

# CORRELACIÓN ENTRE LAS CARACTERÍSTICAS ESTRUCTURALES DE LOS MATERIALES CARBONOSOS Y DE OXIDOS CON EL COMPORTAMIENTO DE LOS POLVOS COLADORES<sup>1</sup>

Elena Brandaleze<sup>2</sup>  
Leandro Santini<sup>3</sup>  
Carina Gorosurreta<sup>2</sup>  
Edgardo Benavidez<sup>3</sup>  
Alejandro Martín<sup>2</sup>

## Resumen

Se sabe que la velocidad de fusión de los polvos coladores en la colada continua representa uno de los factores que garantiza el buen desempeño de estos materiales. Dichos polvos coladores son responsables de la formación y las características de la pileta líquida en cuanto a que permite suministrar el fundido suficiente para colar sin problemas cada grado de acero. En este trabajo se presentan resultados de un estudio realizado sobre la influencia de las características microestructurales y de la composición de los polvos coladores que integra a los óxidos y otros compuestos presentes, sumados a los materiales carbonosos. Se realiza la identificación de los componentes del polvo mediante microscopía óptica, electrónica, se evalúa la incidencia de la proporción, tamaño de partícula y morfología de las mismas en las propiedades a temperaturas elevadas. Para completar el estudio se aplicaron técnicas complementarias tales como difracción de rayos X a través de la cual se realiza la identificación de fases cristalinas. La termogravimetría permitió determinar la evolución de la pérdida de masa del material con la temperatura, interpretando estos resultados juntos con los correspondientes a la determinación de pérdida por calcinación y del contenido de carbono, mediante combustometría, se incrementa la comprensión del proceso de fusión de los polvos coladores.

**Palabras clave:** Polvo colador; Materiales carbonosos; Fusión; Propiedades físicas.

## CORRELATION BETWEEN STRUCTURAL CHARACTERISTIC OF CARBONOUS MATERIALS AND OXIDES COMPOUNDS WITH FLUXES BEHAVIOUR

### Abstract

Melting behaviour of the mould fluxes assure their performance during steel casting. These fluxes are responsible for the liquid pool generation and other characteristics required for each steel grade cast. In this paper, results of the study on the structural and chemical composition influence on the behaviour at melting conditions are presented. Different compounds as oxides, carbonates and carbonous compounds are considered. The structural study was carried out by light and electronic microscopy. The composition, particle size, morphology and the proportion of each carbonous material in the powder were correlated with properties at high temperatures. In order to complete the study, X ray diffraction at different temperatures (room temperature and at high temperature) were realized to identified crystal phases and for the graphitization evaluation. The calcination loss by thermogravimetry and carbon content were correlated with physical properties.

**Key words:** Mold powder; Carbonous material; Melt; Physical properties.

<sup>1</sup> Contribución técnica a el XXXVIII SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 20 a 23 de Maio de 2007, Belo Horizonte, Brasil.

<sup>2</sup> Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Prov. de Buenos Aires, Argentina. [siderurgia@siderurgia.org.ar](mailto:siderurgia@siderurgia.org.ar)

<sup>3</sup> Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Colón 332, San Nicolás, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

## 1 INTRODUCCIÓN

Los polvos coladores adicionados en los moldes de la colada continua de acero fueron reemplazando poco a poco el uso de los aceites, en parte de las acerías, durante estos últimos 30 años. Dichos polvos se caracterizan por tener una composición compleja de óxidos y materiales que aportan carbono. Estos materiales carbonosos tienen varias funciones en el comportamiento del polvo colador; una de ellas es formar CO con el objetivo de proteger el acero de la reoxidación y la otra es regular la fusión del mismo (velocidad de fusión) al tomar contacto con el acero líquido. No obstante, se debe remarcar que la composición química completa del material es la que determina las propiedades físicas y metalúrgicas del polvo colador en las condiciones de operación.

En estudios previos, se ha trabajado correlacionando la composición química del polvo colador con las propiedades físicas y químicas a altas temperaturas [1-4]. Todos estos datos resultan de aplicación directa en el colado de distintos grados de acero permitiendo predecir problemas de pegado por deficiencia de la lubricación y alteraciones en la transferencia térmica (horizontal) en el molde.

