

## CRISTALIZACIÓN DE POLVOS COLADORES SIN FLÚOR

**E. Brandaleze<sup>(1)</sup>, L.M. Santini<sup>(1)</sup>, A. Martín<sup>(1)</sup>, E.R. Benavidez<sup>(1)</sup>**

(1) Departamento de Metalurgia - DEYTEMA  
Facultad Regional San Nicolás – Universidad Tecnológica Nacional, Argentina.

E-mail (autor de contacto): ebenavidez@frsn.utn.edu.ar

### RESUMEN

*Los polvos coladores son utilizados en la etapa de colada continua de aceros con la finalidad de controlar la extracción del calor durante la solidificación del acero y la lubricación del mismo contra la pared del molde, garantizando la estabilidad del proceso. Los polvos comerciales contienen flúor (F) en su composición química, sin embargo, la presencia de F produce emisiones de gases que pueden causar (i) problemas de corrosión en planta, (ii) acidificación del agua de los circuitos de refrigeración y (iii) daños en la salud del personal. Por esto, el reemplazo del flúor por constituyentes menos nocivos, resulta actualmente un tema de investigación de interés industrial.*

*En este trabajo se fabricaron dos polvos coladores sin contenido de flúor, uno con 6% en peso de  $B_2O_3$  (polvo 6B) y otro con 6% de  $B_2O_3$  y 4% de  $Li_2O$  (polvo 6B4Li). La composición de ambas mezclas se diseñó buscando obtener propiedades fisicoquímicas similares a las de un polvo colador comercial, el cual contiene 10% de flúor en su composición. Las mezclas fueron fundidas a 1300 °C y enfriadas bruscamente. Los materiales obtenidos fueron molidos y los polvos sometidos a ensayos de análisis térmico diferencial (ATD) a diferentes velocidades de calentamiento.*

*Diversos métodos de análisis no-isotérmicos se utilizaron para calcular las energías de activación asociadas al crecimiento de cristales. A partir de estos, una energía de activación promedio  $E = 180$  kJ/mol es obtenida para el polvo 6B4Li, mientras que el polvo 6B presenta una  $E = 270$  kJ/mol. La muestra con 4% de  $Li_2O$  presenta menores temperaturas y energías de activación de cristalización, junto con una mayor constante de la velocidad de cristalización. Comparando estos valores con los obtenidos para un polvo comercial (con 10% flúor), bajo similares condiciones de calentamiento, se espera una menor velocidad de cristalización para estos polvos sin flúor. Esto último es confirmado por las observaciones realizadas por microscopía óptica sobre capas sólidas vítreas tratadas entre 400 °C - 1000 °C a diferentes tiempos.*

### Tópico 4: Materiales Cerámicos

**Palabras clave:** polvos coladores, cristalización, análisis térmico diferencial.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los polvos coladores son sistemas multicomponentes complejos formados por  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ ,  $CaF_2$  y C, entre otros compuestos. Se utilizan en la etapa de colada continua de aceros, siendo sus principales funciones controlar la extracción del calor durante la solidificación del acero y la lubricación del mismo contra la pared del molde [1]. Cuando el polvo colador fundido ingresa al espacio entre el molde y la piel de acero solidificada, el mismo forma tres capas: (i) vítrea, (ii) cristalina y (iii) líquida. La capa líquida es la primera en formarse y provee la lubricación requerida al acero. La capa sólida controla la transferencia térmica horizontal la cual es esencial para obtener una buena calidad superficial del producto [2]. Dicha capa, permanece más o menos intacta y

cristaliza a lo largo del proceso de colado, alterando la transferencia de calor. El grado de cristalización de un polvo colador es un factor importante para controlar la transferencia de calor desde el acero hacia el molde, por lo que se hace imprescindible conocer su tendencia a la cristalización, previo a ser utilizado en la planta industrial [3]. Los cambios en las condiciones térmicas de los polvos utilizados en la colada continua pueden determinarse utilizando técnicas de análisis térmico diferencial (ATD) [4].

