

INFLUENCIAS DE LAS IMPUREZAS DE LA CASITERITA EN LA

PIROMETALURGIA DEL ESTAÑO

Francisco Javier Ares Fernández

Ldo. en Ciencias Químicas

METALURGICA DEL NOROESTE, S.A. - Carril - Pontevedra



Resumen

Aunque el estaño se encuentra en la Naturaleza en minerales como silicato y sulfuros complejos, sólo se obtiene generalmente a partir de la casiterita, mediante un proceso de fusión, de concentrados de este mineral. En paragénesis con la casiterita, se encuentra una serie de minerales, cuyo comportamiento va a ser condicionante tanto en el proceso de reducción, como en el uso posterior del metal obtenido.

En este trabajo se exponen los efectos de estos elementos paragénéticos -impurezas- clasificándolos en tres grupos, según su comportamiento.

Abstract

Although tin is found in nature in minerals such as silicates and complex sulphur it is generally only obtained from cassiterite, by a process of smelting of concentrates of this mineral. In a paragneiss with the Cassiterite there are others minerals with reactions producing an influence in reduction processing and in the further use of the metal obtained.

In this report the effects of these elements (impurities) are described and they are classified in three groups, according to their reactions.

1.- INTRODUCCION

Hay tres grupos fundamentales de impurezas en los concentrados de casiterita preparados para la fusión:

- Grupo I) Oxidos que no son reducidos a metales, y que, sin embargo, funden para formar la escoria: SiO_2 , Al_2O_3 , junto con pequeñas proporciones de TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , CaO , MgO , Na_2O , BaO principalmente.
- Grupo II) Oxidos de hierro, que son parcialmente reducidos a FeO en la escoria y a Fe disuelto en el estaño fundido.
Oxidos de zinc, que se reparten entre la escoria y el humo, ya que el metal es muy volátil.
- Grupo III) Oxidos de metales que son fácilmente reducidos impurificando

VI REUNION DE XEOLOXIA E MINERIA DO N.O.PENINSULAR, SADA 22, 23 y 24 DE NOVIEMBRE 1984.

el estaño fundido. En este grupo se incluyen Cu, Sb, Bi, Pb, As, Ag, Cd, Ni, Au como fundamentales.

Consideración aparte merecen el S, F_2Ca y el tamaño de partícula.

Los componentes del grupo primero, influyen en el proceso de fusión, cambiando las condiciones de la escoria.

Los del grupo segundo, intervienen tanto en las condiciones de la escoria como en la pureza y aplicaciones del metal obtenido.

Los del grupo tercero, determinan la pureza y calidad del metal obtenido.

En la actualidad, el proceso de fusión de los concentrados de estaño de alta ley, prácticamente sin variaciones fundamentales a lo largo de siglos, se puede mejorar complementando una fusión previa con una volatilización.

- Proceso tradicional de fusión

Se tratan primeramente los concentrados de estaño en un horno eléctrico o de reverbero, realizándose una fusión reductora, para obtener un metal bruto y una escoria que contiene, aproximadamente, el 20 por ciento de estaño. El metal bruto se refina, y se obtienen unos residuos y un estaño fino. La escoria se funde en un segundo proceso, para obtener una escoria de segunda, con contenidos de estaño que oscilan entre el 1 y 3 por ciento y unas cabezas duras (Hardhead) que, con los residuos obtenidos de refinar el metal bruto, vuelven a fundirse con los concentrados de estaño.

- Fusión previa y posterior volatilización

Primeramente, y como en el proceso tradicional, se tratan los concentrados de estaño en un horno eléctrico o de reverbero, obteniendo un metal bruto, que se refina dando unos residuos, que vuelven a fundirse con los concentrados de estaño, y un metal fino, y una escoria con un 20 por ciento de estaño aproximadamente. Esta escoria en estado líquido, se suele mezclar con minerales de baja ley 20-25 por ciento, o tratar independientemente en un horno ciclón donde se produce una primera volatilización para, a continuación, pasar a un horno Fuming, donde se realiza una segunda volatilización del estaño, quedando la escoria a la salida de este horno con un contenido que oscila entre el 0,15 - 0,4 por ciento de estaño.

