

# Reducción carbotérmica de pirolusita para la obtención de ferromanganeso y escoria, adecuados al desarrollo de materiales de soldadura<sup>(\*)</sup>

A. Cruz-Crespo\*, L.L. García-Sánchez\*\*, R. Quintana-Puchol\*, L. Perdomo González\*, C.R. Gómez-Pérez\*, G.E. Jiménez-Vielsa\*\*\* y A. Cores-Sánchez\*\*\*\*

## Resumen

Se plantea la obtención de ferromanganeso de alto carbono mediante la reducción carbotérmica de pirolusita, en horno eléctrico de arco de corriente continua. Se establece la composición ideal de los óxidos de la escoria para la obtención de un fundente utilizable en la soldadura por arco sumergido (SAW). Se realiza el cálculo de los componentes de la carga (pirolusita, coque, virutas de acero, caliza, rutilo y fluorita) para la tecnología sin fundente, de obtención de FeMn, teniendo en cuenta las características de los fundentes para la soldadura del sistema SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO. Se realizan ensayos de reducción de los materiales de la carga para la obtención de FeMn y escoria, que luego se utilizan en el desarrollo de un fundente para SAW.

## Palabras clave

Reducción carbotérmica. Ferromanganeso. Escoria. Fundente. Soldadura por arco sumergido.

## Carbothermic reduction of pirolusite for obtaining carbon bearing ferromanganese and slags, adequated to the development of welding materials

## Abstract

The high carbon ferromanganese obtained by means of carbothermic reduction in an electric arc furnace of direct current is proposed. The ideal composition of slag oxides to achieve a flux to be used in the submerged arc welding (SAW) is established. Calculation for charge components (pirolusite, coke, steel wool, lime, rutile and fluorite) for no fluxes technology for FeMn is carried out taking into account the welding fluxes characteristics of the SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO system. Charge materials reduction experiments to obtain FeMn and slag are used to develop a SAW flux.

## Keywords

Carbothermic reduction. Ferromanganese. Slag. Flux. Submerged arc welding.

## 1. INTRODUCCIÓN

El ferromanganeso está presente en la carga aleante de la mayoría de los materiales de soldadura ya que, en sus tres funciones metalúrgicas (aleación, desoxidación y desulfuración), garantiza los requerimientos de los depósitos en cuanto a composición química, estructura y propiedades. El ferromanganeso adquiere una importancia especial en el desarrollo de materiales para la recuperación de piezas que, en lo fundamental, están dirigidos hacia las condiciones de trabajo con desgaste abradi-

vo e impacto. Para el empleo del ferromanganeso en la fabricación de materiales de soldadura es necesario realizar un proceso de reducción hasta la obtención de tamaño de grano  $\leq 0,25$  mm, que ocasiona un aumento de los costos. Esto último se puede disminuir mediante un proceso de fragilización por choque térmico por vertido en agua que asegura, además, la granulación de la escoria y la separación fácil de los productos<sup>[1 y 2]</sup>.

En sentido general, existe una tendencia para el aprovechamiento de los residuos metalúrgicos en la obtención de materiales destacándose,

(\*) Trabajo recibido el día 29 de mayo de 2003 y aceptado en su forma final el día 14 de julio de 2004.

(\*) Centro de Investigaciones de la Soldadura, Universidad Central "Marta Abreu" de las Villas, Carretera a Camajuani, km 5 1/2. Santa Clara, Villa Clara, Cuba.

(\*\*) Centro de Investigaciones Metalúrgicas (CIME), Avda. 512, 23611, esq. 240, La Lisa, Marianao, Ciudad de La Habana, Cuba.

(\*\*\*) Centro de Investigaciones Siderúrgicas (CIS), La Pasa, Dique Norte, Nicaro, Holguín, Cuba.

(\*\*\*\*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), Avda. Gregorio del Amo, 8, 28040 Madrid, España.

dentro de la misma, el empleo de escorias en los materiales de construcción. En el caso de las escorias de ferromanganeso se han publicado estudios del aprovechamiento de estos residuos en la obtención de fundentes para la soldadura por arco sumergido (SAW) [3]. Se ha estudiado, también, la obtención simultánea de ferrocromo y una escoria aplicable a la obtención de un fundente aglomerado [1].

La producción mundial de mineral de manganeso se destina fundamentalmente a la obtención de ferromanganeso para la producción de acero. En el caso particular de Cuba, existen yacimientos de minerales de manganeso para la obtención de ferromanganeso y silicomanganeso [4-6]. En este trabajo se utiliza el mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute", ubicado dentro de la franja de rocas manganíferas de 200 km de extensión, de la zona oriental de Cuba, a 50 km al noroeste de la ciudad de Santiago de Cuba y a 30 km al suroeste de la ciudad de Bayamo. El origen del mencionado yacimiento es volcánico-sedimentario y se formó en el cretáceo superior.

La mayor parte de los estudios han estado dirigidos hacia el sector siderúrgico, que demanda grandes volúmenes de producción y, en consecuencia, una elevada inversión de capital [4-6]. Sin embargo, en la producción de materiales de soldadura, los volúmenes de demanda son sustancialmente inferiores y, por tanto, la inversión de capital es más viable. A ello, se añade que las propias instalaciones de pequeño formato para la producción de fundente en horno eléctrico de arco pueden asumir estas producciones para cubrir una demanda dada [1 y 7].

Sobre la base de las premisas planteadas se traza, como objetivo básico, la obtención conjunta de FeMn de alto carbono y una escoria que se adecuen a las características de materiales de soldadura.

