

Caracterización de un mineral de manganeso para su utilización en la síntesis de fundentes para la soldadura automática^(*)

A. Cruz*, R. Quintana*, L. Perdomo*, L.L. García**, A. Formoso*** y A. Cores***

Resumen Se realiza la caracterización química, el análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD y TG), la determinación de las fases por difracción de rayos-X y el análisis granulométrico del mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute", en Cuba. Sobre la base de los resultados de caracterización, se establece un plan de síntesis del fundente consistente en definir como condición básica el rango de valores de la relación MnO/SiO₂. La estrategia planteada se corrobora experimentalmente, mediante la obtención de un prototipo de fundente en horno eléctrico del arco acoplado a una fuente de corriente continua y la realización de ensayos del fundente en la soldadura.

Palabras clave Mineral de manganeso. Soldadura por arco sumergido. Fundentes fundidos. Sistema MnO-SiO₂.

Characterization of a manganese ore to define the use in the fluxes synthesis for submerged arc welding

Abstract Chemical analysis, thermal analysis (DTA and TG), phase determination by X-ray diffraction and granulometric analysis of the manganese ore from the location "Margarita de Cambute" in the eastern part of Cuba were carried out. Based on these characterization results, a flux synthesis strategy was established, comprising the definition, as a basic condition, of the MnO/SiO₂ range of values. This strategy was confirmed experimentally by obtaining a flux prototype in an electric arc furnace connected to direct current source and the carrying out of the flux in submerged arc welding tests.

Keywords Manganese ore. Submerged arc welding. Fused fluxes. MnO-SiO₂ system.

1. INTRODUCCIÓN

Entre los fundentes más utilizados en la soldadura de aceros al carbono, se encuentran los relacionados con el sistema de óxidos con contenidos elevados en sílice y manganeso, por considerarse poseedores de buenas propiedades tecnológicas^[1 y 2]. En Cuba, los fundentes de esta clasificación han sido los más utilizados en la industria metal-mecánica y en el sector agrícola. Hasta los años 90, se destacaba el empleo del fundente AH-348, de origen ucraniano y, en los últimos años, el OK Flux-1040 y el F-103, suministrados por ESAB (Suecia) y UTP (Alemania), respectivamente^[3]. El mayor campo de aplicación ha estado relacionado con la

fabricación de domos de calderas de vapor, producción que aún demanda de un volumen apreciable de fundente, a la vez que se ha introducido en la producción y reparación de recipientes para el almacenamiento de gas, con posibilidades de crecimiento^[4].

Por otra parte, en Cuba existen yacimientos de minerales de manganeso, adecuados para el desarrollo de fundentes de los tipos mencionados y existen, además, minerales con contenidos apreciables de sílice, calcio, magnesio y alúmina, todos ellos factibles de emplearse como materias primas para la fabricación de fundentes^[5-7].

Para la producción de estos fundentes no se requieren altos costos de inversión ya que, con

(*) Trabajo recibido el día 20 de noviembre de 2002 y aceptado en su forma final el día 19 de febrero de 2003.

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

(**) Centro de Investigaciones Metalúrgicas, Avda. 51, 23611, esq. 240, La Lisa, Marianao, Ciudad de La Habana, Cuba.

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

instalaciones de pequeña capacidad se puede satisfacer la demanda de una industria dada^[8 y 9]. Precisamente, una de las limitaciones que ha encontrado el uso de los minerales de manganeso, en Cuba, aun cuando posee reservas significativas del mismo, ha sido que la mayor parte de los estudios han estado dirigidos hacia el sector siderúrgico, que demanda grandes volúmenes de producción en instalaciones muy complejas y, en consecuencia, altas inversiones de capital^[10-13].

Potenciar procesos sobre la base de pequeña escala industrial, accesibles desde el punto de vista tecnológico y de inversión de capital, que permitan la obtención de nuevos materiales de ingeniería a partir de recursos naturales propios, es una estrategia válida para países en desarrollo, por cuanto les permite acceder a tecnologías avanzadas, como lo es la soldadura automática por arco sumergido (SAW).

El trabajo aborda, como objetivo básico, la caracterización del mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute", para definir el plan de síntesis de fundentes del sistema de óxidos MnO-SiO₂ para el proceso SAW.

2. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

2.1. Análisis químico

El análisis químico de una muestra de mineral de manganeso, realizado por vía húmeda, se presenta en la tabla I.

Es un mineral de tipo oxidado, con una alta ley en manganeso. Los otros óxidos más significativos que lo constituyen son SiO₂ y, en menores proporciones, CaO y Al₂O₃. El hierro y el fósforo aparecen en valores que, a pesar de ser considerados impurezas para la síntesis de un fundente^[14 y 15], no constituyen un obstáculo para su empleo.