El estaño se volatiliza como Sn S que a 650 - 600°C se oxida en presencia de oxígeno, obteniéndose SO_2 y SnO_2 . Esta casiterita metalúrgica se pelletiza y se introduce en el proceso de fusión de concentrados de estaño.

En este proceso es donde se obtienen mayores recuperaciones de estaño, pero es mucho más costoso y complicado. Lo expuesto se resume en la Figura 1.

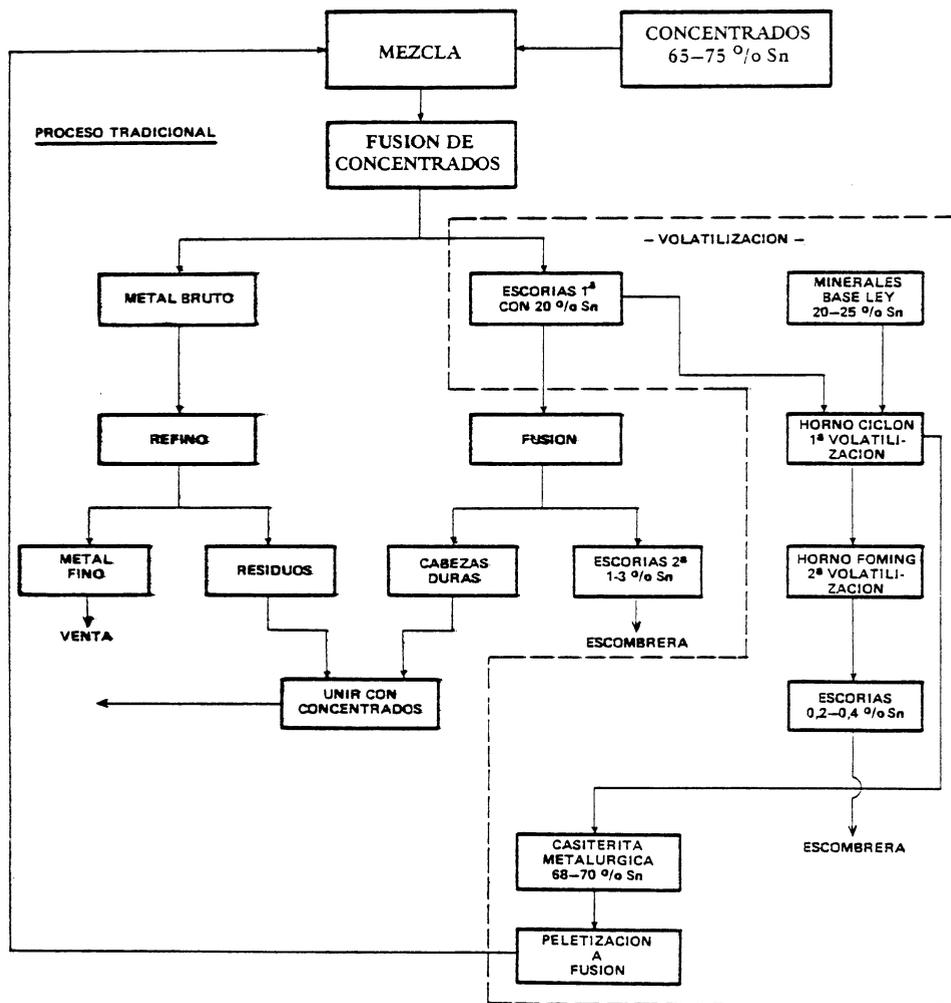


FIG. 1

En España, todas las fundiciones existentes en la actualidad, trabajan con el proceso tradicional de fusión, aunque se están realizando estudios, a escala semi-industrial, para comprobar la viabilidad de la introducción del segundo proceso.

El proceso tradicional de fusión en horno eléctrico, es el camino que siguen nuestros minerales para su transformación en metal.

En primer lugar, se funde la casiterita en un medio ligeramente ácido, para retener el máximo posible de hierro, y que el estaño obtenido sea de la mayor pureza posible. Teniendo en cuenta las características ácidas o básicas de los compuestos, y por relaciones estequiométricas, se calcula la composición de la mezcla. A continuación se funde la escoria obtenida en el primer proceso de fusión. Cinco factores rigen la fusión de la escoria en el horno eléctrico.

