

# INCIDENCIA DEL $(\text{CO}_3)_2\text{Ba}$ SOBRE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y LA CRISTALIZACIÓN DEL POLVO COLADOR A TEMPERATURAS DE OPERACIÓN <sup>1</sup>

Elena Brandaleze<sup>2</sup>  
Alejandro Martín<sup>2</sup>  
Marcelo Valentini<sup>2</sup>  
Gustavo Di Gresia<sup>3</sup>

## Resumen

Con el objetivo de utilizar el polvo colador con adiciones de carbonato de Ba (como trazador), para verificar el origen de macroinclusiones, en el marco de un estudio sobre limpieza inclusionaria, se estudia el efecto sobre el comportamiento en cuanto a la viscosidad, fluidez e influencia sobre la tendencia a la cristalización que el compuesto presenta sobre polvos coladores en condiciones de temperatura similares a las del proceso (1200 °C y 1300 °C). A tal fin, se aplicaron distintos modelos teóricos y técnicas experimentales mediante las cuales se determinó el grado de fluidez empleando el plano inclinado, la viscosidad y la temperatura de  $T_{br}$ , las fases cristalinas presentes en el polvo en estado de recepción y el grado de cristalización generado durante la solidificación a partir del polvo fundido. Finalmente, mediante difracción de rayos X a alta temperatura se corrobora la formación de fases para correlacionar con las condiciones reinantes durante el enfriamiento en el molde.

**Palabras clave:** Polvo colador; Carbonato de bario; Inclusión; Trazador

## INCIDENCE OF $(\text{CO}_3)_2\text{Ba}$ ON THE PHYSICAL PROPERTIES AND THE CRYSTALLIZATION OF THE MOLD POWDER TO TEMPERATURES OF OPERATION

### Abstract

With the aim(lens) to use the mold powder with additions of Ba's carbonate (as tracer), to verify the origin of macroinclusions, in the frame of a study on cleanliness inclusions, the effect on the behavior is studied as for the viscosity, fluency and influence on the trend to the crystallization that the compound presents on mold powders in conditions of temperature similar to those of the process (1200 °C and 1300 °C). To such an end(purpose), there were applied different theoretical models and experimental technologies(skills) by means of which the degree of fluency decided using the sloping plane, the viscosity and  $T_{br}$ 's temperature, the crystalline present phases in the powder in condition(state) of receipt and the degree of crystallization generated during the solidification from the molten powder. Finally, by means of diffraction of X ray to high temperature the phase formation is corroborated to correlate with the reigning conditions during the cooling in the mold.

**Key words:** Mold powder; Barium carbonate; Fluidity; Inclusion; Tracer.

<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> Ternium-Siderar, Planta General Savio, Casilla de Correo 801, 2900 San Nicolás, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

## 1 INTRODUCCIÓN

La utilización de óxidos de tierras raras como trazadores, [1-4] ha permitido verificar la naturaleza de las inclusiones presentes en los aceros. English y colaboradores en su trabajo tratan el riesgo de la utilización de materiales radiactivos como trazadores debido a su difícil manipuleo y control, sugiriendo el empleo de tierras raras con el mencionado propósito [3]. En particular en [4], se detalla la utilización del BaO para estudiar inclusiones provenientes de la desoxidación (aluminatos de Ca con cantidades variables de MgO, SiO<sub>2</sub> y S) que se presentaron en aceros calmados al Al. En este trabajo se estudia la factibilidad de uso de carbonato de Ba como trazador. A tal fin, resulta imprescindible determinar el efecto de su adición sobre el comportamiento en cuanto a la viscosidad [5], fluidez [6] e influencia sobre la tendencia a la cristalización del polvo colador a temperaturas entre 1200 °C y 1300 °C para evitar riesgos operativos.

Se aplicaron distintos modelos teóricos y técnicas experimentales mediante las cuales se determinó: el grado de fluidez empleando el plano inclinado, la viscosidad y la temperatura de T<sub>br</sub>, las fases cristalinas presentes en el polvo en estado de recepción y el grado de cristalización generado durante la solidificación a partir del polvo fundido. Finalmente, mediante difracción de rayos X a alta temperatura se corroboró la formación de fases para correlacionar con las condiciones reinantes durante el enfriamiento en el molde.

