

15  
2ej.



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

## MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA EN EL PRES (PROCESO DE REFINACIÓN POR ELECTROESCORIA)

**T E S I S**

Que para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**P R E S E N T A**

**LUIS MIGUEL VILLEGAS SILVA**

México D. F.,

1987



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## RESUMEN

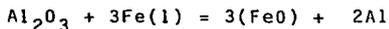
En la presente tesis se desarrolla un modelo de transferencia de masa para el proceso de refinación de electrodos a través de sales, (PRES). Adicionalmente, como una herramienta del modelo, se establece un programa de computadora para la solución del mismo.

La investigación contempla la predicción de los cambios de composición para las especies Al, Ca, Si, Mn y La. En el transcurso de la presente investigación se detalla el desarrollo del modelo, así como el programa de computadora.

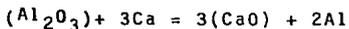
A pesar de la experiencia de varios modelos sobre la transferencia de masa en el PRES, ninguno de ellos predice satisfactoriamente los resultados reales, particularmente en lo referente a la pérdida de los elementos de aleación durante la refusión.

Para ello se hizo necesario el desarrollo del modelo presentado aquí, mediante el cual se consigue una adecuada predicción de los cambios de composición en gran proximidad a los resultados experimentales.

Es menester subrayar que el modelo predice con un alto grado de precisión los cambios de composición (en ausencia de desoxidación de la escoria) que ocurren debido principalmente a las reacciones de autodesoxidación como:



y en menor grado, de algunas reacciones de intercambio, tales como:



Si bien se determina durante la tesis que las reacciones del tipo anterior se controlan, o alcanzan un equilibrio termodinámico en los sitios electroactivos; el modelo establece con gran exactitud la tendencia de la reacción en el sistema del PRES.

En lo referente a las reacciones de desoxidación del tipo Si/FeO, Mn/Feo, etc. el modelo predice razonablemente bien los resultados

experimentales.

Uno de los principales logros obtenidos, es la determinación de las relaciones Si-Mn, Al-Ca, durante el PRES, las cuales muestran gran similitud con las tendencias reales.

Otro de los resultados obtenidos con el desarrollo del modelo es la demostración de que el proceso no puede ser analizado basándose exclusivamente en la termodinámica del sistema del PRES sino que el único camino para lograr el control del proceso es a través de los fenómenos de transferencia de masa.

En la primera parte de esta tesis se establecen detalladamente las razones para la elaboración de un nuevo modelo de transferencia de masa, y también se presenta un panorama general de los principios del proceso.

Posteriormente se presentan algunos resultados e investigaciones sobre los procesos de transferencia de masa en el proceso, para que a continuación se exponga un minucioso examen de los principales fenómenos que dan lugar al modelo.

Finalmente se describe el modelo matemático y se analiza a detalle el programa de computadora asociado a este modelo, con sus alcances y limitaciones y se incluyen los resultados del mismo, discutiéndose estos. De lo anterior se obtienen una serie de conclusiones.

## TABLA DE CONTENIDOS

	Pagina
RESUMEN .....	i
TABLA DE CONTENIDOS .....	iii
CAPITULO	
1. INTRODUCCION .....	1
2. EL PROCESO DE REFINACION DE ELECTRODOS A TRAVES DE SALES .....	10
ESCORIAS DEL PRES.....	11
PROPIEDADES DE LA ESCORIA .....	12
QUIMICA DE LOS SISTEMAS DE ESCORIAS DEL PRES	12
USO DE ESCORIAS CON $\text{SiO}_2$ .....	14
AZUFRE Y OXIGENO .....	15
COMPORTAMIENTO DEL OXIGENO DURANTE EL PRES .	16
DESOXIDACION DE ACEROS DE BAJA ALEACION DURANTE EL PRES .....	19
3. ANTECEDENTES DEL MODELO .....	22
MODELOS DE EQUILIBRIO .....	22
MODELOS DE REACTOR DE UNA ETAPA .....	24
ANALISIS DESCRIPTIVO DEL FENOMENO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA .....	26
4. MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA EL PRES .....	31
REACCIONES QUIMICAS Y EL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA .....	31
SUPOSICIONES ESENCIALES DEL MODELO .....	33
MODELO MATEMATICO .....	35
DETERMINACION DE LOS PARAMETROS .....	48
CONSTANTE MOLAR DE EQUILIBRIO Y CONCENTRACIONES INTERFACIALES DE EQUILI-	