## 2. DEFINICIÓN DE LA TECNOLOGÍA

Para el proceso metalúrgico de reducción de minerales de manganeso la literatura establece una serie de limitaciones [2, 8 y 9], como son:

- Contenido de manganeso  $\geq 47$  %.
- Contenido de sílice  $\leq 11$  %.
- Contenido de fósforo por cada 1 % de manganeso  $\leq 0,0035$  %.
- Relación Mn/Fe  $\geq 6$ , para una aleación de 76 % de Mn.

El mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute" cumple con estas limitaciones como se puede apreciar en la Tabla I [10] y, por consiguiente, se establece que dicho mineral puede ser sometido a un proceso de reducción carbotérmica con el fin de lograr un ferromanganeso de alto carbono.

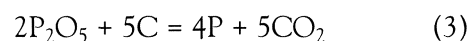
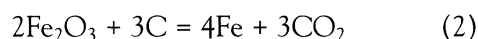
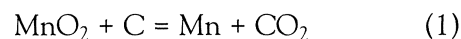
Un grupo de autores, como Jiménez y Riss, entre otros [4 y 9], plantea la existencia de dos tecnologías para la obtención de ferromanganeso de alto carbono: con fundente (con adición de caliza) y sin fundente (con adición de viruta). En nuestro caso, se busca una aleación que satisfaga las necesidades de un consumible para la fabricación de materiales de soldadura y una escoria con un sistema de óxidos que se corresponda con las características químicas, metalúrgicas y tecnológicas de una matriz de un fundente SAW. Para lograr tales propósitos se propone un esquema de proceso, que parte de una carga con adición de viruta pero que concibe la adición de modificadores del sistema de óxidos de la escoria (Fig. 1).

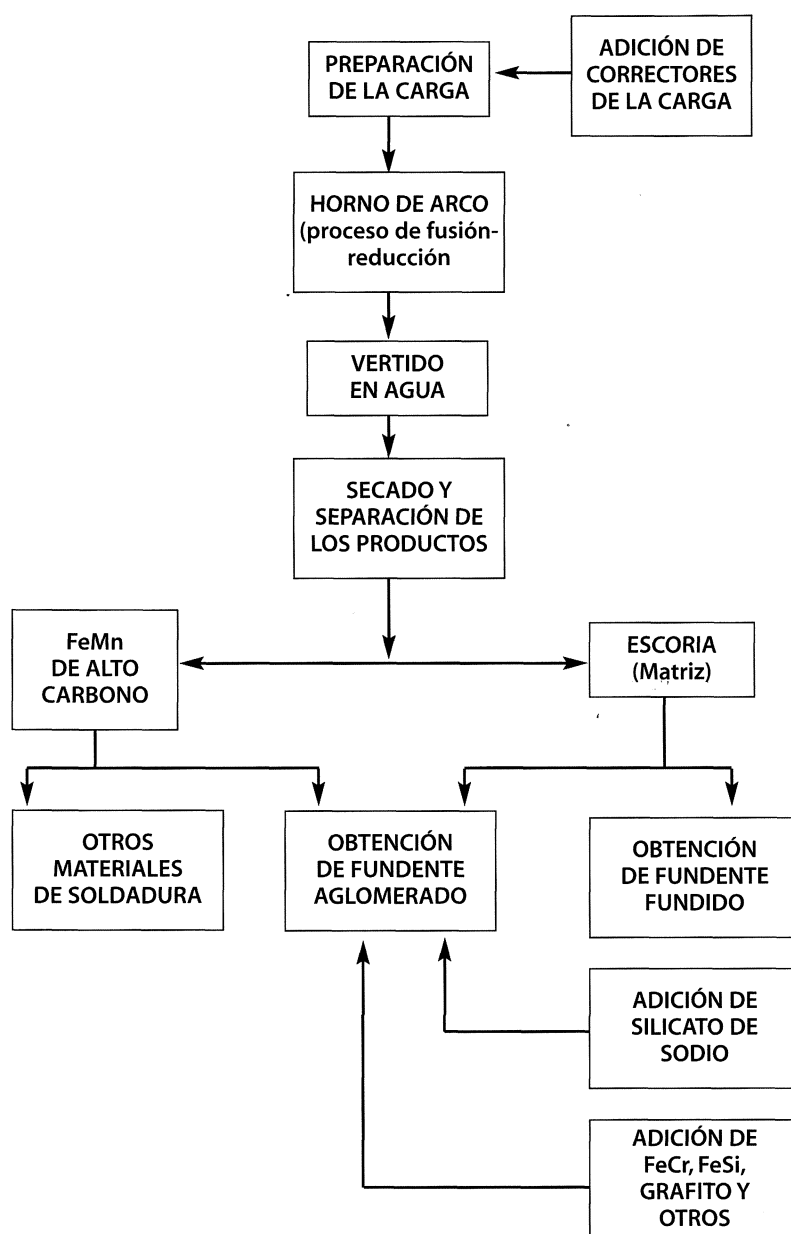
Se aprecia un vertido en agua que asegura la granulación y fragilización por choque térmico de los productos (FeMn y escoria) que ocasiona un menor gasto energético en la molienda posterior. Como se aprecia, la escoria se convierte en soporte matricial de un fundente al que se le adiciona parte del FeMn obtenido y otros componentes en función de carga aleante, realizándose la aglomeración con adición de silicato de sodio. El FeMn obtenido es superior en masa al necesario para la conversión de toda la escoria en fundente y, por ello, puede ser destinado a la obtención de otros materiales (fundentes, electrodos tubulares, electrodos sintéticos, etc.).

## 3. CÁLCULO DE CARGA

### 3.1. Obtención de FeMn sin fundente

Se ha tomado como base de cálculo 100 g de mineral de manganeso (Tabla I). Todos los óxidos del mineral se reducen en igual extensión (reacciones 1-6), ya que cada reacción tiene su propia termodinámica y grado de desarrollo.