## 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 2.1 Muestras

La composición química del polvo colador A en estado de recepción se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química del polvo colador A.

Muestra	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>	Free C (%)
Polvo colador A	31,4	26,7	1,8	4,4	0,06	0,20	1,40	11	0,62	9,05	-	0,1	4,41

Los ensayos se realizaron sobre muestras de polvo en estado de recepción y con agregado de distintos porcentajes de carbonato de bario : 3 %, 8%, 11% y 18 %. Las adiciones se realizaron con el carbonato de bario molido en el estado de recepción, tal como se había pensado trabajar en las prácticas de planta.

### 2.2 Propiedades Físicas y Químicas a Temperaturas de Proceso

#### Temperaturas críticas

El polvo colador A en estado de recepción se caracteriza por tener temperaturas críticas de:

polvo colador A	IT	ST	HT	FT
	1036 °C	1068 °C	1089 °C	1141 °C

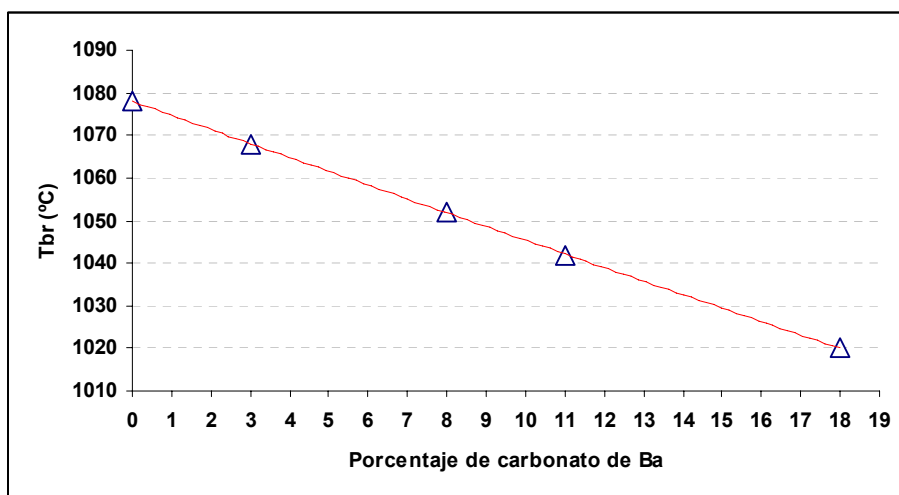
Cabe mencionar que estas temperaturas críticas fueron determinadas mediante equipo Leco.

### Temperatura de solidificación

Se calcula la temperatura de solidificación o también conocida como “break temperature” correspondiente al inicio de la formación de fases sólidas durante el enfriamiento. Dicha temperatura representa un importante factor de control de la transferencia de calor horizontal y la lubricación del molde. En la Tabla 2, se presenta el valor de  $T_{br}$  correspondientes al polvo colador en estado de recepción a 1200 °C. Luego en la Figura 1, se puede observar la evolución de la temperatura de inicio de formación de sólidos (dinámica) en función de la adición de los distintos porcentajes de carbonato de Ba empleados en este estudio.

