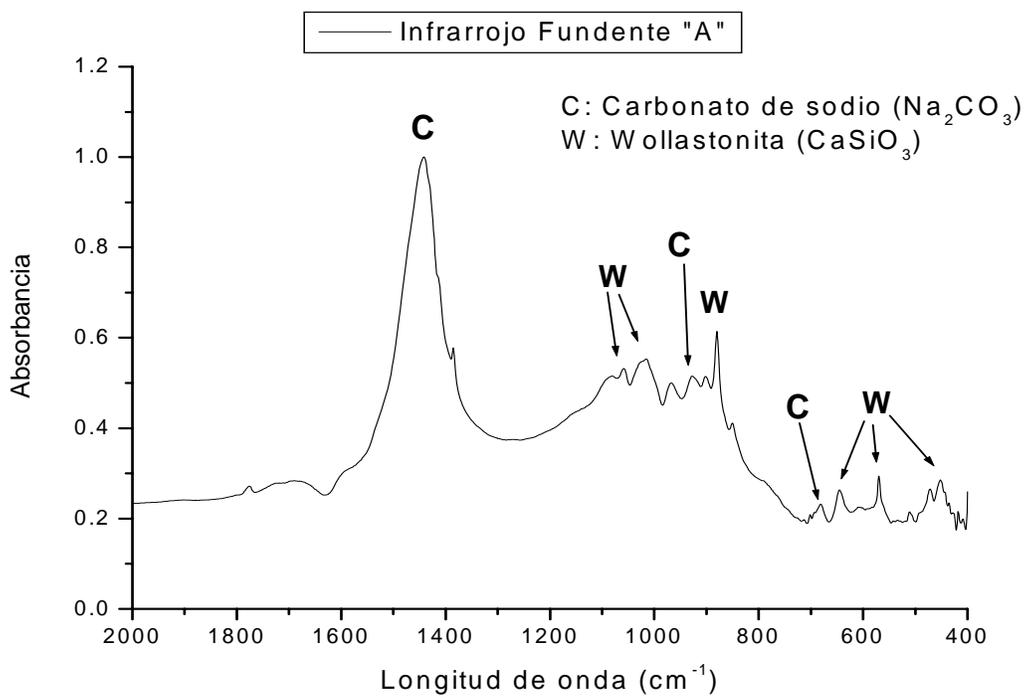


Fig. 38 Infrarrojo del fundente "A"

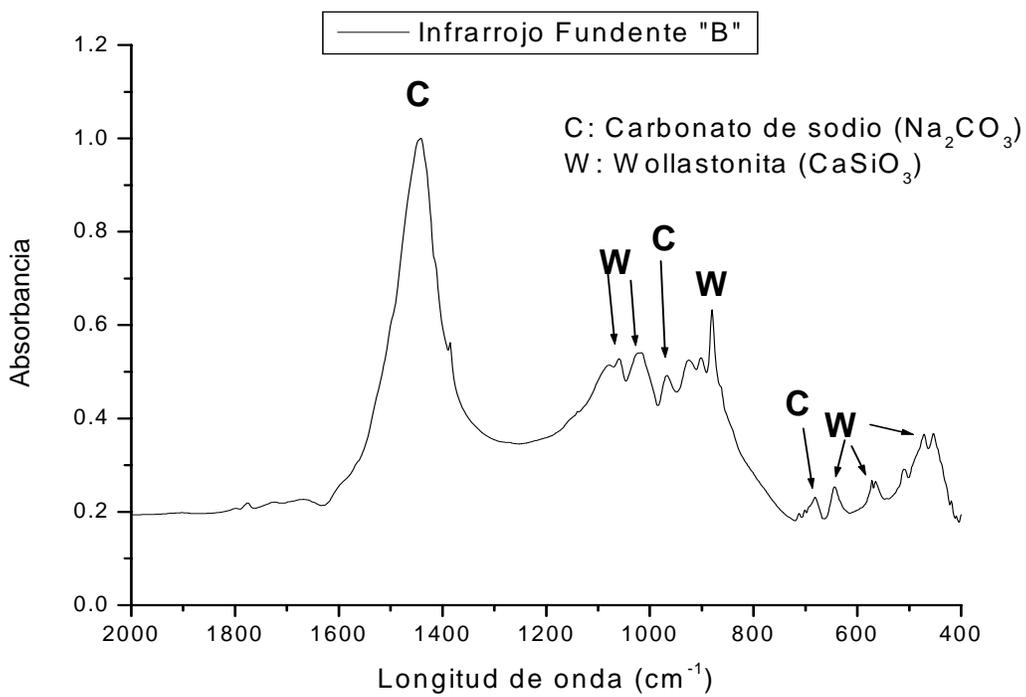


Fig. 39 Infrarrojo del fundente "B"

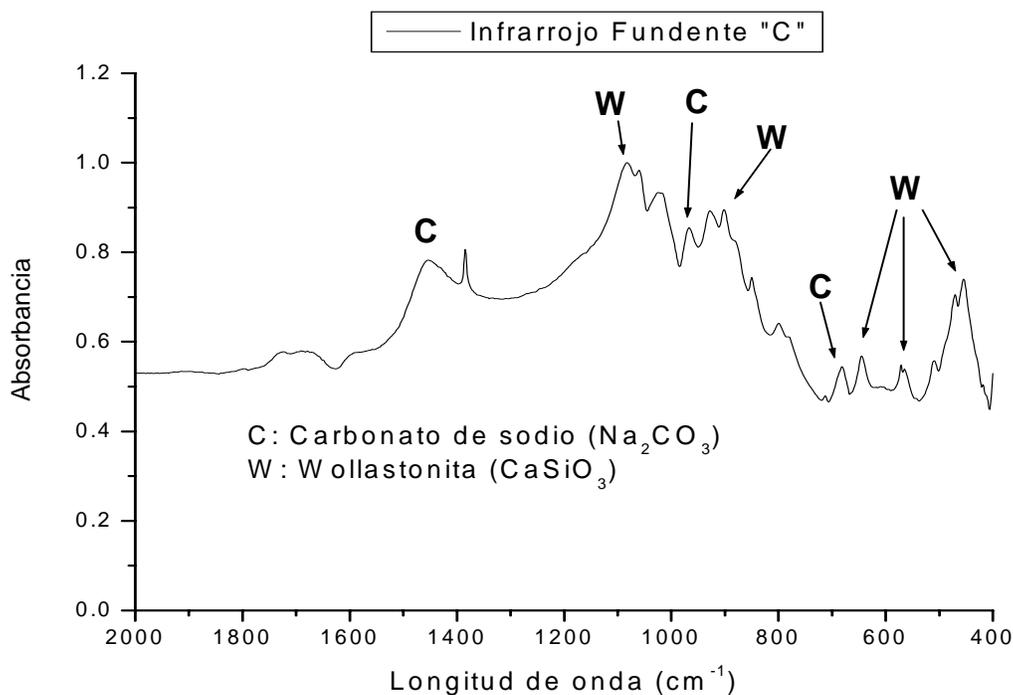


Fig. 40 Infrarrojo del fundente "C"