	Página
BRIO .....	49
COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA .....	53
EL CASO DEL LANTANO .....	60
ECUACIONES PARA EL LANTANO .....	60
4. RESULTADOS DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA PARA EL PRES .....	65
RESULTADOS DEL MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA QUE INCLUYE EL SISTEMA $\text{La}+\text{La}_2\text{O}_3$ .....	73
DISCUSION DE LOS RESULTADOS .....	79
EL CASO DEL LANTANO .....	82
5. CONCLUSIONES .....	84
BIBLIOGRAFIA .....	87
APENDICES	
A. PARAMETROS TERMODINAMICOS .....	91
B. PARAMETROS CINETICOS .....	98
C. PARAMETROS GEOMETRICOS .....	106
D. DIAGRAMAS DE FASE .....	110
E. PROGRAMA DE COMPUTADORA .....	117

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

La necesidad de optimizar los procesos metalúrgicos, es decir obtener mejor calidad de los productos con menores gastos de producción, ha despertado un mayor interés en el estudio de los fenómenos de transporte, ya que para controlar y operar eficientemente estos procesos, se requiere de una comprensión profunda de los fundamentos fisicoquímicos que lo rigen.

Para ello se han tenido que desarrollar los modelos matemáticos de tales procesos, cada vez más aproximados a las condiciones reales, que permiten la predicción y control de los procesos metalúrgicos. Uno de los factores más importantes en el modelado matemático de los procesos es el control de la composición de los productos; de aquí que los procesos de transferencia de masa en sistemas metalúrgicos hayan recibido una atención particular.

El fenómeno de la transferencia de masa es de extraordinaria importancia en un amplio campo de operaciones metalúrgicas, que abarca desde la concentración y la extracción de los minerales, hasta los procesos de refinación más recientes.

Particularmente, es en los procesos de refinación donde resulta fundamental hacer la predicción de la composición final del metal, buscándose siempre de esta forma, encontrar las condiciones óptimas para la obtención del producto requerido.

#### NATURALEZA DEL PROBLEMA

Si se tratara de hacer una comparación de los procesos de refinación de electrodo consumible, el proceso VAR (Vacuum Arc Remelting) es el principal competidor del PRES; sin embargo este muestra varias desventajas.

En el VAR la refinación se ve limitada a aquellas reacciones que son dependientes de la presión (desoxidación, descarburación, etc.).

Así como la eliminación de las inclusiones nocivas. Dado el incremento en la variedad de aplicaciones del proceso de Refinación de Electrodo, a través de Sales (PRES), internacionalmente se ha generado una creciente necesidad del control del proceso, lo cual ha conducido a numerosas investigaciones al respecto\*.

Estas investigaciones se pueden dividir en dos campos:

- 1.-Problemas de transferencia de calor (reactor térmico)
- 2.-Problemas de refinación química (reactor químico)

Los estudios de transferencia de calor están encaminados a la predicción de propiedades mecánicas y estructura cristalina de los lingotes refinados por el PRES. Estos problemas son de importancia fundamental en el caso en el que se tenga que manufacturar lingotes de alta calidad y de alto peso (mayores de 20 toneladas).

Solo en fecha reciente se le ha prestado la atención necesaria a los problemas de composición química, dadas las pérdidas de los elementos de aleación que se presentan en los lingotes refinados por este proceso y de aquí la deficiencia en las propiedades mecánicas que esto imparte al producto final.

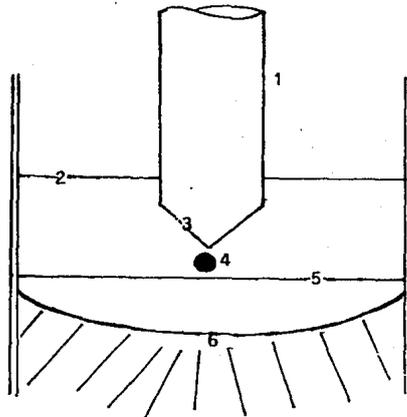


Fig.1

\*Véase (1),(2),(3),(4),(5)

Fig.1 SITIOS DE REACCION EN EL PRES

- 1.-ELECTRODO/ATMOSFERA
- 2.-ESCORIA/ATMOSFERA
- 3.-ELECTRODO/ESCORIA
- 4.-GOTA/ESCORIA
- 5.-METAL LIQUIDO/ESCORIA
- 6.-METAL LIQUIDO/LINGOTE

El PRES es un proceso diferente y versatil ya que, como se puede observar del esquema del proceso (Fig.1), se presenta una gran diversidad de sitios de reacción.

