

Síntesis de una Matriz Cuasicerámica Destinada a la Obtención de Fundentes Aglomerados para Proceso SAW y Evaluación Cinético-termodinámica de su Proceso de Humectación

(*Synthesis of a Cuasiceramic Matrix destined to the Obtaining of Agglomerated Fluxes for the SAW Process and Kinetic and Thermodynamic Evaluations of its Humectation Process*)

Rafael Quintana-Puchol¹, Omar Prieto-García², Jesús E. Hernández-Ruiz³, Amado Cruz-Crespo¹, Carlos R. Gómez-Pérez¹, Lorenzo Perdomo-González¹

¹Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central de las Villas, Cuba; ²Dpto. de Química de la Facultad de Química y Farmacia, Universidad Central de las Villas, Cuba; ³Dpto. de Física, Universidad Central de las Villas, Cuba

¹rquin@uclv.edu.cu; ²omarpg@uclv.edu.cu; ³jesusehr@uclv.edu.cu; ¹acruz@uclv.edu.cu; ¹rene@uclv.edu.cu; ¹lperdomo@uclv.edu.cu

Resumen

En el presente trabajo se expone una concepción de la síntesis por sinterización, a relativa baja temperatura, de una matriz cuasicerámica amorfa destinada a la confección de fundentes aglomerados para el proceso SAW. Para diseñar la matriz cuasicerámica se hace una valoración de la composición química de los concentrados minerales de feldespato, zeolita y calcita, así como de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los aluminosilicatos. También, como herramientas estratégicas para la síntesis, se usa el diagrama de fase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, los índices de basicidad y de actividad química y la temperatura Temman. Mediante valoración del espectro de DRX de la matriz y un novedoso criterio sobre el grado de sinterización se selecciona la variante de síntesis más adecuada. También se hace una valoración cinética y termodinámica del proceso de absorción isotérmica de la humectación por los granos de la matriz. El modelo de las isotermas de Langmuir se ajusta aceptablemente para describir el proceso de absorción de humedad por los granos de la matriz. La determinación de los valores de las constantes de las isotermas de Langmuir a diferentes humedades relativas y temperaturas permitió calcular los valores de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs del proceso de adsorción.

Palabras claves: Síntesis de matriz; proceso SAW; cinética y termodinámica de la humectación.

Abstract: In this paper is presented a conception of the synthesis by sinterization at relative low temperature, of an amorphous cuasiceramic matrix to be used in agglomerated flux in the SAW process. In the design of the cuasiceramic it was made a valuation of the chemical composition of the different mineral concentrates (feldspar, zeolite and calcite), as well as of the relationship $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of the aluminosilicates. Also, as strategic tools for synthesis were used the phase diagram $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, the basicity and chemical activity indexes and the Temman temperature. It was selected the more appropriate synthesis variant by a valuation of the DRX spectrum of the matrix and a new approach (criterion) on the sinterization grade. Kinetic and thermodynamic valuations of the isothermic absorption process of the humidity (moisture) by the matrix grains are also made. The Langmuir isotherm model was adjusted acceptably to describe the humidity adsorption process by matrix grains. The determination of the values of Langmuir isotherm constants to different relative humidities and temperatures allowed to calculate the values of enthalpy, entropy and Gibbs free energy of the adsorption process.

Key-words: Matrix Synthesis; SAW process; kinetics and thermodynamics of the humectación.

1. Introducción

A escala planetaria, la soldadura automática por arco sumergido (SAW) representa alrededor del 6,9 % de todos los procesos empleados en las soldaduras donde interviene el arco eléctrico como fuente energética [1] y en Cuba representa el 5 % [2]. Entre las tareas que se ejecutan empleando la soldadura automática (SAW) se encuentra el recargue superficial destinado a la recuperación de piezas de alto valor agregado.

Este proceder, usado desde el surgimiento mismo de la soldadura automática, no es exclusivo de países emergentes, sino que también es ampliamente empleado en países con un elevado desarrollo industrial, tal como lo describen PROBST [1] y QUINTANA [2].

Un fundente aglomerado aleado destinado a la soldadura automática (SAW) está constituido por dos partes fundamentales, la matriz (65 - 85 %) y la carga aleante (5 - 25%), que se unen mediante un aglomerante (7 - 10 % en estado ya calcinado, comúnmente los silicatos de sodio y potasio) durante un proceso de peletización [2]. Estos tres elementos componentes inciden en el desempeño tecnológico y metalúrgico del fundente durante el proceso SAW [3].

(Recebido em 13/02/2010; Texto final em 28/05/2010).

La matriz de un fundente debe ser lo más homogénea en las fases que la constituyen con el objetivo de que no haya durante la soldadura reacciones topoquímicas, las que pueden provocar puntualmente heterogeneidad en las características físico-mecánica y químicas del cordón de soldadura [4]. Una forma de obtener una matriz cuasicerámica lo más homogénea posible es sinterizarla con alto grado de amorfismo para que la superficie de los granos aporte campos de fuerza aproximadamente equivalentes. Otro aspecto a considerar, es que los silicatos de sodio y potasio, comúnmente empleados como aglutinantes, son higroscópicos y a temperaturas algo superior a 450 °C expulsa casi irreversiblemente la mayor parte del agua químicamente enlazada [5], la que en estado gaseoso, a partir de 2000 °C, empieza a descomponerse por la acción del arco eléctrico en hidrógeno y oxígeno atómicos, que presentan una alta solubilidad en el acero líquido [6]. Al solidificarse el cordón de soldadura, queda atrapada una parte del hidrógeno atómico, que al recombinarse conforma la molécula H₂, provocando la formación de poros, grietas y tensiones en el metal depositado, mientras el oxígeno reacciona con los componentes del acero produciendo inclusiones endógenas, defectos que disminuyen apreciablemente las propiedades mecánicas del cordón [6, 7].

Por ello, durante el desarrollo de fundentes para soldadura se ha de tener muy en cuenta que la matriz sea de baja higroscopicidad, para no afectar más allá de los límites permisibles la ya comprometida capacidad higroscópica del fundente, resultante de la aglomeración de la matriz con este tipo de silicatos en estado líquido. Se estima que contenidos de humedad superiores a 0,1 % en las matrices de estos consumibles para la SAW pueden provocar efectos negativos sobre el cordón de soldadura [3, 7].

Sin dudas, sobre la matriz aglomerada recaen con mayor responsabilidad las propiedades tecnológicas y operacionales del proceso SAW, que se enmarcan fundamentalmente en la estabilidad del arco, desprendimiento de la escoria y, también, en las propiedades físico-térmicas de la escoria, como son la permeabilidad a los gases, densidad, la tensión superficial y la viscosidad; estas dos últimas influyen en las dimensiones y aspecto del cordón [3, 6]. En este sentido se describe, que la composición química y física, la capacidad higroscópica y el contenido de agua estructural de la matriz de un fundente definen la calidad del desempeño tecnológico del proceso SAW e influyen activamente en las funciones metalúrgicas del fundente [4, 6, 8]. De este modo, la determinación de la capacidad de una matriz de adsorber humedad de la atmósfera es un requisito metalúrgico y tecnológico imprescindible para el desarrollo de fundentes aglomerados.

El presente artículo tiene el propósito de presentar la síntesis, a partir de concentrados minerales, de una matriz cuasicerámica destinada al desarrollo de fundentes aglomerados que son usados en la soldadura automática por arco sumergido (SAW), exponiendo el estudio cinético y termodinámico del proceso de humectación de los granos de la matriz.