El flúor (F) es un elemento muy importante en la composición química, porque a través de éste se controla la viscosidad, la temperatura de cristalización y la fracción de cristalización del polvo fundido, tales propiedades están directamente relacionadas con la lubricación y la transferencia de calor en el molde. Sin embargo, la presencia de flúor produce (i) emisiones de gases como HF, SiF<sub>4</sub>, NaF, (ii) probables problemas de corrosión en planta, (iii) acidificación del agua de los circuitos de refrigeración y (iv) daños en la salud del personal. Es por eso que el reemplazo del F, por constituyentes menos nocivos, es un tema de investigación importante durante estos últimos años. Existen antecedentes de trabajos [5-8], algunos a escala laboratorio y otros complementados con pruebas industriales, en los cuales se lograron reflejar las propiedades físicas y el comportamiento en la cristalización de polvos comerciales. En la mayoría de los casos se reemplazó el F por diferentes adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>O. Por ejemplo, Mills y colaboradores [5] estudiaron al B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Na<sub>2</sub>O como alternativas para sustituir el F en un polvo colador para palanquillas, evaluando los efectos de los mismos sobre la viscosidad, temperatura de cristalización y cristalinidad. El nuevo polvo diseñado con 1,5% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue probado exitosamente en planta. Resultados similares fueron obtenidos por Carli y colaboradores [6]. En otro trabajo, Wen y colaboradores [7] desarrollaron polvos libres de F para aceros peritéticos mediante combinaciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> y Li<sub>2</sub>O, logrando la viscosidad adecuada sin resignar el control de la transferencia térmica. En otro caso, Bezerra y colaboradores [8] diseñaron un polvo colador libre de F, de alta basicidad, obteniendo valores de viscosidad, conductividad térmica y comportamiento de cristalización adecuado, con adiciones de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del orden del 30%.

En este trabajo se realiza un estudio de la cinética de cristalización de dos polvos libres de flúor, fabricados en el laboratorio, donde el F se reemplazó por diferentes porcentajes de boro y litio. Para esto se realizaron ensayos de ATD a diferentes velocidades de calentamiento que permitieron calcular las energías de activación asociadas al crecimiento de cristales mediante métodos de análisis no-isotérmicos. De acuerdo con estos modelos, las composiciones fabricadas resultaron con una velocidad de cristalización menor a la del polvo comercial con flúor.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para el presente estudio se diseñaron dos polvos coladores con composiciones libre de flúor con el objetivo de obtener condiciones fisicoquímicas similares a las de un polvo colador comercial (PC), cuya composición química contiene 10 % de flúor (ver Tabla 1).

Las materias primas utilizadas fueron: carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>), carbonato de sodio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), feldespato sódico (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y wollastonita (CaSiO<sub>3</sub>). El boro (B) y el litio (Li) fueron incorporados a través de bórax anhidro (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) y carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), respectivamente.

**Tabla 1.** Composición del polvo comercial y los polvos fabricados (% en peso).

polvo	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	F	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
PC	36,2	30,8	2,1	5,1	12,7	10,4	0,7	1,6	-	-
6B	35,7	31,3	2,1	5,2	20,0	-	-	-	-	5,9
6B4Li	34,3	30,1	2,0	4,7	19,0	-	-	-	3,9	5,9

En las composiciones diseñadas (Tabla 1) se reemplazó el 10% de flúor por la incorporación de un 6% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un incremento en el contenido de Na<sub>2</sub>O (muestra 6B), mientras que en una segunda muestra, además del 6% de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se incorporó un 4% de Li<sub>2</sub>O (muestra 6B4Li). En ambas composiciones, se mantuvo la relación CaO/SiO<sub>2</sub> = 0,88.

Las materias primas, con la correspondiente composición, fueron mezcladas/molidas en un molino de bolas durante dos horas. Luego, estas mezclas, fueron tratados 2h a 800°C para eliminar el material carbonoso (decarburiación). Se tomaron 10 g de cada polvo decarburiado y se lo fundió a 1300°C en un crisol de grafito. El material fundido se mantuvo a esta temperatura durante 15 minutos y luego fue enfriado bruscamente derramándolo sobre una placa inclinada de acero inoxidable. Las capas sólidas así obtenidas fueron molidas a polvo, en mortero de ágata, para realizarles los ensayos de ATD-TG en un equipo DTG-60H (Shimadzu), a diferentes velocidades de calentamiento: 5, 10 y 15 °C/min, en atmósfera de aire. Algunas capas sólidas fueron tratadas térmicamente entre 600-1000 °C para luego ser observadas por microscopía óptica.