Se sabe que el contenido y el tipo de material carbonoso, y el tamaño de partículas en general, tienen influencia sobre la velocidad de fusión del polvo, por esta razón es importante evaluar diversas características de los polvos

En particular, el presente trabajo se orienta a caracterizar el polvo mediante un estudio de microscopía (óptica, electrónica y de platina en caliente) con el objetivo de incrementar el conocimiento acerca tanto de los materiales carbonosos como del resto de los compuestos presentes y su influencia sobre el comportamiento del polvo colador durante la fusión en el molde. El trabajo se complementa con la evaluación de ciertas propiedades de los polvos tales como la densidad del polvo colador en estado de recepción, la pérdida por calcinación, determinaciones termogravimétricas y la identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X.

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Muestras

Se seleccionan para este estudio dos polvos coladores comerciales (M1 y M2) fabricados a partir de un proceso en el cual un material de la composición y granulometría adecuada se transforma en una suspensión, luego es pulverizado y secado bruscamente. El polvo colador resultante es granulado y se halla constituido por esferas huecas. La composición química (% en peso) de los polvos coladores M1 y M2, en estado de recepción, se presenta en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Composición química de las muestras de polvos coladores.

Polvo	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	LiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C libre
M1	31,4	26,7	1,8	4,4	0,06	0,20	1,40	11	0,62	9,05	-	0,1	4,41
M2	33,8	26,7	7,1	5,7	-	-	0,80	11,3	-	7,50	0,8	-	3,80

Tal como se puede observar, ambos materiales seleccionados contienen un porcentaje de C libre (que regula el comportamiento de fusión) que se encuentra en el rango de valores contemplados para este tipo de materiales (2 % – 20 %) [5].

Además, se determina el porcentaje de carbono presente en cada muestra a través de la técnica de combustometría. Se realizan ensayos de pérdida por calcinación para correlacionar con el carbono libre y el % de C presente en el material. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Porcentaje de carbono y pérdida por calcinación de los polvos M1 y M2.

Muestra	% C	Pérdida por calcinación (%)
M1	7,05	15,5
M2	3,77	9,5

## 2.2 Propiedades Físicas y Químicas a Temperaturas de Proceso

Las propiedades que se presentan en la Tabla 3 se determinaron a través de diversos ensayos de laboratorio y cálculos matemáticos.

**Tabla 3.** Propiedades físicas y químicas de los polvos empleados.

Polvo	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Temperatura de fluidez (°C)	Fluidez a 1300 °C (Lc en mm)	Viscosidad a 1300 °C (dPa.s)
M1	0,63	1141	56,6	0,51
M2	0,78	1000	145,0	0,11

La densidad se calcula pesando el contenido de polvo derramado sobre un recipiente de volumen conocido.

La temperatura de fluidez se determinó mediante un equipo Leco AF 500 y el grado de fluidez a través de mediciones semicuantitativas empleando el método del plano inclinado [5]. En este caso se mide la longitud de la capa de polvo (Lc), la cual se obtiene derramando el polvo fundido a 1300°C, sobre un plano de acero inoxidable inclinado 10° respecto de la horizontal. La longitud de la capa obtenida es proporcional a la fluidez (inversa de la viscosidad) del material fundido.

Matemáticamente, en base a la composición química de cada polvo, se evaluó la viscosidad a 1300 °C empleando el modelo de Riboud [1].