- Composición química
- Fusibilidad y viscosidad
- Peso específico
- Propiedades superficiales de la escoria
- Conductividad eléctrica y viscosidad

Composición química.- Establece qué compuestos forman parte de la escoria y en qué concentraciones.

Fusibilidad y viscosidad.- Hay escorias perfectamente fundidas que, por su viscosidad, no deben ser usadas durante el proceso metalúrgico. Se pueden dar casos de escorias tan viscosas, que son incapaces de fluir fuera del horno, y que necesitan, para su fluidificación, ser fuertemente calentadas. Otras, sin embargo, son completamente fluidas pero no están perfectamente fundidas, pudiendo contener un 25-30 por ciento de sólidos en suspensión.

Peso específico.- La separación de la escoria y el metal depende predominantemente, del contraste entre sus pesos específicos. La diferencia entre ambos no debe de ser menor de 1,5 - 2 unidades.

Propiedades superficiales de la escoria.- Si hay gotas de estaño, tienden a flotar en la superficie de la escoria por efecto de la adherencia a las burbujas gaseosas, produciendo así pérdidas de estaño.

Conductividad eléctrica y viscosidad.- Durante la fusión en horno eléctrico, la escoria debe tener una viscosidad mínima y una conductividad eléctrica máxima.

El estaño tiene múltiples aplicaciones; un antiguo estudio publicado por el gobierno malayo (Figura 2) nos muestra su gran utilidad.

En la actualidad estos usos del estaño, se han visto ampliados considerablemente en el campo de los compuestos orgánicos y en el de las aleaciones especiales con níquel, cromo, cadmio, hierro, aluminio y otros metales, pero este estudio como orientación, tiene actualmente validez.

TABLA 1
NORMAS ASTM PARA ESTAÑO FINO

TABLE 1 Classification

Grade Designation		Description		General Applications
ASTM	Commercial	Class	Tin, min, percent	
AAA	Electrolytic	extra-high purity	99.98	analytical standards, research
AA	Electrolytic	high purity	99.95	research, pharmaceuticals, fine chemicals
A*	A	high purity	99.80	food containers, foil, collapsible tubes, block tin products
B*	B	general purpose	99.80	less exacting general purpose
C	C	intermediate grade	99.65	general purpose, alloys
D	D	lower intermediate grade	99.50	general purpose, alloys
E*	E	common	99.00	cast bronze, bearing metal, general purpose solders, lead-base alloys

* ASTM Grade A tin covers about 80 to 90 percent of the refined tin produced. Experience has shown it to be adequate for general use in the manufacture of tin plate, both by hot-dip and electrolytic means. This Grade A tin is frequently listed as "Straits" in marketing quotations. However, this grade includes many brands other than "Straits."

* Grade B is intended for those uses where the specific impurity limitations of Grade A are not critical.

* Some applications may call for specific limits on some impurities. See Appendix.

B 339

TABLE 2 Chemical Composition and Impurity Contents

NOTE—It should be stressed that these maximum impurity contents of the various grades of tin do not constitute specifications, but are listed as a guide to the maximum impurities which normally are found in brands of tin that fall into these grades.

Element	Composition, percent						
	AAA*	AA	A	B	C	D	E
Tin, min	99.98	99.95	99.80	99.80	99.65	99.50	99.00
Antimony, max	0.008	0.02	0.04
Arsenic, max	0.0005	0.01	0.05	0.05
Bismuth, max	0.001	0.01	0.015
Cadmium, max	0.001	0.001	0.001
Copper, max	0.002	0.02	0.04
Iron, max	0.005	0.01	0.015
Lead, max	0.010	0.02	0.05
Nickel + cobalt, max	0.005	0.01	0.01
Sulfur, max	0.002	0.01	0.01
Zinc, max ^c	0.001	0.005	0.005

* The requirements of the American Chemical Society for Reagent Grade, as determined by prescribed procedures, are as follows:

Nonvolatile with hydrobromic acid and bromine—not more than 0.02 percent,

Antimony (Sb)—not more than 0.02 percent, and

Arsenic (As)—not more than 0.0001 percent.