2.2. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico

El análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) del mineral, se realizó en un inter-

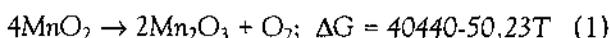
Tabla I. Análisis químico del mineral de manganeso, % en masa

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

MnO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	H ₂ O
76,86	8,6	2,06	2,0	1,17	0,32	0,27	5,22

valo de temperaturas de 30 a 1.500 °C, con un aumento de 10 °C/s, con una pequeña variación a partir de 900 °C. Para el control de la temperatura se utilizó un termopar de Pt-Pt/(10)Rh. Como sustancia de referencia se utilizó Al₂O₃ (150 mg, calcinados a 1.200 °C), empleándose crisol de platino y como atmósfera del horno, aire estático.

Como se aprecia en la curva ATD (Fig. 1), el mineral sufre una serie de transformaciones de carácter endotérmico que se corresponden a los picos, a 110, 161, 730, 1.145 y 1.447 °C y un efecto exotérmico a 426 °C. A baja temperatura (90–200 °C), el mineral experimenta su primera transformación, que coincide con una pérdida de masa en la curva TG, lo cual se debe a la pérdida de agua (11mg) en dos etapas: una característica del agua adsorbtiva y la otra adsorbtiva relacionada con enlaces débiles del tipo Van der Waals. Al no experimentarse ninguna variación de masa en la curva TG, el efecto exotérmico a 426 °C se puede asociar a una transformación estructural de ransdelita (αMnO₂) a pirolusita (βMnO₂)^[16]. La intensidad del pico indica la coexistencia de ambos minerales, con alto predominio del segundo. De 650 a 830 °C ocurre, nuevamente, un proceso de carácter endotérmico (curva ATD), cuyo mínimo se encuentra a 730 °C y está asociado a una pérdida de masa (16,67 mg según curva TG), a causa de la liberación de oxígeno, según:



En la tabla II se incluyen las temperaturas y pérdidas de masa de los efectos del ATD y TG de la figura 1.

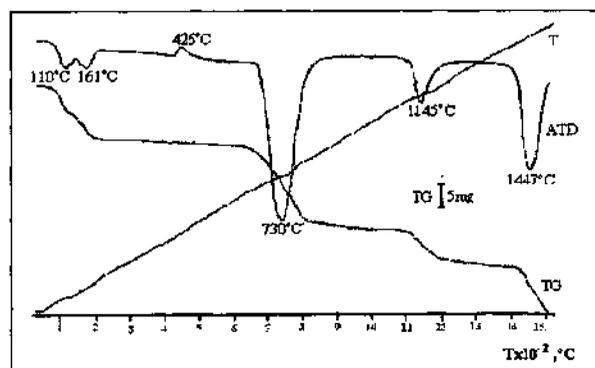


Figura 1. Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimétrico (TG) del mineral de manganeso.

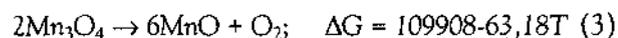
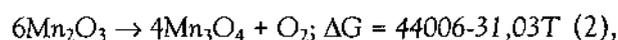
Figure 1. Differential Thermal Analysis (DTA) and Thermogravimetric (TG) of the manganese ore.

Tabla II. Efectos térmicos y pérdidas de masa del mineral de manganeso

Table II. Thermal effects and mass losses of manganese ore

Efecto	Temperatura, °C	Pérdida de masa		Transformación
		mg	%	
Endot.	110	5,5	3,31	Pérdida de agua
Endot.	161	4,4	2,65	Pérdida de agua
Exot.	426	0	0	$\alpha\text{MnO}_2 \rightarrow \beta\text{MnO}_2$
Endot.	730	12,5	7,53	$\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3$
Endot.	1.145	4,12	2,48	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$
Endot.	1.447	8,33	5,02	$\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$

Los picos de 1.145 y 1.447 °C (curva ATD), se vinculan a las transformaciones $\text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ y $\text{Mn}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MnO}$ (ver ecuaciones (2) y (3)) y están asociados a pérdidas de masa en la curva TG (4,17 y 8,1mg, respectivamente).



El carácter endotérmico de los procesos en la figura 1, confirma que la síntesis de un fundente, a partir de este mineral, involucra un consumo energético, lo que coincide plenamente con los signos de ΔG de las ecuaciones (1), (2) y (3). En un proceso de calentamiento de este mineral junto a otros minerales, que también sufren efectos endotérmicos con liberación de gases, no deben ocurrir paralelamente dichas transformaciones ya que, en primer lugar, hace aumentar el consumo de energía, lo que requiere de una mayor entrega de la fuente del horno y, en segundo, se concentra un mayor volumen de gases con el consecuente aumento de la presión que condiciona los tamaños mínimos de partículas de minerales de carga.