### 3. ANÁLISIS TEÓRICO

El estudio de la cinética de cristalización, tal como la de un vidrio, puede describirse empíricamente por la ley de Johnson y Mehl (JM) [9] y Avrami (A) [10,11]. La ecuación JMA correspondiente a la cinética de cristalización, bajo condiciones isotérmicas, se expresa a través de la ec. (1):

$$x = 1 - \exp - (k.t)^n \quad (1)$$

Donde  $x$  es la fracción de volumen cristalizada tras un tiempo  $t$ ,  $n$  es una cantidad adimensional llamada exponente de Avrami y  $k$  es la constante de velocidad de reacción, cuya dependencia con la temperatura se expresa generalmente por medio de una expresión de tipo Arrhenius:

$$k = \nu \cdot \exp \left[ - \frac{E}{RT} \right] \quad (2)$$

Donde  $\nu$  es el factor de frecuencia,  $E$  es la energía de activación de cristalización,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura isotérmica.

Para un tratamiento no isotérmico, la temperatura cambia linealmente con el tiempo de acuerdo a:

$$T = T_0 + \beta.t \quad (3)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura de inicio de la medición, y  $T$  es la temperatura luego de un tiempo de ensayo  $t$ . En esta expresión  $\beta$  es la velocidad de calentamiento. Por lo tanto  $k$  ya no es más una constante sino que varía con el tiempo:

$$k = \nu \cdot \exp - E / R(T_0 + \beta.t) \quad (4)$$

De esta manera, teniendo en cuenta la dependencia de  $k$  con el tiempo, se obtiene:

$$x = 1 - \exp \left[ - \left( \int_0^t k(t).dt \right)^n \right] \quad (5)$$

A la temperatura de máxima velocidad de cristalización  $T_M$ , el valor de  $dx/dt$  alcanza su máximo:  $d^2x/dt^2 = 0$ . Derivando dos veces la ec. (5) e igualándola a cero, se puede obtener una expresión que relaciona los parámetros de la cinética de cristalización a la temperatura  $T_M$  y la velocidad  $\beta$ :

$$\ln \left( \frac{\beta}{T_M^2} \right) = - \frac{E}{RT_M} - \ln \left( \frac{E}{R} \right) + \ln \nu \quad (6)$$

Para el cálculo de la energía de activación de cristalización ( $E$ ) se utilizaron varios modelos. El método más utilizado, desarrollado por Kissinger, está basado en la determinación de la temperatura del máximo del pico exotérmico asociado con la cristalización para muestras calentadas a diferentes velocidades [12]. El método de Kissinger se obtiene a partir del modelo JMA, cuya expresión final relaciona la velocidad de calentamiento ( $\beta$ ) y la temperatura del máximo del pico exotérmico ( $T_p$ ) por medio de la expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = -\frac{E}{RT_p} - \ln\left(\frac{E}{R}\right) + \ln \nu \quad (7)$$

Así, la gráfica de  $\ln(\beta / T_p^2)$  vs.  $1/T_p$  representa una línea recta con una pendiente  $-E/R$  y una ordenada al origen  $\ln(R \cdot \nu / E)$ .

Por otro lado, de acuerdo al método sugerido por Augis y Bennet [13]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p - T_0}\right) = -\frac{E}{RT_p} + \ln \nu \quad (8)$$

Donde  $T_p$  y  $T_0$  son las temperaturas de pico y la de comienzo de medición de ATD ( $T_0 = 300$  K), respectivamente. La energía de activación  $E$  puede obtenerse a partir de la gráfica de  $\ln[\beta / (T_p - T_0)]$  vs  $1/T_p$ , medida a diferentes velocidades de calentamiento, la cual debería ser una línea recta de pendiente  $-E/R$  y ordenada al origen  $\ln \nu$ .

Otro método no isotérmico ampliamente utilizado es el debido a Ozawa [14] que se basa en la siguiente ecuación:

$$\ln \beta \stackrel{\sim}{=} -\frac{E}{RT_p} + C \quad (9)$$

Donde  $C$  es una constante. Por este método, solamente puede determinarse la energía de activación  $E$  mediante la gráfica de  $\ln \beta$  versus  $1/T_p$ .

#### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan las curvas de ATD de ambas muestras, realizadas a diferentes velocidades. En estas figuras se observa la presencia de un pico exotérmico que es asociado a una reacción de cristalización del material. Para similares velocidades de calentamiento, el pico principal de cristalización en el polvo con 4%  $\text{Li}_2\text{O}$ , se presenta a una temperatura entre 60 a 70 °C menor a la del polvo 6B.

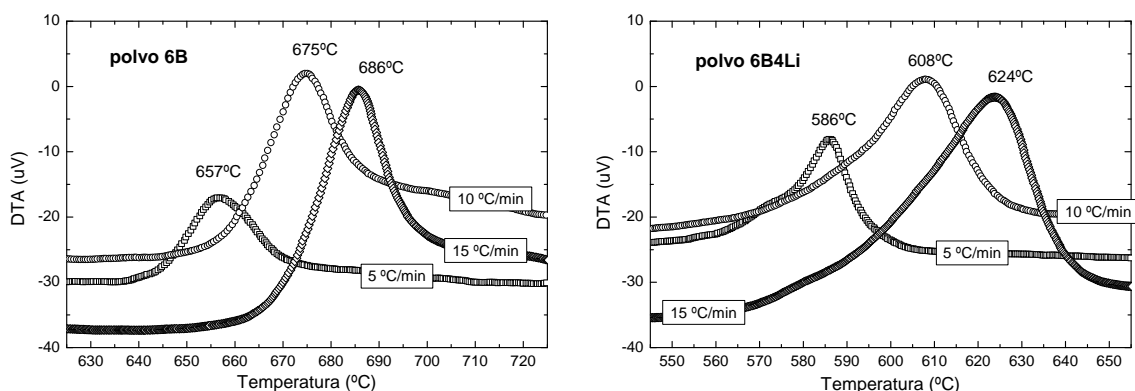
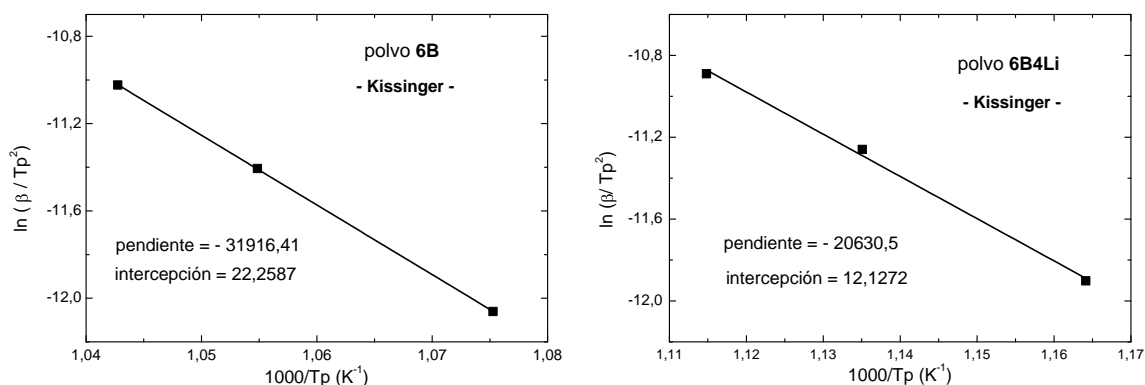


Figura 1. Curvas de ATD registradas a diferentes velocidades: (a) polvo 6B y (b) polvo 6B4Li.

A partir de estos datos se extraen los valores de  $T_p$  correspondientes al pico exotérmico detectado en cada corrida. Para ambas muestras, el valor de  $T_p$  se traslada a mayores temperaturas a medida que se incrementa la velocidad de calentamiento.

Con estos valores de  $T_p$  se aplican los métodos mencionados en la sección 3. En la figura 2 se muestran los ajustes, realizados por mínimos cuadrados, para el caso del método de Kissinger, que permite obtener la energía de activación y el factor de frecuencia, a partir de la pendiente de la curva y de la ordenada al origen, respectivamente.



**Figura 2.** Ajustes lineales, aplicando el método de Kissinger, para obtener los valores de  $E$  y  $\nu$  de los polvos.