^b Limits of these impurities may be specified for some uses. See Appendix.

^c See Appendix.

TABLA 2
NORMAS ASTM PARA SOLDADURAS

Alloy Grade	Composition, percent													Melting Range*				
	Tin Desired	Lead, Nominal	Antimony			Silver			Bismuth, max	Copper, max	Iron, max	Aluminum, max	Zinc, max	Arsenic, max	Solidus		Liquidus	
			min	desired	max	min	desired	max							°F	°C	°F	°C
70A	70	30	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	378	192
70B	70	30	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	380	193
63A	63	37	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	361	183
63B	63	37	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	365	185	470	243
60A	60	40	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	374	190
60B	60	40	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	370	188
50A	50	50	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	421	216
50B	50	50	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	414	212
45A	45	55	0.12	0.25	0.08	0.02	0.004	0.005	0.03	361	183	441	227
45B	45	55	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.03	361	183	435	224
40A	40	60	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	460	238
40B	40	60	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	453	234
40C	40	58	1.8	2.0	2.4	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	365	185	448	231
35A	35	65	0.25	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	477	247
35B	35	65	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	491	255
35C	35	63.2	1.6	1.8	2.0	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	365	185	470	243
30A	30	70	0.25	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	491	255
30B	30	70	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	491	255
30C	30	68.4	1.4	1.6	1.8	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	364	185	185	250
25A	25	75	0.25	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	511	266
25B	25	75	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	514	268
25C	25	73.7	1.1	1.3	1.5	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	364	185	504	263
20B	20	80	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	361	183	531	277
20C	20	79	0.8	1.0	1.2	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	363	184	517	270
15B	15	85	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	437	225	553	290
10B	10	90	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	527	275	572	300
5A	5	95	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	590	310	626	330
5B	5	95	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	581	305	594	313
2A	2	98	0.12	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	601	316	611	322
2B	2	98	0.20	...	0.50	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	601	316	611	322
2.5S	0	97.5	0.40	2.3	2.5	2.7	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	580	304	580	304
1.5S	1	97.5	0.40	1.3	1.5	1.7	0.25	0.08	0.02	0.005	0.005	0.02	588	308	588	308
95TA	95	0.20	4.5	5.0	5.5	0.15	0.08	0.04	0.005	0.005	0.05	452	233	464	240
96TS	96	max 0.20 max	0.20	...	0.50	3.6	4.0	4.4	0.15	0.08	0.02	0.005	0.005	0.05	430	221	430	221

* Temperatures given are approximations and for information only.

B 486

TiO₂.- Está siempre presente en los concentrados de estaño y sus contenidos en la escoria del horno eléctrico pueden ser del 5-6 por ciento, que son perfectamente admisibles. Cuando la escoria contiene del 12-15 por ciento, su viscosidad es reducida a todas las temperaturas. Este descenso de la viscosidad no afecta a la conductividad eléctrica.

Ta₂O₅ y Nb₂O₅.- Suelen estar presentes en los concentrados de estaño en cantidades tan pequeñas que no afectan a ninguna de sus propiedades. Cuando la escoria contiene del 3-4 por ciento, influye en su peso específico, haciendo que se eleve. Escorias con contenido superior a 1 por ciento pueden usarse para la recuperación de tántalo por medios piro e hidrometaúrgicos.

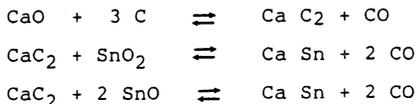
WO₃.- Minerales con wolframio (wolframita y scheelita) están frecuentemente asociados a la casiterita de yacimientos primarios y a veces, en los placeres.

Si los concentrados contienen una alta proporción de WO₃, las fusiones en el horno eléctrico se hacen más difíciles. El WO₃ es parcialmente reducido en las zonas de altas temperaturas, al lado de los electrodos, y se forma una aleación W-Ti que tiende a sedimentarse e interrumpe la operación. Parte del wolframio entra en la escoria como WO₃. Cuando la escoria contiene el 3-4 por ciento de WO₃ se producen pérdidas importantes de estaño. Escorias conteniendo el 2-2,5 por ciento de WO₃, no empeoran la viscosidad, que se incrementa a partir del 3-4 por ciento, influyendo desfavorablemente sobre la conductividad eléctrica y el peso específico.