**Tabla 2.** Temperaturas de solidificación en condición dinámica.

Muestra	$T_{br}$ (dinámico) (°C)
Polvo colador A	1078

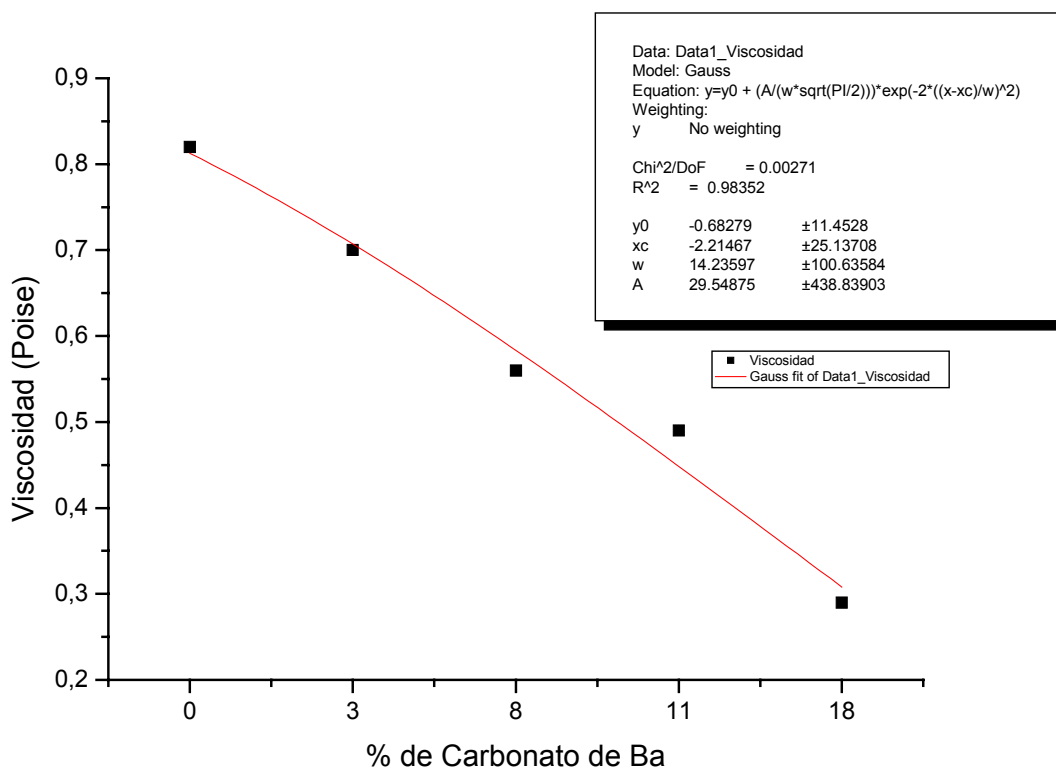


**Figura 1.** Evolución del  $T_{br}$  dinámico para distintos porcentajes de carbonato de Ba adicionados al polvo colador.

Cabe mencionar, que la ecuación empleada para dicho cálculo no contempla un término que considere el carbonato de Ba por esta razón no se puede evaluar la influencia de manera directa. Se presenta en la Figura 1, una aproximación al comportamiento en base a considerar que el carbonato de Ba presenta comportamiento aproximado al carbonato de sodio [6] sobre los fundidos de óxidos complejos.

### Viscosidad

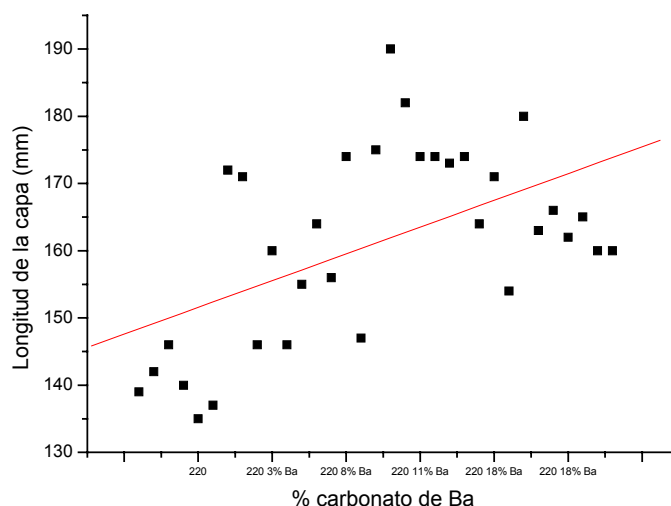
Se calcula el efecto del óxido de Ba sobre la viscosidad del polvo colador empleando el modelo de Riboud (que se basa en la composición química de sistemas de óxidos complejos) para diferentes porcentajes de óxido Ba. En particular, se emplean los porcentajes 0%, 3%, 8%, 11% y 18 % (contemplados para las adiciones de carbonato de bario sobre las muestras de polvo colador A, los resultados de la tendencia de la viscosidad se presentan en la figura 2.