En el apartado 2 se describe brevemente las consideraciones de obtención y caracterización de la matriz cuasicerámica, cuyo estudio cinético y termodinámico de la humectación se expone posteriormente en el apartado 3. En la presentación

y discusión de los resultados se destaca el hecho de que esta matriz no reacciona con el agua líquida, por lo que se deduce que durante la adsorción y difusión de la humedad, la matriz se comporta como un substrato inerte que solo aporta el campo de fuerzas para la adsorción, conclusión esta que se infiere de los experimentos de la determinación conductividad eléctrica y del índice pH del agua bidestilada, que ya tuvo en contacto con los granos de la matriz en agitación. En tanto, el resultado más importante de la síntesis y del ensayo de humectación es obtener matrices que a humedades relativas (Hr) en el entorno del 90 % y temperaturas por encima de los 30 °C el incremento porcentual en masa húmeda de la matriz es inferior a 0,1 %.

2. Formulación y Síntesis de la matriz cuasicerámica

La imposibilidad de contar con concentrados de materias primas clásicas idóneas de alta pureza indujo a sintetizar la matriz de un fundente aglomerado, a partir de rocas minerales beneficiadas sólo mediante procesos de trituración, tamizado y lavado, como una cuasicerámica amorfa buscando un alto grado de homogeneidad en la composición química y física en todo el cuerpo de la matriz. La matriz cuasicerámica se obtuvo por sinterización a relativa baja temperatura (alrededor de 900 °C).

Para la confección de la matriz se concibió que la fuente de sílice y alúmina partiera de dos tipos de concentrados de rocas con minerales alumosilicáticos: una zeolítica (mineral principal: eulandita-clipnotilolita, ≈ 93 % y otra feldespática (anortoclasa, ≈ 42 %) y rica en cuarzo. Las composiciones químicas de ambas rocas minerales beneficiadas se exponen en la Tabla 1.

A pesar de que las composiciones químicas de ambos concentrados son similares, los minerales principales de ambos presentan estructuras tectosilicáticas disímiles, que determinan su comportamiento durante la síntesis de la matriz.

Tabla 1. Composición química expresado en por cientos (%) de los concentrados minerales de las rocas beneficiadas

Óxidos	Zeolita	Feldespato	Caliza
	%	%	%
SiO ₂	66,05	76,13	0,73
Al ₂ O ₃	11,15	12,67	0,23
TiO ₂	0,45	0,01	0,17
Fe ₂ O ₃	1,75	0,38	0,17
FeO	0,50	0,02	-
MnO	-	0,01	-
NiO	-	0	0,03
MgO	0,50	0,01	0,65
CaO	4,50	0,80	54,49
Na ₂ O	2,75	4,04	-
K ₂ O	1,00	2,68	0,46
P ₂ O ₅	-	0,02	-
CO ₂	-	-	42,70
H ₂ O+	6,50	0,30	-
H ₂ O-	4,50	2,50	-
Total	99,65	99,57	99,63

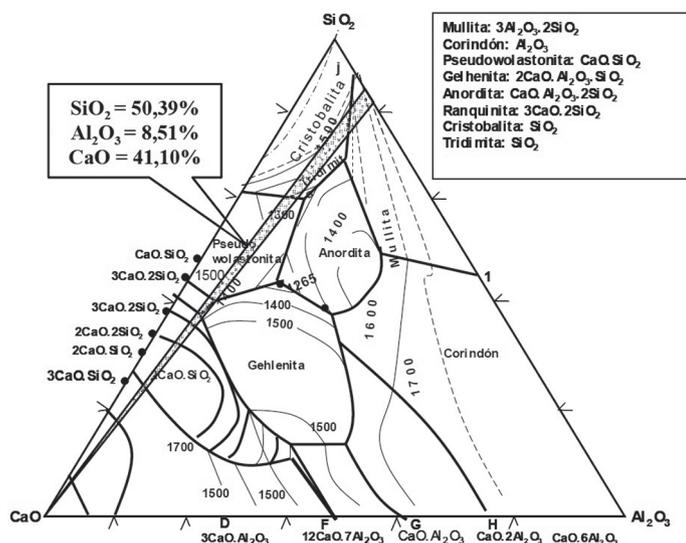


Figura 1. Representación en el diagrama de fase de la composición química más idónea de la matriz cuasicerámica a partir de la mezcla mineral: feldespato, zeolita y calcita [10].

La estructura tectosilicática de la zeolita es porosa, mientras que la del feldespato es compacta [9], características que definen las densidades de los concentrados determinados picnometricamente, cuyos valores son de 2,214 y 2,622 g/cm³, respectivamente. El primer tipo de concentrado funge como un refractario, mientras que el segundo es un clásico agente fundente. Para diseñar la composición química de la matriz, que define sus comportamientos metalúrgico y tecnológico, se

parte de las posibles mezclas de estos dos minerales que puedan brindar la más adecuada relación de sus tres óxidos principales: SiO₂, Al₂O₃ y CaO.

Cualquier combinación de ambos concentrados en una mezcla es rica en sílice (66-73 %) y el valor de Al₂O₃ oscila poco (11,15 y 12,67 %), por lo que la relación SiO₂/Al₂O₃ (5,92:1 para la zeolita y 5,65:1 para feldespato) inducen a que la composición resultante sólo pueda situarse en un estrecho segmento sobre el lado SiO₂-Al₂O₃ del diagrama de fase ternario SiO₂-Al₂O₃-CaO, tal como se expone en la Figura 1.

Mediante la adición de CaO en forma de calcita (CaCO₃) se estrecha proporcionalmente dicho segmento desplazándose su punto medio en forma rectilínea hacia el vértice CaO atravesando varias zonas del diagrama ternario. Además es conocido que la calcita al descomponerse a 950 °C [9] hacen la función de agente fundente.

La zona idónea, desde el punto de vista metalúrgico para el diseño de una matriz, es aquella que, al ser atravesada por esa línea recta, sitúa uno de sus puntos entre las isotermales de 1300 y 1400 °C de la zona de la pseudowollastonita y cuya composición es 50,39 % de SiO₂, 8,51 % de Al₂O₃ y 41,10 % de CaO [4]. Este punto representa viscosidades (η) entre 6 y 8 Pa.s, tensiones superficiales (σ) entre 440 y 460 mN/m y densidades (ρ) entre 2,537 y 2,517 g/cm³ [5]. A partir de estos criterios se confecciona una mezcla mineral constituida por 27,52 % de feldespato, 21,49 % de zeolita y 50,99 % de caliza [11], que permite obtener una masa fundida, situada entre las referidas isotermales y conforma una composición química (Tabla 2), que augura una “prematriz” en estado fundido con propiedades aceptables.