2.3. Análisis de fases por difracción de rayos X

El análisis de fases del mineral se realizó mediante difracción de rayos X. Se pulverizaron, en un mortero de ágata, 20g de la muestra inicial sin tratamiento alguno hasta un tamaño de grano < 37 μm . De esta muestra pulverizada se tomaron cuatro porciones de 2,0 g cada una, tres de las cuales fueron sometidas, independientemente, a un calentamiento a diferentes temperaturas: 800, 1.200 y 1.500 °C. Las temperaturas se eligieron para establecer con mayor certeza los procesos de transformación observados en el análisis térmico.

Para el análisis de fases de las muestras se utilizó un equipo con radiación $\text{CuK}\alpha_1$ filtrada ($\lambda = 1,54065 \text{ \AA}$) y se realizó el registro con un ángulo de barrido 2θ , desde 10° hasta 70° . Los difractogramas de las tres muestras tratadas térmicamente y la original, se encuentran representados en la tabla III y figura 2.

La muestra sin tratamiento térmico, presenta un patrón de difracción caracterizado por líneas bien definidas a 3,110 Å (100); 2,407 Å (55); 1,6234 Å (55); 2,110 Å (16); y 1,555 Å (14), que caracterizan la presencia de pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) como la fase principal.

En el caso de la muestra tratada a 800 °C, se observa en el difractograma la presencia de líneas a 2,710 Å (100); 1,660 Å (35); 3,826 Å (20); 2,345 Å (17); 1,843 Å (13); 1,420 Å (12); 2,006 Å (10); y 1,459 Å (7), que definen la existencia de bixbyita (Mn_2O_3) como fase predominante. Lo anterior confirma los resultados de los termogramas en cuanto a la pérdida de masa asociada a la liberación de oxígeno, según la ecuación (1).

La muestra tratada a 1.200 °C presenta un patrón de difracción, cuyas líneas más intensas se manifiestan a 2,477 Å (100); 2,770 Å (80); 1,543 Å (40); 3,095 Å (35); 4,92 (25); 1,801 Å (25),

Tabla III. Valores de distancias interplanares y sus respectivas intensidades relativas asociadas a las reflexiones señaladas en los difractogramas

Table III. Interplanar distances and their respective relative intensities associated to the reflections pointed out in the diffraction register

$\beta\text{-MnO}_2$			Mn_2O_3			Mn_3O_4			MnO		
d(Å)	[N°]	I/Io	d(Å)	[N°]	I/Io	d(Å)	[N°]	I/Io	d(Å)	[N°]	I/Io
3,110	[1]	100	3,826	[1]	20	4,920	[1]	25	2,570	[1]	35
2,407	[2]	55	2,710	[2]	100	3,095	[2]	35	2,225	[2]	100
2,12		10				2,770	[3]	80	1,569	[3]	50
2,10	[3]	16	2,345	[3]	17	2,477	[4]	100	1,342	[4]	20
1,971		6				2,460	[5]	17			
1,623	[4]	55	2,006	[4]	10	2,370	[6]	16			
1,555	[5]	14	1,843	[5]	13	2,040	[7]	16			
1,438		7	1,660	[6]	35	1,801	[8]	25			
1,391		6	1,459	[7]	7	1,577	[9]	20			
						1,543	[10]	40			
						1,420	[8]	12			

Nota: [N°] indica el número con el que están señalizados las líneas en cada difractograma de la figura 2.



Figura 2. Difractogramas del mineral de manganeso: a) mineral, b) mineral tratado a 800 °C, c) mineral tratado a 1.200 °C, d) mineral tratado a 1.500 °C.

Figure 2. Diffraction patterns of manganese mineral: a) ore, b) ore treated to 800 °C, c) ore treated to 1200 °C, d) ore treated to 1500 °C.

1,577 Å (20); 2,460 Å (17); 2,370 Å (16); y 2,040 Å (16), que establece la presencia de hausmanita (Mn_3O_4) como fase mayoritaria. En este caso también hay coincidencia con los resultados del análisis térmico por la pérdida de masa asociada a la liberación de oxígeno de acuerdo a la ecuación (2).

Al calentar la cuarta muestra a 1.500 °C, se determinó que la única fase de manganeso presente es la manganosita (MnO), que viene caracterizada en el patrón de difracción por las líneas a 2,225 Å (100); 1,569 Å (50); 2,570 Å (35); 1,342 Å (20). De igual modo que en los casos anteriores, se confirma el resultado de comportamiento térmico de la figura 1, en el cual se advierte una pérdida de masa que se asocia a la transformación de Mn_3O_4 a MnO con liberación de oxígeno (Ec. (3)).