## 2.3 Difracción de Rayos X

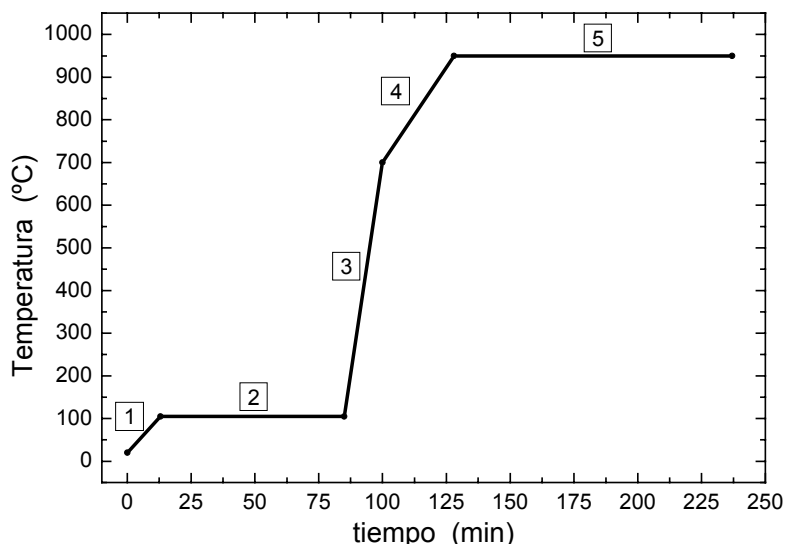
Se realiza una difracción de rayos X sobre ambos polvos en estado de recepción. Las fases cristalinas identificadas corresponden a los siguientes compuestos inorgánicos:

- M1: Fluorita y Wollastonita.
- M2: Fluorita, Wollastonita y Ghelenita.

Además, se determina la presencia de grafito sintético de tipo 2H (hexagonal) y en menor proporción la presencia de grafito sintético que también posee una estructura cristalina hexagonal. Las diferencias entre ambos grafitos sintéticos se halla en los parámetros de la red cristalina.

## 2.4 Termogravimetría

Se realizó la termogravimetría en atmósfera oxidante (flujo de O<sub>2</sub>) sobre ambas muestras de polvos coladores (M1 y M2). En la Figura 1 se presenta el esquema de calentamiento al que fueron sometidas ambas muestras.



**Figura 1.** Esquema de calentamiento para determinar la pérdida de peso.

En este esquema se destacan 5 etapas de calentamiento. El porcentaje de peso perdido en cada una de dichas etapas se presenta en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Resultados del ensayo de termogravimetría sobre las muestras M1 y M2.

Etapa	Pérdida M1 (%)	Pérdida M2 (%)
1	5,1	3,2
2	0,6	0,1
3	10,1	5,8
4	3,6	1,7
5	0,9	0,2
<b>TOTAL</b>	<b>20,3</b>	<b>11,0</b>

Las pérdidas de las etapas 1 y 2 corresponden al contenido de humedad de los polvos. Considerando solamente como de interés las etapas 3-5, entonces el polvo M1 tiene una pérdida de peso del 14,6 %, mientras que la del M2 es del 7,7 %. Estos datos están en acuerdo con los valores presentados en la tabla 2.

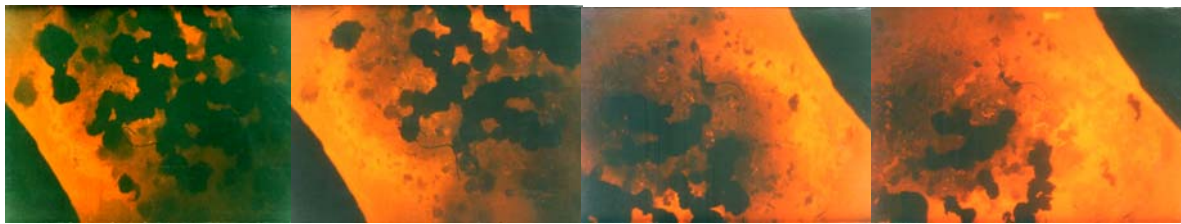
## 3 ESTUDIO DE MICROSCOPIA

### 3.1 Microscopía de Platina Caliente

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del material durante la fusión se realiza la observación del material empleando un microscopio de platina caliente. La observación se realiza sobre la muestra M1, en un crisol de tungsteno. Se

selecciona el polvo M1 dado que tiene mayor contenido de carbono libre y una composición más compleja.