Cuando los concentrados de estaño contienen más de un 15 por ciento de WO₃, se puede realizar una separación por vía química del estaño y WO₃, como la que actualmente se está realizando en la empresa METALURGICA DEL NOROESTE, S.A., en Villagarcía de Arosa.

CaO.- Una cantidad elevada de CaO en el mineral, activa la reducción de hierro, aumentando tanto la cantidad de material escorificable como las impurezas del metal bruto obtenido; por lo que habrá que añadir cuarzo en la primera fusión para contrarrestar este efecto. En la fusión de la escoria hay que añadir siempre cal por lo que este exceso no influye.

La escoria puede tener contenidos entre un 20-35 por ciento de CaO (relación SiO₂/CaO de 0,9-1,4). Si se incrementa a más del 35 por ciento, en el horno eléctrico se puede formar carburo cálcico, que reduce el estaño de los óxidos y forma aleaciones Sn-Ca, que en el posterior



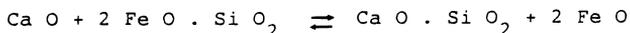
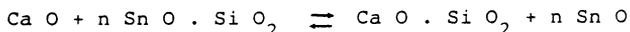
refinado del estaño va a producir pérdidas adicionales.

MgO.- Proporciona fluidez a la escoria y reduce su punto de fusión.

Na₂O.- Las escorias del horno eléctrico que contienen una cantidad del 3-4 por ciento de Na₂O tienen menor punto de fusión, pero no afectan marcadamente ni a su viscosidad ni a su conductividad eléctrica.

1.2.- GRUPO II

En los concentrados de estaño preparados para la fusión, el hierro se encuentra en su mayor grado de oxidación, se puede suponer como Fe₂O₃. Durante la primera fusión, este Fe₂O₃ se va a transformar en Fe y FeO. Una cantidad excesiva de hierro en los concentrados, lleva consigo la formación de hierro metálico, que impurifica considerablemente el estaño. En la segunda fusión, se desplazan con cal, el estaño (SnO) y el hierro (FeO) que están retenidos en la escoria.



Este proceso incrementa la actividad de los óxidos y ayuda a su reducción con carbón, quedando al final las escorias con un 1-3 por ciento de estaño y 3-6 por ciento de hierro.

El FeO tiene un efecto singular sobre la escoria ya que, a pequeñas y grandes concentraciones, la hace viscosa teniendo su mínimo en el 25 por ciento. El peso específico del FeO es muy elevado (5), lo que dificulta la separación de la escoria y el metal. Altos contenidos de hierro, influyen muy desfavorablemente sobre la electro-conductividad de la escoria.

Como en el proceso normal de fusión, los óxidos de hierro, son reducidos en su mayoría a metal, sus efectos sobre las propiedades físicas de la escoria del horno eléctrico, son prácticamente despreciables.

En el estaño fino, el hierro denota su presencia en cuanto al brillo y al color ya en cantidades de 0,5 por ciento; con un 1 por ciento pierde su blandura y es menos terso, se vuelve quebradizo, oscuro y mate, y se producen manchas de óxido si se tiene mucho tiempo en contacto con el aire. En las soldaduras, cantidades superiores al 0,02 por ciento de hierro, las hace duras y arenosas. Con el aumento del nivel de hierro, los tiempos de mojado crecen y la fuerza de mojado decrece, aumenta la velocidad de oxidación y la cantidad de escoria formada. Cuando se trabaja con soldadura en hilo, estos se vuelven quebradizos y ensucian mucho las boquillas.

Tanto en el estaño fino como en las soldaduras, el hierro hace aumentar el punto de fusión y que los metales pierdan fluidez.