La presencia de ransdelita (α MnO_2), advertida en el ATD, no pudo detectarse por difracción de rayos X. Esto se debe a su contenido relativamente pequeño y al posible desorden reticular que puede presentar esta fase mineralógica en la muestra. Como fase acompañante principal se detecta la existencia de SiO_2 en dos variedades polimórficas: cuarzo (α - SiO_2) y cristalobita (β - SiO_2).

2.4. Análisis granulométrico

Se realizó el análisis granulométrico del mineral utilizando una serie de tamices A.S.T.M. [17 y 18]. El mineral, en su forma comercial, presenta una distribución monodal, donde se advierte un predominio de fracciones entre 2 y 11,2 mm de diámetro de granos (75,1 %). Las clases > 4 mm (50,4 %) deben ser procesadas mediante molienda y clasificación en ciclo cerrado, de tal modo que se

logre el máximo aprovechamiento del mineral (Tabla IV).

3. SÍNTESIS DEL FUNDENTE

3.1. Fundamento de la síntesis

La caracterización del mineral permite establecer que en el proceso de síntesis por fusión, a temperaturas superiores a 1.500 °C, ocurre la transformación de MnO_2 a MnO , lo que hace posible el análisis de las condiciones de síntesis del sistema sobre la base del diagrama de estado binario $MnO-SiO_2$ de la figura 3. Después de un calentamiento a temperatura > 1.500 °C, la suma % MnO + % SiO_2 = 92,62 % y la relación MnO/SiO_2 = 7,29, que se corresponde a una ubicación en el diagrama en una región de alta temperatura de fusión y caracterizada por los valores de basicidad (B), actividad química relativa (A) y actividad química relativa A_{MnO} , A_{SiO_2} y termodinámica a_{MnO} , a_{SiO_2} del MnO y SiO_2 , respectivamente, mostrados en la tabla V y determinado por las ecuaciones (4-9) [2 y 19].

$$B = \frac{0,018 CaO + 0,025 MgO + 0,006 CaF_2 + 0,014 (Na_2O + K_2O) + 0,007 (MnO + FeO)}{0,017 SiO_2 + 0,005 (Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (4)$$

$$A = \frac{SiO_2 + 0,5(TiO_2) + 0,4(Al_2O_3 + ZrO_2) + 0,42B^2(MnO)}{100 B} \quad (5)$$

$$A_{MnO} = \frac{0,42B(MnO)}{100} \quad (6)$$

Tabla IV. Análisis granulométrico del mineral de manganeso

Table IV. Granulometric analysis of the manganese ore

Fración, mm	Diámetro medio d , mm	% masa	Σ % masa
11,2 - 8,00	9,60	9,17	100,00
8,00 - 5,66	6,83	17,33	90,83
5,66 - 4,00	4,83	23,94	73,50
4,00 - 2,83	3,41	14,00	49,56
2,83 - 2,00	2,41	10,64	35,56
2,00 - 1,41	1,57	5,52	24,92
1,41 - 1,00	1,20	5,08	19,40
1,00 - 0,707	0,85	4,41	14,32
0,707 - 0,50	0,60	2,71	9,91
0,50 - 0,354	0,427	2,35	7,20
0,354 - 0,250	0,303	4,85	4,85

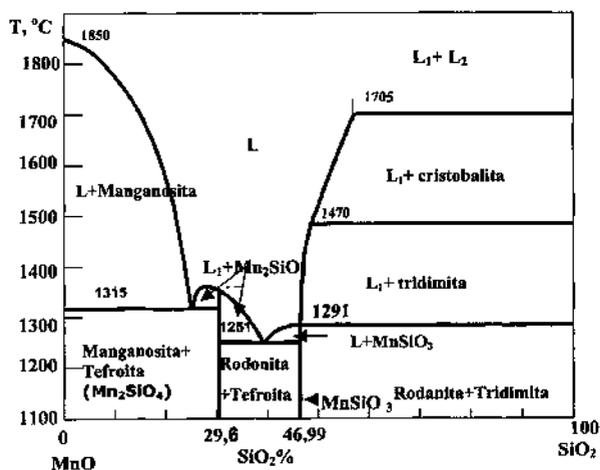


Figura 3. Diagrama binario del sistema MnO-SiO₂.

Figure 3. Binary diagram of system MnO-SiO₂.

