

## INFLUENCIA DEL CaO SOBRE LA ACTIVIDAD QUÍMICA DE UN FUNDENTE DEL SISTEMA CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> CON UNA RELACIÓN CONSTANTE DE MnO/SiO<sub>2</sub>

AMADO CRUZ-CRESPO, RAFAEL QUINTANA PUCHOL, LORENZO PERDOMO, CARLOS GÓMEZ,  
JORGE L. GARCÍA-JACOMINO, EDUARDO DÍAZ CEDRÉ

Centro de Investigación de Soldadura (CIS), Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Carretera a Camajuani Km. 5½, Santa Clara, Villa Clara, CP. 54830, Cuba.  
e-mail: acruz@uclv.edu.cu

Recibido: junio de 2008

Recibido en forma final revisado: febrero de 2009

### RESUMEN

En el presente trabajo se aborda el aumento del índice de basicidad de un fundente en su estado líquido, representado por el sistema ternario de óxidos MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO. El incremento del índice de basicidad se realiza mediante la adición de CaO, manteniendo constante la relación porcentual MnO/SiO<sub>2</sub> del sistema, con vistas a evaluar el comportamiento de la actividad química y su efecto sobre la composición química resultante del metal depositado por soldadura. Como resultado se logra intensificar la transferencia del manganeso al metal depositado, a la vez que se atenúa la del silicio, el azufre, el fósforo y el carbono.

*Palabras clave:* Fundente al Manganeso, Actividad química, Soldadura por arco sumergido, Deposición metálica, Sistema de equilibrio.

### THE INFLUENCE OF CaO ON THE CHEMICAL ACTIVITY OF A FLUX OF CaO-MnO-SiO<sub>2</sub> SYSTEM WITH A CONSTANT MnO/SiO<sub>2</sub> RELATION

### ABSTRACT

This study concerns the increase in the basicity index of a flux in liquid state, represented by the ternary system of MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO oxides. The increase of the basicity index is achieved through the addition of CaO, keeping constant the MnO/SiO<sub>2</sub> percentage relation of the system, in order to evaluate the behaviour of the chemical activity and its effect on the chemical composition resulting from the metal deposited by welding. Results show that it is possible to intensify the transfer of manganese to the deposited metal and, at the same time, reduce the transfer of silicon, sulfur, phosphorus and carbon.

*Keywords:* Manganese flux, chemical activity, Submerged arc welding, Metal deposition, Equilibrium system.

### INTRODUCCIÓN

Si se requiere de altos contenidos de manganeso en el cordón de soldadura es imprescindible que el alambre electrodo sea de alto contenido en este elemento (por ejemplo, el AWS EH14 que tiene 1,7-2,2% de Mn), mientras que la reducción del MnO presente en el fundente puede garantizar para bajos contenidos y en tal caso el alambre puede ser de bajo manganeso (por ejemplo el AWS EL12 que tiene 0,25-0,60% de Mn) (Puchol, 1998 & Castellanos, 1994). La reducción del manganeso ocurre fundamentalmente por el Fe<sub>(l)</sub> involucrado en el sistema ( $T \geq 3000$  K,  $\Delta G_{\text{FeO}} < \Delta G_{\text{MnO}}$ ) y también por la presión parcial del Fe<sub>(g)</sub> ( $P_{\text{Fe}} \approx 0,2$  atm) en la gota y en la zona central del baño, considerando la velocidad

de solidificación del baño y de la escoria (Puchol, 2008).

De otra parte, en otras investigaciones, (Podgayeskii & Kuzmienko, 1988 & Potapov, 1989) se ha activado el MnO a partir del aumento de la basicidad, desde el enfoque de la sustitución parcial del MnO por el MgO, basados en el criterio de la mayor polarizabilidad del catión Mg<sup>2+</sup> según la ecuación (1) en el óxido.

$$\left( P = \frac{q^+}{R_{\text{Me}^{n+}}}, R_{\text{Mg}^{2+}} < R_{\text{Mn}^{2+}} \right); (1)$$

donde:

P - Polarización, C/Å  
 $R_{Mg^{2+}}$  -Radio Iónico Å  
 $q^+$  ,Carga Iónica, C).