**Figura 2.** Incidencia del BaO sobre la viscosidad del polvo colador A calculada mediante el modelo de Riboud.

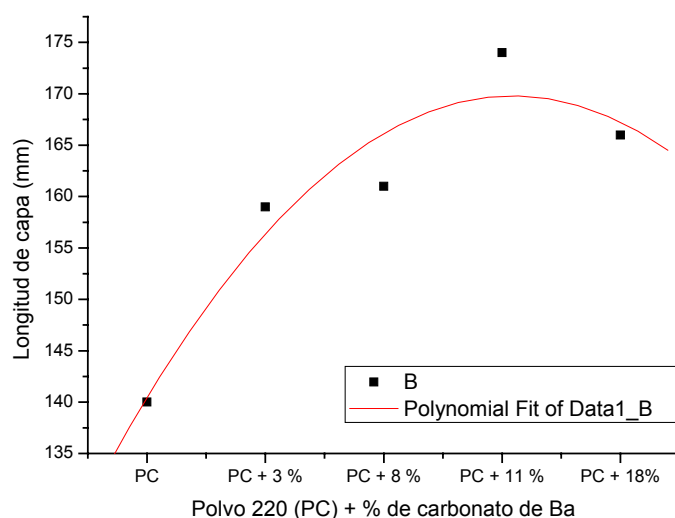
## Fluidez

Se realiza una evaluación experimental de la variación de la fluidez a 1300 °C ocasionada por la adición del carbonato de Ba sobre el polvo colador A. La medición se realiza mediante la técnica de plano inclinado y se consideran porcentajes de 0%, 3%, 8%, 11% y 18 % de adición de carbonato de Ba en el polvo colador. Se nota durante los ensayos la tendencia al incremento de la fluidez con el agregado de carbonato de Ba. En la Figura 4, se presenta una distribución de valores de todos los ensayos realizados para cada porcentaje de carbonato de Ba adicionado sobre el polvo colador.



**Figura 4.** Distribución de valores de longitudes de capas obtenidas para las distintas adiciones de carbonato de Ba sobre el polvo colador A a 1300 °C.

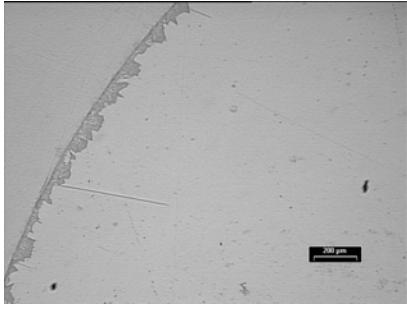
Además, se realiza un análisis del comportamiento en base a los valores promedio de todas las mediciones realizadas para cada porcentaje de carbonato de Ba adicionado sobre el polvo colador en estudio se corrobora dicha tendencia. Figura 5



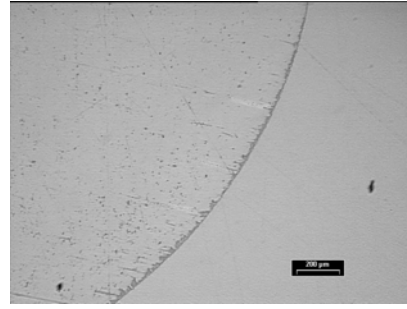
**Figura 5.** Comportamiento del polvo colador A a 1300 °C con distintas adiciones de carbonato de Ba.