**Figura 1.** Esquema de flujo del proceso de obtención de ferromanganeso con aprovechamiento de la escoria en la formación de un fundente.

Figure 1. Sequence scheme of the processes for ferromanganese obtaining with development of the slag in the making-up of the flux.

**Tabla I.** Análisis químico del mineral de manganeso, % en masa

Table I. Chemical analysis of the manganese ore, % in mass

Óxido	MnO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> O
Contenido	76,86	8,60	2,06	2,00	1,17	0,32	0,27	5,22

El MnO<sub>2</sub> se reduce a manganeso un 80 % por la reacción (1)<sup>[7 y 11]</sup>, pasando, en este caso, a la aleación 40,28 g. El Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se reduce a hierro un

95 %<sup>[2,8]</sup>, pasando a la aleación 0,80 g. El P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, por su parte, se reduce a fósforo un 68 %, pasando al metal 0,083 g. El 32 % no reducido (0,08 g) pasa a la escoria. En las reacciones se consume una cantidad de carbono y se genera CO<sub>2</sub>, según la estequiometría correspondiente.

Los contenidos de silicio, carbono y hierro, en la aleación, son del orden de 2,7 y 12 %, respectivamente<sup>[9 y 12]</sup>, por lo que el 79 % restante corresponde al manganeso y fósforo. La composición de la aleación se muestra en la tabla II.

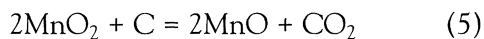
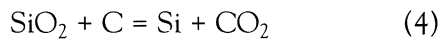
**Tabla II.** Composición de la aleación obtenida por cálculo

*Table II. Composition of the alloy obtained by calculation*

Elemento	Mn	Fe	C	Si	P	Σ
Masa, g	40,280	6,131	3,576	1,022	0,083	51,092
Contenido, %	78,84	12,00	7,00	2,00	0,16	100,00

Para alcanzar el contenido requerido de hierro en la aleación (6,131 g) se hace necesario añadir un componente de carga que lo aporte ya que, como se planteó, el mineral de manganeso solo aporta 0,8 g. Por tanto, el hierro necesario (5,331 g) se añade mediante la adición de 5,671 g de viruta de acero (~ 94 % Fe) en la carga, para 100 g de mineral.

El contenido de silicio en la aleación (1,022 g) se alcanza a partir de la reducción de 2,199 g de SiO<sub>2</sub> presente en el mineral, mediante la reacción (4) [9 y 12]. A la escoria, pasan 6,378 g de MnO por la reducción del 10 % del MnO<sub>2</sub> del mineral, mediante la reacción (5) [8]. Para ello, se requiere un consumo de 0,529 g de carbono y se genera 1,938 g de CO<sub>2</sub>. En el caso del SiO<sub>2</sub>, pasan 6,72 g a la escoria, considerando el consumido en la reducción por la reacción (4). La escoria, también, tiene 0,05445 g de FeO por la reducción del 5 % del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> del mineral mediante la reacción (6) [2 y 8].



Las ecuaciones anteriores se han utilizado con el objetivo de simplificar los cálculos. En la realidad los procesos de reducción del MnO<sub>2</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con el carbono se efectúan mediante una serie de procesos intermedios que involucran la participación del CO como reductor de acuerdo a la ecuación de Boudouard (C + CO<sub>2</sub> = 2CO).

En la tabla III se muestra la composición calculada de la escoria obtenida de la reducción del mineral.

**Tabla III.** Composición de la escoria obtenida por cálculo de la reducción del mineral

*Table III. Composition of the slag obtained by calculation of the reduction of the ore*

Componente	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Σ
Masa, g	6,720	6,378	2,020	2,130	0,330	0,054	0,080	17,762
Contenido, %	37,83	35,92	11,65	11,99	1,86	0,30	0,45	100,00

Como plantea un grupo de autores [2 y 9], el 10 % del MnO<sub>2</sub> se reduce a manganeso mediante la reacción (1) y se volatiliza pasando a los gases, lo que representa, en este caso particular, 5,035 g de manganeso.

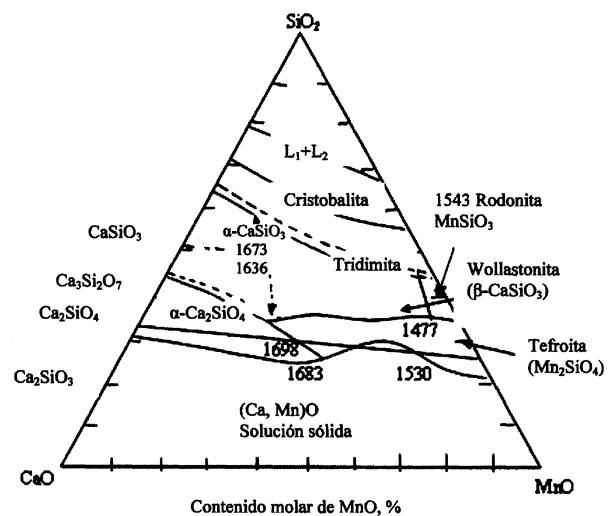
La suma de todo el carbono consumido en la reducción de los óxidos y el que pasa a la aleación (14,63 g) constituye el carbono necesario para la reducción carbotérmica del mineral. El aporte de carbono se realiza mediante la adición de coke con un 87 % de carbono fijo.