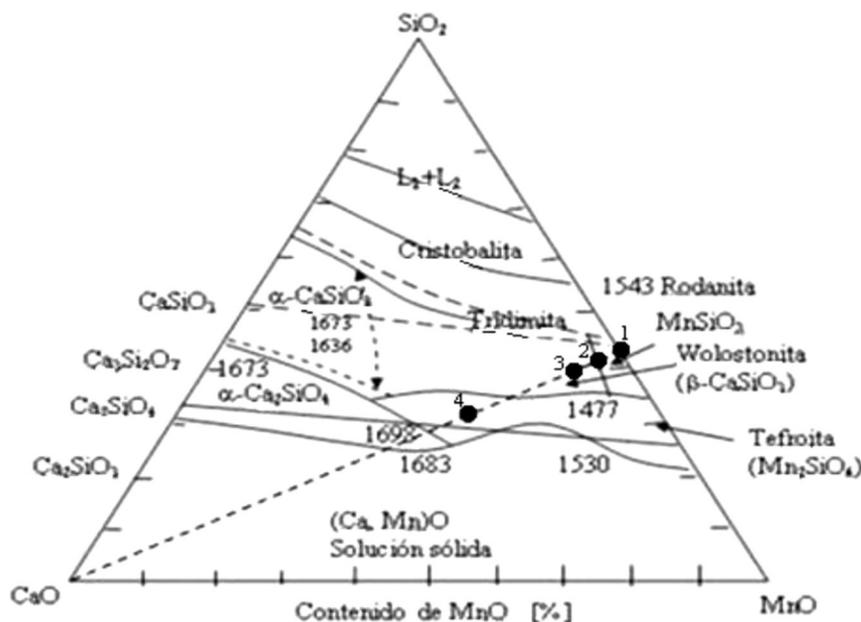
Sin embargo, el hecho de disminuir los contenidos de MnO (disminución del valor de la relación MnO/SiO<sub>2</sub>) en el fundente al aumentar el índice de basicidad ha dejado sin explorar la posibilidad de intensificar el índice de actividad química del MnO y disminuir el del SiO<sub>2</sub> a partir de la formación de silicatos más estables ( $\Delta G_{Ca_x(SiO_{3;4})_y} < \Delta G_{Mn_x(SiO_{3;4})_y}$ ) que tendría lugar si se adiciona E<sup>2+</sup>O<sup>2-</sup> (CaO, por ejemplo), para MnO/SiO<sub>2</sub> constante. Esto, que constituye el objetivo básico de este trabajo, puede ser de utilidad para lograr depósitos de igual contenido de manganeso con un alambre de menor contenido de éste, resultando una variante más económica.

Si los contenidos de CaO son próximos al 20%, en los fundentes al manganeso hasta ahora reportados por diversos autores (Podgayeskii & Kuzmienko, 1988), los contenidos de MnO resultan también próximos al 20% y se realizan adiciones de otros óxidos como el TiO<sub>2</sub> que fungen como correctores del sistema y encarecen aún más el sistema de óxidos del fundente. En tales casos en el diagrama ternario MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO de la figura 1, la ubicación cae en la pseudowolastonita.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Selección de la composición del sistema de óxidos a obtener

Con el fin de variar las condiciones de transferencia de elementos químicos al baño metálico con una relación MnO/SiO<sub>2</sub>=1,42 en el sistema de óxidos, se realizó un estudio de variación del Índice de actividad química relativa del fundente en función del contenido de CaO en éste, de manera que se logre un comportamiento en combinación con un alambre de bajo manganeso (EL12), equivalente al obtenido con el sistema FFMN1-EM12K reportado por los autores en un trabajo precedente (Crespo, 2003, 2007b). Para ello, manteniendo prácticamente invariable los contenidos de todos los componentes, el contenido de CaO fue variado con un incremento de un 2% a partir de la composición media del fundente FFMN1 (con relación R=MnO/SiO<sub>2</sub>=1.42), obteniéndose una serie de fundentes como muestra la tabla 1. El incremento de CaO fue realizado de tal manera que para el sistema de óxidos mayoritarios, que pueden ser valorados por el diagrama de estado MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO de la figura 1 (Podgayeskii & Kuzmienko, 1988; Potapov, 1989), ocurre un desplazamiento hacia el área de la tefroita (Mn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) sobre la línea recta (CaO-Zona de MnSiO<sub>3</sub>) en la dirección del vértice del CaO, hecho que no afecta las condiciones de fusibilidad para la síntesis del fundente de acuerdo con el rango de las isoterms de esta



**Figura 1.** Diagrama de estado del sistema ternario MnO- SiO<sub>2</sub>- CaO.

- 1 - Punto hipotético del sistema binario con relación MnO/SiO<sub>2</sub>=1,42(MnO:SiO<sub>2</sub>:CaO=58,68:41,32:0 %);
  - 2- Fundente FFMN1 (MnO:SiO<sub>2</sub>:CaO=56,92:40,0:3,08 %)
  - 3- Punto No 1 de la tabla 1 (MnO:SiO<sub>2</sub>:CaO=55,67:39,17:5,16 %)
  - 4- Punto No 8 de la tabla 1 (MnO:SiO<sub>2</sub>:CaO=46,90:33,02:20,08 %).