Tabla 2. Composición química calculada de la mezcla de feldespato, zeolita y calcita calcinada a 950 °C, así como los valores de

Óxidos	IB _m y A _q											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	FeO	NiO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O	K ₂ O	Σ
m-%	47,54	8,03	38,78	0,76	0,15	0,02	0,59	0,25	0,01	2,28	1,59	100
Índice de Basicidad (IB _m) = 0,75; Actividad química (A _q) = 0,68												

A partir de la composición química expuesta (Tabla 2) se calcula el índice de basicidad de la posible matriz (IB_m), así como su actividad química relativa (A_q), según las expresiones (1) y (2) desarrolladas por POTAPOV [12] a partir de la propuesta por TULIANI [13]:

$$IB_m = \frac{0,018CaO + 0,025MgO + 0,006CaF_2 + 0,014(Na_2O + K_2O + 0,007(FeO + MnO))}{0,017SiO_2 + 0,005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)} \quad (1)$$

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

En las ecuaciones (1) y (2) las fórmulas químicas expresan sus contenidos en por ciento de la Tabla 2. Según los valores de los índices IB_m = 0,75 y A_q = 0,68 calculados (Tabla 2) se puede clasificar a la “prematriz propuesta” de ligeramente ácida (LA) y de altamente activa, aspectos conjugados que no favorecen de manera eficaz el afino y la actividad metalúrgica de la matriz diseñada [3, 14]. Para mejorar la actividad metalúrgica se puede incrementar la basicidad, tratando de reducir las dimensiones de los bloques estructurales [Si_nO_{2n}]^{z-} de la matriz fundida y, por

tanto, disminuyendo su viscosidad y el posible contenido del ion oxígeno [O²⁻] en la escoria resultante al estado líquido o líquido-pastoso para una temperatura dada. La búsqueda de tal óxido tiene que conjugarse con toda la estrategia del sistema inicial de óxidos.

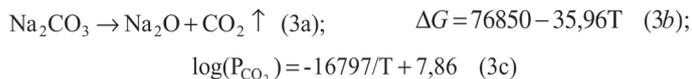
Al confeccionar la mezcla de polvos minerales es imprescindible someterla a un proceso de homogenización física (amorfismo) por calcinación (< 1100 °C) y, además, lograr solidificar, con cierta consistencia, esa mezcla de polvos

topoquímicamente heterogénea mediante la unión de puentes de adherencia entre las partículas. Estos puentes pueden estar promovidos por una sustancia que funde, a cierta temperatura temprana, aglomerando determinada cantidad de sustancia superficial de los granos en contacto y difundiendo dentro del grano, provocando, generalmente, una contracción del volumen y una mayor consistencia y homogeneidad del cuerpo de los granos "sinterizados".

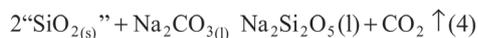
La temperatura de "sinterización" mínima, a la que los granos sueltos (móviles) de la mezcla de polvos se unen dando al cuerpo de cierta consistencia, se denomina temperatura de Temman (T_T) que está relacionada con la temperatura de fusión (T_f) de las sustancias y el tiempo de exposición a una determinada temperatura: para metales $T_T = 0,3...0,4 \cdot T_f$, para sales $T_T = 0,57 \cdot T_f$ y para silicatos $T_T = 0,8...0,9 \cdot T_f$ [5].

La acción fundente de la calcita y el feldespato se manifiesta mediante las temperaturas de sinterización a 820 y 1100 °C, respectivamente. Sin embargo, las cinéticas de la sinterización y la coalescencia de estas alternativas son lentas a ambas temperaturas para lograr un cierto grado de adhesión entre las partículas en un razonable tiempo, por lo que hay que emplear una sustancia que disminuya aun más la temperatura y además acelere el proceso de sinterización.

El Na_2O es uno de los vitrificantes más activo y que más disminuye la temperatura de sinterización superficial entre granos, provocando también un notable ensanchamiento del intervalo de fusión del coeficiente de adherencia. En este caso, el suministro de Na_2O se realiza en forma de carbonato anhidro: Na_2CO_3 (MM = 106 g/mol, $\rho = 2,533\text{g/cm}^3$). El carbonato de sodio (3a) se funde totalmente a 840 °C sin descomponerse (3b) y la presión parcial de CO_2 a esa temperatura alcanza $8,8 \cdot 10^{-8}$ atm acorde a la ecuación (3c):



Según la ecuación (3c) la presión parcial del CO_2 de la natrita (Na_2CO_3) a 853 °C sigue siendo imperceptible, pero se incrementa significativamente debido a su reactividad manifiesta a causa de la interacción líquido-sólido con la sílice de los silicatos:



Teniendo en consideración el efecto endotérmico principal del ATD (Figura 2) y la ecuación (4) se puede afirmar que esta reacción ocurre a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión de la natrita. También hay que tener en cuenta que la mezcla de polvos presenta poros intergranular, pero la zeolita, uno de sus componentes, presenta microporos estructurales [15]. Es conocido que, desde el punto de vista de la termodinámica, la disminución de la energía libre superficial de una mezcla de polvos se realiza mediante dos vías: la sinterización y la coalescencia [16].

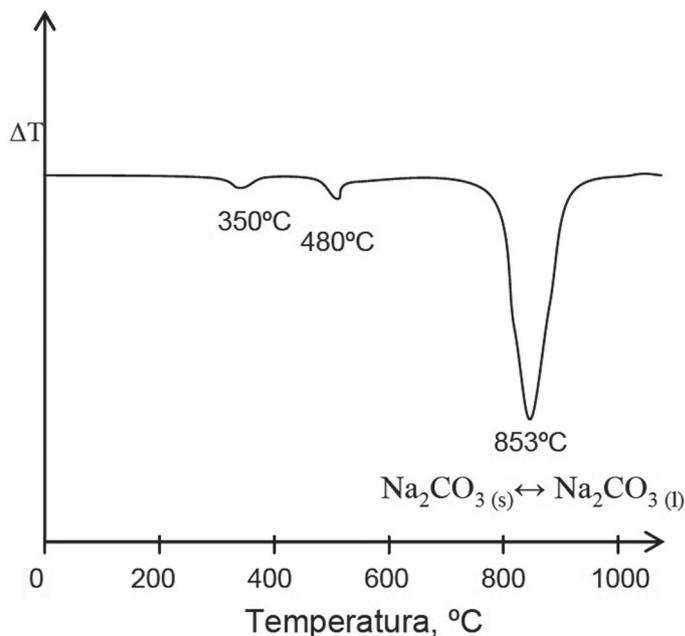


Figura 2. ATD de la fusión de Na_2CO_3

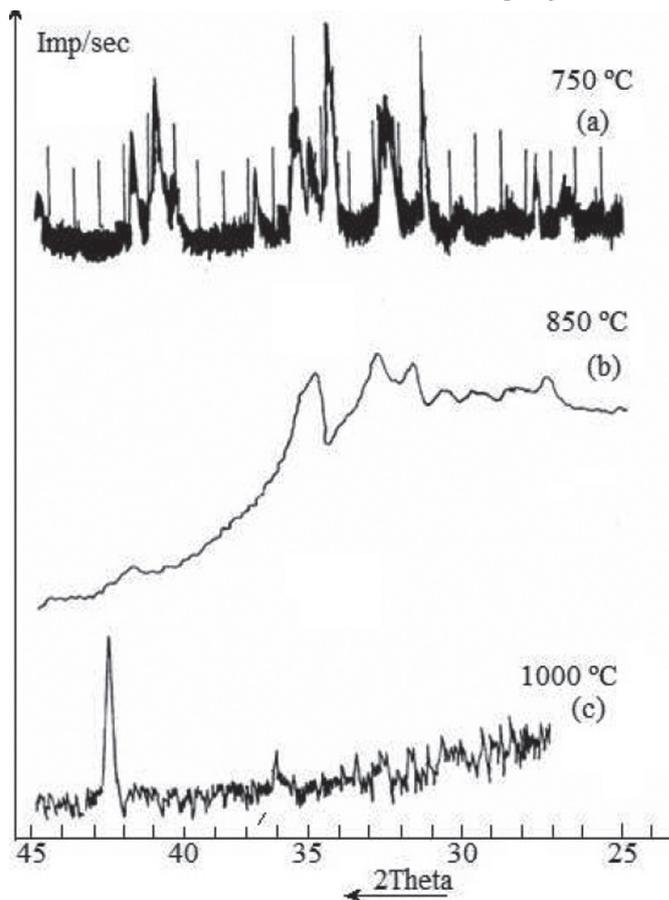


Figura 3. Difractogramas de las masas calcinadas a diferentes temperaturas

En el presente trabajo, durante el tratamiento térmico, la sinterización y la coalescencia ocurren simultáneamente, pero la velocidad de sinterización debe ser mayor que la de la