Finalmente, la carga, sobre la base de 100 g de mineral de pirolusita para la variante tecnológica sin fundente, queda de la siguiente forma, en g:

Mineral de manganeso	100,00
Coque	16,78
Viruta de acero	5,67
Total	122,45

### 3.2. Adición de correctores de escoria

La composición de la escoria obtenida (Tabla III) se sitúa en el sistema ternario SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO de la figura 2 (44,3 %, 42,05 % y 13,65 %, respectivamente, recalculado al 100 %). Un aumento de CaO hasta el 35 %, manteniendo constante la relación MnO/SiO<sub>2</sub>, lleva el sistema hacia la región de la tefroita ubicada entre las isotermas 1.200 y 1.250 °C, que satisface la necesidad básica de los fundentes de soldadura al fundirse 250-300 °C por debajo de la temperatura de fusión del acero [13 y 14]. Dicho desplazamiento en el sistema ternario lleva



**Figura 2.** Sistema ternario de óxidos SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO.

*Figure 2. Ternary oxides system SiO-MnO-CaO.*

implícito un aumento de la basicidad de la escoria y de la actividad del MnO, contribuyendo por una parte a una mayor recuperación del manganeso durante la reducción de la pirolusita y, por otra, lleva a una mayor transferencia del Mn a los depósitos de soldadura al emplear dicha escoria como matriz de un fundente. Ello se explica a partir de la formación de silicato de calcio más estable que el de manganeso. Para el silicio el fenómeno es inverso.

El 35 % de CaO se logra mediante la adición de 7,92 g de caliza (98,57 % CaCO<sub>3</sub>)<sup>[7]</sup> por 100 g de mineral de manganeso en la carga al horno para la obtención de ferromanganeso que se corresponde con el incremento esperado.

En los fundentes de soldadura del sistema SiO<sub>2</sub>-MnO-CaO es común la presencia de TiO<sub>2</sub> como modificador del sistema en valores que para algunos fundentes alcanza el 9 %, lo cual se debe al efecto de este óxido sobre un conjunto de propiedades, entre las cuales se destacan su influencia sobre la estabilidad, el desprendimiento de la costra de escoria y el aspecto del cordón<sup>[13 y 15-17]</sup>. El CaF<sub>2</sub> es también un modificador común en fundentes de este tipo por su influencia sobre las propiedades, destacándose, entre otras, su efecto sobre la fluidez, el aspecto del cordón y el desprendimiento de la costra de escoria. Con frecuencia el CaF<sub>2</sub> en estos fundentes alcanza valores que oscilan alrededor de un 6 %<sup>[3,14 y 16-18]</sup>. La adición de TiO<sub>2</sub> y CaF<sub>2</sub> a la escoria que será matriz del fundente de soldadura se realiza sobre la base de la adición de las correspondientes cantidades de 2,38 g de rutilo (99 % TiO<sub>2</sub>) y 1,63 g de fluorita (96,1 % CaF<sub>2</sub>) por 100 g de mineral.

La carga, después de la adición de correctores al sistema de escoria para adecuar sus propiedades a las características de una matriz de un fundente, queda de la siguiente forma, en g:

Mineral de manganeso	100,00
Coque	16,78
Viruta de acero	5,67
Caliza	7,92
Rutilo	2,38
Fluorita	1,63
Total	134,38

**Tabla IV.** Composición de la escoria (matriz) obtenida por cálculo de la reducción del mineral con la adición de correctores

*Table IV. Composition of the slag (matrix) obtained by calculation of the ore reduction with the addition of correctors*

Componente	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	Σ
Masa, g	6,790	6,378	6,443	2,355	2,191	1,570	0,386	0,066	0,080	0,020	26,263
Contenido, %	25,85	24,28	24,53	8,97	8,34	5,98	1,47	0,25	0,332	0,008	100,00

La escoria (matriz) que se obtiene como resultado de tales adiciones responde a la composición reflejada en la tabla IV.

En la tabla V se dan los valores de basicidad (B), actividad química relativa de la escoria de la tabla III (Ae) y de los óxidos SiO<sub>2</sub> y MnO (A<sub>SiO<sub>2</sub></sub> y A<sub>MnO</sub>), así como la actividad termodinámica de estos últimos, determinados por las expresiones (7-12)<sup>[Ref.13,21 y 22]</sup> que, al comparar con los resultados para la escoria (matriz) con adición de modificadores, cuya composición fue dada en la tabla IV, se obtiene, como era de esperar (tabla V), una mayor basicidad y actividad del MnO, mientras para el SiO<sub>2</sub> ocurre al contrario.

$$B = \frac{0,018CaO+0,025MgO+0,006CaF_2+0,014(Na_2O+K_2O)+0,007(MnO+FeO)}{0,017SiO_2 + 0,005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (7)$$

$$A = \frac{SiO_2+0,05(TiO_2)+0,4(Al_2O_3+ZrO_2)+0,42B^2(MnO)}{100B} \quad (8)$$

$$A_{MnO} = \frac{0,42B(MnO)}{100B} \quad (9)$$

$$A_{SiO_2} = \frac{SiO_2}{100B} \quad (10)$$

$$a_{MnO} = 0,0036 + 0,143A_{MnO} \quad (11)$$

$$a_{SiO_2} = 0,018 + 0,52A_{SiO_2} \quad (12)$$

**Tabla V.** Valores de basicidad y actividad química relativa de la escoria y actividades químicas relativas (A<sub>MnO</sub> y A<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) y termodinámica (a<sub>MnO</sub> y a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) del MnO y SiO<sub>2</sub> para los sistemas de las Tablas III y IV

*Table V. Basicity values and relative chemical activity of the slag and relative (A<sub>MnO</sub> and A<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) and thermodynamic (a<sub>MnO</sub> and a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) activities of the MnO and SiO<sub>2</sub> for the system of the tables III and IV*

Escoria	B	A	A <sub>MnO</sub>	A <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	a <sub>MnO</sub>	a <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
Sin corrector	0,725	0,697	0,109	0,522	0,019	0,289
Sin corrector	0,725	0,697	0,109	0,522	0,019	0,289

Además de los gases comentados anteriormente en el apartado 3.1, como resultado de la descomposición de la caliza añadida a la carga, pasa a los gases 3,434 g de CO<sub>2</sub>, aportando el rutilo 0,002 g de azufre para una masa total de gases de 54,318 g y para una carga sobre la base de 100 g de mineral. La composición porcentual de los gases es como sigue: 9,98 % H<sub>2</sub>O, 9,27 % Mn, 80,75 % CO<sub>2</sub> y  $4 \times 10^{-5}$  % S.