Estos sitios involucran diferentes tipos de reacción: escoria-atmosfera y escoria-metal, tales como: película líquida/escoria, gota/escoria y baño metálico/escoria.

Esto sugiere la amplitud de la investigación necesaria para el estudio de los fenómenos que se presentan en el PRES.

La principal preocupación en el PRES es la pérdida de los elementos de aleación o una segregación longitudinal, y la transferencia de calor que rige la estructura cristalina del lingote.

Algunos aceros aleados presentan una gran sensibilidad a pérdidas de pequeñas cantidades de elementos de aleación, modificando fuertemente sus propiedades mecánicas. Tal es el caso, por ejemplo, de un acero con 0.8% de Ti que sufre una disminución de  $10^4$  PSI en su tensión de fluencia al perder tan solo 0.1% de Ti.

Muchos ejemplos similares son reportados en la literatura correspondientes a las pérdidas de Ti, Al, Si, Mn, Mo, etc.\*.

En principio se proponen diversas medidas para evitar las pérdidas de estos elementos de aleación, algunas de ellas son:

a) La adición al electrodo de mayor cantidad de elementos de aleación, para compensar las pérdidas durante el refinado.

\*Véase (6), (7), (8)

- b) El uso de una atmosfera de gas inerte en el refinado.
- c) Cambiar el tamaño de los electrodos.
- d) Darle a la escoria, durante el refinado, un tratamiento de desoxidación.
- e) Uso de escorias balanceadas, es decir, añadirle oxidos de los elementos reactivos a la escoria para disminuir la actividad de estos elementos. Aquí es importante establecer que el uso de este método esta en duda, porque la principal causa de la oxidación no es la baja actividad de las especies oxidadas en la escoria sino el potencial oxidante de la escoria y la generación continua de óxido de hierro durante la refinación.
- f) Uso de escorias con baja conductividad, que permitan una mayor inmersión de los electrodos.

A pesar de las medidas anteriores, se ha encontrado industrialmente que es imposible prevenir completamente las pérdidas de los principales elementos de aleación, por lo cual se ha utilizado el aumentar el contenido de estos elementos en el electrodo, basándose únicamente en experiencias de fusiones previas.

Probablemente el alcance más notable del modelo desarrollado en esta tesis es el de proveer de una evidencia indirecta de que los efectos de transporte de masa controlan la extensión total de los cambios químicos.

Se ha encontrado evidencia experimental, que muestra que mientras el metal fundido del centro del electrodo parece aproximarse a un comportamiento de equilibrio con la escoria, el metal fundido de cerca del molde no lo esta. Esta observación sugiere que la transferencia de masa a las gotas en el electrodo es más rápida que la que se esperaría de las relativamente altas velocidades de la escoria y de la intensa circulación observada en la parte fundida del electrodo. El metal líquido que contiene el material fundido de la

base del electrcdo, tiene, por otro lado, una proporción area/volumen relativamente baja y es mucho menos turbulento, afectando estos dos factores en gran medida la eficiencia de la transferencia de masa total.

Es esta evidencia, entonces, la que promueve el estudio de la cinética del PRES.

Todo lo anterior indica que ambos efectos, termodinámicos y de transferencia de masa, son muy importantes, siendo imposible conseguir una comprensión clara del proceso apoyándose exclusivamente en la termodinámica.

El PRES es un proceso ideal para la producción de grandes piezas tales como rotores de generadores de electricidad (térmico, hidro y nucleoelectrónicos), en los cuales es imprescindible una excelente calidad estructural, y un riguroso control de la composición que redunde en la obtención de excelentes propiedades mecánicas.