Tabla 3. Datos iniciales para la determinación del grado de sinterización (GS) y sus valores, según (5)

Nº	T, °C	Masa inicial			Pérdida en HCl, g			Valores de pH_i			Grado de Sinterización, %		
		M_1	M_2	M_3	P_1	P_2	P_3	pH_1	pH_2	pH_3	GS_1	GS_2	GS_3
		2h	3h	4h	2h	3h	4h	2h	3h	4h	2h	3h	4h
1	750	77,169	74,813	74,737	12,427	11,431	10,790	13,4	13,2	13	36,13	37,75	39,41
2	800	70,117	69,758	70,737	5,292	6,287	6,714	11,2	10,9	10,1	54,95	55,21	59,82
3	850	67,862	66,914	67,122	4,095	3,693	3,355	8,3	8,1	8	78,30	80,90	82,50
4	900	66,263	64,427	64,715	1,527	1,125	0,765	7,7	7,5	7,4	88,61	91,59	93,41
5	950	65,522	63,854	63,981	0,775	0,391	0,023	7,3	7,2	7,1	94,71	96,61	98,56

Tabla 4. Composición química y valores de IB_m y A_q de la matriz cuasicerámica obtenida a 950°C durante 4h

Óxidos	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	FeO	MnO	NiO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
m-%	44.91	7.59	0.72	0.24	0.14	0.01	0.02	0.56	36.64	7.68	1.50	0.01
Índice de Basicidad (IB_m) = 0,80 y Actividad química relativa (A_q) = 0,59												

coalescencia, es decir que la disminución de la energía superficial se origina más rápidamente por la reducción del volumen total de los poros visibles y el crecimiento de granos (lo que provoca la contracción del material y la elevación de su densidad aparente) que por la disminución de la porosidad total a causa de la reducción de la superficie de los poros, tanto intergranulares como los estructurales al aumentar sus dimensiones.

A partir de todos estos criterios se añade 10 % de natrta (Na_2CO_3) a la formulación mineral de la mezcla inicial destinada para la confección final de la matriz por sinterización. A partir de esta formulación mineral en polvo (< 100 μm), se confeccionaron 15 briquetas verdes aglomeradas con una solución de alcohol polivinílico al 2 %, después de oreadas y precocidas a 450 °C, se calcinaron a cinco diferentes temperaturas entre 750 °C y 1000 °C durante 2, 3 y 4 h (Tabla 3).

Las 15 briquetas cuasicerámicas se trituran cuidadosamente y por medio de tamizado se obtiene una masa granulada, cuyos granos se encuentran en el rango granulométrico entre +0,2 mm y -2,5 mm. Una parte de estos granos de cada briqueta se pulverizan para determinar el grado de amorfismo (GA), el grado de sinterización (GS) y la otra parte, sin pulverizar, se utiliza para la determinación de las características del proceso de humectación de los mismos.

Mediante difracción de rayos-X se determina la temperatura, a la que la interacción entre los minerales en la masa de las briquetas proporciona un producto amorfo después del tratamiento térmico. En la Figura 3 se expone los difractogramas de la mezcla mineral tratadas a diferentes temperaturas durante 4h, observándose que a 850 °C se obtiene un producto con marcado GA. Se observó que entre 850 y 1000 °C, el tratamiento térmico puede transformar casi toda la estructura de los constituyentes aluminosilicáticos de la mezcla mineral en amorfa, pero no alcanza a vitrificarse la masa de polvos, quedándose como una cerámica compacta pero de relativa baja consistencia mecánica, a la que se denominó cuasicerámica. Se determinó que a 950 °C se obtiene el mayor grado de amorfismo (GA).

Para determinar el GS de la cuasicerámica se utiliza la fórmula (5) desarrollada por PORTAL [11], que se basa en el principio de conservación de la masa y el comportamiento

ácido-base del polvo (< 100 μm) de las cuasicerámicas en agua y ante soluciones ácidas. Esta fórmula brinda criterios cuantitativos reproducibles en las mismas condiciones de síntesis sobre el estado de descomposición de los carbonatos y la existencia de óxidos alcalinos y alcalinos térreos libres, que no hayan reaccionado con la fase silicática a la temperatura de sinterización.

Donde P_i es la pérdida de cierta cantidad de masa de polvo de

$$GS = \left(1 - \left[\frac{P_i}{M_i} + \frac{pH_i - 7}{pH_i} \right] \right) \cdot 100 \quad (5)$$

la cuasicerámica al ser atacada con una solución al 0,25 mol/L de HCl, M_i es la masa inicial de polvo de la cuasicerámica antes del ataque con ácido (Tabla 3), pH_i es el valor del logaritmo negativo de la concentración de H_3O^+ a 25 °C en 50 ml de agua bidestilada que ya estuvo en agitación con 10 g de polvo de matriz durante 10 min.

Al evaluar la posible interacción del agua destilada con el polvo (< 100 μm) de las matrices cuasicerámicas (Tabla 3), se pudo comprobar, que la fase líquida resultante de la agitación del polvo, de aquellas obtenidas a 950 °C y 4 h, presentan los valores más adecuados y reproducibles, tanto para la conductividad eléctrica específica ($0,57 \cdot 10^8 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), como para el índice pH (7,1) que indican que no hubo prácticamente una interacción a considerar, es decir que a 950 °C y 4 h es la condición, a la que la cuasicerámica presenta el más alto grado de sinterización (GS) y la menor interacción con el agua bidestilada (pH). Sin embargo, a 1000 °C y 2 h empieza a surgir de forma evidente fases cristalinas, que convierte a la matriz en una sustancia policomponente (Figura 3). Por lo que se puede considerar que el rango de los granos (entre -0,25 mm y +2,5 mm) de esta matriz no reacciona con el agua y, en consecuencia, se comportan como un sustrato inerte que fundamentalmente aporta el campo de fuerzas y la topografía para la adsorción del vapor de agua del aire.

En la Tabla 4 se exponen el resultado del análisis químico obtenido por fluorescencia de rayos-X de la cuasicerámica sintetizada a 950 °C durante 4 h y los valores de IB_m y A_q , que indican un mejor desempeño metalúrgico y tecnológico.