(Los números de cuatro dígitos en la figura representan la temperatura en grados Celsius.)

región que atraviesa la recta y la presencia de alrededor de un 6-7 % de  $\text{CaF}_2$  en la composición (tabla 1). Así, la ubicación en el área de la tefroita para contenidos de CaO cercanos al 20%, constituye un aspecto no reportado en las composiciones de fundentes de alto manganeso.

### Síntesis de los fundentes

Para la síntesis de los fundentes que responden a los contenidos de óxidos de la tabla 1 fueron preparadas mezclas minerales a partir de la consideración de la composición química de cada uno de los minerales específicos empleados, reportadas por los autores del presente trabajo

en investigaciones precedentes (Crespo, 2007b; Baune *et al.* 2000a). Dichos fundentes fueron obtenidos por procesamiento electrotérmico en horno de arco con crisol de grafito para una mezcla mineral total de 4 kg, a cada uno de los fundentes obtenidos le fue determinada la composición química por vía húmeda, la cual se muestra en la tabla 2, y sobre la base de ésta se determinaron los valores de los índices de actividad química relativa y de basicidades de los fundentes ( $A_p$ ); así como los índices de la actividad química relativa ( $A_{\text{MnO}}$  y  $A_{\text{SiO}_2}$ ) y de actividad termodinámica del MnO y del  $\text{SiO}_2$  ( $a_{\text{MnO}}$  y  $a_{\text{SiO}_2}$ ) (tabla 3), empleando para ello las ecuaciones (2) (3), (4) y (5) (Puchol, 2008; Baune *et al.* 2000b; Stukalo, 1987; Crespo, 2007a).

**Tabla 1.** Composición de los compuestos principales de los fundentes con variación de CaO para una relación MnO/SiO<sub>2</sub> constante.

N	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	R=(MnO/SiO <sub>2</sub> )
FFMN1	51,64	36,28	2,70	2,55	6,81	1,42
1	50,74	35,70	4,70	2,25	6,61	1,42
2	49,68	34,95	6,70	2,20	6,47	1,42
3	48,62	34,20	8,70	2,15	6,33	1,42
4	47,55	33,45	10,70	2,11	6,19	1,42
5	46,49	32,70	12,70	2,06	6,05	1,42
6	45,42	31,95	14,70	2,01	5,92	1,42
7	44,36	31,20	16,70	1,96	5,78	1,42
8	43,68	30,76	18,70	1,26	5,60	1,42

**Tabla 2.** Composición química media de los fundentes.

No.	MnO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	FeO	P	MnO/SiO <sub>2</sub>
1	49,22	34,65	4,56	2,40	6,41	0,52	0,69	0,14	1,19	0,086	1,42
2	48,16	33,91	6,50	2,36	6,27	0,58	0,70	0,14	1,17	0,084	1,42
3	47,15	33,21	8,44	2,31	6,14	0,59	0,67	0,14	1,15	0,082	1,419
4	46,12	32,5	10,38	2,28	6,01	0,59	0,66	0,13	1,13	0,080	1,419
5	45,08	31,77	12,33	2,23	5,87	0,65	0,64	0,13	1,11	0,078	1,418
6	44,06	31,07	14,26	2,19	5,74	0,63	0,63	0,13	1,09	0,077	1,418
7	43,04	30,36	16,20	2,15	5,61	0,64	0,61	0,12	1,07	0,076	1,418
8	42,46	29,95	17,76	2,05	5,36	0,63	0,60	0,12	1,01	0,057	1,418

$$B = \frac{0,018CaO + 0,025MgO + 0,006CaF_2 + 0,014(Na_2O + K_2O) + 0,007(MnO + FeO)}{0,017SiO_2 + 0,005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (2)$$

donde:

las concentraciones de los óxidos se expresan en por ciento (%) y el valor numérico delante del óxido es el inverso de la masa molecular del óxido en cuestión.