Lo mismo es atribuible a otras piezas, tales como núcleos de transformadores (aceros al silicio), aletas de turbina, flechas de turbogeneradores, etc., en las cuales se requieren aceros de excepcional calidad, los cuales son fácilmente obtenibles mediante el PRES.

Sin embargo es imprescindible un estudio detallado de las particularidades del proceso, consiguiéndose así el establecimiento de modelos como el que aquí se desarrolla\*.

El PRES es un proceso adecuado para la fabricación de las piezas antes mencionadas, también por el hecho de que facilita la obtención de piezas coladas de una sola parte, es decir, no es necesario que se fabrique la pieza en varias partes que posteriormente sean soldadas.

Utilizando el PRES para la fabricación de este tipo de piezas (grandes), se evitan porcsidades o rechupes, consiguiéndose además una composición bien definida de las mismas.

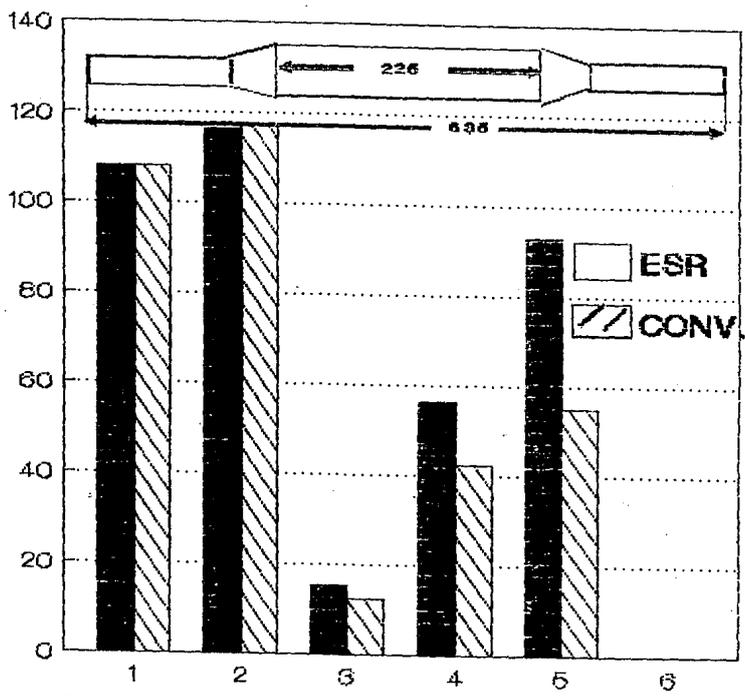
\*Véase (9), (10)

Otro de los logros en el uso del PRES en estos casos es la eliminación de las macrosegregaciones, las microsegregaciones se reducen al mínimo y se eliminan las fracturas en caliente y otros defectos que se originan durante la solidificación de los lingotes, como se puede ver en las fig. 2, 3, 4.

Por ejemplo para rotores de turbina de gas, se encuentra que con el mismo tratamiento térmico y prácticamente la misma ductilidad, los lingotes refinados tienen un punto de fluencia que es aproximadamente  $15 \text{ Kp/mm}^2$  mayor, y una resistencia a la tensión de  $10 \text{ Kp/mm}^2$  mayor que la de los rotores fabricados por medios convencionales. En pruebas de tensión en caliente, la diferencia en el punto de fluencia fue de  $15 \text{ Kp/mm}^2$  a  $400^\circ\text{C}$  y de  $5.6 \text{ Kp/mm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$ , lo cual representa un incremento de 30-40%.

Es importante hacer notar, que las anteriores propiedades se alcanzan debido a la excelente distribución de los elementos de aleación en el lingote, es decir las propiedades mecánicas no cambian notablemente de un punto a otro. Además, el PRES permite obtener lingotes libres casi por completo de macroinclusiones, y con una elección adecuada de la escoria, usando un desoxidante apropiado, se evita la pérdida de elementos de aleación valiosos, sobre todo de aquellos que presentan una gran afinidad por el oxígeno. Un requerimiento fundamental para la manufactura de piezas tales como álabes de turbina, los cuales están sometidos a esfuerzos dinámicos, es que la refinación se lleve a cabo desoxidando la escoria con algunos de los elementos de las tierras raras, mediante lo cual se obtienen excelentes propiedades mecánicas, las cuales son requeridas para este tipo de piezas.