Este material, durante el calentamiento hasta temperaturas de 600 °C, mantiene su aspecto granular. A partir de esta temperatura y hasta los 900 °C, se observa que los granos comienzan a estallar por liberación de gases. Luego superando los 960 °C se inicia la formación de una fase líquida y este comportamiento de fusión opera con una cinética lenta hasta los 1050 °C. A partir de esta temperatura, esta cinética de fusión se acelera hasta alcanzar los 1100 °C. Por encima de esta temperatura el material se observa como un líquido transparente. Cuando se alcanza una temperatura de 1150 °C el líquido comienza a hervir. En la Figura 1, se presentan las imágenes secuenciales de la fusión del polvo entre los 960 °C y 1050 °C.

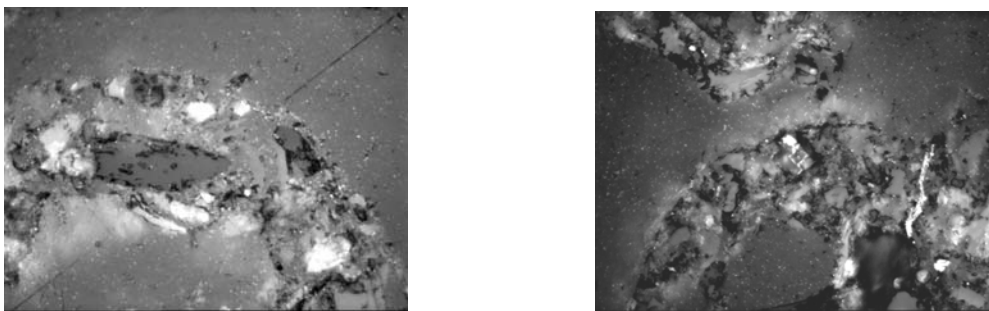


**Figura 2.** Imágenes secuenciales de la fusión del polvo M1 entre 960 °C y 1050 °C.

### 3.2 Microscopía Óptica

Previo a la observación las muestras de polvo colador se embuten y pulen. Debido a que en el estudio se realiza la observación de partículas de distintas durezas, la preparación de las muestras se realiza en dos etapas, con diferentes materiales de desgaste y tiempos de pulido.

La observación de las probetas de ambos polvos coladores mediante microscopía óptica permite evaluar las diferencias a nivel estructural de las esferas huecas y sus constituyentes particulares. Además, se determinan las características generales y de tamaño de las distintas partículas que constituyen los gránulos (Figuras 3a y 3b).

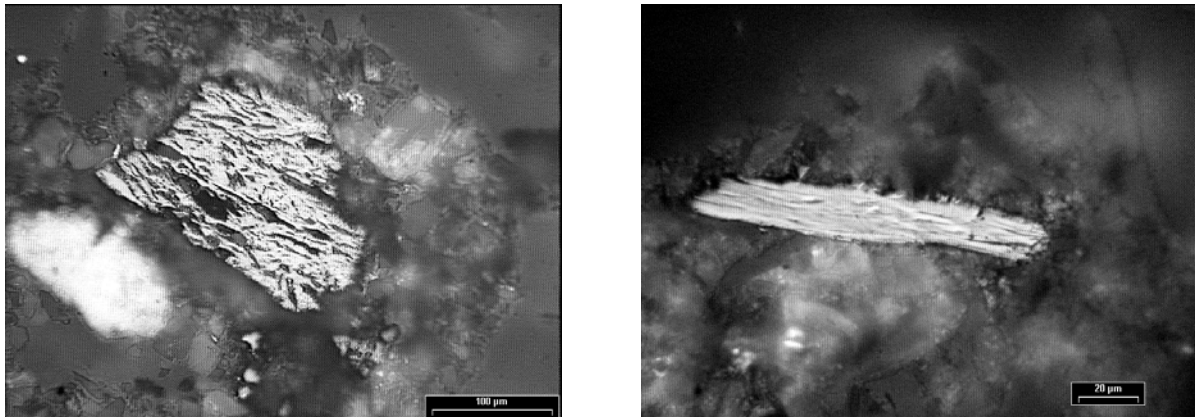


**Figura 3.** Aspecto de las partículas en el polvo colador (a) M1 y (b) M2 [M 500X].

Si bien en ambos materiales se halla una amplia distribución de tamaño de partículas, se pudo comprobar que las partículas presentes en el polvo colador M2 resultan de un tamaño considerablemente menor que las correspondientes al polvo colador M1. Como consecuencia de esto se puede considerar al M2 con una mayor superficie específica.