#### 4. OBTENCIÓN EXPERIMENTAL DE LA ALEACIÓN Y LA ESCORIA

##### 4.1. Proceso de fusión-reducción

Con el fin de comprobar el comportamiento de la carga establecida en los cálculos y análisis realizados anteriormente se ensayaron seis cargas, llevando cada carga: 2 kg de pirolusita, 0,336 kg de coque, 0,113 kg de viruta, 0,158 kg de caliza, 0,048 kg de rutilo y 0,033 kg de fluorita.

Los componentes de carga, con granulometría entre 0,25 y 5 mm, fueron dosificados según sus proporciones correspondientes en una balanza y mezclados en un mezclador de tambor rotatorio durante 30 min. Las cargas preparadas fueron sometidas al procesamiento por fusión-reducción en un horno eléctrico de arco con crisol de grafito acoplado a una fuente de corriente continua tipo MANSFELD. Se realizaron tres coladas de dos cargas cada una (5,376 kg de carga por colada), operando a 700 A y 40 V. La alimentación se realizó de manera gradual alrededor del electrodo formando un cono, bajo el cual quedó sumergido el arco, para un mayor aprovechamiento de la energía y reducir así las pérdidas de manganeso por volatilización en la zona de alta temperatura.

La estabilidad del arco fue óptima durante la colada. Una vez fundida toda la carga dentro del horno y alcanzada la temperatura de alrededor de

1.600 °C, medida con un pirómetro óptico, se dejó durante 5 min para asegurar la homogeneidad de temperatura y composición, realizándose, a continuación, el vertido en una cubeta con agua para la granulación y fragilización de los productos que fueron extraídos y secados al aire. El ferromanganeso y la escoria obtenidos de cada colada se separaron mediante clasificación por tamizado con un tamiz de malla de 2 mm, presentando la aleación más del 97 % de granos por encima de 2 mm y siendo su tamaño promedio de 8 mm, mientras que la escoria de color pardo y apariencia vítrea-porosa se desmenuzó de manera mecánica a tamaños menores de 2 mm. Los resultados de colada se reflejan en la tabla VI.

Como se puede observar, el rendimiento es alto en todos los casos en comparación con los resultados teóricos de las Tablas II y IV. Los resultados son próximos entre sí como prueba de una buena reproducibilidad de los mismos. El índice de multiplicidad de la escoria es, aproximadamente, de 0,5 en las tres coladas realizadas a pesar de la adición complementaria de modificadores del sistema de escoria que posteriormente será la matriz de un fundente.

Considerando los parámetros del horno, así como los resultados medios de colada el consumo de energía real es:  $(700 \text{ A} \times 40 \text{ V} \times 33,83 \text{ min} / 60 \text{ min}) / 1,984 \text{ kg} = 7.957 \text{ Wh/kg}_{\text{Aleación}}$  ó  $(700 \text{ A} \times 40 \text{ V} \times 33,83 \text{ min} / 60 \text{ min}) / 2,999 \text{ kg} = 5.264 \text{ Wh/kg}_{\text{Aleación+escoria}}$ . Por otra parte, el aprovechamiento de los dos productos del proceso da lugar, a nuestro juicio, a considerar la suma de ambos en el consumo energético.

##### 4.2. Características de los productos

###### 4.2.1. Aleación

La composición química de la aleación, obtenida experimentalmente en un equipo de absorción

**Tabla VI.** Resultados de coladas de obtención carbotérmica de ferromanganeso y escoria

*Table VI. Melting results of carbothermi obtaining of ferromanganese and slag*

Colada	Masa de los productos		Rendimiento frente al		Tiempo de colada, min.
	aleación, kg		teórico, %		
1.050646	Aleación	Escoria	Aleación	Escoria	
2.044					
1	2,008	1,005	98,24	95,66	35,20
2	1,986	1,009	97,16	96,04	33,25
3	1,957	1,030	95,70	98,03	33,05
Promedio	1,984	1,015	97,03	96,58	33,83

atómica Varian Spectra AA220, se muestra en la tabla VII.

Los contenidos de los elementos de la tabla VII son muy próximos a los resultados teóricos pronosticados en la tabla II, incluso el contenido de silicio, que constituye una preocupación permanente en la producción de ferromanganeso alto en carbono, resultó ser más bajo. De acuerdo con la clasificación de Nippon Steel Corporation para el ferromanganeso la aleación de la tabla VII responde a las exigencias establecidas y se puede utilizar en la fabricación de materiales para el recargue por soldadura con vistas a la obtención de depósitos con presencia de carburos de manganeso<sup>[18 y 19]</sup>. La relación de manganeso y carbono en el ferromanganeso obtenido es un indicio de la presencia de carburos en la aleación que favorecen la obtención de depósitos con la presencia de estos elementos.