Tabla 5. Valores de E_i del conjunto de los elementos de menor E_i al del Fe (7,902 eV) presentes en 100g de matriz

Elem.	m-%	mole	E_i (eV)	kJ
K	1,25	0,03196	4,339	13,383
Na	5,70	0,24779	5,134	122,761
Ca	26,17	0,65429	6,111	385,842
Ti	0,14	0,00295	6,862	1,955
Mg	0,33	0,01394	7,644	10,280
Suma	33,59	0,95093		534,221
Ei: Valores de energía de ionización reportados por [17]				

Tabla 6: Evaluación de los parámetros tecnológicos de la deposición de cordones por SAW empleando la matriz cuasicerámica granulada (de +0,25 mm a -2,5 mm) como fundente

Parámetros a observar	Valores y criterios sobre los parámetros a considerar	Criterio cualitativo	Indicador cuantitativo
Estabilidad del arco	± 5 A	excelente	4,8
Presencia de llamas, humos o gases	Ausencia total de llamas y ligera presencia de gases	muy bien	4,6
Desprendimiento de la escoria	Escoria auto separable	muy bien	4,6
Aspecto del cordón	Se perciben huellas o marcas	muy bien	4,6

Tabla 7: Resultados del análisis químico promedio del alambre-electrodo, chapa de acero y de los cordones de soldadura empleando granos de cuasicerámica

Materiales empleados en el proceso SAW	Composición química, %-m				
	C	Si	Mn	S	P
Alambre-Electrodo EL8K, $\phi = 2$ mm	0,10	0,21	0,55	0,053	0,041
Chapa de acero AS36	0,17	0,20	0,56	0,051	0,043
Tercera capa depositada	0,07	0,22	0,38	0,021	0,013

También, al valorar el contenido de la Tabla 4, se observa que los tres óxidos el sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ representan 89,14 % y los elementos, K, Na, Ca, Mg y Ti, de relativa baja energía de ionización (E_i) constituyen el 33,59 %, que representan en su conjunto 0,95093 mol. Para ionizar esa cantidad de elementos químicos en 100 g de matriz se necesita 534,22 kJ, energía superior en 11,81 % a la que se necesitaría para ionizar una cantidad equivalente de átomos de Na (471,12 kJ) de relativo bajo potencial de ionización, por lo que se augura una buena estabilidad del fundente en el arco al usar esta matriz en su confección (ver Tabla 5). El resultado del análisis químico de la Tabla 4 es similar al calculado a partir de los análisis químicos de los concentrados minerales, lo que indica que los criterios esgrimidos para diseñar químicamente la matriz son correctos.

3. Características tecnológicas de la cuasicerámica granulada

Según recomendaciones de QUINTANA [4, 18] se realiza una evaluación del comportamiento de las características tecnológicas y operacionales de la matriz cuasicerámica granulada (de +0,25 mm a -2,5 mm) durante el proceso SAW. El depósito de los cordones de soldadura se realiza sobre planchas de acero A36 (ASTM) de 20 mm de espesor, 160 mm de longitud

y 90 mm de ancho, empleando un alambre-electrodo EL8K (AWS-A5.17) de 2 mm. En el régimen de soldadura se usa una corriente (I_s) de 200 A, una tensión de arco (U_a) que oscila entre 25 V y 26 V y una velocidad de soldadura (v_s) de 0,75 $\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$.

Para evaluar los respectivos parámetros tecnológicos del proceso SAW durante la deposición del cordón, se constituye una comisión de cinco expertos, quienes vierten individualmente y en secreto los criterios (Tabla 6) cuantitativos (números enteros: 2,..., 5) respecto a dichos parámetros después de finalizado el proceso, en función de criterios previamente establecidos.

La composición química promedio del alambre electrodo, de las planchas empleadas y la de la última capa, al depositar tres cordones superpuestos con el régimen descrito, se exponen en la Tabla 7. Durante el proceso de soldadura se observa para los granos de la cuasicerámica una excelente estabilidad de arco, ausencia total de llamas y humo, un buen desprendimiento de la escoria. Sobre la superficie del cordón se denota ligeramente huellas indicativas de los frentes de solidificación durante la soldadura.

En la estructura metalográfica obtenidas de la zona central de la tercera capa del cordón de soldadura (Figura 4) se muestran un predominio fundamental de ferrita poligonal (PF), encontrándose también presente ferrita de segunda fase (FS),

así como en la zona oscura es probable la presencia de ferrita acicular (AF) [19] [3]. Las distintas fases que esta constituida la estructura metalográfica obtenida se corresponde con el contenido de carbono según la composición química del acero depositado reportada en la tabla 7, que indica un predominio de la fase ferrítica. El pequeño incremento de silicio (0,01%) en el metal depositado se debe a que la matriz es ligeramente ácida ($IB_m = 0.80$).

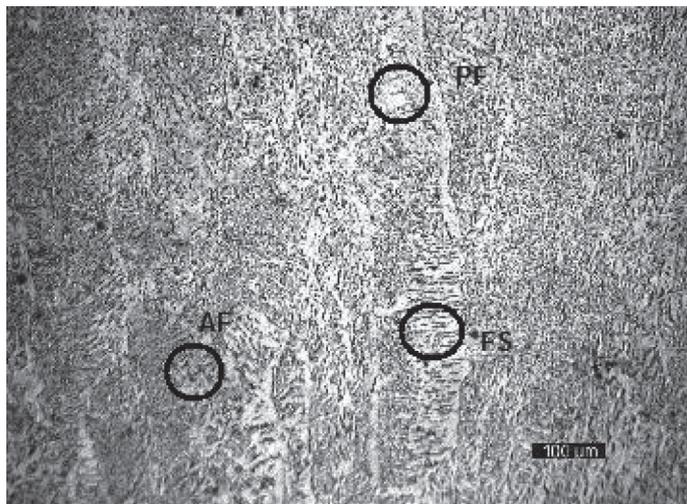


Figura 4. Estructura metalográfica del centro de la tercera capa del metal depositado con los granos de la cuasicerámica, sobre planchas de acero A36 (ASTM), de 20 mm x 160 mm x 90 mm, con alambre-electrodo EL8K (AWS-A5.17), de 2 mm. ($I_s = 200$ A, 25 V $\leq U_a \leq 26$ V; $v_s = 0,75$ m/min). Ataque con Nital al 2%.

La superficie de la escoria, que estuvo en contacto con el metal líquido, es vítrea, sin poros y refleja los detalles de la superficie del cordón, indicando que la temperatura de su solidificación es inferior a la del metal depositado. En todos los cordones, no se detectan grietas, ni poros. La calificación ($4,65 \pm 0,49$) de la evaluación general sobre las características tecnológicas del proceso refleja un cumplimiento del 93 % de los requisitos de calidad referidos a un fundente comercial de reconocido prestigio (calificación de 5) [8].

La densidad aparente de los granos de cuasicerámica es de $1,796$ g/cm³ que representa el 74 % de la densidad picnométrica de los granos de la cuasicerámica. Mientras, el índice de consumo de los granos de la cuasicerámica es de 0,69 por 100 g de alambre-electrodo empleado.

4. Proceso de adsorción de la humedad

En general, el poder adsorbente de las matrices de los fundentes aglomerados pueden ordenarse según el tipo de adsorbato presente en el proceso de adsorción, pero en la soldadura automática bajo fundente (SAW), la afinidad de la matriz de los fundentes por el vapor de agua es de gran interés, ya que éste puede provocar mermas en las propiedades mecánicas del metal depositado después el proceso de soldadura. Las características polares de la molécula de agua contribuyen

a que sea adsorbida con preferencia respecto a los restantes componentes del aire (N_2 , O_2 y otros), que no presentan tan marcado dipolo, por lo que la concurrencias de los mismos por los sitios activos de la superficie de la matriz es relativamente insignificante frente al vapor de agua. Además de la afluencia hacia los sitios activos de la matriz, las moléculas del agua son altamente favorecida debido a que el agua presenta la mayor temperatura crítica y, por tanto, mayor facilidad de licuarse, propiedades que conducen preferentemente a las moléculas de agua a depositarse en la superficie y a su condensación en poros y grietas pequeñas a presiones que están bastante por debajo de la presión de vapor de saturación para una temperatura dada.