En otra etapa de observación se identifican las partículas de material carbonoso. La muestra M1 contiene partículas de grafito sintético tanto de morfología irregular como de tipo fibras (Figuras 4a y 4b). Estas últimas (fibras) se hallan en baja

proporción. Todas las partículas carbonosas presentan un elevado brillo al ser observadas empleando luz polarizada.



**Figura 4.** Morfología de grafito sintético en la muestra M1: (a) partícula de morfología irregular [M 256 x] y (b) aspecto de las fibras [M 640x].

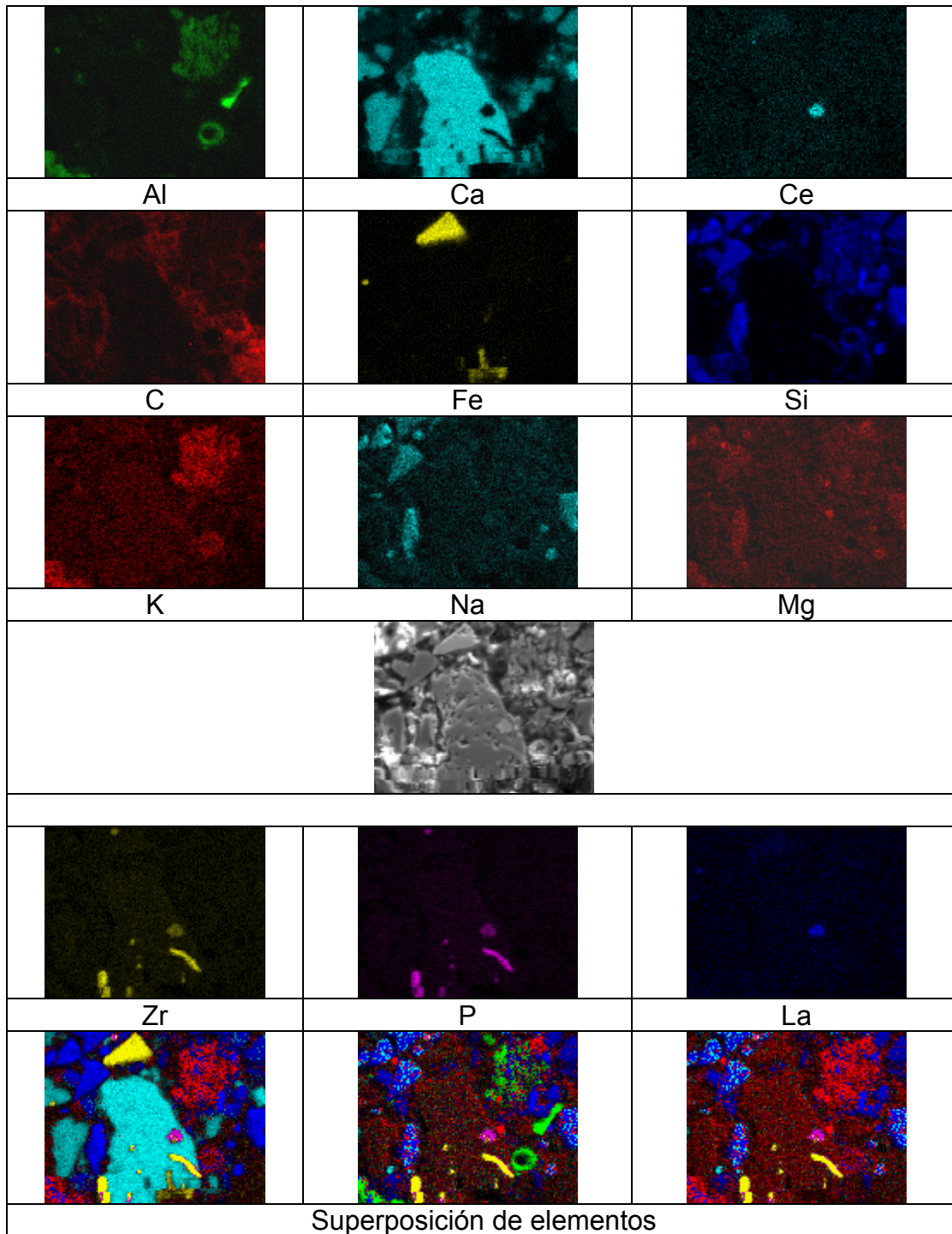
En cuanto al rango de tamaño de las partículas de grafito, la mayor proporción se sitúan entre 20 µm y 50 µm. Las partículas de tamaño mucho más fino se hallan distribuidas en forma más uniforme en las distintas esferas del material. La luz polarizada también facilita la observación de algunos cristales de óxidos, entre ellos cristales de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y magnesia ( $\text{MgO}$ ).