Los valores de la energía de activación ( $E$ ) y del factor de frecuencia ( $\nu$ ), obtenidos por los tres métodos, se presentan en la tabla 2. Como se puede observar, existe una buena correlación entre los valores obtenidos por los distintos métodos empleados. El coeficiente de correlación ( $R^2$ ), en todos los ajustes, es superior al 0,9999 para la muestra 6B y del 0,9947 para la muestra 6B4Li, lo cual implica un excelente ajuste lineal de los valores hallados experimentalmente mediante ATD.

**Tabla 2.** Parámetros de los picos de cristalización.

Método	Polvo 6B		Polvo 6B4Li	
	$E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )	$E$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\nu$ (s <sup>-1</sup> )
Kissinger	265,4	$1,5 \times 10^{14}$	171,5	$3,8 \times 10^9$
Augis y Bennet	269,5	$1,1 \times 10^{13}$	175,0	$3,9 \times 10^8$
Ozawa	281,0	-	186,1	-

Para ambos polvos el método de Ozawa es el que proporciona el mayor valor de energía de activación, en tanto que los modelos propuestos por Kissinger y Augis-Bennet arrojan valores de  $E$  similares. Considerando los tres modelos, para el polvo 6B se obtuvo una energía de activación promedio  $E_{Prom} = 272$  kJ/mol y para el polvo 6B4Li la  $E_{Prom} = 178$  kJ/mol. Evidenciando así, la necesidad de una menor energía para producir la cristalización del polvo con 4% Li<sub>2</sub>O.

En cuanto al factor de frecuencia, el modelo de Kissinger presenta valores de  $\nu \sim 10^{14}$  s<sup>-1</sup> para el polvo 6B y de  $\nu \sim 10^9$  s<sup>-1</sup> para el 6B4Li, mientras que por el modelo de Augis y Bennet se obtuvieron valores de  $\nu$  con un orden de magnitud menor, para ambos polvos.

Con los valores de la energía de activación y el factor de frecuencia, la ec. (2) nos permite determinar el valor de la constante de velocidad de reacción ( $k$ ) a distintas velocidades de calentamiento. Como el método de Ozawa no brinda la posibilidad de conocer el valor de  $\nu$ , trabajaremos de aquí en adelante con los valores obtenidos por los otros dos métodos.

De la ec. 2 se observa, que la velocidad de reacción aumenta si aumenta el valor de  $\nu$  o se disminuye el valor de  $E$ . Así, si bien la energía de activación del polvo con 4% Li<sub>2</sub>O es menor, presenta valores de factor de frecuencia de 5 ordenes de magnitud menor al polvo 6B. Esto no permite conocer, a primera vista, cual de las dos composiciones presentará una mayor velocidad de cristalización. Con este objetivo, se calcula el valor de  $k$  (ec. 2) haciendo uso de las temperaturas  $T_p$  obtenidas a las diferentes velocidades de calentamiento.

En la tabla 3, se presentan los valores de  $k$  calculados a partir de los valores de  $E$  y  $\nu$  obtenidos por los métodos de Kissinger y Augis-Bennet. Para ambas composiciones, a medida que aumenta velocidad de calentamiento, se observa que la velocidad de reacción se incrementa proporcionalmente.

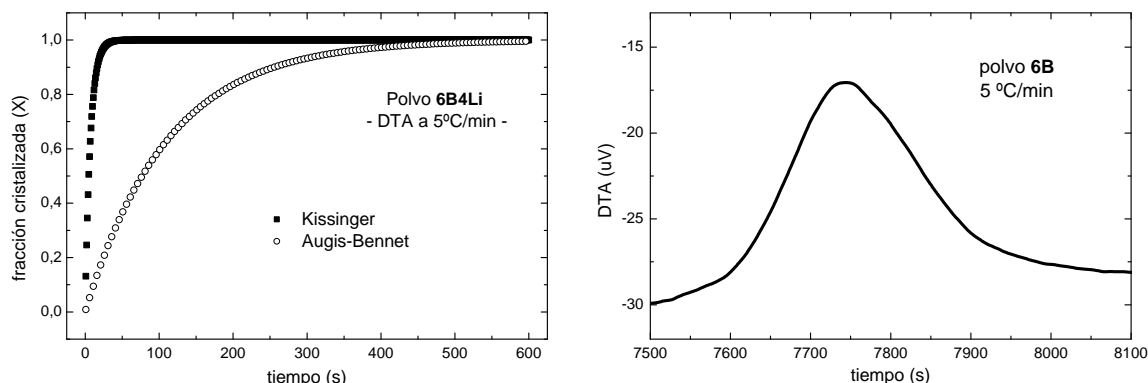
**Tabla 3.** Constante de velocidad de cristalización ( $k$ ) de ambos polvos.