Debido a esto, el contenido de hierro, debe ser el menor posible en los concentrados de estaño. Teóricamente, se puede escorificar un 2 por ciento de hierro con pérdidas de estaño de una unidad. En la práctica, minerales con hierro superior al 1 por ciento suelen penalizarse por los fundidores, porque producen grandes pérdidas de estaño, ya que el metal de primera fusión, arrastra mucho hierro que trae consigo pérdidas elevadas

en la refinación; las "cabezas duras" obtenidas en la segunda fusión serán altas en hierro, lo que produce una entrada excesiva de hierro en la si guiente fusión de concentrados. En este caso, escorificar más hierro lleva consigo pérdidas adicionales de estaño.

Esto no ocurre en un horno Fuming, ya que la formación de Fayalita 2FeO , SiO_2 , con un punto de fusión de 1205°C y buena viscosidad, evita es tas pérdidas de estaño y produce una gran escorificación de hierro.

El zinc, no tiene efectos importantes sobre la escoria, ya que como se trabaja en una atmósfera reductora, la cantidad de este elemento que queda en la escoria, es muy pequeña. A la temperatura de sangrado de los hornos eléctricos, el zinc se volatiliza, por lo que tampoco influye en el estaño obtenido. Si se tiene instalación de recogida de humos y polvos, el zinc metálico condensa en las conducciones, pudiendo con el tiempo atas carlas.

En fusiones defectuosas o en el tratamiento de subproductos puede aparecer zinc tanto en el estaño fino como en las soldaduras. El zinc vuel ve al estaño más blanco y un poco más duro y quebradizo y hace descender su punto de fusión. En las soldaduras es sobremanera perjudicial basta el 0,005 por ciento para que la superficie de ésta se vuelva cristalina y con el 0,1 por ciento o más, la superficie resulta sumamente áspera y desigual, produce falta de fluidez y hace que las soldaduras pierdan adherencia, adquieran rugosidad y sean propensas a la rotura por fragilidad en calien te. El zinc produce tiempo de mojado creciente, una fuerza de mojado decre ciente, aumenta la velocidad de oxidación y la formación de escoria al aumentar como impurezas.

1.3.- GRUPO III

Del estaño fino o puro se puede decir que:

- Pequeñas cantidades de cobre no tienen apenas influencia, del 1 a 1,5 por ciento hacen ya al estaño más duro y menos maleable, sin perjudicar el brillo, en mayor cantidad disminuye el brillo y lo vuelve más quebra dizo. Con la presencia del cobre, el estaño aumenta su punto de fusión y disminuye su fluidez por modificación de la interfase.
- El antimonio no disminuye el brillo del estaño en cantidades menores del 0,5 por ciento, pero lo hace muy quebradizo y le da una textura cristali na. Aumenta su punto de fusión y su dureza.
- El bismuto como el antimonio, no disminuye el brillo del estaño, hasta cantidades superiores al 0,5 por ciento, pero lo hace muy quebradizo y le da una textura cristalina. Disminuye su punto de fusión y aumenta su dureza.
- Un 1 por ciento de plomo influye desfavorablemente sobre el color y el brillo del estaño. Disminuye su punto de fusión hasta el 63 por ciento de estaño, que es un eutéctico cuyo punto de fusión es 183°C , y aumenta la fluidez del metal.

- El arsénico, es la impureza más temible, 0,1 por ciento basta para perjudicar la estructura del metal y el 0,5 por ciento el color y el brillo. La presencia de arsénico, aumenta la dureza y fragilidad y disminuye el punto de fusión del estaño.
- El wolframio, que se reduce en las zonas de alta temperatura del horno, influye menos sobre la resistencia y el brillo del estaño, que sobre su punto de fusión, que se hace elevado.
- La plata, vuelve al estaño más duro y aumenta su punto de fusión. Con el 3,5 por ciento de plata, el estaño forma un eutéctico que funde a 221°C, en el intervalo de 3 a 5 por ciento la variación en el punto de fusión es muy pequeña (221-236°C).
- El plomo, arsénico y cadmio entre otros, en exceso, para ciertos usos son tóxicos, fundamentalmente para la hojalata.