$$A_f = \frac{0,0167(SiO_2) + 0,0063(TiO_2) + 0,0039(Al_2O_3 + ZrO_2) + 0,0058B^2 (MnO)}{100B} \quad (3)$$

donde:

(SiO<sub>2</sub>), (TiO<sub>2</sub>), etc. – contenido de los componentes del fundente, en %.

$$a_{SiO_2} = 0,018 + 0,52A_{SiO_2} \quad (4)$$

$$a_{MnO} = 0,0036 + 0,143A_{MnO} \quad (5)$$

donde:

$A_{SiO_2} = 0,0167(SiO_2)_F / (100B)$  y  $A_{MnO} = 0,0058(MnO)_F B / 100$  – Índices de Actividades químicas relativas del SiO<sub>2</sub> y el MnO en el fundente.

**Tabla 3.** Índices de basicidad, de actividad química relativa de los fundentes y de actividad química relativa y termodinámica de los óxidos MnO y SiO<sub>2</sub>.

Nº	B	A <sub>F</sub>	A <sub>MnO</sub>	A <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	a <sub>MnO</sub>	a <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
1	0,824	0,0095	0,0024	0,0070	0,0039	0,0217
2	0,890	0,0090	0,0025	0,0064	0,0040	0,0213
3	0,955	0,0085	0,0026	0,0058	0,0040	0,0210
4	1,023	0,0082	0,0027	0,0053	0,0040	0,0208
5	1,097	0,0078	0,0029	0,0048	0,0040	0,0205
6	1,170	0,0075	0,0030	0,0044	0,0040	0,0203
7	1,248	0,0073	0,0031	0,0041	0,0040	0,0201
8	1,317	0,0071	0,0032	0,0038	0,0041	0,0200

### Obtención de los depósitos

Con los fundentes obtenidos para atenuar la dilución se realizaron 5 cordones superpuestos en probetas de acero al carbono con alambre EL12 de 2 mm, utilizando las siguientes condiciones de régimen: corriente de soldadura,

I<sub>s</sub>=280A; tensión del arco, U<sub>s</sub>=30-32V; velocidad de soldadura, V<sub>s</sub>=42m/h, con polaridad invertida y altura de capa de fundente de 25mm. A los depósitos obtenidos se le determinó la composición química, la cual se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4.** Composición química de los cordones obtenidos.

Nº	C, (%)	Mn, (%)	Si, (%)	P, (%)	S, (%)
0*	0,08	0,70	0,10	0,016	0,012
1	0,08	0,78	0,10	0,016	0,012
2	0,08	0,82	0,09	0,015	0,012
3	0,08	0,89	0,09	0,015	0,011
4	0,07	0,93	0,09	0,015	0,011
5	0,07	1,04	0,08	0,013	0,009
6	0,07	1,16	0,08	0,013	0,008
7	0,07	1,20	0,07	0,012	0,008
8	0,07	1,21	0,07	0,011	0,005

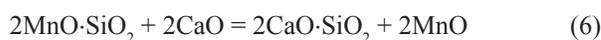
\* Este punto experimental corresponde a los resultados con el fundente FFMn1.

## ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la tabla 4 se aprecia que el contenido de Mn en el metal del cordón aumenta con el aumento del CaO, mientras que los otros elementos tienden a disminuir, siendo los valores de Mn de los fundentes 7 y 8 los de resultados más próximos a los obtenidos con el fundente FFMN1-EL12K y OK Flux 1040-EM12K (Crespo, 2007b, 2003). Lo anterior deja claro que con alambre EL12 el fundente (que en lo adelante llamaremos FFMN1A), con la relación porcentual  $MnO/SiO_2=1,42$ , para responder como homólogo de un fundente de alta sílice y alto manganeso y con electrodo EL12K, debe tener valores de CaO entre 16,2 y 17,76% en su composición química media y sus compuestos fundamentales deben estar en los rangos de composición siguientes:

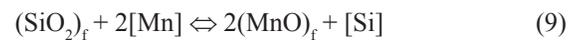
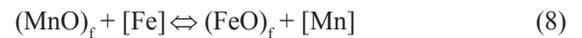
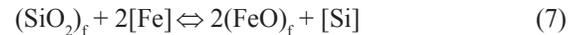
MnO (%)	SiO <sub>2</sub> (%)	CaO (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaF <sub>2</sub> (%)
42,28-44,36	30,45-31,2	16,7-18,7	1,91-1,96	5,64-5,78