$\beta$ (°C/min)	$k_{6B}$ (s <sup>-1</sup> )		$k_{6B4Li}$ (s <sup>-1</sup> )	
	Kissinger	Augis-Bennet	Kissinger	Augis-Bennet
5	0,186	0,008	0,141	0,009
10	0,357	0,016	0,258	0,016
15	0,525	0,023	0,391	0,025

Los valores de  $k$  son levemente superiores para el polvo 6B4Li, si se considera el modelo de Augis-Bennet. En el caso de considerarse los valores determinados por el modelo de Kissinger, la tendencia se invierte y los valores de  $k$  del polvo 6B son superiores. Sin embargo, para una misma muestra, existe una notable diferencia en los valores de  $k$  obtenidos utilizando los valores de uno u otro método. Incorporando los valores  $k$  en la ec. 1, y asumiendo  $n = 1$ , se puede conocer el tiempo que se necesita para completar una reacción, es decir  $x = 1$ . En la figura 3.a, se presenta la fracción de volumen cristalizada ( $x$ ) en función del tiempo (en segundos) para completar el pico exotérmico del polvo 6B (a 5°C/min). En esta gráfica puede observarse la notable diferencia en el tiempo necesario para completar la cristalización, al utilizarse los valores de  $k$  obtenidos por ambos métodos. De acuerdo a los valores del modelo de Kissinger, el tiempo para completar la reacción de cristalización es de unos 40 segundos, mientras que si consideramos los valores extraídos por Augis-Bennet, este tiempo es de unos 500 segundos.

La fig. 3.b presenta el pico de cristalización de la muestra 6B, realizado a 5°C/min, graficado en función del tiempo. Como puede observarse de esta gráfica, el tiempo que tarda en completarse dicha reacción es de  $\cong 500$  segundos, en completo acuerdo con el tiempo para alcanzar  $x = 1$ , calculado a partir de los datos de Augis-Bennet.

Para las otras velocidades de calentamiento ensayadas y la muestra 6B4Li, se presenta nuevamente un acuerdo entre los tiempos de la reacción, obtenidos a través de los valores de Augis-Bennet y los obtenidos de la gráfica del pico de ATD vs tiempo. Los tiempos obtenidos utilizando los valores del modelo de Kissinger, son mucho menores a los medidos en los ensayos de ATD.