# PROPIEDADES MECANICAS DE DISCOS DE TURBINA



1.-TENSION DE FLUENCIA kp/mm<sup>2</sup>      4.-REDUCCION DE AREA %  
2.-UTS kp/mm<sup>2</sup>      5.-RESIST. AL IMPACTO  
3.-ELONGACION %  
DISCO DE TURBINA ACERO 34CrNiMo6

Fig.2

# PROPIEDADES MECANICAS DE ROTORES

(BORDE RADIALMENTE)

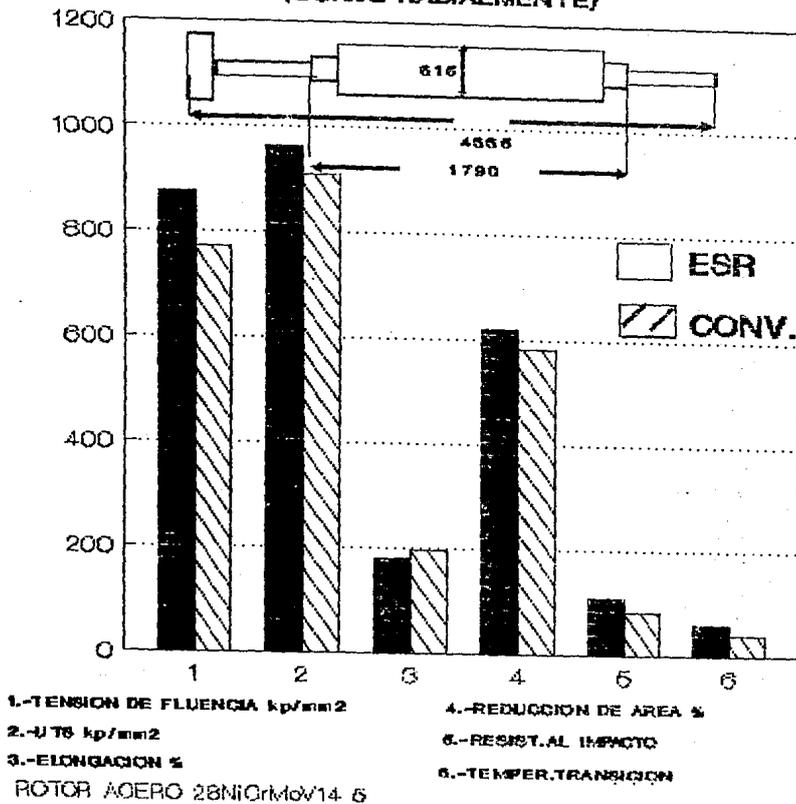


Fig.3

## PROPIEDADES MECANICAS DE ROTORES (CENTRO RADIALMENTE)

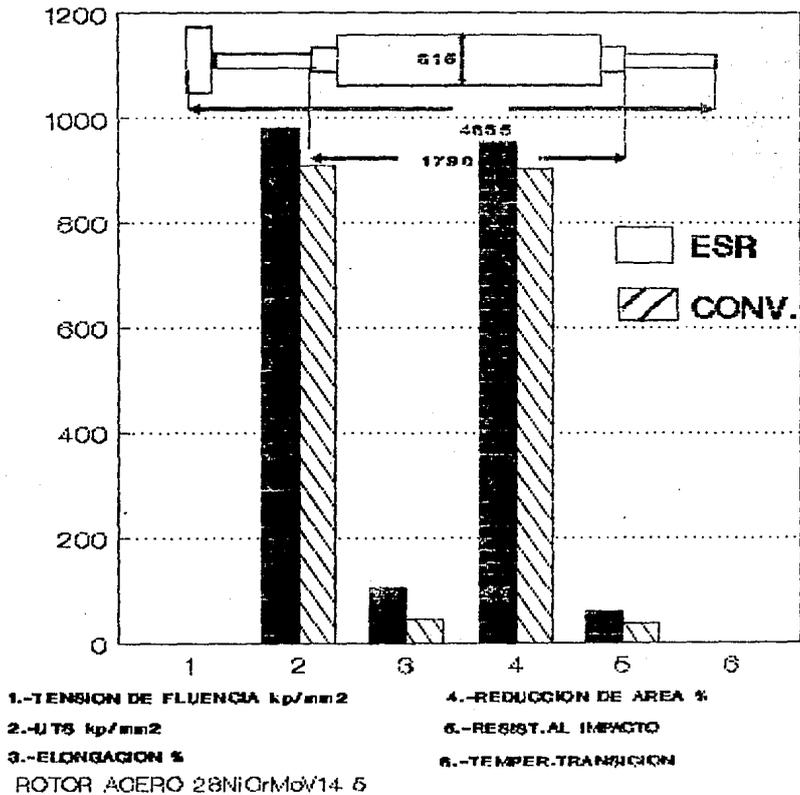


Fig. 4

CAPITULO II  
EL PROCESO DE REFINACION DE ELECTRODOS  
A TRAVES DE SALES

El PRES se origina en un trabajo de R.Hopkins en EUA, pero en su forma original este tenía serias limitaciones, lo que propició una aplicación restringida en ese país. Fue hasta que los científicos soviéticos retomaron la idea, haciéndole sustanciales modificaciones, en los años 50.

En este mismo periodo revivió el interés por el proceso en EUA, y el proceso Hopkins es ahora una operación única en varias empresas

PRINCIPIOS DEL PROCESO

El PRES es un proceso de refinación secundaria para metales. Se usa generalmente como material de carga un electrodo de metal primario el cual puede ser de metal colado con o sin tratamiento termomecánico. Un baño de escoria contenida en un molde enfriado con agua (Fig.1), es el medio de fusión, ya que la temperatura que alcanza el baño de la escoria supera el punto de fusión del metal, las gotas fundidas de la punta del electrodo caen a través de la escoria y se van acumulando en la base del molde, para constituir el lingote refinado.

El electrodo, el cual es consumible, se alimenta a la escoria líquida y el lingote, que entonces actúa como electrodo secundario, se va formando progresivamente.

La escoria fundida se desplaza continuamente en la dirección ascendente, solidificándose cierta cantidad de esta en el molde frío; asegurándose de esta manera que exista una capa continua de escoria sólida en las paredes del molde y del lingote en formación.

La refinación ocurre por la reacción del metal con la escoria:

- a) Durante la formación de una gota en la punta del electrodo;
- b) por la caída de esta gota a través de la escoria, y c) después al

al colectarse el metal líquido bajo la escoria.

Eligiendo adecuadamente la escoria, las reacciones químicas pueden controlarse en forma tal que, para la remoción de azufre se pueden alcanzar niveles muy bajos, (hasta 2 ppm) y las inclusiones no metálicas pueden removerse por flotación y extracción química dentro de la escoria.