### 3 TENDENCIA A LA CRISTALIZACIÓN

La tendencia a la cristalización se determina sobre las muestras fundidas a 1300 °C y enfriadas al aire. Dichas muestras se preparan y observan mediante microscopía óptica. La observación permitió comprobar que las muestras sin adición presentan escasa cristalización sólo a nivel superficial y una capa mixta totalmente vítrea. Con el incremento del porcentaje de carbonato de Ba disminuye la cristalización a nivel superficial y para la adición de 18 % de carbonato de Ba la muestra es totalmente vítrea, no registra cristalización. Figuras 6 y 7



**Figura 6.** Muestra polvo colador A con 3·% de carbonato de Ba

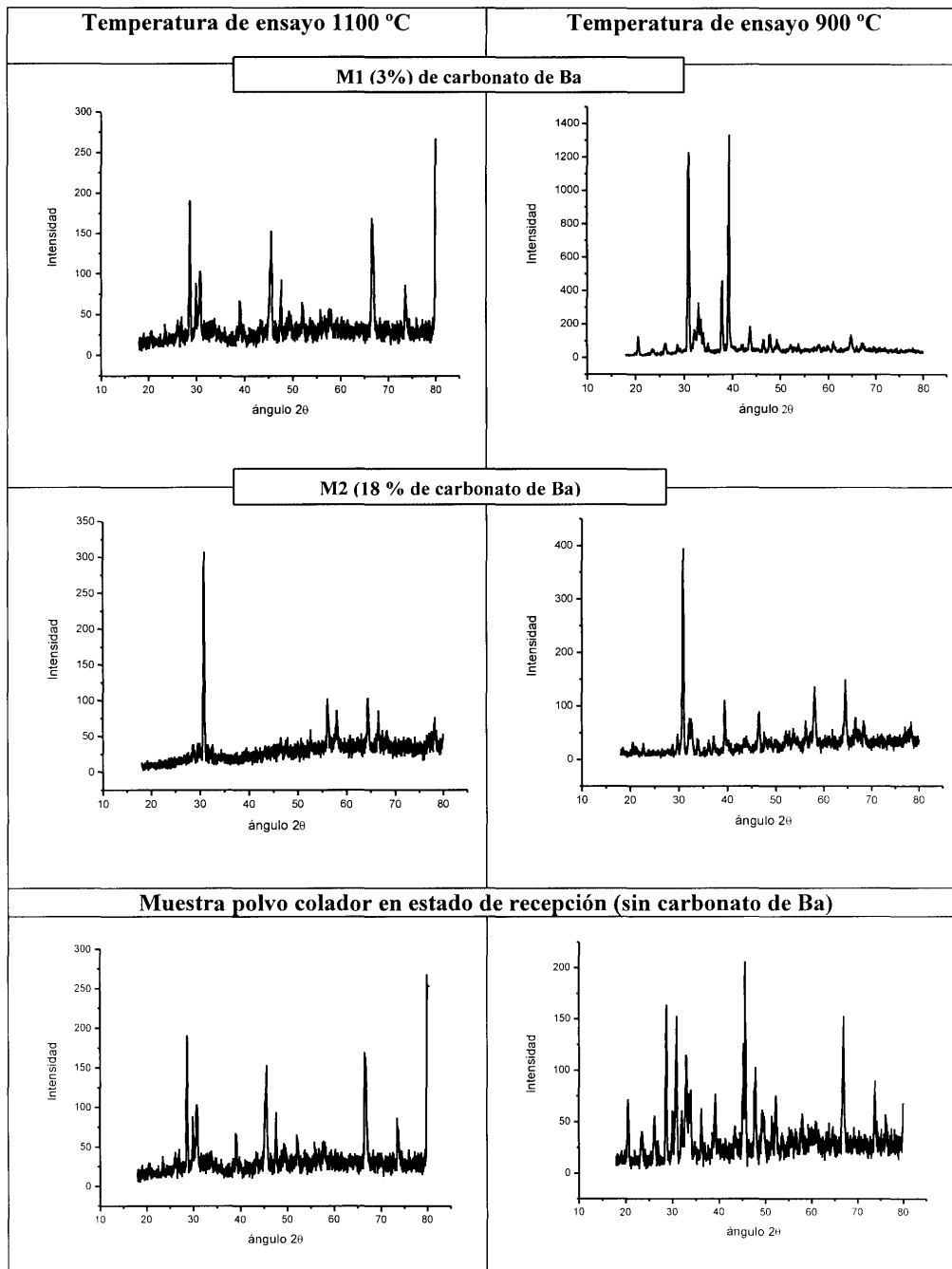


**Figura 7.** Muestra polvo colador A con 11·% de carbonato de Ba

#### **4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X CON TEMPERATURA**

Se realizan ensayos de difracción de rayos X a alta temperatura con el objetivo de conocer la evolución de las fases cristalinas durante el enfriamiento para distintos porcentajes de carbonato de Ba adicionado al polvo colador. Los ensayos se realizan sobre tres muestras: M1 (3 % de carbonato de Ba), M2 (18 % de carbonato de Ba) y m3 en estado de recepción, contemplando dos temperaturas 1100 °C y 900 °C (con el objetivo de evaluar el comportamiento durante el enfriamiento en el molde). En la Tabla 3, se presentan los resultados obtenidos en cada caso.

Cabe mencionar que sobre los difractogramas obtenidos en la muestra M3 en estado de recepción se verifica una mayor presencia de fases cristalinas tanto a 1100 °C como a 900 °C, respecto a la que presentan las muestras con adición de carbonato de Ba.