En la figura 41 se muestra el análisis infrarrojo realizado al fundente comercial "B", al cual se realizó la prueba de fusión - solidificación, donde su enfriamiento fue lento dentro del horno, como se puede observar solo se tiene presencia de cuspidina. En la figura 42 se muestra el espectro realizado al fundente "B" cuando éste fue enfriado rápidamente, al igual que el fundente enfriado lentamente solo presenta cuspidina. Cabe mencionar que debido a que no se tenían datos para su identificación por esta técnica, se decidió fabricar cuspidina sintética de acuerdo al método sugerido por R. G Hill ^[52] y colaboradores, el cual consiste en mezclar CaO, SiO₂ y CaF₂ a partir de materiales grado reactivo en proporciones estequiométricas en un mortero de ágata, posteriormente la mezcla se colocó en un crisol de grafito recubierto con material cerámico y se elevó a una temperatura de 1500 °C, donde permaneció por 45 min. y consecuentemente se dejó enfriar dentro del horno. Entonces la muestra fue molida en un mortero ágata y analizada por difracción de rayos X, donde la fase mayoritaria presente fue la cuspidina. Finalmente se fabricaron pastillas de cuspidina sintética con KBr para obtener los espectros y poder compararlos con los obtenidos.

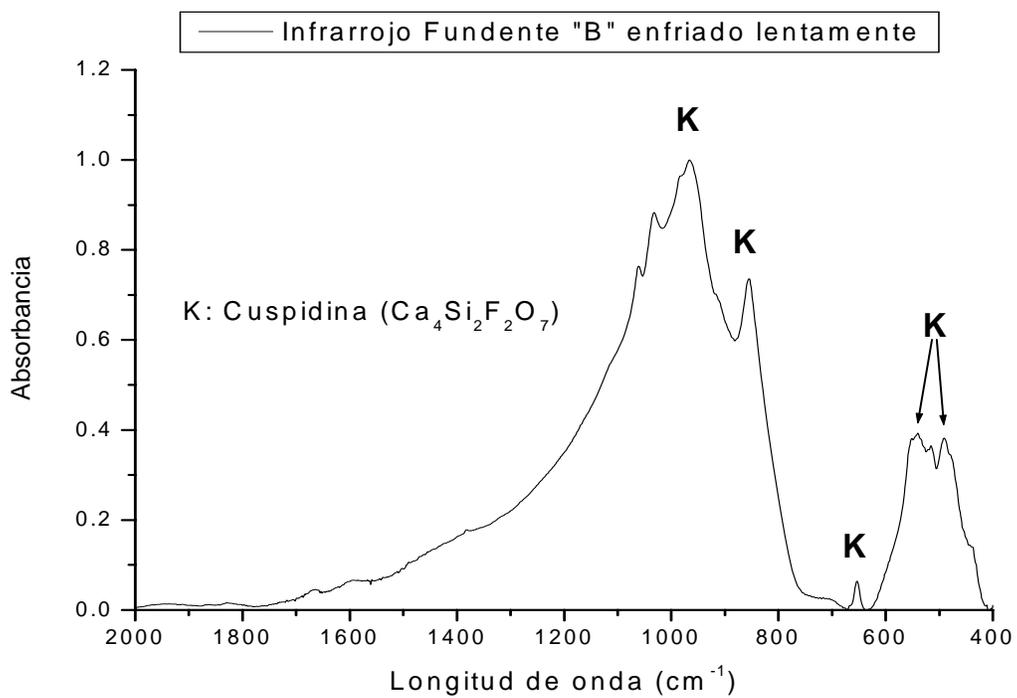


Fig. 41 Infrarrojo del fundente "B" calentado a 1300 °C y enfriado lentamente

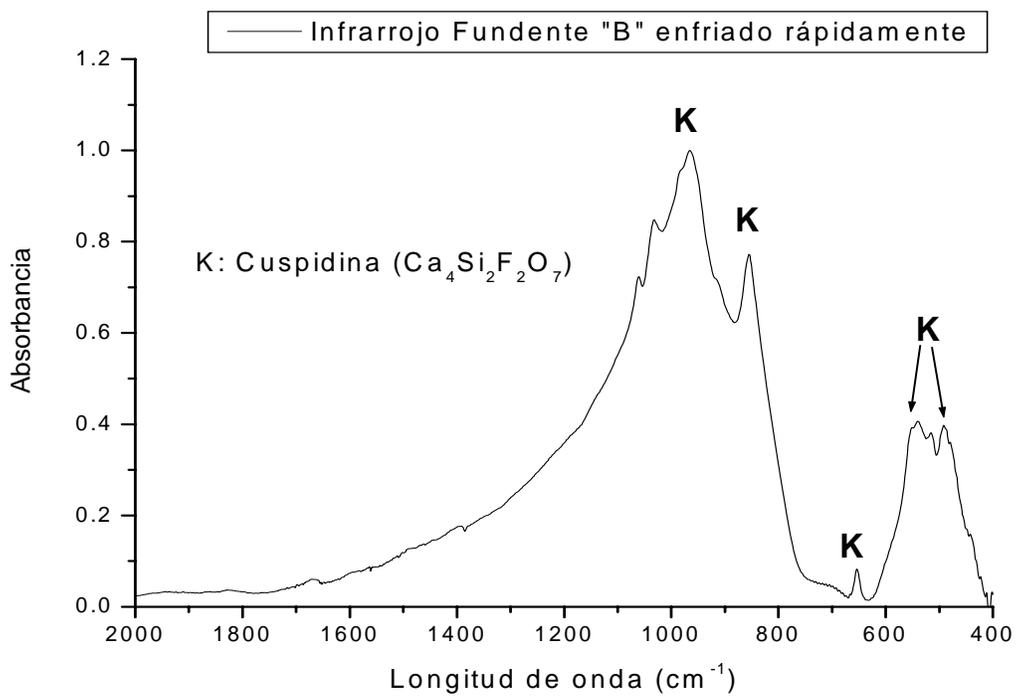


Fig. 42 Infrarrojo del fundente "B" calentado a 1300 °C y enfriado rápidamente

En la figura 43 se muestra una comparación del fundente "B" (blanco), calentado a 1300 °C y enfriado lenta y rápidamente. Como se puede ver es notable el cambio entre el fundente blanco y los fundentes tratados, claramente hay un cambio de compuestos, sin embargo lo que más resalta es que no existe diferencia alguna entre el fundente enfriado lentamente y el fundente enfriado rápidamente. Como se observó anteriormente en el estudio por difracción de rayos X se mostró que existían diferencias entre los fundentes enfriados lentamente y rápidamente, esto se atribuye a que trazas de algunos compuestos pueden ser bien identificadas por medio de espectroscopia de infrarrojo y que probablemente debido a que el material amorfo que se observa en DRX se encuentra en mayor proporción no permite identificar a la fase cristalina que se forma en este caso cuspidina.

