

VARIACION DE LA COMPOSICION QUIMICA DE LOS POLVOS COLADORES Y SU EFECTO SOBRE LA VISCOSIDAD E INDICE DE BASICIDAD

M.A. Valentini⁽¹⁾, E. Brandaleze⁽¹⁾, L.M. Santini⁽¹⁾, E.R. Benavidez⁽¹⁾

⁽¹⁾ Grupo Fisicoquímica de Alta Temperatura, Departamento de Metalurgia- DEYTEMA
Facultad Regional San Nicolás – Universidad Tecnológica Nacional

E-mail: mvalentini@frsn.utn.edu.ar

RESUMEN:

La presencia de un medio o capa lubricante entre el molde oscilante y la piel del acero formada en la primera etapa de la solidificación es esencial para garantizar la continuidad del proceso durante la colada continua de aceros. Esta capa debe, sin embargo, permitir la transferencia de calor desde el acero líquido hacia el agua de refrigeración en el molde. El uso del polvo colador, que forma una película de escoria líquida en el espacio entre la piel y el molde, es actualmente una práctica estándar en dicho proceso. Es por ello que el diseño de los polvos coladores adquiere una relevante importancia y por ende la selección de sus componentes, ya que influirán directamente sobre las propiedades de los mismos.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al realizar diversas mezclas con el objetivo de desarrollar nuevos polvos coladores tendientes a eliminar el contenido de flúor, debido a los requerimientos actuales en cuanto al cuidado del medio ambiente de las acerías, reemplazando su efecto por el agregado de óxidos de B y Li en diferentes proporciones y corroborando su comportamiento mediante el cálculo de la viscosidad y el índice de basicidad correspondiente.

Tópico 4: Materiales cerámicos

Palabras claves: polvo colador, viscosidad, índice de basicidad, colada continua

1. INTRODUCCION:

Tal como se sabe, el polvo colador es una escoria sintética agregada al molde en el proceso de colada continua del acero [1]. La composición química integra diferentes compuestos, entre ellos podemos mencionar al silicato de calcio como componente principal y cantidades variables de Na₂O, K₂O, MgO, Al₂O₃, FeO, TiO₂, compuestos fluorados y materiales carbonosos. La fórmula específica del polvo colador es desarrollada para cada condición de colada correspondiente a cada grado de acero que es producido.

Es importante comentar que esta escoria se coloca sobre el acero líquido y forma durante el proceso una capa fundida por íntimo contacto con el mismo, sobre ésta se forma una capa sinterizada y en la parte superior el polvo colador se mantiene en forma granular. Cada una de estas capas cumple diferentes funciones:

1. **Capa no fundida:** proporciona el aislamiento, a través de la combustión promueve la fusión del polvo colador y la generación de gases reductores para inhibir la oxidación del acero, además previene la pérdida de calor por radiación.
2. **Capa sinterizada:** garantiza la aislación térmica.
3. **Capa líquida:** brinda la lubricación entre el molde refrigerado por agua y la superficie de acero solidificada (piel). Además, ayuda a reducir el desgaste de la placa de molde y disminuye los riesgos de perforaciones por pegado.

Los polvos coladores comerciales incluyen en su composición, compuestos fluorados para garantizar la viscosidad. También determinan, a partir de esta propiedad física, la disolución o captación de los productos de la desoxidación que pueden promover la formación de inclusiones.

Cabe mencionar que el contenido de flúor, habitual en los polvos coladores comerciales, es perjudicial debido a que su volatilización a la temperatura de trabajo produce polución al medio ambiente y contaminación del agua de enfriamiento del molde [2, 3].

En este trabajo se presentan resultados comparativos del comportamiento de cuatro mezclas de escoria sintéticas preparadas en el laboratorio. Una de ellas con contenido de flúor y las tres restantes sin flúor, utilizando como reemplazo del flúor a los óxidos de B y Li.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Composición química. La composición química de las distintas mezclas preparadas pueden observarse en la tabla 1. La mezcla denominada Pm10F corresponde a una composición similar a la de un polvo comercial con contenido de 10% de flúor. El resto de las muestras se prepararon teniendo en cuenta óxidos de B y Li en distintas proporciones en las que podrían reemplazar el efecto de dicho elemento.

Tabla 1. Composición química de las cuatro mezclas preparadas (% en peso).