**Figura 8.** Resultados de la Difracción de rayos X a alta temperatura

## 5 ANALISIS DE RESULTADOS

En base a los resultados obtenidos en el estudio y a lo mencionado por Mills [1] se puede decir que el carbonato de bario incrementa la velocidad de fusión del polvo colador y disminuye la  $T_{br}$ .

Esto indicaría que el inicio de la formación de sólidos ocurriría a temperaturas levemente más bajas (desplazamiento pequeño hacia las zonas inferiores del molde) cuando se incorpore el carbonato de Ba en porcentajes aproximados al 18 % en el polvo colador. En la Figura 9, también se puede comprobar el efecto ocasionado por este compuesto sobre la fusión del polvo colador.

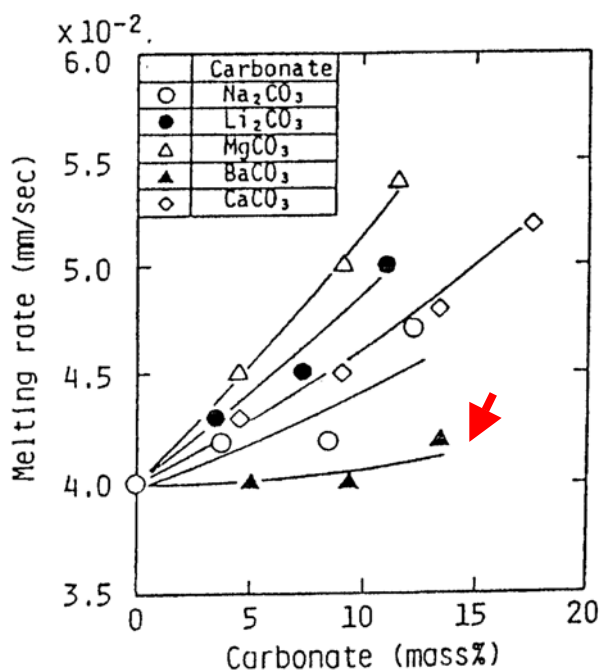


Figura 9. Efecto del  $\text{CO}_3\text{Ba}$  sobre la velocidad de fusión del polvo colador [6].

Este comportamiento se explica en base a que dicho carbonato o el óxido de BaO actúan como depolimerizadores sobre las cadenas silicatadas, de modo que tiene un efecto similar al del  $\text{Li}_2\text{O}$ . No obstante, se puede notar que es el carbonato que menos la eleva respecto de los carbonatos de Li, Na, Mg y Ca.

La disminución de la viscosidad y en consecuencia el incremento de la fluidez determinado en forma experimental a través de los ensayos de plano inclinado son coincidentes con los datos proporcionados por Mills [6]. Figura 10

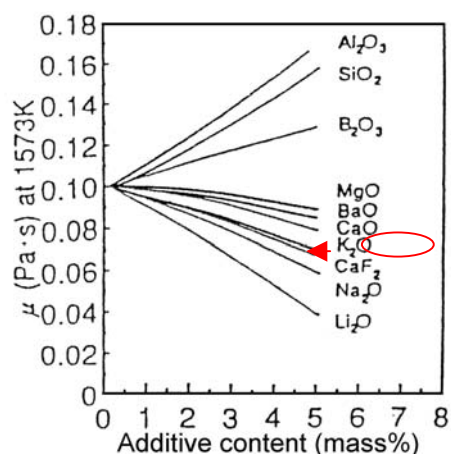


Figura 10. Efecto del CaO sobre la viscosidad [6].