Considerando que los granos de la matriz (M) aportan sólo el campo de fuerzas del tipo van der Waals y la superficie geométrica, donde se asentarán las moléculas de agua, entonces estas moléculas formarán una fase adsorbida con características independientes a las del aire seco y las de la matriz. Entonces el proceso de adsorción del agua (A) por el adsorbente (M) puede describirse mediante la ecuación $A + M \rightleftharpoons AM + Q$, donde Q es el calor que se libera y AM, el complejo adsorbato-adsorbente, cuyo estado de equilibrio (K) puede expresarse, a partir de sus concentraciones [], de la forma siguiente:

$$K = \frac{[AM]}{[A][M]} \quad (6)$$

Generalmente, la adsorción física se acusa a bajas temperaturas y deja de adsorberse a temperaturas relativamente altas. Por tanto, las muestras de granos (entre +0,25 mm y -2,5 mm) M-n (n = 1, 2, 3, 4 y 5) de la cuasicerámica obtenida a 950 °C y 4 h, descrita anteriormente, se calentaron posteriormente en capsulas de porcelana a 450 °C para eliminar la posible humedad. Las muestras de granos calentadas a 450 °C se colocaron inmediatamente en una desecadora con ácido sulfúrico (98 %) hasta alcanzar la temperatura ambiente. Para obtener las datos experimentales de incremento en masa húmeda en función del tiempo. Las muestras secas se sitúan en una atmósfera de $92,5 \pm 0,6$ % de humedad relativa (Hr) y temperaturas constantes de 293, 298, 303, 308 y 313 K.

La atmósfera experimental se creó artificialmente en una cámara climatizada especialmente diseñada para estos fines [20, 21]. La cámara consta de un sicrómetro acoplado, constituido por dos termómetros de exactitud 0,2 °C que permiten el registro de las temperaturas húmeda y seca, y mediante la Tabla psicrométrica correspondiente se determina la humedad relativa en su interior. En este caso, el mantenimiento de la humedad requerida se garantiza mediante una solución de K_2SO_4 e inyectando y extrayendo vapor de agua, según se requiera, mediante un atomizador y un extractor acoplados al cuerpo de la cámara respectivamente. La atmósfera interior se homogeniza mediante un sistema de ventilación que se encuentra instalado en la cámara y que hace circular el aire a muy baja velocidad. El régimen de temperatura se garantiza mediante una pequeña lámpara infrarroja. La temperatura de la cámara es programada y regulada automáticamente. Las condiciones experimentales de cada ensayo se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8. Condiciones experimentales iniciales de la humectación

Parámetros	Muestras de granos (de +0,25 mm a -2,5 mm)				
	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5
$m(t_0)$, g	182,736	180,529	181,201	179,023	178,591
$m(H_2O)_{ab}$, mg	328,3	248,9	183,7	154,9	106,4
T, K	293	298	303	305	313
Hr %	94	93,5	92,9	91,1	91,1
Hab, mg/g	0,0138	0,01874	0,03384	0,03315	0,04423
Pv, mb	15,2	29,63	39,45	51,27	67,26

$m(H_2O) = m(t_\infty) - m(t_0)$: vapor absorbido por los granos hasta la saturación, (t_∞)

Los incrementos porcentuales en masa húmeda de las probetas ($C(t)$) se determinan por la expresión:

$$C(t) = \{[m(t) - m(t_0)] / m(t_0)\} \cdot 100\% \quad (7)$$

en la que $m(t)$ es la masa de los granos húmedos en el tiempo t de exposición a la atmósfera dada, la que se mide en una balanza analítica digital de exactitud $\pm 0,1$ mg a intervalos de tiempos preferiblemente fijos y $m(t_0)$ es la masa de la muestra en el instante inicial del ensayo (masa del producto seco).

Los ensayos se dan por concluidos cuando la masa húmeda $m(t)$ de las muestras no cambia o cambia muy poco, $m(t_\infty)$, es decir, cuando sus incrementos o decrementos están en el orden de exactitud de la balanza.

4.1. Cinética de la humectación

Durante la determinación de la cinética de adsorción de la humedad en los granos de la matriz se registraron los cambios de la masa de las muestras en el tiempo y la variación de la masa respecto al tiempo fue calculado tomando datos durante los últimos 600 s. En la medida que dm/dt se aproximaba a cero, la masa de las muestras varía menos y ésta se aproxima a la humedad de equilibrio. Para este estudio se considera un valor de humedad de equilibrio en dm/dt de $7,80 \cdot 10^{-4}$ mg/s a 20°C y de $1,00 \cdot 10^{-3}$ mg/s a 40°C , como criterio de equilibrio bajo las condiciones experimentales expuestas en la Tabla 8. Los cambios de masa son usados para calcular el contenido de humedad de los granos de matriz en las isothermas (Figura 5). Los cambios de humedad respecto al tiempo fueron almacenados para obtener la cinética de adsorción a cada humedad relativa.

El desarrollo de las isothermas experimentales del proceso de humectación de la matriz sugiere que éstas clasifiquen en las isothermas del tipo I (Figura 5), en las que se insertan las isothermas de adsorción física catalogadas como isothermas de Langmuir entre otras [22, 23].

Los procesos de absorción son utilizados en muchas áreas. Sin embargo, la dinámica general de los procesos es compleja y no bien entendida. Sólo para los sistemas sencillos con isothermas lineales se obtienen soluciones analíticas detalladas. Para modelar los datos experimentales del proceso de absorción de la humedad de los granos de matriz se utilizó los criterios del modelo de Langmuir, que es un modelo teórico que expresa

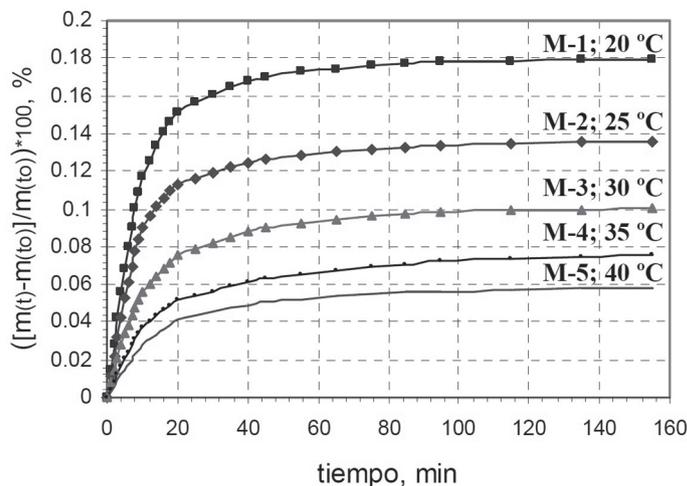


Figura 5. Desarrollo de las isothermas de adsorción de humedad en los granos de matriz a diferentes temperaturas.

la relación entre la concentración del vapor de agua adsorbido y aquella en la fase fluida (gaseosa) a temperatura constante. Este modelo se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción en el que se fundamenta sobre ciertas suposiciones: a) la superficie es homogénea, b) ambos, el soluto y el solvente ocupan la misma área por molécula adsorbida, es decir por sitio interfacial energéticamente homogéneos, c) no existe interacción colaterales, es decir que la energía de desorción es constante, d) la adsorción máxima corresponde a una capa monomolecular.

La ecuación de Langmuir, en su expresión lineal, puede representarse de la forma siguiente:

$$\frac{C_A}{q_A} = \frac{1}{q_m \cdot K_L} + \frac{C_A}{q_m} \quad (8)$$

Donde: C_A es la concentración en equilibrio del soluto (H_2O_g) en el aire húmedo (mg/g); q_A , la cantidad de vapor adsorbido por unidad de masa del adsorbente cuando se alcanza el equilibrio (mg/g); K_L constante de la isoterma de Langmuir (g/mg); q_m , constante asociada a las características de la superficie (mg/g).