Tabla V. Valores de basicidad y actividad química relativa del sistema y actividad química relativa (A_{MnO} y A_{SiO₂}) y termodinámica (a_{MnO} y a_{SiO₂}) del MnO y SiO₂

Table V. Basicity values and relative chemical activity of the system and relative (A_{MnO} and A_{SiO₂}) and thermodynamic (a_{MnO} and a_{SiO₂}) activities of MnO and SiO₂

B	A	A _{MnO}	A _{SiO₂}	a _{MnO}	a _{SiO₂}
3,138	1,112	1,073	0,036	0,157	0,0367

$$A_{SiO_2} = \frac{SiO_2}{100 B} \quad (7)$$

$$a_{MnO} = 0,0036 + 0,143 A_{MnO} \quad (8)$$

$$a_{SiO_2} = 0,018 + 0,52 A_{SiO_2} \quad (9)$$

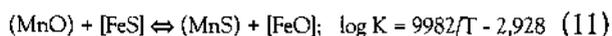
La casi totalidad de autores^[2 y 20-24], informan sobre fundentes con relaciones MnO/SiO₂ < 1,128 (a la derecha del eutéctico), a pesar de ser esta una región de punto de fusión relativamente alto, buscando menores consumos de mineral de manganeso por razones económicas y para evitar el fósforo presente, a veces en valores altos, en los minerales. Para disminuir la temperatura de fusión y para adecuar las propiedades de los fundentes, con frecuencia, se realizan adiciones de modificadores como el BaO, MgO, CaO, CaF₂ y TiO₂, entre otros.

Desde el punto de vista de la transformación eutéctica, 1.251 °C, temperatura ubicada entre la rodonita (MnSiO₃) y la tefroita (Mn₂SiO₄) (1,128 ≤ MnO/SiO₂ ≤ 2,4), es la menor temperatura en todo el rango de composición del sistema, lo que significa la región más ventajosa para la fusión. Con respecto a la temperatura de fusión del acero (~1.500 °C), la eutéctica del sistema es 250 °C inferior, lo que significa que un fundente enmarcado en esta región de composición asegura la protección del medio exterior, al fundirse antes que el electrodo y que el metal base. Esto lo logran la mayoría de los autores adicionando modificadores al sistema como ya fue señalado^[2].

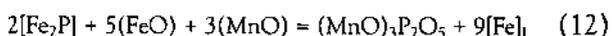
Es importante indicar, también, que cuando la relación MnO/SiO₂ en el fundente es mayor, de acuerdo a las ecuaciones (6-9), es mayor la actividad del MnO y menor la del SiO₂, lo que equivale a una mayor transferencia del manganeso al metal durante la soldadura y una atenuación de la transferencia del silicio, con el consecuente resultado en la calidad de las uniones soldadas^[18]. Lo anterior se representa por la ecuación siguiente:



El azufre influye negativamente en las propiedades del acero, al formar eutécticos de bajo punto de fusión (2FeO·SiO₂ + FeS, que funde a 985 °C), provocando el agrietamiento en caliente del mismo^[14]. Los mayores contenidos de MnO en el fundente favorecen la desulfuración del baño de soldadura, al ser el MnS más estable que el FeS e insoluble en el acero, según la ecuación:



La capacidad desfosforante aumenta al aumentar la relación MnO/SiO₂, debido al carácter básico del MnO. El fósforo presente en el metal, primeramente, se oxida frente al (FeO) y, luego, se une al óxido básico que lo retiene en la escoria:



Los bajos contenidos de carbono favorecen la ductibilidad del acero. Al aumentar la relación MnO/SiO₂ en el fundente, ocurre un aumento del oxígeno libre en el sistema de escoria que contribuye a la oxidación del carbono. Ello es más intenso en las zonas de altas temperaturas (estado de gota y zona delantera del baño de soldadura)^[11].

Los análisis realizados permiten establecer que, cuando el mineral de manganeso no presenta contenidos de fósforo que dificulten su empleo en la obtención de fundentes y no existen limitaciones relacionadas con el consumo de mineral de manganeso, como es el caso presente, es ventajoso trabajar en la región de la zona eutéctica ($1,128 \leq \text{MnO}/\text{SiO}_2 \leq 2,4$) del sistema MnO-SiO₂, para lo que se deben adecuar las proporciones.

A la composición media del rango eutéctico ($\text{MnO}/\text{SiO}_2 = 1,764$) corresponde una carga mineral (78,82 % pirolusita + 22,18 % arena sílice) para la síntesis del fundente. El cálculo de carga se realizó para el mineral (Tabla I) y arena de sílice con granulometría que responde al grupo 5, según la *American Foundry Society* y la composición química siguiente: 90,32 % SiO₂, 1,81 % Al₂O₃, 1,17 % FeO, 0,48 % TiO₂, 0,9 % MgO, 1,63 % CaO, 0,81 % Na₂O, 0,73 % K₂O, 2,01 % H₂O [7].

Sobre la base de la composición de carga señalada y las transformaciones que tienen lugar durante la fusión, se realizó un balance de masa y energía. En la tabla VI se dan los resultados del balance de masa.