Alternativamente, es posible infirir las pérdidas de elementos de aleación, con una desoxidación adecuada de la escoria durante la refusión.

Los alcances del PRES pueden sintetizarse como la producción de un lingote limpio y sin defectos con una excelente estructura cristalina y una superficie regular, aunado a esto se consigue controlar la composición para que permanezca dentro de los límites requeridos. Removiendo elementos indeseables y en algunas ocasiones adicionando elementos extras.

#### ESCORIAS DEL PRES

La selección correcta de las escorias es de extrema importancia en el PRES. Las funciones requeridas de la escoria son: estar fundida a una temperatura ligeramente menor al punto de fusión del metal, pero que sea estable a la temperatura de operación del proceso. Debe ser conductora de la electricidad. Otros parámetros a considerar en la escoria son su: conductividad térmica, capacidad térmica, viscosidad y tensión superficial. Normalmente se desea mejorar la limpieza del metal por lo cual por medio de la escoria se debe remover las inclusiones que contenga el electrodo, como ya antes se ha mencionado.

Los objetivos de la refinación de los electrodos son:

- 1.-Producción de lingotes de buena calidad
- 2.-Producción de lingotes con alto rendimiento
- 3.-Producción de excelentes superficies en los lingotes

- 4.-Remoción de inclusiones no-metálicas del electrodo.
- 5.-Retención de elementos de aleación
- 6.-Control y direccionamiento de la solidificación en el lingote
- 7.-Control del tamaño de grano en el metal

#### PROPIEDADES DE LA ESCORIA

Para que la escoria pueda cumplir los anteriores requisitos esta debe tener:

- 1.-Estabilidad de los componentes de la escoria a la temperatura de operación (1800°C).
- 2.-La naturaleza química se debe poder controlar de acuerdo a los elementos que se desea eliminar o retener.
- 3.-La temperatura "liquidus" de la escoria debe estar ligeramente por debajo de la del metal o aleación.
- 4.-La conductividad eléctrica de la escoria debe ser suficientemente baja para que permita la fusión del lingote, por el calor desprendido por efecto Joule.
- 5.-La tensión superficial de la escoria debiera ser baja para permitir la transferencia de material del metal líquido a la escoria.