K_L y q_m se determinan experimentalmente en una gráfica de C_A/q_A vs. C_A , en la que se obtiene una línea recta, siendo $1/q_m$ su pendiente y $1/(q_m \cdot K_L)$ su intersección con las ordenadas (Tabla 9).

En la cámara psicrométrica se somete tres grupos de tres muestras de granos de matriz (M-n-i, n y i = 1, 2 y 3) con igual granulometría (entre +0,25 mm y -2,5 mm) a tres distintas temperaturas y humedades relativas (Hr, %) para determinar los parámetros q_m y K_L de la ecuación de Langmuir (8). Las condiciones y los datos experimentales de las nueve muestras se reportan en la Tabla 8. El valor de C_A se determina a partir de la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$, ($n = m\sqrt{M_{H_2O}}$):

$$\frac{m_V}{V} = \frac{M_{H_2O} P_V}{RT} \quad (9)$$

Donde, m_V/V es el parámetro C_A de la ecuación (8); M_{H_2O} , la masa molecular del agua (18,02 g/mol); P_V , la presión de vapor en equilibrio en atm (1 mb = 0.0009869 atm); R la constante

Tabla 9. Datos experimentales para determinar los parámetros qm y KL de la ecuación de Langmuir

Condiciones experimentales	M-1			M-2			M-3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T, K	293,15			300,15			313,15		
Hr, %	95	75	65	95	75	65	95	75	65
m(t ₀), g	177,12	169,65	172,66	181,20	167,18	175,02	178,59	170,83	173,25
m(H ₂ O)ad, mg	230,40	201,40	190,30	212,60	188,14	182,90	116,10	108,50	108,10
Pv (vapor), mb	22,22	17,54	15,20	33,89	26,76	23,19	70,14	55,38	47,99
C _A , g/L	0,0164	0,0130	0,0112	0,0245	0,0193	0,0167	0,0485	0,0383	0,0332
q _A , mg/g	1,301	1,187	1,102	1,173	1,125	1,045	0,650	0,635	0,624
Nomenclatura de la designación de las 9 muestras M-n-i: M-1-1, M-1-2, M-1-3,... M-3-2, M-3-3									

universal de los gases ($R = 0.0082057 \text{ atm}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$) y T , la temperatura en K.

Los resultados experimentales de la adsorción de los granos de la matriz (Tabla 9) se procesaron por regresión lineal obteniéndose las ecuaciones de Langmuir siguientes:

$$C_A q_A = 472,06 \cdot C_A + 4.8547, R^2 = 0,9986; 293,15 \text{ K} \quad (10)$$

$$C_A q_A = 638,6 \cdot C_A + 5.1273, R^2 = 0,9891; 300,15 \text{ K} \quad (11)$$

$$C_A q_A = 1399,3 \cdot C_A + 6.7366, R^2 = 0,9995; 313,15 \text{ K} \quad (12)$$

A partir de las ecuaciones (10), (11) y (12) y para cada condición experimental (Tabla 8) se determinaron las constantes de la isoterma de Langmuir (K_L) y las constantes asociadas a las características de la superficie (q_m), las que son reportadas en la Tabla 10.

Tabla 10. Constantes de las isotermas de Langmuir

T, K	293,15	300,15	313,15
q_m	$2,118 \cdot 10^{-3}$	$1,566 \cdot 10^{-3}$	$7,146 \cdot 10^{-4}$
K_L	97,2377	124,549	207,7161

4.2. Termodinámica de la humectación

Al interpretar la humectación como un proceso espontáneo ($\Delta G < 0$) de transferencia de vapor de agua A (H_2O_g , adsorbato) en el aire (tres dimensiones) hacia la superficie de los granos de la matriz M (adsorbente, dos dimensiones) permite evaluar los cambios de los potenciales termodinámicos, tales como la energía libre de Gibbs (ΔG), la entropía (ΔS) y la entalpía (ΔH). A causa de una disminución de los grados de libertad que sufren las moléculas en esta transferencia, la entropía disminuye ($S_f < S_i$; $\Delta S < 0$), dando como resultado que el proceso sea exotérmico ($\Delta H < 0$). Según Principio de Le Châtelier, con la disminución de la temperatura experimental y aumento de la presión es favorecida la humectación, pero con el aumento de la temperatura, tal como lo anuncia la expresión $\Delta H = \Delta G + \Delta S \cdot T < 0$, no indica que el proceso sea más exotérmico [24].

Por lo general los calores de integrales de absorción física de la humedad a temperatura ambiental, son parecidos a su calor de condensación ($\Delta H_{\text{cond}} = 9,77 \text{ kcal/mol}$ a 25°C [22]).

A partir de los datos de la Tabla 10 y considerando las expresiones de la energía libre de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - \Delta S \cdot T$ y $\Delta G = -nRT \cdot \ln(K_{eq})$, pueden calcularse la entalpía (ΔH_{ad}), entropía (ΔS_{ad}) y energía libre de Gibbs (ΔG_{ad}) del proceso de humectación de los granos de la matriz cuasicerámica (950°C y 4h). Para el cálculo de estos parámetros del proceso de adsorción se parte del enunciado termodinámico siguiente:

$$\ln(K_L) = -\frac{\Delta H_{ad}}{R} T^{-1} + \frac{\Delta S_{ad}}{R} \quad (13)$$

Al graficar los valores reportados en la Tabla 7 en forma de $\ln(K_L)$ vs $1/T$ se obtiene la línea recta de la Figura 6, que por regresión lineal se obtiene la ecuación siguiente:

$$\ln(K_L) = -3507,3 \cdot T^{-1} + 16,531; R^2 = 0,9981 \quad (14)$$

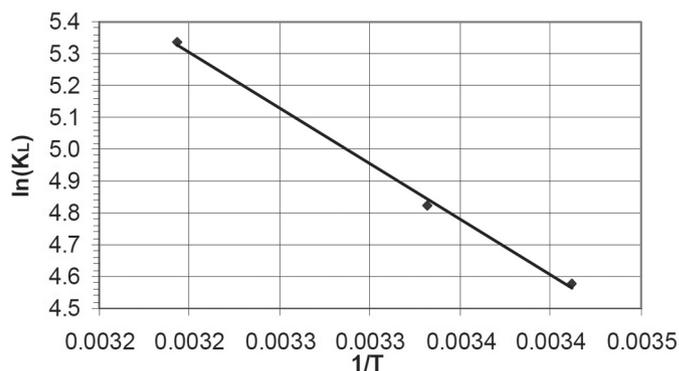


Figura 6. Comportamiento del logaritmo neperiano de la constante de Langmuir (K_L) en función de $1/T$

A partir de de la comparación de las ecuaciones (13) y (14) se calculan los valores de los parámetros termodinámicos del proceso de humectación: $\Delta H_{ad} = -6,97 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S_{ad} = 32,8 \text{ cal}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ y $\Delta G_{ad} = -7,0 \text{ kcal/mol}$. Estos valores están en correspondencia con el orden de los reportados para los calores de condensación del vapor de agua a temperaturas cercanas.