A partir del balance de masa, se realiza un balance de energía. El calor latente, Q_{Lat} , se determina, mediante la ecuación (13), como la suma de los productos de los calores latentes, λ , de cada componente y el número de moles, n [17]. Los

Tabla VI. Balance de masa del proceso de obtención del fundente expresado en porcentaje

Table VI. Material balance of the obtention process of the flux expressed in percentage

Componente	Entrada, %	Generación	Consumo	Salida, %
SiO ₂	28,05			28,05
Al ₂ O ₃	1,81			1,81
FeO	1,11			1,11
MnO ₂	61,27		61,27	0
MnO	-	50,0		50,0
TiO ₂	0,11			0,11
MgO	0,46			0,46
CaO	1,93			1,93
Na ₂ O	0,19			0,19
K ₂ O	0,17			0,17
P ₂ O ₅	0,20			0,20
Fundente				84,03
H ₂ O	4,63			4,63
O ₂	-	11,27		11,27
Gases				15,90
Total	99,98			99,98

resultados de Q_{Lat} obtenidos se incluyen en la tabla VII.

$$Q_{\text{Lat}} = \sum n\lambda \quad (13)$$

Tabla VII. Valores de QL y QS para los componentes de la carga mineral

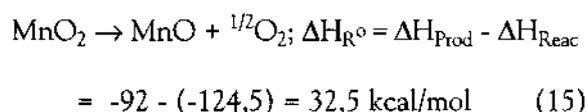
Table VII. Values of QL and Qs for the components of the ore load

Compuesto	λ , cal/mol	Q_L , cal	C_p , cal/mol	Q_s , cal
SiO ₂	3.400	1.589,5	10,95+0,0055 T	13.144,8
Al ₂ O ₃	26.000	461,4	22,08 + 0,008971 T-522500/T ²	918,0
FeO	7.700	120,4	2,62 + 0,001492 T-76200/T ²	110,4
TiO ₂	11.400	15,7	11,81 + 0,00754 T-41900/T ²	46,5
MgO	18.500	212,8	10,86 + 0,001197 T-208700/T ²	212,5
CaO	12.240	421,8	10 + 0,00484 T-108000/T ²	868,7
Na ₂ O	4.100	12,6	15,7 + 0,0054 T	107,0
K ₂ O	5.150	9,3	15,9 + 0,0064 T	67,6
P ₂ O ₅	17.080	24,1	15,72 + 0,1092 T	367,3
H ₂ O	9.717	2.499,4	1,042(338-298K) (Cp promedio)	37,5
Subtotal		5.366,9		15.880,2
Reacción				
MnO			7,43+0,01038T-0,00000362T ²	23.621,3
O ₂			8,23+0,000258T-187700/T ²	4.428,2
Subtotal		22.888,2		28.049,5

El calor sensible de cada componente se determina como:

$$Q_{SENS.} = \sum \int_{T_1}^{T_2} mC_p dT \quad (14)$$

tomando, según la literatura^[25], los valores de las capacidades caloríficas, C_p , dados en la tabla VII. Se consideró también el calor presente en la descomposición de la pirolusita hasta manganosita, por la reacción total:



Considerando la eficiencia de la reacción del 100 %, el aporte de MnO_2 de la carga y los calores de formación dados^[17], se tiene: $\Delta H_{R^\circ} = 32,5 \times 61,27/87 = 22888 \text{ cal}$.

Sobre la base del balance de masa de la tabla VI, donde se observa que se generan 50 g de MnO y 11,27 g de O_2 para una carga de 100 g y con los valores de C_p dados en la tabla VII, se determinan los calores sensibles de los productos de reacción, los cuales se muestran en dicha tabla. El calor total de reacción ($Q_{\text{Reac}} = Q_{\text{Lat MnO}} + Q_{\text{Lat O}_2}$) es 50.938 cal y el calor total ($Q_{\text{Total}} = Q_{\text{Lat}} + Q_{\text{Sens}} + Q_{\text{Reacc}} + Q_{\text{Sens. Prod > Reac}}$) es 72.185 cal.

Para 100g de carga el consumo de energía es de 0,0839 kWh. Al procesar 100 g de carga se producen 84,03 g de fundente, de acuerdo a la tabla VI, de donde el consumo de energía por kg de fundente será 0,0839/0,08403 kg = 0,998 kWh/kg fundente.

El tamaño máximo de partícula del mineral se fijó en 4 mm para asegurar la reactividad adecuada y una mayor homogeneidad de acuerdo al tamaño de la arena sílice. Los finos que pudieran generarse inferiores al diámetro mínimo, se adicionan al horno, en los estadios finales de fusión, como material de retorno.