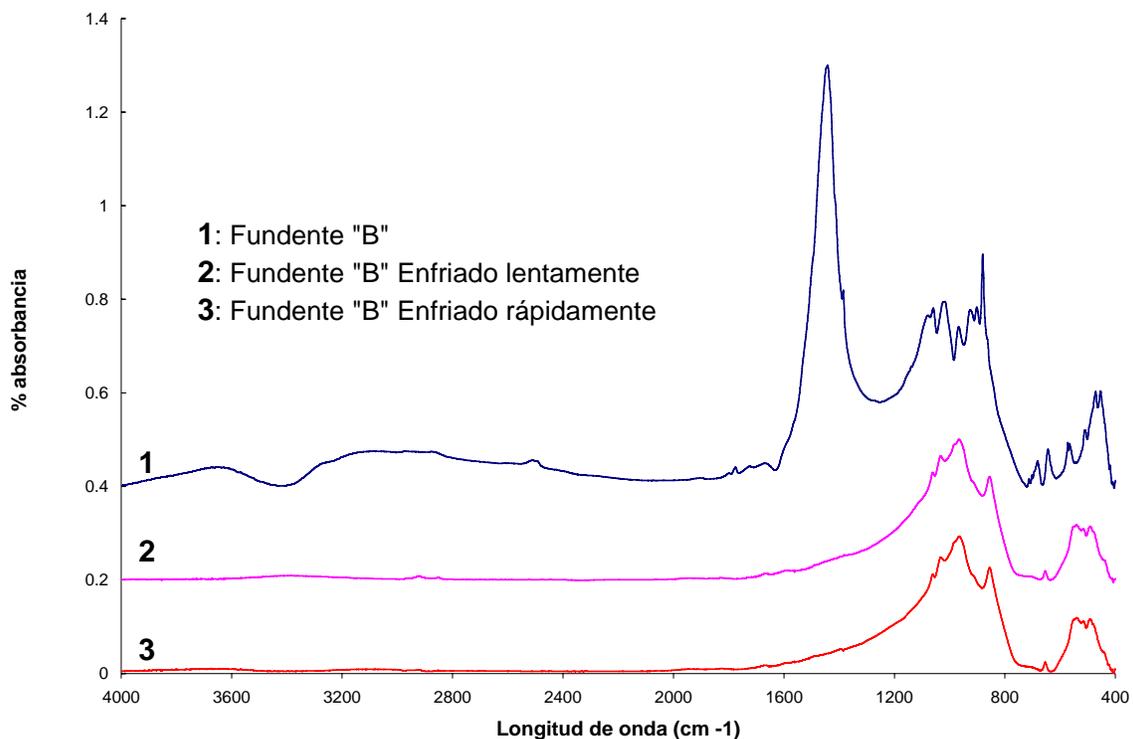


Fig. 44 Comparación del fundente "B" enfriado lenta y rápidamente

V.6 Temperaturas de Transición (ablandamiento, fusión y fluidez)

En la tabla 11 se muestran los resultados obtenidos en la medición de la temperatura de ablandamiento, fusión y fluidez. Como se puede observar la temperatura de ablandamiento es menor en el fundente A y ligeramente mayor en el fundente B, sin embargo el fundente C es el que mayor temperatura de ablandamiento presenta. Se piensa que esta temperatura de

ablandamiento es mayor debido a la presencia de oxido de manganeso contenido en B y a su menor proporción (2% aprox.) de oxido de sodio. El fundente C tiene mayor temperatura de ablandamiento probablemente por su menor cantidad de oxido de sodio y mayor contenido de carbono. La temperatura de fusión es ligeramente la misma en el fundente A y B (16 °C de diferencia), sin embargo el fundente C presenta la temperatura de fusión mayor, se cree que esto también se debe a la diferencia que tiene con A y B en el contenido de oxido de sodio y carbono. Por ultimo se observa que la temperatura de fluidez es muy parecida en los tres fundentes, con tan solo una diferencia de 17°C entre el fundente A y el fundente C.

Se piensa que al tener temperaturas de ablandamiento y fusión mas altas retrasarían la formación del baño de escoria, lo cual se vería reflejado en la velocidad de colada (más lento), sin embargo la temperatura de fluidez es muy parecida en los tres fundentes ya que es cuando está se infiltra entre la interfase hilo/molde.

Tabla 11. *Temperatura de transición de los fundentes comerciales (A), (B) y (C)*

Temperatura °C	(A)	(B)	(C)
T. ablandamiento	965	998	1059
T. fusion	1064	1048	1098
T. fluidez	1098	1102	1115

V.7 Análisis Termo-gravimétrico

En las figuras 44, 45 y 46 se muestran las gráficas termogravimétricas obtenidas para los fundentes A, B y C. Se observa una reducción de peso en los tres fundentes, aproximadamente a 450 °C y esté continua hasta 700 ° C aprox. posteriormente hay otra reducción de peso que es más pronunciado (6% aprox.) en el fundente A y termina a 1225 ° C, también el fundente B presenta una perdida de peso que termina a 1000 °C aprox. pero que no es muy brusco (1.5% aprox.), la perdida de peso que se presenta en C es muy parecida a la que se presenta en A y está termina a 1075 °C. Estas pérdidas de peso probablemente son a consecuencia a la perdida de CO₂ formado por la descomposición, por último se observa una meseta y un incremento en peso de la

muestra, este incremento en peso se atribuye a una ganancia debido al tipo de crisol usado, el cual, es de alúmina y posiblemente se disuelve en el fundente.

La disminución de peso en la primera fase de la gráfica es debida a que se comienza a quemar algo de carbono contenido. R. Hill y colaboradores [55] encontraron que hay una pérdida de peso entre 500 °C y 1250 °C, está se la atribuyen a la pérdida de flúor y silicio como tetrafluoruro de silicio.