5. Conclusiones

1. La composición química de los minerales zeolita, feldespato y calcita y, esencialmente, la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de los dos primeros constituyen aspectos importantes para el diseño de la matriz de fundente aglomerado y el uso del diagrama de fase ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, de los índices de basicidad (IB_m) y actividad química (A_q) y la temperatura Temman (T_T) conforman las herramientas estrategias para la concepción inicial de la síntesis de la matriz.
2. El comportamiento tecnológico y operacional de la cuasicerámica granulada (entre +0,25 mm y -2,5 mm) durante la soldadura se califica de muy bueno ($4,65 \pm 0,49$) en comparación con un fundente comercial de reconocido prestigio.
3. El criterio cualitativo del grado de amorfismo (GA) obtenido por DRX y la valoración cuantitativa del grado de sinterización (GS) hacen más precisa la selección de la matriz (950 °C, 4h), que, además, presenta un comportamiento químicamente más inerte ante la interacción con el agua, criterios que minimizan la presencia del fenómeno de quimisorción de la humectación en los granos de matriz.
4. El proceso de adsorción de vapor de agua a una humedad casi constante (Hr, 96,2%) a varias temperaturas se manifiesta como isothermas del primer tipo, donde se incluyen las de Langmuir, que se caracterizan por un valor experimental de humedad en dm/dt de $7,80 \cdot 10^{-4}$ mg/s a 20 °C y de 10^{-3} mg/s a 40 °C como criterio de equilibrio bajo las condiciones experimentales con que fueron realizadas.
5. La ecuación de Langmuir, $C_A/q_A = 1/(q_m \cdot K_L) + C_A/q_m$, expresa un acertado comportamiento ($R^2 = 0,9891\text{-}0,9995$) del proceso de adsorción al reproducir los datos experimentales obtenidos en la cámara psicométrica
6. La determinación de las constantes de las isothermas de Langmuir (K_L), a partir de la ecuación lineal, permite utilizar las expresiones de la energía libre de Gibbs, $G = H - S \cdot T$ y $G = -nRT \cdot \ln(K_{eq})$, para calcular la entalpía (H_{ad}), entropía (S_{ad}) y energía libre de Gibbs (G_{ab}) del proceso de adsorción, cuyos valores están en correspondencia con los reportados para el proceso de condensación del vapor de agua.
7. Las determinaciones cinéticas y termodinámicas del proceso de humectación de las matrices de fundentes definen el carácter de reversibilidad del proceso y precisan si un simple tratamiento térmico es suficiente para preservar a estos consumibles de soldadura con los niveles de humedad apropiados sin afectar las propiedades físico-mecánicas del cordón de soldadura.

6. Bibliografía

1. Probst, R. and H. Herold, *Kompendium der Schweisstechnik*. 2da ed. Fachbuchreihe Schweisstechnik. Vol. 2. Shweissmetallurgie. 2002, Dusseldorf: DVS-Verlag GmbH. 302 pp.
2. Quintana-Puchol, R., L. Perdomo-González, and C.R. Gómez-Pérez, *Estrategia sobre el desarrollo de fundentes*

- para la SAW a partir de minerales cubanos*. II Encuentro Nacional de Gestión Tecnológica, Academia de Ciencias de Cuba, Habana, 1993: p. 55.
3. Kou, S., *Welding Metallurgy*. 2da ed. 2003, Hoboken, New Jersey.: John Wiley & Sons, INC., Poblacion. 465 pp.
4. Quintana-Puchol, R., et al., *Concepción Metodológica en la Confección de Matrices Vítreas para Fundentes Aglomerados destinados a la Soldadura Automática, a Partir de Caolín y Dolomita*. Revista Soldagem e Inspeção, 2006. 11(2): p. 85-92.
5. Hinz, W., *Silicat Lexikon*. 1985, Berlín: Akademi-Verlag. 942 pp.
6. Lancaster, J.F., *The Physics of Welding*. 2nd ed. 1986: Pregamon Press. 132pp.
7. Grong, O., *Metallurgical Modelling of Welding*. 1994, London: The Institute of Material, editorial University Press. Cambridge. 580 pp.
8. Quintana-Puchol, R. and A. Herrera-Artiles, *Desarrollo de una matriz fundida obtenida a partir de caolín y dolomita para un fundente aglomerado destinado al recargue por soldadura automática*. Revista Soldagem e Inspeção, 2006. 11(3): p. 156-163.
9. Rosler, H.J., *Lehrbuch der Mineralogie*. 1983, Leipzig: VEB Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie. (pp.404-409) 833 pp.
10. VDV, *Slackenatlas*. Verlag Stahleisen M.B.H. 1981, Dusseldorf: Verein Deutsche Eisenhutenleute Verlag (VDV). 282 pp.
11. Portal-Depestre, G.A., *Desarrollo de fundente no-fundido para el relleno de rodillos de bulldózers y piezas que trabajan en condiciones similares*. Tesis doctoral in Centro de Investigaciones de Soldadura. 1994, Universidad Central de Las Villas: Santa Clara. p. 121.
12. Potapov, N.N., *Materiales para soldar: Tomo I. Gases protectores y fundentes (en ruso)*. 1989, Moscú: Machinostroenia (Construcion de Maquinarias). 544 pp.
13. Tuliani, S.S., T. Boniszewski, and N.F. Faton, *Notch toughness of comertial submerged-arc weld metal*. Welding and Metal Fabrication, 1969. 37(8): p. 327-339.
14. Potapov, N.N., Y.S. Volobuiev, and C.A. .Kurlanov, *Sobre la valoración cuantitativa de las propiedades metalúrgicas de los fundentes de soldadura*. Revista Construcciones Soldadas, 1980(10): p. 4-16 (en ruso).
15. Giannetto, G., ed. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*. 1990, Ediciones Innovación Tecnológica: Caracas. pp. 250.
16. Rahaman, M.N., *Ceramic processing and sentering*. 2001, CD-Copyright, Marcel Dekker: New York. p. 875.
17. Rosler, H.J. and H. Lange, *Geochemische Tabellen*. 1975, Leipzig: VEB Deutscher Vertrag fur Grundstoffindustrie. p. 375-379.
18. Quintana-Puchol, R., et al., *Desarrollo de un Fundente Aglomerado Destinado al Recargue por Soldadura Automática con Matriz Fundida Obtenida a partir de Caolín y Dolomita*. Revista Soldagem e Inspeção, 2006. 11(3): p. 156-163.
19. Gómez-Pérez, C.R., *Obtención fundido para la S.A.A.S*

- a partir de rocas cubanas. Tesis Doctoral*, in *Centro de Investigaciones de Soldadura* 1995, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas: Santa Clara. p. 120.
20. Hernández-Ruiz, J.E., et al., *Difusión de humedad en mezclas de moldeo para machos de fundición*. Boletín de Sociedad Española de Cerámica, 2002. 41(2): p. 41-46.
21. Pino-Rivero, L., et al., *Desarrollo de una nueva mezcla autofraguante para machos de fundición*. Boletín de Sociedad Española de Cerámica, 2009. 48(2): p. 81-90.
22. Zuara-Nieto, E. and C.I. Beristein-Guevara, *Estudio termodinámico y cinético de la adsorción de agua en proteína de suero de leche*. Revista Mexicana de Ingeniería Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D.F., 2007. 6(3): p. 359-365.
23. Sing, K.S.W., et al., *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. International Union of Pure and Applied Chemistry and Physical Chemistry Division. Commission on Colloid and Surface Chemistry Including Catalysis. Printed in Great Britain, 1985. 57(4): p. 603-619.
24. Colectivo-de-Autores, *Chemie Brockhaus ABC*. Vol. II. 1985, Leipzig: VEB F.A. Brockhaus.