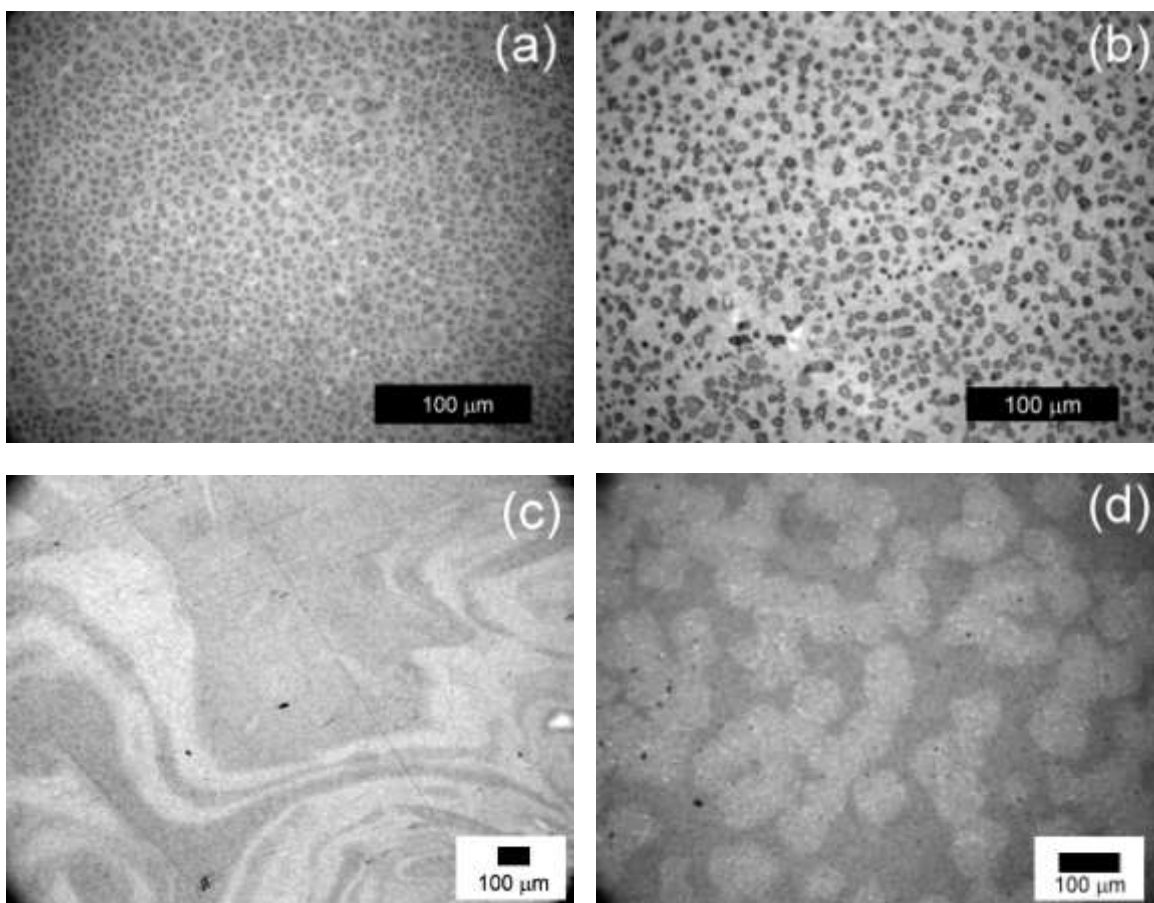


**Figura 3.** Tiempo de cristalización del pico correspondiente al polvo 6B a 5 °C/min: (a) calculados a partir de los valores de  $k$  y (b) a partir del ensayo de ATD.

De acuerdo a este análisis, los valores de  $\nu$  obtenidos a partir del modelo de Augis-Bennet (tabla 3), resultan ser los más confiables. Los mismos predicen una mayor velocidad de cristalización en el polvo con adición de litio.

Finalmente, se realiza un estudio comparativo de la velocidad de cristalización de ambas composiciones con la correspondiente a la del polvo colador comercial (PC), que contiene un 10 % flúor. Para esto se tiene en cuenta los resultados y análisis anteriores, por lo tanto, se seleccionan solamente los resultados obtenidos por el modelo de Augis-Bennet. De acuerdo con este método,

para el polvo PC se obtuvo una energía de activación  $E = 292,2 \text{ kJ/mol}$  y una  $\nu = 5,25 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ . Considerando las temperaturas de pico obtenidas para las diferentes velocidades de calentamiento, se calculan las constantes de velocidad de cristalización, resultando:  $k_{PC} (5 \text{ }^\circ\text{C/min}) = 0,009 \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{PC} (10 \text{ }^\circ\text{C/min}) = 0,017 \text{ s}^{-1}$  y  $k_{PC} (15 \text{ }^\circ\text{C/min}) = 0,026 \text{ s}^{-1}$ . De acuerdo a estos resultados, si bien el polvo colador comercial (con flúor) presenta una mayor energía de activación, los valores de  $k$  del PC resultan ser superiores a los calculados para los polvos coladores diseñados sin flúor. Esto es debido al elevado valor del factor de frecuencia  $\nu$  ( $\sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ). Este parámetro está vinculado a la frecuencia en que ocurre la reacción de cristalización, mientras que  $E$  representa la barrera de energía al cambio químico. Ambos parámetros gobiernan la velocidad de avance de la interfaz de reacción. El estudio estructural fue realizado, mediante microscopía óptica, sobre muestras tratadas a las temperaturas de pico ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ):  $680^\circ\text{C}$  para la muestra 6B y  $610^\circ\text{C}$  para la muestra 6B4Li. En la muestra 6B (Fig. 4a) se observa gran cantidad de núcleos de tamaño pequeño, en cambio, la muestra 6B4Li presenta núcleos más desarrollados verificando su mayor velocidad de cristalización (Fig.4b). Cabe mencionar que el polvo PC, tratado a  $600^\circ\text{C}$  (Fig. 4c), presenta una mayor cantidad de núcleos respecto a las muestras 6B y 6B4Li, en acuerdo con su elevado valor de  $\nu$ . Además, la observación de la muestra PC tratada a  $710^\circ\text{C}$  (Fig. 4.d) denota un desarrollo de los cristales en cuanto al tamaño, no alcanzado en el resto de las muestras (6B y 6B4Li), corroborando así su mayor velocidad de cristalización.