Y. Meng y colaboradores [9] asocian esta pérdida de peso al Na_2CO_3 y al CaCO_3 los cuales se descomponen a 450 °C y 750 °C respectivamente, debido a la volatilización del CO_2 . La descomposición de Na_2CO_3 es afectada por el SiO_2 disminuyendo la temperatura en la cual la descomposición ocurre y esta es rápida al incrementar la temperatura. El cambio que ocurre de 700 °C a 1100 °C aprox. se atribuye a la pérdida por flúor y sus compuestos. Se ha notado [7] que $\text{NaF}_{(g)}$ y $\text{KF}_{(g)}$ se forman arriba de 530 °C

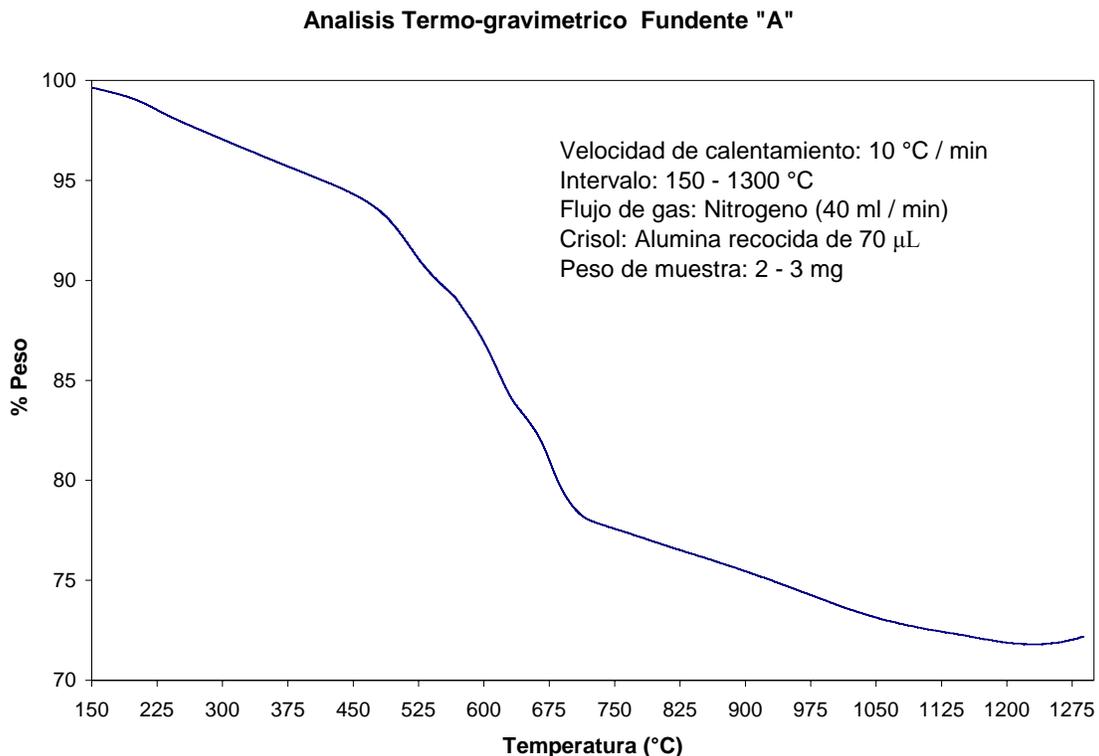


Fig. 44 Gráfica del análisis termo-gravimétrico del fundente "A"

Analisis Termo-gravimetrico Fundente "B"

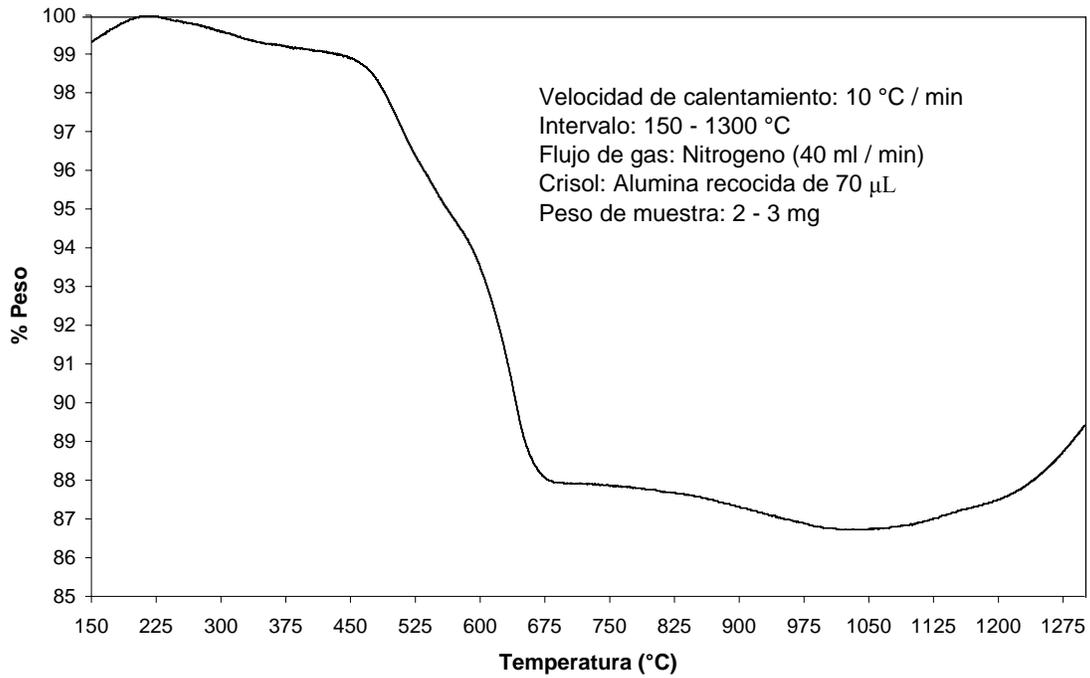


Fig. 45 Grafica del análisis termo-gravimétrico del fundente "B"

Analisis Termo-gravimetrico Fundente "C"