3.2. Valoración experimental de la síntesis

La carga de 12 kg (9,22 kg de mineral + 2,78 kg de arena) se sometió al proceso de fusión en un horno eléctrico de arco, acoplado a una fuente de corriente continua operando a 500 A y 33 V. La alimentación del horno se realizó, de manera gradual, alrededor del electrodo, con el fin de lograr el mayor aprovechamiento de la energía del arco. La colada se prolongó durante 48 min y el rendimiento fue del 97,3 % (9,82 kg de fundente) frente al teórico posible (10,08 kg), según a los resultados de la tabla VI. De acuerdo a los parámetros del horno y los resultados de colada, el consumo de energía es: $(500 \times 33 \times 48,3 \text{ min}/60\text{min})/9,82 \text{ kg} = 1,35 \text{ kWh/kg fundente}$, representando el consumo de energía teórico necesario para la fusión de la carga (0,998 kWh/kg fundente), determinado a partir del balance de energía, representando un 73,6 % de la energía real suministrada al horno.

Durante la colada, la estabilidad del arco y la fluidez fueron buenas, facilitando el vertido, una vez alcanzada la temperatura de 1.500 °C (medida con un pirómetro óptico), sobre una cubeta con agua para lograr la granulación y vitrificación requerida.

De manera resumida, en la tabla VIII se dan los índices fundamentales para la obtención del fundente.

El fundente se secó al aire y se calcinó a 400 °C en un horno mufla con una altura de capa, de 30 cm. Luego, se sometió a una clasificación y molienda en un molino de rodillos lisos en un sistema cerrado, para lograr la granulometría entre 0,25 mm y 2,5 mm, para su empleo en la soldadura.

Al fundente obtenido se le determinó el análisis químico por vía húmeda (Tabla IX), y la basicidad (B), la actividad química relativa A_F , así como las actividades química relativa (A_{MnO} , A_{SiO_2}) y termodinámica (a_{MnO} , a_{SiO_2}) del MnO y SiO_2 , respectivamente, por las ecuaciones (4-9), cuyos valores se indican en la tabla X.

De acuerdo a los resultados de las tablas V y X, una mayor relación MnO/SiO_2 para el mineral se

Tabla VIII. Índices para la obtención del fundente

Table VIII. Basis indexes for obtaining the flux

Mineral, kg/kg _{FUND.}		Granulometría, mm		Rendimiento frente al teórico %	Consumo energía, kWh/kg _{FUND.}	Aprovechamiento de la energía, %
Pirolusita	Arena	Pirolusita	Arena			
0,914	0,276	0,037-4	0,1-2	97,3	1,354	73,6

Tabla IX. Análisis químico del fundente, % en masa

Table IX. Chemical analysis of the flux, % in mass

MnO	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
59,1	33,52	2,54	2,16	1,28	0,61	0,22	0,25	0,18	0,14

Tabla X. Basicidad y actividad química relativa del fundente y actividades química relativa (AMnO y ASiO₂) y termodinámica (aMnO y aSiO₂) del MnO y SiO₂

Table X. Basicity and relative chemical activity of the flux and relatives chemical (AMnO and ASiO₂) and thermodynamically (aMnO and aSiO₂) activities of the MnO y SiO₂

B	AF	AMnO	ASiO ₂	aMnO	aSiO ₂
0,84	0,91	0,209	0,399	0,033	0,226

corresponde con mayores valores de basicidad y actividad del MnO, mientras la actividad química relativa del sistema de óxidos y la actividad del SiO₂ disminuyen, en total correspondencia con lo ya tratado.

El fundente obtenido se evaluó en una máquina MANSFELD con alambre electrodo de 2 mm y unos parámetros de soldadura de 280 A, 30-32 V, V_S = 42 m/h, polaridad invertida y altura de capa de fundente de 25 mm. Se realizaron 5 cordones, sobre planchas de acero independientes y se realizó la evaluación, basada en el criterio de expertos^[26]. La estabilidad del arco fue buena, como era de esperar, a causa de los altos contenidos de manganeso con, relativamente, bajo potencial de ionización. También fue buena la apariencia del cordón y el desprendimiento de la escoria; sobre ésta última influye de manera determinante el MnO al aumentar el coeficiente de dilatación lineal y la tensión superficial del fundido. En cuanto a la emanación de humos y llama, los resultados fueron buenos ya que las transformaciones de descomposición fundamentales que pueden generar gases ocurren en el proceso de síntesis durante la fusión del fundente.

4. CONCLUSIONES

- La caracterización del mineral de manganeso del yacimiento "Margarita de Cambute" permite establecer que está constituido por ransdelita (αMnO₂) y pirolusita (βMnO₂), fundamen-

talmente, (82 %), con predominio de la segunda fase. Las variedades de la sílice constituyen un 8,6 %. La mena sufre las transformaciones clásicas de un mineral pirolusítico, durante su calentamiento hasta 1.500 °C, pudiendo ser evaluado sobre la base del sistema binario MnO-SiO₂ (MnO+SiO₂ = 92,62 %). La pérdida total de masa en el calentamiento representa 35 mg de una muestra de 166 mg, de lo cual, el oxígeno representa un 71,7 % y se forman 111,38 mg de manganosita (β MnO).