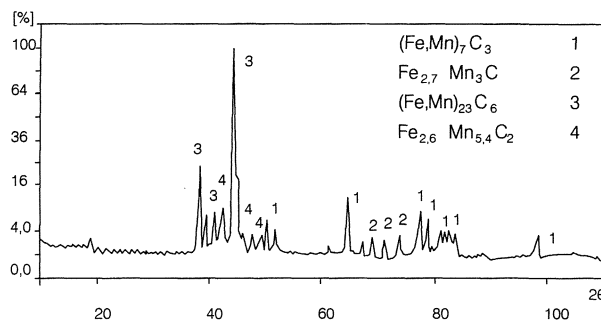
El ferromanganeso se caracterizó, también, por difracción de rayos X, utilizando un equipo Philips, modelo PW 1010, con anticátodo de Cu, filtro de LiF y con radiación monocromática  $\text{CoK}_\alpha$ . En la figura 3 se muestra el difractograma obtenido. Como consecuencia del vertido de la masa metálica líquida sobre agua hay un enfriamiento brusco que trae consigo que las fases presenten un grado de desorden reticular apreciable. En la aleación están presentes varias fases, representadas en orden de importancia por carburos complejos de manganeso y hierro del tipo  $(\text{Fe, Mn})_7\text{C}_3$  y  $\text{Fe}_{2,7}\text{Mn}_3\text{C}$  con una apreciable deformación reticular y baja cristalinidad. También se ha detectado la presencia de  $(\text{Fe, Mn})_{23}\text{C}_6$ , y  $\text{Fe}_{2,6}\text{Mn}_{5,4}\text{C}_2$ , así como carburos del tipo  $\text{Fe}_3\text{C}$  y  $\text{FeC}$ . La existencia de  $\text{FeMn}_3$  no se puede descartar, aunque las reflexiones más importantes están algo solapadas por las reflexiones de las fases predominantes.

La presencia de carburos en la aleación confirma la viabilidad de utilizar ésta en la carga aleante de materiales de soldadura para obtener depósitos con alto contenido de tales carburos, favoreciendo así la transferencia del manganeso y del carbono.

**Tabla VII.** Composición química media de la aleación obtenida experimentalmente

*Table VII. Chemical composition of the alloy obtained experimentally*

Elemento	Mn	Fe	C	Si	P
Contenido, %	76,36	13,24	6,48	1,15	0,23



**Figura 3.** Difractograma del ferromanganeso obtenido.

*Figure 3. Diffractogram of the obtained ferromanganeso.*

#### 4.2.2. Escoria

La composición química, determinada por vía húmeda, de la escoria (matriz) resultante de la reducción de las cargas para la obtención de ferromanganeso, se muestra en la tabla VIII.

A partir de los resultados de composición química de la tabla VIII se determinó por las ecuaciones (7-12) la basicidad y actividad química relativa de la matriz obtenida experimentalmente así como las actividades químicas relativas y termodinámicas del  $\text{MnO}$  y  $\text{SiO}_2$ , respectivamente, cuyos resultados se muestran en la tabla IX.

Como era de esperar la escoria (matriz) obtenida responde al sistema mayoritario de óxidos  $\text{SiO}_2$ - $\text{MnO}$ - $\text{CaO}$  con la presencia de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaF}_2$ . Según el sistema ternario de la figura 2 la escoria se sitúa en la región de la tefroíta entre las isoterma de 1.200 y 1.250 °C. El resultado de la tabla IX es similar al resultado obtenido por cálculo (tabla IV) y, por consiguiente, responde al objetivo planteado de la aplicación de la escoria como matriz de un fundente.

### 5. EVALUACIÓN DE LA ESCORIA Y DE LA ALEACIÓN FeMn

#### 5.1. La escoria como matriz

La evaluación de la escoria como matriz se realizó considerando un fundente aglomerado (prefundente) sin la adición de carga aleante. Para ello se elevó la escoria a la granulometría requerida,  $\leq 0,25 \text{ mm}$ <sup>[3]</sup>, y, a continuación, se peletizó en un disco peletizador con adición de silicato de sodio diluido en agua mediante aspersión gradual hasta una proporción del 25-30 % de la masa seca<sup>[1]</sup>.

El fundente obtenido se secó al aire y clasificó por tamizado a 1,6/0,25 mm, calcinándose,

**Tabla VIII.** Composición química de la escoria (matriz) obtenida experimentalmente  
*Table VIII. Chemical composition of the slag (matrix) obtained experimentally*

Componente	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaF <sub>2</sub>	MgO	FeO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S
Contenido, %	25,31	24,01	25,1	8,81	8,52	6,21	1,51	0,23	0,292	0,008

**Tabla IX.** Valres de basicidad y actividad química relativa de la escoria y actividades químicas relativas (A<sub>MnO</sub> y A<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) y termodinámica (a<sub>MnO</sub> y a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) del MnO y SiO<sub>2</sub> para el sistema de la tabla VIII

*Table IX. Basicity values and relative chemical activity of the slag and relative (A<sub>MnO</sub> and A<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) and thermodynamic (a<sub>MnO</sub> and a<sub>SiO<sub>2</sub></sub>) activities of the MnO and SiO<sub>2</sub> for the system of the table VIII*

B	A	A <sub>MnO</sub>	A <sub>SiO<sub>2</sub></sub>	a <sub>MnO</sub>	a <sub>SiO<sub>2</sub></sub>
0,725	0,697	0,109	0,522	0,019	0,289
1,304	0,391	0,133	0,198	0,023	0,121

posteriormente, en un horno de mufla a 400 °C durante 2 h y con una altura de capa de 30 mm<sup>[1 y 18]</sup>.