En particular en este caso se contempla el BaO dado que se considera que a altas temperaturas el carbonato se descompone y el Ba se incorpora a la mezcla de óxidos fundidos en dicho estado.

Los valores de viscosidad de polvos coladores se calculan en base al modelo de Riboud que contempla la composición química de sistemas de óxidos complejos, no obstante no contempla el efecto del carbonato de bario, por esta razón, se adapta el



modelo en este caso realizando una aproximación considerando al BaO como Na<sub>2</sub>O. Esto se fundamenta en el hecho de la similitud de comportamiento entre ambos óxidos para fundidos vítreos de este tipo [5, 7]

De acuerdo a la literatura el BaO se ha utilizado como trazador en conjunto con otros óxidos, Hooli [2]. La práctica de adición del óxido de Ba de referencia fue realizada en los 15 minutos finales de la colada. Se determinó la concentración del Ba en el espesor de la capa de polvo colador donde se detectó un 0,8% en lado del shell y su concentración resultó 0% en el lado del molde. No hubo falta de lubricación como consecuencia del agregado de este último óxido.

## 6 CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos se puede decir que:

- La adición de carbonato de Ba al polvo colador mejora las condiciones de lubricación del mismo en el molde dado que incrementa levemente la fluidez. Esto permite predecir que el agregado de hasta un 18 % de carbonato de Ba (en peso del compuesto en el polvo colador) para ser utilizado como trazador no ocasionaría problemas operativos en la colada continua.
- La disminución de la tendencia a la cristalización proporcionada por el agregado del carbonato de Ba, es consistente con el incremento de fluidez. Esto fue comprobado tanto mediante microscopía sobre muestras fundidas y enfriadas bruscamente como a través de difracción de rayos X a alata temperatura (1100 °C y 900 °C) sobre muestras de polvo colador sin y con adiciones de carbonato de Ba (3% y 18 %). Este resultado indicaría que no provocaría el empleo del trazador una extracción de calor menor durante el proceso de colada continua.
- El comportamiento desarrollado por el polvo colador A con adiciones de hasta el 18 % de carbonato de Ca induce a pensar que no existirían mayores riesgos en su empleo como trazador en el molde.

## REFERENCIAS

- 1 G. J. Roe and B. L. Bramfitt, Use of a radioactive tracer to determine sources of botton ingot inclusions, I&SM, (1980) 26 – 32.
- 2 P.O. Hooli, Mould flux film between mould and steel shell, Ironmaking and steelmaking (2002), Vol 29, N° 4, 293 – 296.
- 3 T.English, D. Dyson, K. Walker, T, Pike, The use of rare earth oxide tracers in the determination of inclusions source and origins at British Steel, Scunthorpe Works; Clean Steel 4, 1992, Vol. 1, p. 264-282.
- 4 F. Fuhr, C. Cicutti, G. Torga, F. Medina, Utilización de BaO como trazador en la escoria de cuchara para determinar el origen de las inclusiones; 14<sup>th</sup> IAS Steelmaking Conference, 2003, San Nicolás, Argentina, p. 350-357.
- 5 Riboud P.V. Continuos casting slags. Seminaire: formation de la première peau en coulée continue, Institut de Recherches de la Sidérurgie Francaise IRSID, (1985).
- 6 K. Mills, Curso sobre polvos coladores y colada continua, IAS, San Nicolás Argentina (2003).
- 7 R. Hevia, N. Centritto, P.A. Novaes Oliveira, A. M. Bernardin y A. Duran, Introducción a los esmaltes cerâmicos, Edit.: Faenza Editrice Ibérica S. LI. (2001).