**Figura 4.** Cristales en las muestras: (a) 6B-680 °C, (b) 6B4Li-610 °C, (c) PC-600 °C y (d) PC-710 °C.

Estas observaciones permiten confirmar que la característica de los cristales es consistente con la velocidad de cristalización y el factor de frecuencia, determinados para cada muestra.

## 5. CONCLUSIONES

Se aplicaron diversos modelos sobre curvas de ATD, que permitieron calcular valores de la energía de activación, asociada a la cristalización de polvos coladores libres de flúor, fabricados a escala de laboratorio, y compararlos con la obtenida para un polvo colador comercial con flúor. El polvo con 6%  $B_2O_3$  y 4%  $Li_2O$  presentó el pico de cristalización a menor temperatura, junto con una menor energía de activación y una mayor velocidad de cristalización. Esto se corrobora con la observación de cristales más desarrollados respecto a la muestra con 6%  $B_2O_3$ . En cambio, esta última presentó valores del factor de frecuencia mayores a la muestra con 4%  $Li_2O$ , lo que se traduce en una mayor cantidad de cristales observados a la temperatura de cristalización. El polvo comercial, cuyo factor de frecuencia fue el más elevado, presentó una gran cantidad de núcleos más pequeños. Además, este polvo presentó una mayor velocidad de cristalización respecto a los polvos libres de flúor.

## REFERENCIAS

1. K. C. Mills and A. B. Fox, "The role of mould fluxes in continuous casting – So simple yet so complex"; ISIJ International, Vol. 43 N°10 (2003), p. 1479-1486.
2. K. C. Mills *et al.*, "The performance and properties of mold fluxes"; VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, (2004) p. 813-819.
3. K.C. Mills *et al.*, "The use of thermal analysis in the determination of the crystalline fraction of slag films"; Thermochemica Acta, 391 (2002), p. 175-184.
4. R.W. Soares *et al.*, "An application of differential thermal analysis to determine the change in thermal properties of mold powders used in continuous casting of steel"; Thermochemica Acta, 318 (1998), p. 131-136.
5. A. B. Fox, K. C. Mills, D. Lever, C. Bezerra, C. Vadalares, I. Unamuno, J. J.Laraudogoitia and J. Gisby: Development of fluoride-free fluxes for billet casting. ISIJ International, Vol. 45 (2005), No.7, pp. 1051-1058.
6. R. Carli, S. Tintori, G. Marini, A. B. Fox and D. Lever: Development of fluoride-free fluxes for structural steel billet casting. Internal Report.
7. G. Wen, S. Sridhar, P. Tang, X. Qi and Y. Liu: Development of fluoride-free mold powders for peritectic steel slab casting. ISIJ International, Vol. 47 (2007), No.8, pp. 1117-1125.
8. C. Bezerra, C. Valadares, K. C. Mills *et al.*: Impact of fluorine free mold flux used on continuous casting process. XXXVII Steelmaking Seminar ABM, Porto Alegre, Brazil, 2006.
9. W.A. Johnson and F. Mehl, "Reaction kinetics in processes of nucleation and growth"; The American Institute of Mining and Metallurgical Engineering (AIME), Iron and Steel Division, Vol. 135 (1939) p. 416-442.
10. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change – I. General Theory"; Journal of Chemical Physics., Vol. 7 (1939), p. 1103-1112.
11. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change – II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei"; Journal of Chemical Physics, Vol. 8 (1940), p. 212-224.
12. H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis", Analytical Chemistry, 29 (1957), p. 1702-1706.
13. J.A. Augis and J.E. Bennet, "Calculations of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method"; Journal of Thermal Analysis, Vol. 13 (1978), p. 238-292.
14. T. Ozawa, "A new method of analyzing thermogravimetric data", Bulletin of the Chemical Society of Japan, Vol. 38 (1965), p. 1881-1886.