Polvo	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	F	B ₂ O ₃	Li ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O
Pm10F	37,0	30,5	1,3	5,4	12,6	9,5	-	-	3,4	0,1	0,1
Pm10B	36,5	31,2	1,3	5,1	12,3	-	9,8	-	3,6	0,1	0,1
Pm6B	34,5	29,6	1,4	5,0	19,6	-	5,8	-	3,9	0,1	0,1
Pm6B4Li	33,2	28,6	1,4	4,7	18,6	-	5,8	3,9	3,7	0,1	0,1

Determinación de viscosidad e índices de basicidad. Estas propiedades se calcularon aplicando distintos modelos teóricos. En particular, la viscosidad se determinó empleando el modelo de Riboud [4] que se basa en la composición química de los sistemas de óxidos complejos. Además, se calculó el índice de basicidad binario y según Branion [5]. Este último contempla la composición química completa de la escoria.

Estudio de tendencia a la cristalización. Dado que la viscosidad y la fluidez de las escorias son propiedades que en gran parte se hallan determinadas por la proporción de cristales precipitados, se realiza un estudio de tendencia a la cristalización tanto sobre la mezcla que posee flúor (Pm10F) y la mezcla con B₂O₃ y Li₂O (Pm6B4Li), dado que presentan las viscosidades requeridas para el colado de aceros medio C. A tal fin, se funden 15 g de cada una hasta 1300 °C en un crisol de grafito y se enfrían al aire volcándolas sobre una placa de acero pulida. Las capas obtenidas se cortan y preparan para la observación mediante microscopía óptica y electrónica.

3. RESULTADOS Y ANALISIS

Los resultados de viscosidad e índice de basicidad obtenidos pueden observarse en la tabla 2.

Tabla 2. Valores de viscosidad a 1300°C, IB binario e IB Branion.

Polvo colador	Viscosidad η (dPa.s = P)	IB binario	IB Branion
Pm10F	1,30	0,82	1,86
Pm10B	4,04	0,85	1,35
Pm6B	2,18	0,86	1,66
Pm6B4Li	1,08	0,86	1,93

En la muestra Pm10F se identificaron cristales de morfología dendrítica sobre la superficie de la muestra y numerosos núcleos de cristales pequeños mediante microscopía óptica (figuras 1 y 2). En el caso de la muestra Pm6B4Li, se observa la formación de una capa de cristales dendrítica más definida a nivel superficial y en las zonas internas no se verifica la presencia de nódulos esféricos sino de cristales con una morfología poligonal o acicular de cristales entrecruzados tal como se observa en la figura 3 y 4.

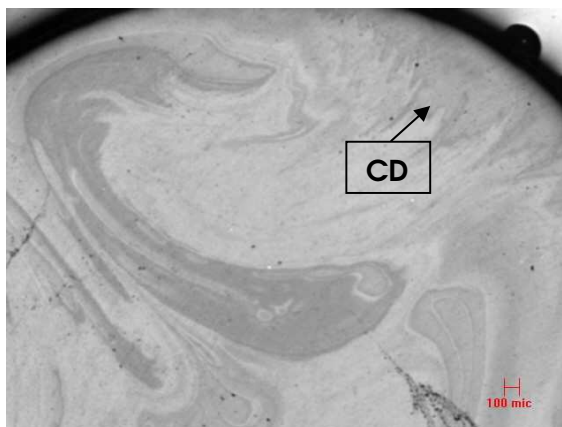


Figura 1. Cristales dendríticos (CD) desarrollados en la superficie de la muestra Pm10F con ataque de nital 2. M 50x

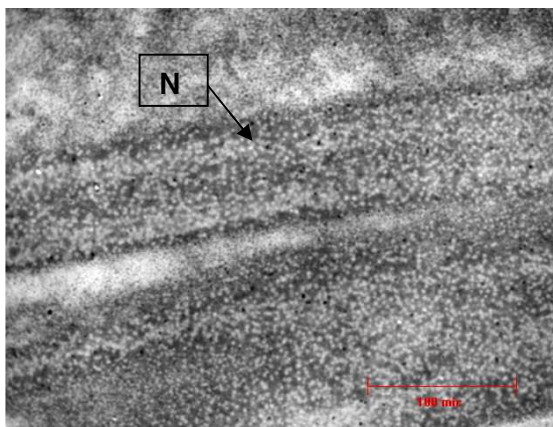


Figura 2. Núcleos de cristales (N) observados en la zona interna de la muestra Pm10F con ataque de nital 2. M 500x