Los efectos de estas impurezas se exponen de la tabla III

TABLA III.- INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS EN EL ESTAÑO FINO

ELEMENTO	CONTENIDO o/o	CONSECUENCIAS
Fe	1	Pierde blandura, menos terso, quebradizo, obscuro, mate, aumenta el P.F., pierde fluidez.
Zn	-	Más blanco, duro y quebradizo, baja el P.F.
Cu	1-1,5	Más duro, menos maleable, aumenta el P.F., disminuye la fluidez.
	> 1,5	Disminuye el brillo, más quebradizo.
Sb	> 0,5	Muy quebradizo, textura cristalina. Aumentan el P.F. y la dureza.
Bi	> 0,5	Muy quebradizo, textura cristalina. Disminuye el P.F. y aumenta la dureza.
Pb	> 1	Aumenta la fluidez, baja el P.F. Desfavorece el color y el brillo. Tóxico.
W	-	Aumenta el P.F.
Ag	-	Aumenta dureza y P.F.
As	0,1	Perjudica estructura.
	0,5	Perjudica color y brillo. Aumenta dureza y fragilidad. Disminuye el P.F. Tóxico.
S	-	Lo hace quebradizo.
Cd	-	Tóxico.

En las soldaduras estaño-plomo

- El cobre, en cantidades muy pequeñas casi no es perjudicial, pero con 0,5 por ciento o más de este metal, la superficie se vuelve mate y cris

talino, con el 1 por ciento o superior puede producir rugosidades por ser menos fluida.

- El antimonio no se considera impureza hasta un 4 ó 5 por ciento, excepto para soldar zinc o hierro galvanizado, estas soldaduras no deben pasar del 0,5 por ciento. El antimonio aumenta la dureza y origina soldaduras quebradizas, por lo que, si se trabaja con hilos, no deben contener antimonio en cantidad mayor del 0,12 por ciento. Un 2 por ciento produce mejor aspecto que el estaño-plomo.
- El aluminio y cadmio hacen que las soldaduras pierdan adherencia, adquieran rugosidad y sean propensas a la rotura por fragilidad en caliente.

El cadmio es muy contaminante, el "Ministerio de Trabajo Danés" prohíbe el uso de soldaduras que contengan más de 0,1 por ciento de cadmio, excepto en condiciones estrechamente controladas; para proteger a los trabajadores.

- La plata, en cantidades muy pequeñas vuelve a la superficie de la soldadura blanca y cristalina, pero su efecto no es en absoluto desfavorable, hasta el 1,5 por ciento puede incluso ser favorable.

Los efectos de estas impurezas se exponen en la tabla IV.

En cuanto al mojado, velocidad de oxidación y formación de escoria en la soldadura; el Cu, Cd, Ni, Au, Ag, As, Bi y Sb, producen un tiempo de mojado creciente y una fuerza de mojado decreciente con el aumento del nivel de impurezas, aumentan la velocidad de oxidación y aumenta la cantidad de escoria formada con el aumento del nivel de impurezas.

**TABLA IV.- INFLUENCIA DE LAS IMPUREZAS
EN LAS SOLDADURAS ESTAÑO-PLOMO**

ELEMENTO	CONTENIDO o/o	CONSECUENCIAS
Fe	0,02	Duras, arenosas, quebradizas.
Zn	0,005	Superficies cristalinas.
	>0,1	Superficie áspera y desigual, falta de fluidez, pérdida de adherencia, excesiva rugosidad y fácil rotura en caliente.
Cu	>0,5	Superficies mate y cristalina.
	1	Rugosidad, menos fluidez.
Sb	0,12	Para hilos.
	0,5	Soldar zinc y hierro galvanizado.
	4-5	Resto de soldaduras.
Al	-	Pierden adherencia, rugosas y fácil rotura en caliente.
Cd	-	Pierden adherencia, rugosas y fácil rotura en caliente. Tóxico.
Ag	1,5	Superficies blancas y cristalinas, beneficioso.
As	-	En pequeñas cantidades.
Bi	-	Efectos sin importancia.