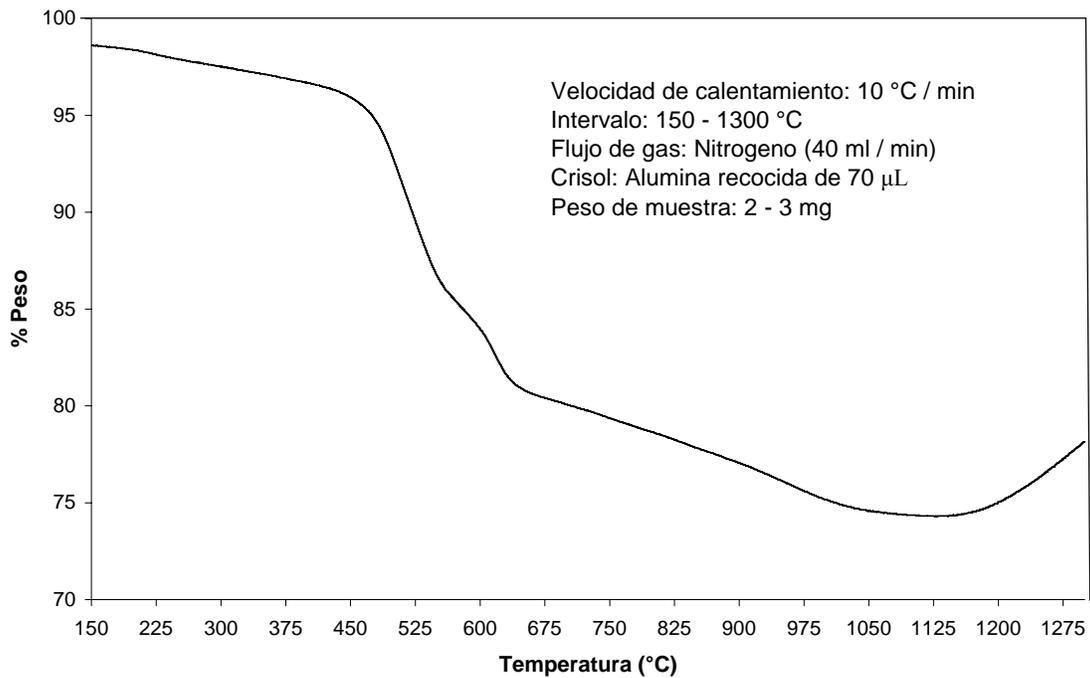


Fig. 46 Grafica del análisis termo-gravimétrico del fundente "C"

V.8 Discusión General de Resultados.

Como se ha observado anteriormente los fundentes usados en la fabricación de planchón delgado de acero por medio del proceso CSP (Compact Strip Producción) están compuestos en su mayoría por SiO_2 , CaO y CaF_2 , y en menor proporción Na_2O y adiciones minoritarias de Al_2O_3 , MgO , MnO y C , esté último para controlar la velocidad de fusión del fundente, la cual se relaciona con la velocidad de colado y el grado de acero.

Se determinó por medio de difracción de rayos X que estos fundentes son mezclas de minerales como wollastonita (CaSiO_3) y fluorita (CaF_2), los cuales son los componentes mayoritarios y básicamente formadores de la fase cuspidina, además de que el óxido de calcio y de silicio, al parecer solo provienen de la wollastonita, también se identificaron carbonatos de sodio y carbón pero no alumina y otros óxidos.

De los diagramas de fases que se fabricaron, se observan una gran cantidad de especies a 1273 K y donde la cuspidina destaca por encontrarse mezclada con todas estas, cuando el I. B. es 1, al incrementar la temperatura a 1473 algunas fases se perdieron, por último a 1673 °C y I.B. =1, la fase que predomina es el líquido. Ubicando la composición química de los fundentes comerciales estudiados dentro del diagrama de fase fabricado a 1473 y con I.B. = 1, se predice que para el fundente A éstas serían: líquido + cuspidina, para el fundente B serían: líquido + cuspidina + fluorita y finalmente para el fundente C serían: líquido + cuspidina + fluorita. En los resultados obtenidos por la fabricación del diagrama de fases predominantes con I.B. = 1.5 se observó que la formación de cuspidina se da por debajo de 6% y 5% de Na_2O a 1273 K y 1473 K respectivamente, desapareciendo a 1673 K, lo cual indica que un aumento en la basicidad disminuye la presencia de cuspidina..

Se construyó la figura 47 en la que se muestra el comportamiento de los fundentes usados en el molde de colada continua para planchón delgado, a partir de los resultados de difracción de rayos X. El fundente líquido infiltra entre el hueco molde – hilo e inmediatamente al contacto con la superficie del molde se forma un fase vítrea, ya que aquí la velocidad de enfriamiento es muy rápida, por otro lado el líquido que infiltra del lado de la cáscara de acero sufre un enfriamiento lento, esto se puede representar esquemáticamente por medio de la figura 47, aunque se puede considerar que entre estas dos fases se encontraría una tercera fase, la cual sería una mezcla de las

dos anteriores. Aquí sería interesante conocer los gradientes térmicos de la capa de acero y el molde para obtener información más real acerca de las velocidades de enfriamiento de los fundentes.

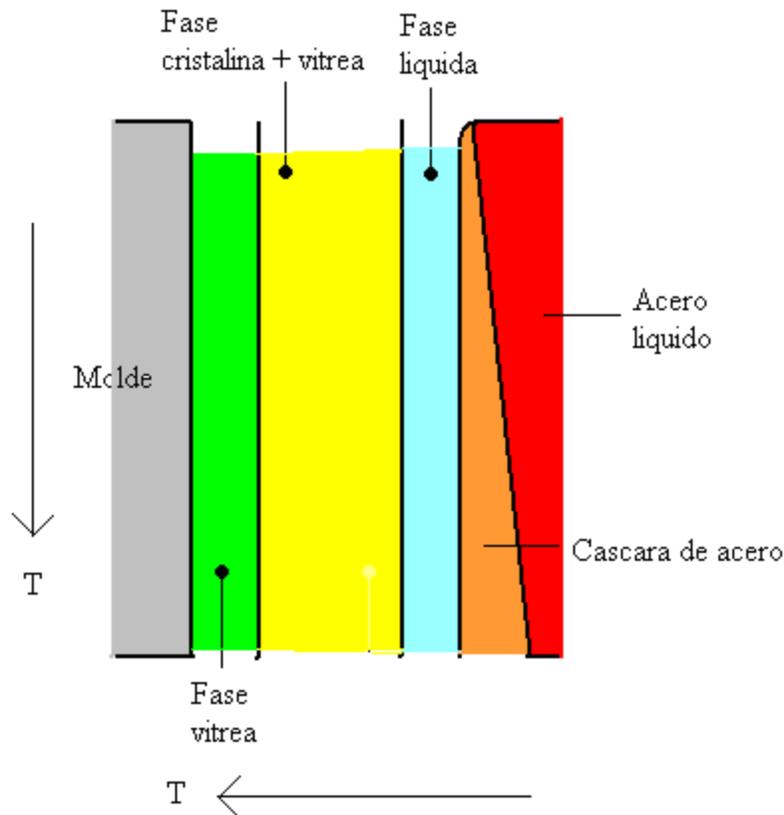


Fig. 47 Esquema representativo de la formación de fases en el molde.