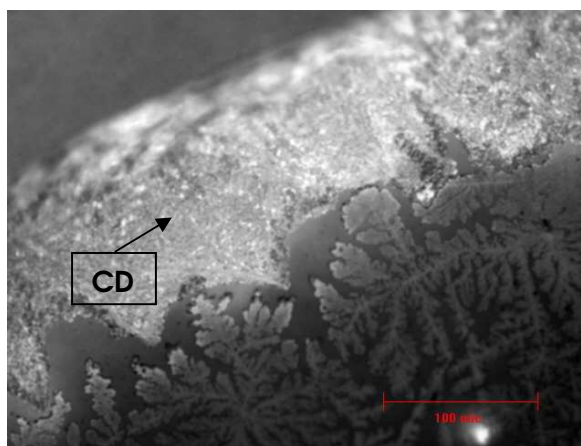


Figura 3. Capa de cristales dendríticos (CD) desarrollados en la superficie de la muestra de la muestra Pm6B4Li con ataque de nital 2. M 500x

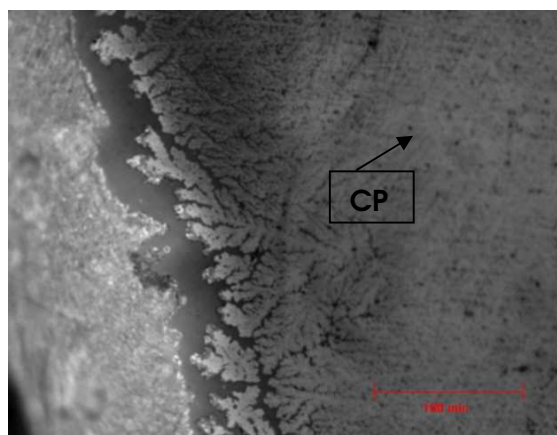


Figura 4. Cristales presentes en la zona interna de la muestra Pm6B4Li con disposición entrecruzada de morfología poligonal y acicular (CP). M 500x

Ambas muestras posteriormente se observaron en el microscopio electrónico de barrido pudiendo determinar que la morfología de los núcleos identificados en la muestra Pm10F es esférica (figura 5). Sin embargo, los cristales observados en la zona interna de la muestra Pm6B4Li presentan un aspecto totalmente diferente dado que su aspecto resulta poligonal y acicular (figura 6).

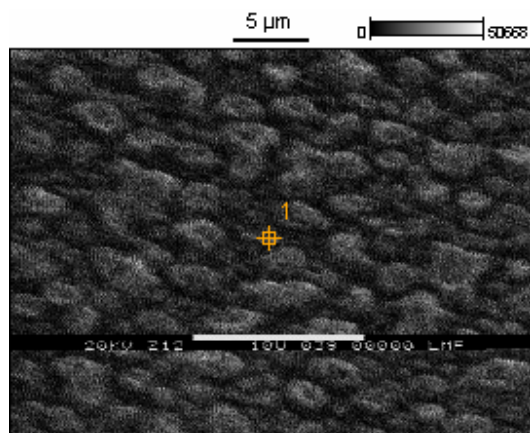


Figura 5. Nódulos esféricos identificados en la zona interna de la muestra Pm10F. M5000x

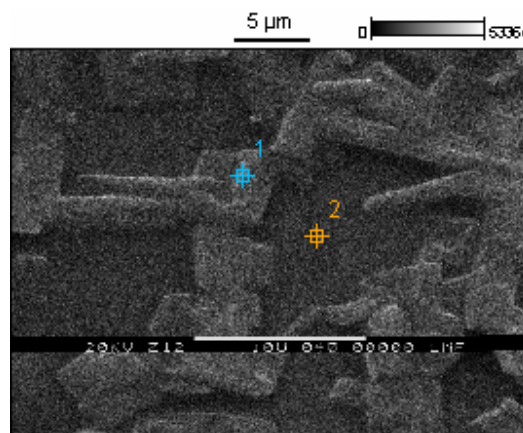


Figura 6. Cristales poligonales y aciculares observados en la zona interna de la muestra Pm6B4Li. M5000x

La composición química de los nódulos esféricos y cristales hallados en cada muestra se determina mediante EDS (tabla 3). En la misma se destaca que los cristales presentes en ambas muestras poseen una composición similar, siendo sus óxidos mayoritarios: SiO_2 ($\cong 40\%$), Na_2O ($\cong 25\%$) y CaO ($\cong 25\%$). Por su parte la matriz de la muestra sin flúor (Pm6B4Li) presenta una mayor relación SiO_2/CaO , respecto a la mostrada por los cristales.