El contenido de manganeso en el metal del cordón, según los datos de las tablas 4 y 3, aumenta con el aumento de la basicidad (aumento de CaO), aún cuando el contenido de MnO disminuye, manteniéndose constante la relación  $MnO/SiO_2=1,42$ . Esta relación está indiscutiblemente vinculada con el aumento de la interacción del MnO ( $A_{MnO}$ ,  $a_{MnO}$ ) al aumentar el CaO (tabla 3), pues al aumentar la basicidad por adición de CaO que forma en presencia de SiO<sub>2</sub> silicatos más estables que los que forma el MnO ( $\Delta G_{Ca_x(SiO_3,4)_y} < \Delta G_{Mn_x(SiO_3,4)_y}$ ), quedando este último menos enlazado en el fundido, lo cual equivale a aumentar su concentración en la frontera interfase metal-sistema de óxidos, según la ecuación (6), dada por Podgayskii (citado por Puchol, 1998), entre otros.



Para el silicio el fenómeno es todo lo contrario, el aumento de la basicidad trae consigo la formación de compuestos más estables con el SiO<sub>2</sub>, lo que equivale a una disminución de la actividad del SiO<sub>2</sub> en la frontera interfase.

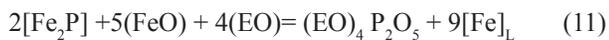
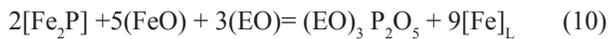
Los procesos de oxidación reducción del silicio y el manganeso bajo fundentes con altos contenidos de MnO y SiO<sub>2</sub> son abordados por varios autores. Podgayskii & Potapov proponen las ecuaciones (7), (8) y (9) (citados por Puchol, 1998; Castellanos, 1994):



El monóxido de hierro (wustita) se disuelve en la escoria y parcialmente en el metal líquido, quedando como resultado de las ecuaciones descritas el metal enriquecido al mismo tiempo con silicio, manganeso y oxígeno. La reducción del manganeso por el hierro ocurre en todas las zonas de temperatura (Puchol, 1998), pero se hace más intensa a partir de los 2300 °C (en el baño fundido) (Crespo, 2003). De lo anterior se infiere que el manganeso como desoxidante es más activo en las zonas de bajas temperaturas, mientras el silicio es activo para temperaturas más altas (en la zona delantera del baño y en el arco). Es decir, que sobre el contenido de silicio en la composición final del depósito (tabla 4) ha habido una concurrencia que puede ser interpretada por las ecuaciones (6), (7), (8) y (9), donde el reforzamiento de la actividad termodinámica del MnO (tabla 3 y ecuación (6)) ha jugado un efecto de aumento de concentración de este óxido, desplazando el equilibrio de la reacción de la ecuación (9) hacia la izquierda, en cuanto que la reacción de la ecuación (8) es desplazada hacia la derecha.

La influencia de la basicidad sobre el carbono es negativa, como se advierte en las tablas 3 y 4. Este fenómeno está asociado a lo planteado acerca de la disminución de la actividad química del SiO<sub>2</sub> con el aumento de la basicidad, pues una menor actividad del SiO<sub>2</sub> en el fundente con alto MnO significa que, este último es liberado al formarse Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> basado en la reacción (4), reduciéndose hasta Mn por la reacción de la ecuación (8) con la formación de FeO que parcialmente pasa al metal líquido y pudiendo oxidarse en ello el carbono.

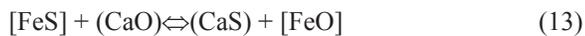
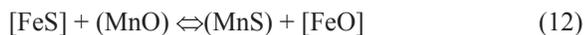
El aumento de CaO en el sistema (aumento de la basicidad) ha condicionado la disminución del contenido de fósforo en el depósito (tablas 2, 3, 4). Para este elemento químico en el depósito la influencia de la basicidad del sistema de óxidos es un hecho evidente, claramente reflejado de modo general en las ecuaciones (10) y (11).



donde:

EO- óxidos básicos

El azufre, al igual que el fósforo, ha disminuido con la basicidad (con aumento de CaO), como se advierte en las tablas 2, 3, 4. Este elemento, como se refleja en las ecuaciones (12) y (13), recibe un efecto de carácter dual, pues el CaO y otros compuestos básicos no sólo influyen sobre el azufre directamente disminuyendo su contenido en el baño (ecuaciones (12)), sino que aumentan la actividad del MnO (ecuación (6) y tabla 3) el cual, según la ecuación (12), disminuye el contenido de azufre, considerándose un desulfurante fuerte (Podgayeskii & Kuzmienko, 1988; Potapov, 1989).