En el material M2, se observa que la mayor proporción de partículas de grafito sintético presentan morfología de tipo fibra. Cabe remarcar que en la muestra M2 se presentan esferas mucho más densas.

### 3.3 Microscopía Electrónica

En el polvo colador M1 se identifica, mediante análisis EDS, la presencia de partículas constituidas por distintos tipos de silicatos y silicoaluminatos, como ser: silicato de calcio, silicato doble de calcio y magnesio, silicoaluminato de calcio y silicoaluminato de magnesio. Parte de ellos contienen en su composición química sodio (Na). Resulta evidente que aunque la composición química del material se expresa en porcentajes de óxidos sólo trata de reflejar una composición mineralógica, pero en realidad no es simplemente la suma de óxidos. También se analizaron partículas que poseen 100 % de C y que corresponden al grafito sintético identificado mediante microscopía óptica.

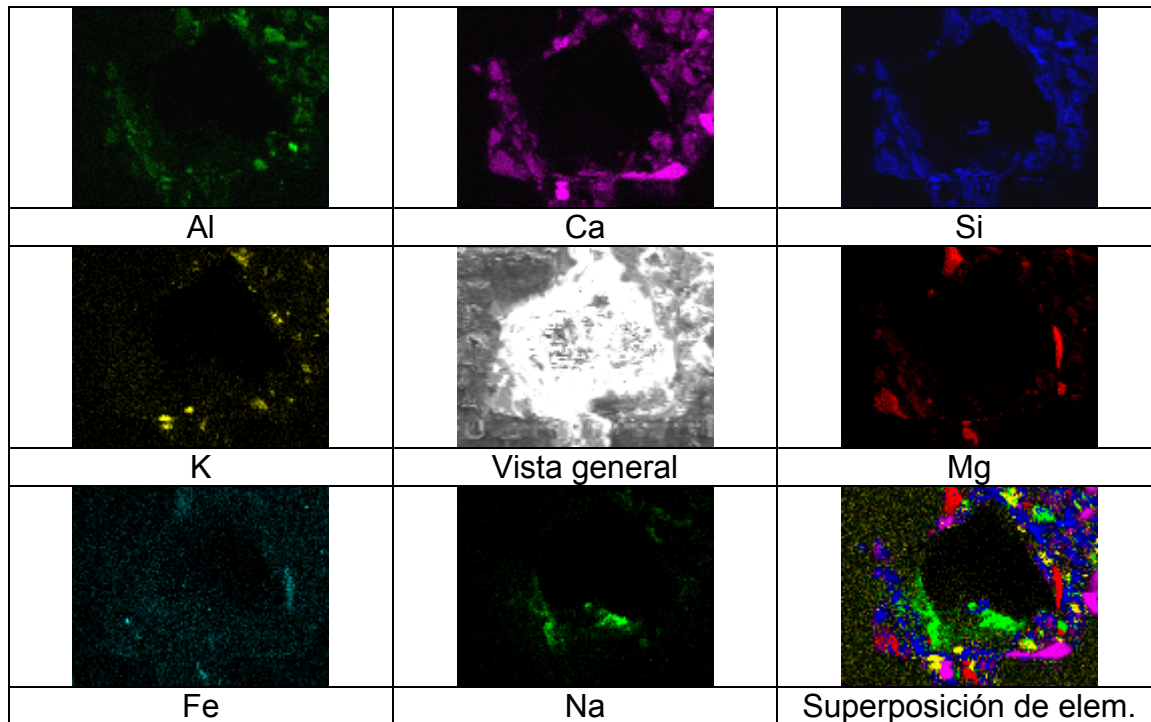
De la misma manera se realiza la observación y mapeos sobre el material correspondiente al polvo colador M2. En este material también se identifican silicoaluminatos de calcio y magnesio con presencia, en este caso, de potasio (K) y partículas de fluoruro de sodio ( $\text{NaF}_2$ ). En las Figuras 5 y 6 se muestran los mapeos para conocer la distribución de los elementos presentes tanto en el polvo colador M1 como en el M2.