#### QUIMICA DE LOS SISTEMAS DE ESCORIAS DEL PRES

Para entender el papel de la escoria en el PRES se debe examinar primero el esquema de reacciones en el proceso.

Desde el punto de vista de las reacciones del proceso, el sistema representa a uno de los reactores más complejos de los procesos metalúrgicos. El sistema reaccionante no involucra únicamente transferencia de masa a través de las intercaras de reacción, sino también problemas de mezclado posterior a la reacción y situaciones de transferencia de carga a través de los sistemas.

Es tentador elaborar una descripción del sistema de reacción del

PRES basándose en que la escoria es iónica y que la fase metal es electrónica, de aquí que exista una reacción Faradaica en la intercara la cual se acompaña necesariamente de la transferencia de carga, entonces se puede construir un esquema en el cual toda la carga es transferida Faradaicamente y de aquí que se pudieran deducir las velocidades, etc. Desafortunadamente tal esquema estaría basado en falsa premisas, porque a altas temperaturas y densidades de corriente, la intercara escoria-metal no es, probablemente, una intercara Faradaica simple. Se puede ilustrar este punto refiriéndose a las reacciones primarias en tales sistemas:



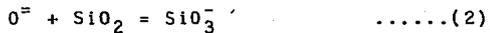
Esta reacción, analizada por Fraser, Mitchell y Schwerdtfeger\* tiene lugar entre un electrodo de hierro y la escoria del PRES bajo un potencial impuesto. Cuando se incrementa gradualmente el potencial anódico, la corriente resultante no describe un comportamiento clásico de polarización. En su lugar, a un mismo potencial límite, depende de la composición de la escoria, aparece una meseta. Este fenómeno se explica por la saturación superficial con  $\text{Fe}^{2+}$ , resultante en la separación de una fase rica en hierro, la cual permanece fija a la superficie del ánodo por fuerzas de tensión interfacial.

Es interesante notar que aunque las superficies electrodo-escoria y lingote-escoria son claramente los principales sitios de reacción electroactivos, también los sitios gota-escoria y escoria-costra-escoria son parte del sistema de reacción. La gota de metal en su descenso, no tiene dimensiones suficientemente grandes para producir una diferencia de potencial significativa sobre la superficie de la escoria, y normalmente se considera que la reacción entre la gota y la escoria sigue un equilibrio local, bajo las condiciones de potencial impuesto cero.

\*Véase (1), (2)

Los mecanismos detallados de la transferencia de corriente no son conocidos, pero se ha pensado que involucra numerosos arcos pequeños a través de la costra de escoria a la escoria, de aquí que se suponga que esto es lo que produce la rectificación de la corriente. Por otra parte la influencia de la rectificación en una fracción de la corriente total del proceso es polarizar el electrodo con respecto al lingote. Se ha demostrado que el resultado de tal polarización es el incremento del contenido de  $Fe^{2+}$  en la escoria, la cual consecuentemente produce el aumento de la velocidad de oxidación total del sistema.

Es claro que los familiares conceptos ácido-base para los sistemas de óxidos se aplican también a los sistemas ricos en  $CaF_2$ . Estudios\* sobre los sistemas  $CaF_2 + CaO + SiO_2$  indican la fuerte reacción ácido-base:



Estas reacciones como se espera tienen una gran influencia en el comportamiento del metal líquido.

#### USO DE ESCORIAS CON $SiO_2$

Las escorias convencionales del PRES no contienen, intencionalmente  $SiO_2$ . Para el procesamiento de muchas aleaciones, tales como superaleaciones, se aplican especificaciones rígidas a los materiales de carga para evitar la presencia de  $SiO_2$  en la escoria. Esta práctica se lleva a cabo debido al uso extensivo de escorias conteniendo  $SiO_2$  en otros procesos (Por ejemplo, en soldadura) aplicados sucesivamente a estos aceros.