## CONCLUSIONES

El aumento de CaO, para condiciones invariantes de relación MnO/SiO<sub>2</sub>=1.42, aumenta el contenido de Mn en el depósito metálico y disminuye los contenidos de Si, C, P, S al aumentar la actividad del MnO y al disminuir la concentración de SiO<sub>2</sub> en el fundente, favoreciendo consecuentemente la reducción del MnO y limitando la del SiO<sub>2</sub>.

El aumento del CaO en el sistema ternario hasta aproximadamente 20% para un valor constante de MnO/SiO<sub>2</sub>=1,42 conduce a la región de la tefroita, lo cual no afecta las condiciones de fusibilidad del sistema de acuerdo con las isotermas de esta región. Tal ubicación (CaO en el entorno de 20%) en el sistema ternario es un aspecto novedoso para fundentes de altos contenidos de SiO<sub>2</sub> y MnO, que generalmente se ubican en la región de la pseudowalastonita.

Para elevados contenidos de CaO, con una relación MnO/SiO<sub>2</sub>=1.42, el fundente debe cumplir los siguientes requerimientos de composición de sus compuestos principales (fundente FFMN1A), respondiendo en combinación con el electrodo EL12 similar al fundente FFMN1, con electrodo EM12K. (MnO=42,28-44,36%; SiO<sub>2</sub>=30,45-31,2%; CaO=16,7-18,7%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1,91-1,96% y CaF<sub>2</sub>=5,64- 5,78 %).

La combinación de fundente de elevado contenido de CaO y relación MnO/SiO<sub>2</sub>=1,42 con electrodo EL12 posibilita disminuir los costos, tanto de producción de fundente al disminuir el MnO, (consumo de pirolusita) con aumento de CaO (consumo de caliza), como por la utilización de un alambre de bajo manganeso que es más barato frente a uno de medio manganeso (EM12K).

## REFERENCIAS

- BAUNE, E., BONNET, C., LIU, S. (2000a). Reconsidering the basicity of a FCAW Consumable-Part 1: Solidified Slag Composition of a FCAW Consumable as a Basicity Indicator. *Welding Journal*, 3, pp. 57-65.
- BAUNE, E., BONNET, C., LIU, S. (2000b). Reconsidering the basicity of a FCAW Consumable-Part 2: Verification of the Flux/Slag Analysis Methodology for Weld Metal Oxygen Control. *Welding Journal*, 3, pp. 66-71.
- CASTELLANOS, G. (1994). Consideraciones sobre el coeficiente de transferencia. *Rev. Construcción de Maquinaria*, 2.
- CRUZ-CRESPO, A. (2003). Caracterización de un mineral de manganeso para su utilización en la síntesis de fundentes para la soldadura automática. *Rev. Metal. Madrid*, 39, pp. 114-122.
- CRUZ-CRESPO, A. (2007a). Estudio de los vínculos de la composición de un fundente fundido con su estructura y propiedades. *Soldagem & Inspecao*, 12, No. 4, 305-315.
- CRUZ-CRESPO, A. (2007b). Obtaining a Submerged arc Welding Flux of the MnO-SiO<sub>2</sub>-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> System by Fusion. *Welding International*, 7, pp. 502-511.

- PODGAYESKII, V. & KUZMIENKO, G. (1988). Teoría de las escorias, Kiev.
- POTAPOV, N. N. (1989). *Materiales para soldar. Gases protectores y fundentes*, Moscú, Mashinoestroyeniya.
- PUCHOL, R. Q. (1998). Algunas consideraciones sobre la influencia de la constitución matricial de los fundentes cerámicos y la composición química del metal depositado mediante la soldadura automática bajo fundente. *Rev. Minería y Geología*. XV, No.2.
- PUCHOL, R. Q. (2008). Conceptualizaciones científico-técnicas sobre el desarrollo de consumibles de soldadura a partir de minerales y residuales sólidos cubanos. Tesis Doctoral de 2º Grado. Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas (en edición), p. 100.
- STUKALO, V. & A., V. (1987). Actividad termodinámica de los fundentes del sistema MnO- SiO<sub>2</sub>. *Avtomaticheskaya Sbarka*, 1, pp. 40-42.