**Figura 5.** Distribución de los elementos presentes en las esferas del polvo M1.

Es evidente también la presencia de partículas de otros elementos y de compuestos que varían de acuerdo a la composición química de cada polvo colador.

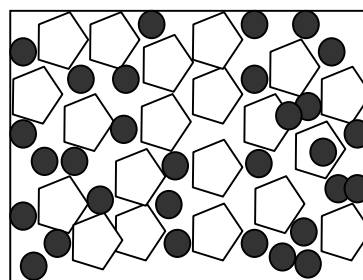




**Figura 6.** Distribución de los elementos presentes en las esferas del polvo M2.

#### 4 ANALISIS DE RESULTADOS

Se sabe que en la colada continua el polvo colador cumple un rol muy importante. Una rápida fusión, para constituir la pileta líquida y penetrar rápidamente entre el acero y el molde garantiza obtener una rápida lubricación. Además, mantener una operación con suficiente espesor de capa de polvo colador permite controlar la reoxidación del acero y garantizar el aislamiento térmico. En ambos aspectos el C juega un rol de importancia. De acuerdo a lo expresado por Mills, la velocidad de fusión del polvo colador varía con el contenido de C. Además, esto también se relaciona con el tamaño y tipo de las partículas carbonosas [5, 6]. Dichas partículas controlan la velocidad de fusión del polvo al actuar como aislantes, separando las partículas de óxidos entre sí (Figura 7).



**Figura 7.** Esquema que indica la distribución de partículas de carbono (negras) entre los granos de los restantes componentes minerales.

En este estudio, se pudo comprobar que la muestra M1, es la que contiene mayor C libre y presenta mayor contenido de C determinado por combustometría. En forma coincidente este material tiene una temperatura de fluidez más elevada, sobre la cual también incide la composición química completa y las fracciones de tamaño de partícula de todos los constituyentes del material. La pérdida por calcinación arroja el



mayor valor entre los dos polvos coladores, esto se corrobora también por la termogravimetría. Se nota una considerable diferencia entre el C libre y el % de C hallado que indicaría la presencia de carbonatos dentro de los constituyentes del material. En la muestra M2 los valores de C libre y porcentajes de C resultan más cercanos y la pérdida por calcinación es menor.

Se sabe también, que resulta muy importante conocer el tipo y tamaño de partícula del material carbonoso presente en los polvos coladores empleados. En este caso, la identificación de partículas se realizó mediante microscopía óptica y electrónica y el estudio indica la presencia de grafito sintético. Esto se corrobora con los resultados obtenidos de los análisis mediante la técnica semicuantitativa EDS que indican picos de 100 % C sobre las mismas partículas. Este resultado coincide con lo que expresa Sahajwalla en [7], dado que los grafitos sintéticos poseen 0 % de cenizas. Otros tipos de materiales carbonosos (coques de petróleo o grafito natural) contienen entre 13 % y 15 % de cenizas.