Los gránulos esféricos y semiesféricos observados en las pruebas de M.E.B. son utilizados en el molde durante condiciones de colada turbulenta, lo cual se asocia con altas velocidades de colada, además de que esta forma les da buena fluidez lo que permite una capa aislante uniforme, la concentración de carbono sobre la superficie de cada granulo da características de no sinterizado permitiendo la alta velocidad de fusión mientras reduce el borde de escoria y el carbono recogido al final del acero, además de que son más amigables con el ambiente. [22]

El análisis petrográfico permitió corroborar, a partir del clivaje de minerales la presencia de wollastonita y fluorita. Mientras que el análisis de espectroscopia de infrarrojo se identificó carbonato de sodio y wollastonita, además de que por medio de esta técnica se obtuvo la presencia de cuspidina a velocidades de enfriamiento lento y rápido, lo cual no se pudo lograr con difracción de rayos X, se cree que esto es debido a la gran cantidad de material amorfo presente

en el fundente enfriado rápidamente, sin embargo la facilidad con la que cuenta la técnica de espectroscopia de infrarrojo para identificar trazas de materiales fue lo que posiblemente permitió identificar la cuspidina a esas condiciones.

Las temperaturas de transición como se pudo observar, solo se vieron afectadas por el contenido de oxido de sodio y carbono y que estas varían en los fundentes debido a que son usados en condiciones de colada diferente, tampoco se puede decir cual es el mejor para el proceso, lo que se puede inferir es que el fundente A por tener menor temperatura de ablandamiento es para velocidades de colada más rápidas y que el fundente C por presentar temperaturas de ablandamiento y fusión mas altas es para velocidades de colada más lentas.

El análisis termo-gravimétrico muestra las perdidas de peso de los fundentes que aproximadamente es de 13% en la zona donde la pendiente es más pronunciada y que de acuerdo a la composición podría tratarse de CO_2 debido a los carbonatos, flúor de la fluorita y al quemado del carbono.

Conclusiones

1.- Los fundentes A, B y C utilizados para la fabricación de planchón delgado de acero por medio del proceso CSP son fabricados a partir de wollastonita y fluorita como principales constituyentes, carbonato de sodio y carbón como componentes secundarios y Al_2O_3 , MgO y MnO como componentes minoritarios.

2.- La principal fase a formarse en la solidificación del fundente en el estudio termodinámico con índice de basicidad = 1 a la composición química de los fundentes comerciales fue la cuspidina.

3.- El incremento en el índice de basicidad en 0.5 para los cálculos termodinámicos reduce las zonas de formación de cuspidina, formándose esta a composiciones por debajo del 5% de óxido de sodio a 1473 K.

4.- El diagrama de fases predominantes con I. B. = 1 a 1473 K predice la formación de cuspidina para los fundentes comerciales usados en este trabajo.

5.- La velocidad de enfriamiento influye en la formación de la fase o fases, siendo la cuspidina la fase principal a un enfriamiento lento y un material amorfo a un enfriamiento rápido, para los tres fundentes.

6.- Los fundentes comerciales A, B y C son mezclas de minerales aglomerados por medio de la técnica de spray drying.

7.- La identificación de los minerales contenidos en los fundentes por medio del análisis petrográfico es muy limitada, debido al tamaño de los minerales contenidos y los materiales adheridos a su superficie.

8.- Por medio del espectro de infrarrojo se logró identificar cuspidina a velocidades de enfriamiento rápido, la cual no se pudo realizar por medio de la técnica de difracción de rayos X.

9.- La diferencia entre las temperaturas de transición se debió principalmente a la variación de composición de óxido de manganeso, óxido de sodio y carbón, estos fundentes son usados en velocidades de colada diferente.

10.- El comportamiento mineralógico del fundente entre la interfase hilo/molde probablemente sea: la formación cuspidina sobre la superficie de la cáscara del hilo, la formación de un material amorfo en la cara del molde y posiblemente una mezcla de estas entre ellas.

Referencias y Bibliografía

- [1] [Online] <<http://www.metalpass.com/metaldoc/paper.aspx?docID=142>>
- [2] Jáuregui Rubén C. 2005, julio. “La mitad de la industria del acero de México en manos extranjeras.” Revista Macroeconomía; Grandes empresarios de México. No. 143.
- [3] Ramírez Cruz A. “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)
- [4] Revista Sentido Común, Artículo: “Ternium planea invertir 4 200 mdd en cinco años en una planta de aceros planos en Monterrey.” 9 de septiembre de 2008
- [5] Moore, R.J.Phillips, T.R. Gibbs. Albert J. “An overview for the requirements of continuous casting mould fluxes.” Foseco
- [6] S. K. Das. “Continuous casting mould fluxes for better quality.” Foseco. 2002
- [7] The making shaping and treating of steel, The AISE steel Foundation.11th Edicion, Volume Casting. 2003
- [8] A. Cruz, F. Chávez, A. Romero, E. Palacios and Victor Arredondo “Mineralogical phases formed by flux glasses in continuous casting mould.” Journal of Materials Processing Technology, No. 182. (2007). 358 - 362
- [9] Y. Meng, B.G. Thomas, A.A. Polycarpou, A. Prasad and Henein. “Mould slag property measurements to characterize CC mould-Shell gap phenomena.” Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Vol. 45, No 1. (2006). 79 – 94
- [10] Wan Lin Wang. Alan W. Cramb. “The observation of mould flux Crystallization on radiative heat transfer.” ISIJ International. Vol. 45, No. 12. (2005). 1864 – 1870
- [11] Kenneth C. Mills, Alistair B. Fox. “The role of mould fluxes in continuous casting- so simple yet so complex.” ISIJ International. Vol. 43, No. 10. (2003). 1479 - 1486
- [12] T. Watanabe, M. Hayashi, S. Hayashi, H. Fukuyama and K. Nagata. “Solid-state ¹⁹F NMR on CaO – SiO₂ – CaF₂ glasses. VII International conference on Molten Slags Fluxes and Salts. 2004.

[13] Zushi Li, Ken Mills y Maria C. Campello B. “Characteristics of mould flux films for casting MC and LC”. XXXV Seminario de Fusao, Refino e Solidificacao dos Metais. 2004.

[14] Takashi W., Hiroyuki F. and Kazuhiro N. “Stability of cuspidina ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$) and phase relations in the $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{CaF}_2$ system. ISIJ International.. Vol. 42, 2002, No. 5. 489 – 497.