La publicación 587 del I.T.R.I., estudia los efectos sobre una soldada dura con el 60 por ciento de estaño y 40 por ciento de plomo de la adición de 0,01 y 0,1 por ciento de aluminio, 0,2 y 2 por ciento de antimonio, 0,01 y 0,1 por ciento de cadmio, 0,1 y 0,5 por ciento de cobre, 0,001 y 0,01 por ciento de fósforo, 0,2 y 2,0 por ciento de plata y 0,001 y 0,05 por ciento de zinc y discute y compara los efectos de la oxidación en el intervalo de temperaturas de 220-320°C.

Como conclusión de este tercer apartado, se puede decir que los fabricantes, tienden cada vez más a usar materiales muy puros, por lo que los grados de refinación tienen que ser mayores, y las penalizaciones del fundidor por las impurezas más elevadas. Concentrados de estaño, con cantidades elevadas de plomo, cobre o antimonio, obligan una vez fundidos, a usar, el metal obtenido, o parte de él, como soldaduras, bronces o antifricciones respectivamente.

Un ejemplo muy característico, que ocurre por una falta de tecnología del comprador, es el de exigir metales totalmente exentos de una impureza, cuando en sus necesidades de fabricación, van a añadir esa impureza al metal.

1.4.

- El azufre.- En los tres grupos fundamentales de impurezas siempre se ha bló de óxidos, ya que, si los concentrados de estaño, tienen azufre en cantidades superiores al 2 por ciento, es necesaria su tostación. Cantidades excesivamente grandes de azufre deterioran la solera del horno y producen pérdidas adicionales de estaño, como Sn S compuesto volátil, a las temperaturas de trabajo como ya se indicó anteriormente.

En volatilización de estaño, este exceso de azufre ayuda al proceso, precisando menos pirita.

El azufre proveniente del mineral o los gases de combustión vuelven al estaño metálico quebradizo.

- F₂Ca.- La fluorita, proporciona fluidez a la escoria, pero deteriora mucho el refractario y la solera del horno.

- El tamaño de partícula.- Minerales muy finos, originan baja porosidad en la mezcla de fusión, y en los escapes de gases, se producen pérdidas importantes de mineral; las instalaciones de recogida de este mineral son muy costosas, por lo que el fundidor prefiere trabajar a baja intensidad, lo que ocasiona retrasos en el proceso, o peletizar el mineral, lo que acarrea gastos adicionales. Si hay que tostar minerales finos, se pueden producir pérdidas debidas a los arrastres de los gases, por lo que hay que instalar unos sistemas adecuados de recogida de polvos, que a veces son muy costosos.

Minerales muy gruesos, producen, en ciertos casos, malas reducciones. Si hay que tostarlos, necesitan mayores tiempos de estancia en el horno de tostación con los consiguientes gastos adicionales.

Un tamaño óptimo de mineral para la fusión en horno eléctrico es de 2 á 5 mm. Tamaños menores de 0,5 mm. y superiores a 10 mm., producen los problemas anteriormente mencionados.

Referencias

- 1.- MUSPRAT, Gran Enciclopedia de Química Industrial, (ed. Francisco Seix Barcelona) vol. X.
- 2.- A.M. STONEMAN, C.A. MAC KAY Y C.J.THWAITES, oxidation and crossing of molten solders: effects of impurities. Publicación núm.587 del I.T.R.I.
- 3.- Niels GRAM, PAUL Bergsoe, uniones por capilaridad con soldas estaño-plata. El estaño y sus aplicaciones nº 120-1979.
- 4.- S. J. MUC KETT, Efectos de las impurezas sobre el mojado y la formación de escorias en la suelda. Seminarios técnicos 5-10-83 - Tecnología del soldeo blando. El estaño y sus aplicaciones nº 135-1983.
- 5.- W.T. DUNNE, Formación y producción del estaño. El estaño y sus aplicaciones nº 92-1972.
- 6.- M.E. WAR WICK. Atmospheric corrosion of tin and tin alloys. Publicación nº 602 del I.T.R.I.
- 7.- PETER A. WRICHT, Extractive Metallurgy of tin. Elsevier scientific Publishing company, 2ª edición Oxford 1982.
- 8.- N.N. MURACH, Metallurgy of tin, E.C. ELLWOOD YORKHIRE, England 1967.
- 9.- BELYAYEN, A handbook of the metallurgy of tin, Pergamon Press Oxford 1963.