Resulta evidente a partir de los resultados la influencia de la morfología y tamaño de las partículas carbonosas tanto como del resto de los constituyentes en las propiedades físicas de los polvos coladores, dado que la muestra que presenta menor temperatura de fluidez, mayor fluidez y menor viscosidad es la M2. Las partículas de grafito sintético en este caso tienen el menor tamaño ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) y en su mayoría poseen morfología de fibra. La muestra M1, que por el contrario presenta propiedades con una tendencia opuesta, tiene partículas carbonosas de mayor tamaño (20 a 50  $\mu\text{m}$ ) y además en el caso de las partículas de grafito sintético la morfología mayoritaria es de característica irregular. La fracción de tamaño del resto de los constituyentes también se caracterizan por un mayor tamaño respecto a M1.

Mediante la difracción de rayos X se identificaron dos tipos de grafito sintético en ambos materiales, el denominado grafito sintético hexagonal y el grafito sintético 2H que también presenta estructura cristalina hexagonal como el anterior pero con diferentes parámetros de red. Este último tipo en la muestra M1 se halla en mayor proporción.

Las capas superiores de polvo colador en el molde se hallan en contacto con el oxígeno, por lo que se espera una cierta evolución del material en las capas superiores. De acuerdo a los resultados termogravimétricos se puede ver que de las dos muestras, la M1 presenta la mayor pérdida de peso a temperaturas entre 105 °C y 700 °C (etapa 3). Dentro de las reacciones se determinan: pérdida de humedad, oxidación del C y descomposición de los carbonatos. Estos resultados son corroborados a través de la microscopía de platina caliente, dado que existe coincidencia en cuanto a las temperaturas y cambios observados en el material durante el calentamiento. Incluso se verifica la formación y eliminación de gases.

## 5 CONCLUSIONES

- A través de los resultados obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica sobre dos muestras de polvos coladores en estado de recepción se identificó el tipo de material carbonoso, se comparó el tamaño de partícula y su morfología.
- Se comprobó que tanto la termogravimetría como la microscopía de platina caliente representan técnicas que brindan información relevante para comprender el comportamiento de fusión de los polvos coladores en el molde.
- A través de la difracción de rayos X y los análisis EDS se logró identificar el tipo de material carbonoso presente en las muestras en estudio. Además, la

correlación de resultados termogravimétricos, pérdida por calcinación y porcentaje de carbono induce a pensar en la presencia de carbonatos dentro de la composición de la muestra M1.

- Establecer las diferencias a nivel estructural desde el punto de vista mineralógico y granulométrico entre ambos polvos coladores junto a la correlación con las propiedades permitió incrementar el conocimiento del comportamiento de los mismos a altas temperaturas, dando lugar a pensar que el polvo colador M2 resulta más apto para procesos de colada a mayor velocidad.

### **Agradecimientos**

Los autores desean agradecer, de manera especial, al Sr. Alberto Alonso por su contribución en la realización de las microscopías sobre los materiales carbonosos.

### **REFERENCIAS**

- 1 Brandaleze, E., Benavidez, E., Castellá, L. y Madias, J., VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, Ciudad del Cabo-Sudáfrica, 2004, 807-811.
- 2 Brandaleze, E., González, E. y Bentancour, M., CONAMET/SAM-Simposio Materia 2002, Santiago-Chile, 2002, 470-480.
- 3 Brandaleze, E., Di Gresia, G., Benavidez, E., Russo, D., Rodríguez, D., González Oliver, C., 15th IAS Steelmaking Conference, San Nicolás-Argentina, 2005, 429-438.
- 4 Brandaleze, E., González, E., Materia, 8, 2003, 238-248.
- 5 Mills K. Curso sobre polvos coladores y colada continua, IAS, San Nicolás, Argentina, 2003.
- 6 T. Kishi, Y. Nagano, T. Nakano, Transaction ISIJ, vol 25, 1985, B 302 – B 303.
- 7 V. Sahajwalla, M. Rahman, et al. AISTech 2005 Proceedings, vo 1, 2005, 639 – 650.