[15] [online] <http://www.worldsteel.org/>

[16] [online] <http://www.ilafa.org/>

[17] “La siderurgia de América Latina en cifras 2007”. Editorial Congreso. ILAFA-48

[18] Comunicado de prensa CANACERO 22 – mayo – 2007

[19] [online] <http://www.hylsamex.com.mx>

[20] [online] <http://www.mindat.org>

[21] Apraiz Barreiro Jose. “Fabricación de hierro, aceros y fundiciones. Bilbao. Urmo. 1978

[22] J.A. Moore, C. Camino, S. Diehi, R. J. Phillips, D.Piwinsky. “Mold flux developments for high speed slab casting.” Foseco.

[23] Nikolai Zapuskalov. “Comparison of continuous strip casting with conventional technology.” ISIJ International. Vol. 43, No. 8. (2003). 1115 – 1127

[24] [online] <http://www.sms-demag.com>

[25] Hao Yu, Qixiang Chen, Yonglin Kang, Yi Sun. “Microstructural research on hot strips of low carbon steel produced by a compact strip production line under different thermal histories.” Materials Characterization. Vol. 54. (2005). 347 – 353.

[26] Koichi Tsutsumi, Tetsuya Nagasaka and Mitsutaka Hino. “surface Roughness of Solidified Mold Flux in Continuous Casting Process.” ISIJ International. Vol. 39. (1999). 1150 -1159.

[27] R.J. Phillips and S. K. Das. “Improved Afax Mould Fluxes for High Speed Casting with Emphasis on Special Requirements for Thin Slab Casting.” FOSECO Steel. 1997

[28] [online] <http://www.kempro.com>

[29] H. Fukuyama, T. Watanabe and K. Nagata. “Phase diagram CaO – SiO₂ – CaF₂ -Key to desirable fluxes-“ Tokyo Institute of Technology.

[30] Wanlin Wang, Kenneth Blazek and Alan Cramb. “A Study of the Crystallization Behavior of a New Mold Flux Used in the Casting of Transformation-Induced-Plasticity Steels.” Metallurgical and Materials Transactions B. The Minerals, Metals and Materials Society and ASM International (2007)

[31] J. A. Kromhout, A. A. Kamperman, M. Kick, and J. Trow. “Mould powder selection for thin slab casting.” Ironmaking and Steelmaking. Vol. 32, No. 2. (2005). 127 – 132.

[32] Meng, Y. and B.G. Thomas, “Simulation of Microstructure and Behavior of Interfacial Mold Slag Layers in Continuous Casting of Steel”, ISIJ International, Vol.46, No.5, (2006). 660-669.

[33] 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). 1051 – 1058.

[34] Hideko Nakada y Kazuhiro Nagata. “Crystalization of CaO – SiO₂ – TiO₂ Slag as a Candidate for Fluorine Free Mold flux.” ISIJ International. Vol. 46. No. 3. (2006). 441 – 449.

[35] Jungwook Cho, Hirpyuki Shibata, Toshihiko Emi, Mikio Suzuki. “Thermal resistance at the interface between mold flux film and mold for continuous casting of steels”. ISIJ International. Vol. 38, No 5. (1998). 440 – 446.

[36] Monica Diapaggi, Gilberto Artioli, Carlo Righi, Ricardo Carli. “High temperatura reactions in mould slags: Kinetic versus composition control”. Journal of non-crystalline solids. (2007). 2852 – 2860.

- [37] Masahito Hanao, Masayuki Kawamoto and Tadeo Watanabe. “Influence of Na₂O on phase relation between mold flux composition and cuspidina”. ISIJ International. Vol. 44. No. 5. (2004). 827 – 835.
- [38] Joo Hyun P., Doong Joon M, and Hyo Seok S. “The effect of CaF₂ on the viscosities and structures of CaO – SiO₂ – (MgO) – CaF₂ slags”. *Metallurgical and Material Transactions B*. Vol. 33. 2002. 723 – 729.
- [39] F. Shahbazian, Du Fichen and S. Seetharaman. “The effect of addition of Al₂O₃ on the viscosity of CaO – “FeO” – SiO₂ – CaF₂ slags.” ISIJ International. Vol. 42. No. 2. (2002). 155 – 162
- [40] Jong-Wang K. Yong-Deuk L. and Hae-Geon L. “Descomposition of Na₂CO₃ by interaction with SiO₂ in mould flux of steel continuous casting.” ISIJ International. Vol. 41 No. 2. (2001). 116 – 123.
- [41] Masayuki Kawamoto, Yuichi Tsukaguchi, Norihiro Nishida, Takashi Kanazawa and Sei Hiraki. “Improvement of the initial stage of solidification by using mild cooling mold powder”. ISIJ International. Vol. 37. No. 2. (1997). 134 – 139.
- [42] K.C. Mills. “Physical properties of casting powders: Part 1 Scheme to represent chemical compositions of powders.” *Iron and Steelmaking*. Vol. 15 No. 4 (1988).
- [43] P.Grievenson, S. Bagha, N. Machingawuta, K. Liddell and K. C. Mills “Physical properties of casting powders: Part 2 Mineralogical constitution of slags formed by powders” *Ironmaking and Steelmaking*. Vol. 15. No. 4. (1988).
- [44] Background Paquete FACTSage 5.5
- [45] Victor Manuel Arredondo Torres. “Estudio Termodinámico y Caracterización de Escorias a Base de Cr₂O₃”. Tesis de Doctorado. I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México. (2006).
- [46] Optical mineralogy. Paul F. Kerr. Fourth edition. Mc-Graw Hill.
- [47] Antonieta García Murillo. “Espectrofotometria Infrarroja de Minerales.” Tesis de Maestría. I.P.N. E.S.I.Q.I.E. México. (1997)

[48] Principles of Thermal Analysis and Calorimetry. P.J. Haines|. The Royal Society of Chemistry.

[49] Hiroyuki Fukuyama, Hideki Tabata and Kazuhiro Nagata. “Determination of Gibbs Energy of Formation of Cuspidine ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$) from The Electromotive Force Method Using CaF_2 as the Solid Electrolyte”. Metallurgical and Materials Transactions B. Vol 34 B. (2003). 307 – 311.

[50] E. Gibelleiri and J. Aylen. “The steel Industry in the New Millenium.” Vol. 1. Thecnology and Market. IOM Communications. Maney Publishing.(1998)

[51] R. W. Soares, M.V. A. Fonseca, R. Neuman, V. J. Menezes, A. O. Lavinias, J. Dweck. “An application of differential thermal analysis to determine the change in thermal properties of mould powders used in continuous casting steel slabs.” Thermochemica Acta. No 318. (1998). 131 – 136.