Tabla 3. Composición química de los nódulos y cristales determinada por EDS

Muestra	Zona	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%CaO
Pm10F	nódulo esférico	26,3	1,9	6,7	40,0	25,1
Pm6B4Li	cristal poligonal	25,4	3,0	7,4	40,0	24,3
	matriz	25,0	3,1	8,0	43,7	20,3

Varios investigadores [7,8], ante la necesidad del reemplazo de compuestos fluorados (debido a su acción contaminante) estudiaron la posibilidad de seleccionar otros compuestos que no produzcan emisiones nocivas, entre ellos el B_2O_3 y el Li_2O , desarrollando distintos tipos de mezclas, analizando sus propiedades físicas y en algunos casos su comportamiento en proceso.

Las mediciones de la viscosidad en función de la temperatura se realizan para desarrollar y caracterizar el comportamiento de los polvos coladores previo al uso. Por lo general, los valores de dicha propiedad que se especifican para estos materiales, se calculan por medio del modelo de Riboud [4], tal como se ha realizado en este trabajo.

Se sabe que la viscosidad resulta dependiente de la composición química de los polvos coladores y es relevante comprender el efecto de cada uno de los diferentes óxidos, así como también el impacto sobre la estructura del material. Investigaciones realizadas [6], han demostrado que:

- Adiciones Al_2O_3 y B_2O_3 causan aumento de la viscosidad, ya que dichos óxidos actúan como polimerizadores promoviendo la formación de redes silicatadas.
- El Li_2O , Na_2O y CaF_2 causan una disminución de la viscosidad, ya que actúan como modificadores de red, rompiendo los enlaces Si-O-Si.

- Adiciones de TiO_2 resultan en una disminución ligera de la viscosidad, hasta el límite de solubilidad de alrededor de 10% a partir del cual la viscosidad aumenta debido a las fases sólidas presentes. El ZrO_2 presenta un efecto similar.

En el gráfico de la figura 7 puede observarse el efecto de la adición de los diferentes óxidos con respecto a la viscosidad [6]. Nótese la marcada influencia del Li_2O como compensación del efecto del B_2O_3 .

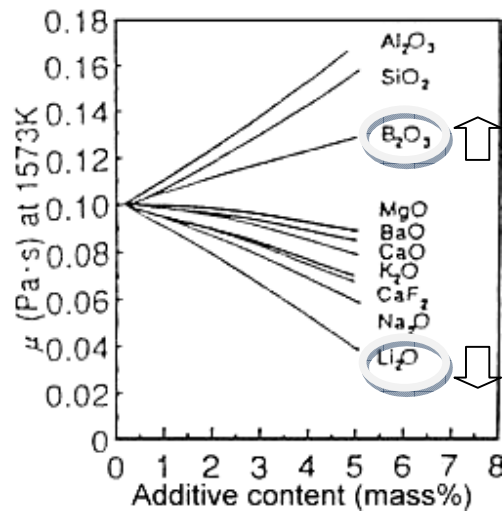


Figura 7. Efecto de la adición de distintos óxidos sobre la viscosidad.

Lo antes mencionado permite justificar el comportamiento obtenido en las distintas muestras debido a que en el caso de la muestra Pm10F, la baja viscosidad obtenida se debe al contenido de elementos fluidificantes como el flúor (incorporado como CaF_2). En este caso, se han identificado cristales tanto en la superficie de la muestra como en la zona interna. Los cristales superficiales presentan aspecto dendrítico y los nódulos esféricos internos se hallan enriquecidos en Na.

En el caso de la muestra Pm6B4Li su comportamiento puede justificarse haciendo uso de los efectos de la combinación del B y el Li. La estructura resultante de cristales poligonales y aciculares posee un desarrollo importante, se hallan entrecruzados y resultan abundantes. En esta muestra, la baja viscosidad facilitaría la promoción del crecimiento de los cristales mencionados.