- A partir de los resultados de caracterización, se establece como región de composición más adecuada del fundente a obtener, la comprendida entre la rodanita (MnSiO₃) y la tefroita (Mn₂SiO₄) (zona eutéctica 1,128 ≤ MnO/SiO₂ ≤ 2,4).
- El rendimiento del proceso de síntesis del fundente constituye el 97,3 %, mientras el consumo energético real del horno representa 1 kWh/kg de fundente, cuyo 73,6 % se consume en los procesos de transformación químico-físicos durante la fusión.
- Los resultados de composición química del fundente, basicidad, actividad química relativa y actividades de los óxidos MnO y SiO₂, así como el comportamiento tecnológico, permiten su utilización en la soldadura bajo arco sumergido.

REFERENCIAS

- [1] V. PODGAYESKII y G. KUZMIENKO, *Teoría de las escorias*, Ed. Naukova Dumka, Kiev, 1988.
- [2] N.N. POTAPOV, *Materiales para soldar. Gases protectores y fundentes*, Tomo 1, Moscú, Ed. Mashinoostroeniya, 1989, (en ruso).
- [3] A. CRUZ, R. QUINTANA, L. PERDOMO y C. GÓMEZ, *Memorias de METANICA'2000*, La Habana, Julio 2000.
- [4] A. CRUZ, Tesis Doctoral, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 2002.
- [5] M. BORGES, *Informe técnico Empresa Geólogo Minera del Cobre*, Santiago de Cuba, 1996.
- [6] M.J. CARRILLO, Tesis Doctoral, UCLV, Santa Clara, 2000.

- [7] L. PERDOMO, Tesis Doctoral, Instituto Superior Minero Metalúrgico, Moa, 1999.
- [8] L. PERDOMO, R. QUINTANA, A. CRUZ y R. JEREZ, Memorias del Evento COMET'2000, Santa Clara, Noviembre 2000, (editado en disco compacto).
- [9] C.R. GÓMEZ, Tesis Doctoral, UCLV, Santa Clara, 1995.
- [10] A. CRUZ, R. QUINTANA y L. PERDOMO, *Rev. Minería Geol.* 17 (2000) 42-47.
- [11] G. JIMÉNEZ, E. SOLER y E. AYALA, Informe Técnico PPE 15-029-05, CIME, 1984.
- [12] G. JIMÉNEZ, E. SOLER, A. FORMOSO y A. CORES, *Rev. Metal. Madrid* 28 (1992) 111-118.
- [13] K. TSANKOV, *Memorias de la Conferencia Científico-Técnica "Novedades y realización de tecnologías de aglomeración de minerales y producción de arrabio y ferroaleaciones"*, Bulgaria, Varna, 12-14 de junio, 1990, pp. 127-132.
- [14] S.B. XUE, D.L. YE, H. M. HAO y W. LIU, *China Weld.* 1 (1996) 22-27.
- [15] V.P. KONDIPKA y I.B. PARAMONCHUK, *Memorias de la V Conferencia "Metalurgia del manganeso"*, Ucrania, Nikopol, 10-12 sept., 1991, pp. 129-132.
- [16] I.S. KULIKO, *Memorias de la V Conferencia "Metalurgia del manganeso"*, Ucrania, Nikopol, 10-12 Sept., 1991, pp. 25-30.
- [17] J.H. PERRY y C.H. CHILTON, *Chemical Engineer Handbook*, Ed. Mc Graw- Hill, New York, 1999.
- [18] G. PORTAL y R. QUINTANA, *Rev. Construcción Maquinaria* 1 (1994) 17-23.
- [19] V. STUKALO, V.V. NESHIMIENKO, G.I. BATALIN, V.I. GALINICH y V.V. PODGAYESKII, *Abtomaticheskaya Sbrarka* 1 (1987) 40-42.
- [20] V.K. NISHIO, N° Patente JP3027892A2, Kawasaki Steel Corp., 1991, (02.06).
- [21] Y. NOGUCHI, S. NISHIMURA, S. NAGASHIMA y A. AKIRA, N° Patente JP11019795, Sumikin Yosetsu Kogyo KK, Sumikin Daikeikoukan KK, 1999, (01.26).
- [22] Y. OKABE y S. SAKAGUCHI, N° Patente JP8187593, Kawasaki Steel Corp., 1996, (07.23).
- [23] S. SURUHASHI, N° Patente JP8267279, Kobe Steel LTD., 1996, (10.15).
- [24] S. SURUHASHI, N° Patente JP9085488, Kobe Steel LTD., 1997, (03.31).
- [25] GÓMEZ-PINILLA, M.T LARREA y F. J. VALLE, *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 391-394.
- [26] D. MARCELO, R. QUINTANA, L. PERDOMO y A. CRUZ, *Rev. Energética* 22 (2001).