[52] Robert G. Hill, Nisha Da Costa, Robert V. Law. “Characterization of a mould flux glass”. Journal of Non-Crystalline solids. No. 351. (2005). 69 – 74.

[53] Información técnica, FOSECO Inc. USA, 1993

Apéndice

Análisis químico de los fundentes A y B, proporcionados por Ternium Hylsa.

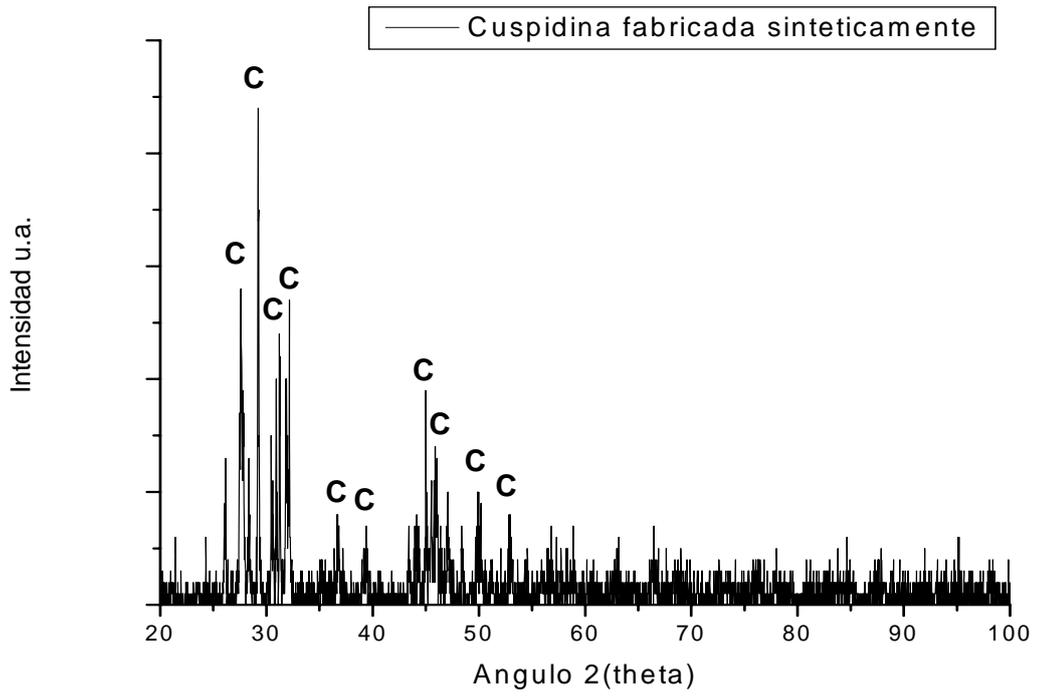
Fundente A

Elemento o compuesto	Resultado % H. técnica HYLSA
SiO ₂ / CaO	0.89 – 1.01
SiO ₂	32.0 – 34.0
CaO	30.0 – 32.0
MgO	2.5 – 3.5
Al ₂ O ₃	2.0 – 3.0
Fe ₂ O ₃	< 1.5
C _{Total}	6.0 – 7.0
Na ₂ O + K ₂ O	11.0 – 12.5
MnO	< 0.1
H ₂ O _{600°C}	< 1.0
CO ₂	9.0 – 10.5
C _{Free}	3.0 – 4.0
F	6.0 – 7.0
	101.5 – 116.1

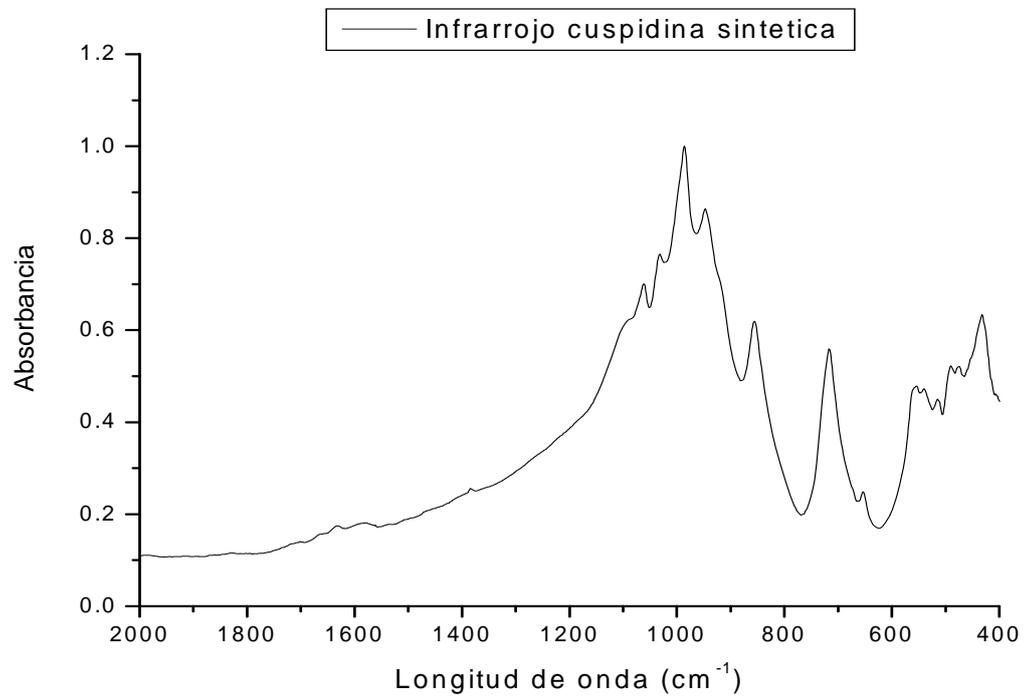
Fundente B

Elemento o compuesto	Resultado % H. Técnica HYLSA
SiO ₂ / CaO	0.95 – 1.07
SiO ₂	31.0 – 33.0
CaO + MgO	32.5 – 34.5
Al ₂ O ₃	2.5 – 4.0
Fe ₂ O ₃	< 1.5
C _{Total}	6.0 – 7.5
Na ₂ O + K ₂ O	7.0 – 9.5
MnO	2.0 – 3.5
H ₂ O _{600°C}	< 1.0
CO ₂	7.5 – 9.0
C _{Free}	3.5 – 5.0
F	4.5 – 6.0
	96.5 – 114.5

Difractograma de la cuspidina fabricada



Espectro infrarrojo de la cuspidina fabricada sintéticamente



Espectro de infrarrojo de la wollastonita obtenida de la UAEH