El fundente obtenido se evaluó en su comportamiento en la soldadura en combinación con el alambre electrodo EL12 (0,06 % C; 0,5 % Mn; 0,07 % Si; ≤ 0,025 % S; ≤ 0,025 % P)<sup>[20]</sup>. Para ello, se realizaron tres cordones de soldadura superpuestos, permitiendo evaluarse el comportamiento del mismo y a la vez la obtención de un depósito para evaluar la transferencia de los elementos. Para ello, se utilizó el siguiente régimen de soldadura: Tensión, U<sub>s</sub> = 30 V; Intensidad, I<sub>s</sub> = 400 A y Velocidad, V<sub>s</sub> = 30 m/h. Los resultados fueron satisfactorios, similares a los obtenidos con el fundente HF - 600, utilizado como referencia<sup>[15]</sup>. Con el objetivo de evaluar el comportamiento metalúrgico del fundente se determinó la composición química media del depósito, cuyos resultados se muestran en la tabla X, así como el consumo de alambre-electrodo, consumo de fundente, masa de metal depositada y masa de escoria que se muestran en la tabla XI.

A partir de los resultados de la composición química del depósito, el consumo de alambre fundente y la masa del depósito así como del contenido del alambre y el fundente (Tabla X) se determinan los coeficientes de transferencia del Mn, Si y C mediante la ecuación (13)<sup>[20 y 21]</sup>.

$$K_t(\text{El})_{\text{dep(esc)}} = \frac{C_{\text{dep(esc)}} \cdot M_{\text{dep(esc)}}}{C_{\text{fte}} \cdot M_{\text{fte}} + C_{\text{al}} \cdot M_{\text{al}}} \cdot \frac{SM_{\text{si}}}{SM_{\text{sf}}} \cdot 100 \quad (13)$$

donde,

- K<sub>t</sub>(El)<sub>dep(esc)</sub> es el coeficiente de transferencia del elemento aleante (El)<sub>dep(esc)</sub> que se transfiere desde el fundente hacia el depósito metálico (dep) o hacia la escoria (esc).
- C<sub>al</sub>, C<sub>fte</sub> y C<sub>dep(esc)</sub> representan la concentración del elemento aleante en cuestión, en el alambre (al), en el fundente (fte) y en el depósito (dep) o en la escoria (esc), %.
- M<sub>al</sub>, M<sub>fte</sub>, representan las masas del alambre y fundente que se funden durante la soldadura, g.
- M<sub>dep(esc)</sub> es la masa del depósito o de la escoria formada, g.
- ΣM<sub>sf</sub> constituye la suma de las masas del sistema final (sf): masas del depósito (M<sub>dep</sub>) y de la escoria (M<sub>esc</sub>), g.
- ΣM<sub>si</sub> es la suma de las masas de los componentes del sistema inicial (si): masas del alambre (M<sub>al</sub>) y del fundente (M<sub>fte</sub>), g.

El estudio de las tablas X y XI pone de manifiesto un aumento de los contenidos de manganeso y silicio respecto al del electrodo, aun sin estar presentes éstos en el fundente en su forma metálica (el manganeso se incrementa en un 65 % y el silicio en un 56 %), motivado por los procesos de oxidación-reducción del silicio y manganeso, coincidiendo con resultados de trabajos precedentes<sup>[2 y 13]</sup>. El enriquecimiento del metal con silicio y manganeso a causa de la reducción del MnO y SiO<sub>2</sub> frente al hierro en los estados de gota y zona delantera del baño de soldadura (zonas de altas temperaturas) no tiene un sentido reversible durante el enfriamiento debido a la insuficiencia de

**Tabla X.** Composición química del depósito obtenido con el prefundente y el alambre-electrodo EL12

*Table X. Chemical composition of the deposit obtained which preflux and electrode EL12*

Fundente	C	Mn	Si	P	S
Sin carga aleante	0,050	0,855	0,109	0,018	0,011
Con carga aleante	0,500	3,520	0,112	0,017	0,009



**Tabla XI.** Masas iniciales y finales de los componentes que intervienen en la soldadura

Table XI. Initial and final mass of the components who take part in welding process

Fuente	Consumo de electrodo, g	Consumo de fundente, g	Masa del depósito, g	Masa de la escoria, g	Coeficientes de transferencia, KE, %		
					$K_{Mn}$	$K_{Si}$	$K_C$
Sin carga aleante	80,60	112,90	79,30	111,40	165,00	155,71	83,33
Con carga aleante	81,20	116,60	82,41	111,20	29,05	164,54	47,85

oxígeno en este momento para la oxidación y a la disminución de la velocidad de reacción al disminuir la temperatura, retardándose frente a la alta velocidad de los procesos de cristalización. Aunque el contenido de silicio también aumenta en el depósito, es más notable en el de manganeso debido a que el  $SiO_2$  es un óxido de mayor estabilidad termodinámica, más aun cuando los incrementos de  $CaO$  realizados en el fundente favorecen la actividad del  $MnO$  en la interfase metal-escoria del baño de soldadura y limitan la del  $SiO_2$ . Por su parte, el carbono se reduce en un 17 % respecto al del electrodo.

## 5.2. Carga aleante del ferromanganeso obtenido

El ferromanganeso obtenido de granulometría 0,25/0,1 mm se añadió a la matriz en una proporción de 11 % de  $FeMn$  y 89 % de escoria (matriz)<sup>[1]</sup>. La masa se mezcló en un tambor rotatorio durante 30 min para lograr homogeneidad y luego se aglomeró por peletizado según los procedimientos descritos anteriormente para la obtención del prefundente en la evaluación de la matriz.

El fundente aglomerado aleado obtenido se evaluó con alambre-electrodo EL12 siguiendo procedimientos iguales a los ya indicados para el prefundente. Desde el punto de vista tecnológico no se observó ninguna variación respecto al comportamiento del prefundente. En el caso del comportamiento metalúrgico los resultados se reflejan en las tablas X y XI. Como era de esperar la composición del depósito sufrió variaciones notables de los elementos, sobre todo, de manganeso y carbono, el manganeso, como consecuencia de la adición de  $FeMn$  y el carbono derivado de su presencia en el  $FeMn$  en forma de carburos. En cuanto a la transferencia de los elementos manganeso y silicio, para el primero ocurre una disminución del  $K_E$  por las pérdidas lógicas al encontrarse en estado "libre" a pesar del efecto del  $MnO$  en la escoria que limita la

oxidación del  $Mn$  del baño según el principio de *Lee Chatelie-Brown*. El  $K_{Si}$  se mantiene en el mismo orden pero tiende a aumentar, ya que el manganeso en la carga aleante realiza una función desoxidante protegiéndolo.