La adición sólo de boro en distintos porcentajes (10% y 6%) nos permitieron obtener valores de viscosidad bastante elevados y alejados de los valores de la mezcla Pm10F (ver tabla 2 y figura 7). También se confirma que cuando se incrementa el % de B_2O_3 , la viscosidad del polvo fundido aumenta. Por ejemplo, la viscosidad a 1300 °C de la muestra con 6% B_2O_3 ($\eta_{6B} = 2,18$ dPa.s) prácticamente se duplica cuando el porcentaje de B_2O_3 se eleva al 10% ($\eta_{10B} = 4,04$ dPa.s).

En estos materiales, la transferencia de calor se lleva a cabo mediante dos mecanismos, por conducción y por radiación. Si el índice de basicidad binario es mayor que 1 significa que el polvo tiene una cierta tendencia a la cristalización y si es menor a 1 generalmente significa que el polvo es propenso a formar una película cristalina entre el molde y el acero, por lo que el polvo tiene la capacidad de buen lubricante.

La basicidad afecta de manera directa la transferencia de calor [9] a través de la promoción de la cristalización. Los valores de índice de basicidad, tanto binaria como de Branion en todas las muestras evaluadas (tabla 2) se mantuvieron dentro del intervalo óptimo para este tipo de mezclas [7].

En consecuencia de la aplicación de los modelos anteriormente descritos se puede inferir que la combinación de óxidos formadores (B_2O_3) y modificadores de redes (Li_2O) dentro de la composición de las

mezclas evaluadas resulta en la obtención de un nuevo material (Pm6B4Li) con características de viscosidad e índice de basicidad semejante a los polvos comerciales que presentan flúor en su composición.

4. CONCLUSIONES:

Mediante el empleo de los modelos y métodos anteriormente mencionados se pudo corroborar que los distintos efectos de los óxidos (formadores o destructores de redes) influyeron directamente sobre las propiedades evaluadas. Las adiciones de boro combinados con litio dan cuenta que estos compuestos representan una posibilidad para el reemplazo de los compuestos fluorados.

Las imágenes obtenidas por microscopía óptica y electrónica de las muestras observadas permitieron identificar las características y composición aproximada de los cristales desarrollados en las mezclas sin y con flúor. Además, la cristalización desarrollada es consistente con los resultados obtenidos en los cálculos de viscosidad e índices de basicidad.

El mayor conocimiento y ajuste de las propiedades evaluadas conducirán a obtener materiales que permitan adecuar valores óptimos de transferencia térmica y lubricación.

REFERENCIAS:

- [1] Seetharaman, S.; Fundamentals of metallurgy, Woodhead Publishing Limited, 2005
- [2] Nakada, H.; Nagata, K.; Crystallization of CaO–SiO₂–TiO₂ Slag as a Candidate for Fluorine Free Mold Flux, ISIJ International, Vol. 46 (2006), No. 3, pp. 441–449.
- [3] Fox, A.; Mills, K.; Lever, D.; Campello Bezerra, M.C.; Goulart Valadares, C.A.; Unamuno, I.; Laraudogoitia, J.L.; Gisby, J.; Development of fluoride-free fluxes for billet casting; ISIJ International, Vol. 45 (2005), No. 7, pp. 1051–1058.
- [4] Riboud, P. V.; Roux, Y.; Lucas, L. D.; Gaye, H.; Fachber. Hüttenprax. Metallweiterverarbei. 19 (1981), pp. 859-869.
- [5] Branion, V.; Mould fluxes for continuous casting, Iron and Steelmaking, September 1986, pp. 41-50.
- [6] Mills, K.C.; Curso sobre polvos coladores y colada continua, IAS, San Nicolás Argentina (2003).
- [7] Li, G.; Wang, H.; Dai, Q.; Zhao, Y.; Li, J.; Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B₂O₃ -Containing Mould Flux, Journal Of Iron and Steel Research, International. 2007, 14 (1) :pp. 25-28.
- [8] Benavidez, E.; Martín, A.; Brandaleze, E; Valentini, M.; Santini, L; Rodriguez, D; González Oliver, C.; Melting and fluidity behavior in mold fluxes with fluorine-free alternative compositions, 17th IAS Steelmaking Conference, 2009, Campana, Buenos Aires, Argentina, pp.251-258.
- [9] Brandaleze, E. González, E. Bentancour, M; Mediciones del Porcentaje de Cristalinidad y Determinación del Comportamiento de polvos coladores, Revista Matéria, vol 8, N° 3 (2003), pp. 238 - 248.