El comportamiento de la escoria como matriz que evidentemente favorece la transferencia del manganeso al depósito y el comportamiento del  $FeMn$  obtenido en la carga aleante del fundente, aun cuando no se adicionan otros desoxidantes que lo protejan demuestra la viabilidad de su aplicación con el propósito de obtener depósitos con manganeso y que éstos se transfieran en forma de carburos[20].

## 5. CONCLUSIONES

- El aprovechamiento integral del  $FeMn$  y la escoria, objetivos del proceso carbotérmico de reducción en la obtención de consumibles de soldadura, conlleva un esquema de procesamiento que debe seguir una tecnología combinada con adición de viruta y correctores de escoria y que contemple un vertido en agua para la fragilización y granulación de los productos.
- El procesamiento carbotérmico del mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute", con adición de correctores al sistema de escoria permite obtener una aleación con, aproximadamente, 76 % de manganeso y 7 % de carbono caracterizada por la presencia de los carburos complejos  $(Fe,Mn)_{23}C_6$  y  $Fe_{2,6}Mn_{5,4}C_2$  y una escoria que por la composición de su sistema de óxidos ( $SiO_2$ - $MnO$ - $CaO$  como sistema ternario predominante), responde a las características de una matriz de un fundente para la soldadura bajo arco sumergido de aceros.
- La aplicación, en la matriz de un fundente aglomerado aleado para arco sumergido, del ferromanganeso y la escoria obtenidos, responde satisfactoriamente desde el punto de vista tecnológico y metalúrgico, lográndose una

transferencia de Mn del 29,05 % ( $K_{Mn} = 29\%$ ) bajo la acción del efecto de barrera que ejerce la presencia del MnO en la escoria de soldadura y propiciando la presencia de carbono que esencialmente se presenta en forma de carburos.

## REFERENCIAS

- [1] L. PERDOMO, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Metalúrgica, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1999.
- [2] A. CRUZ, R. QUINTANA y L. PERDOMO, *Rev. Min. Geol.* 17 (2000) 42-47.
- [3] V.P. KONDIPKA y I.B. PARAMONCHUK, V Conferencia "Metalurgia del manganeso", Nikopol, Ucrania, 1991, pp. 129-132.
- [4] G. JIMÉNEZ, E. SOLER y AYALA, *Informe Técnico PPE 15-029-05*, CIME, 1984, p. 123.
- [5] G. JIMÉNEZ, E. SOLER, A. FORMOSO y A. CORES, *Rev. Metal. Madrid* 28 (1992) 111-118.
- [6] K. TSANKOV, Conferencia Científico-Técnica: "Novedades y realización de tecnologías de aglomeración de minerales y producción de arrabio y ferroaleaciones", Bulgaria, Varna, 1990, pp. 127-132.
- [7] A. CRUZ, Tesis Doctoral, Facultad de Ingeniería Metalúrgica, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2002.
- [8] V.N. MISRA: 14<sup>th</sup> Congr. Counc. Min. Metall. Inst., Edimburgh, S. Africa, 1990, pp. 39-47.
- [9] A. RISS, *Production of ferroalloys*. Ed. Foreign languages publishing house, Moscow, Russia, 1975, pp. 187.
- [10] A. CRUZ, R. QUINTANA, L. PERDOMO, L.L. GARCÍA, A. FORMOSO y A. CORES, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 114-122.
- [11] I. S. KULIKOV, V Conferencia "Metalurgia del manganeso", Ucrania, Nikopol, 1991, pp. 25-30.
- [12] A. LUCIO, *Metalurgia dos ferroligas*. Vol. 1, Eds. Belo Horizonte, Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil, 1979, pp. 23-28.
- [13] N.N. POTAPOV, *Materiales para soldar. Tomo 1. Gases protectores y fundentes* Moscú, Ed. Mashinoestroyeniya, Moscú, Rusia, 1989, pp. 217.
- [14] Y. NOGUCHI, S. NISHIMURA, S. NAGASHIMA y A. AKIRA, Patent No. JP11019795. Sumikin Yosetsu Kogyo KK, Sumikin Daikeikoukan KK, 1999, (01.26).
- [15] D. MARCELO, R. QUINTANA, L. PERDOMO y A. CRUZ, *Rev. Energética, La Habana*, 22 (2001) 28-36.
- [16] S. SURUHASHI, Patent No. JP 8267279. Kobe Steel Ltd, 1996, (10.15).
- [17] S. SURUHASHI Patent No. JP 9085488. Kobe Steel Ltd, 1997a, (03.31).
- [18] A. CRUZ, R. QUINTANA, L. PERDOMO y C. GÓMEZ Convención Internacional "METANICA 2000", Palacio de las Convenciones, La Habana, 2000.
- [19] Y.T. TAMURA, *Spec. Stell.* 11 (1990) 54-55.
- [20] R. QUINTANA, A. CRUZ, L. PERDOMO, G. CASTELLANOS, L. GARCÍA, A. FORMOSO y A. CORES, *Rev. Metal. Madrid* 39 (2003) 25-34.
- [21] C. CASTELLANOS, R. QUINTANA, E. PÉREZ, E. ALBA y G. PORTAL, *Rev. Construcción de Maquinaria* 19 (1994) 45-55.