Es evidente que la principal razón para eliminar la sílice de la escoria para la refusión de superaleaciones (las reacciones de oxidación entre la sílice y las aleaciones compuestas de 1-5% Al y Ti) no es válida para la mayoría de los aceros. De aquí que la sílice sea un constituyente de las escorias permitido en estos casos. \*Vease (11), (12), (13), (14)

sos y en consecuencia es importante examinar su influencia en el PRES.

El efecto químico primario del  $\text{SiO}_2$  es en la basicidad de la escoria. La relación del  $\text{SiO}_2$ , un óxido aceptor de iones, y los óxidos básicos en los sistemas base  $\text{CaF}_2$  ha sido ampliamente estudiada\*. Un incremento en la actividad del  $\text{SiO}_2$  en la escoria, promueve la formación de inclusiones conteniendo silicatos de una forma análoga a la observada en la aceración ácida o en las soldaduras con escorias ácidas.\*\*

\*\*\*  
Vechugov, et. al. comenta el efecto de que cuando la acidez se incrementa, en la mayoría de los casos el contenido de inclusiones (y también el contenido de oxígeno) de el lingote pasa a través de un mínimo. Ellos atribuyen este efecto a una variación en la tensión superficial de las inclusiones y el metal con los cambios de composición de las inclusiones.

Se ha determinado que las interacciones entre  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  en solución son aproximadamente iguales.

#### AZUFRE Y OXIGENO

Siguiendo las interacciones en estos sistemas, puede derivarse una capacidad de azufre para el sistema de escoria de 4 componentes basados en la suposición de que el ternario  $\text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  está diluido con el solvente inerte,  $\text{CaF}_2$ .

Es claro de lo reportado por Allibert\*\*\*\* que la introducción de una substancial actividad de sílice en la escoria no necesariamente causa un incremento en el contenido de oxígeno en el lingote. La composición de las inclusiones del lingote se modifica por la composición de la escoria.

\*IBID.

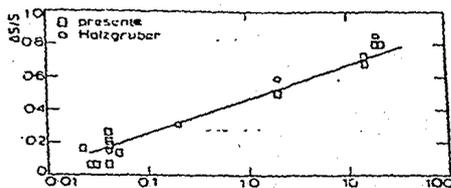
\*\* (15)

\*\*\* C. A. Vechugov, Probl. Spets. Elektrometall. 1975

\*\*\*\* (15)

La diferencia esencial entre la composición de las inclusiones es que la alta actividad de la sílice produce un tipo de inclusiones complejas de óxidos/sulfuros en lugar de los sulfuros simples, resultado de la baja actividad del  $\text{SiO}_2$ .

En la fig. siguiente se muestra la desulfuración durante el PRES.



Desulfuración durante el PRES como función de la capacidad calculada de azufre.

De los conceptos descritos se establece lo siguiente:

- i) las reacciones ácido-base en el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO} + \text{CaF}_2$  pueden aproximarse por la suposición de que el  $\text{CaF}_2$  actúa como diluyente inerte en el ternario  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{CaO}$ .
- ii) Ciertas combinaciones dentro del ternario presentan propiedades físicas, punto de fusión, y comportamiento de solidificación compatibles con la fusión estable de aceros y aleaciones de níquel en el PRES.
- iii) Las escorias con cantidades substanciales de  $\text{SiO}_2$  proveen de un medio de control de la composición de inclusiones en la refusión de aceros.

#### COMPORTAMIENTO DEL OXIGENO

##### DURANTE EL PRES

Se ha determinado que el oxígeno entra al sistema por:

- i) el oxígeno contenido en el electrodo (a manera de inclusiones)
- ii) Oxidación de la superficie del electrodo, inmediata a la superficie de la escoria durante la refusión (calentamiento del electrodo) la cual progresivamente se disuelve.

iii) transferencia del oxígeno de la fase gaseosa a la escoria (a través de la adsorción en el límite escoria/gas).

El oxígeno se presenta en la escoria en forma de  $\text{FeO}$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en las escorias base  $\text{CaF}_2$  existe una pronunciada tendencia a la separación del  $\text{FeO}$ , por efecto de la región de inmiscibilidad que existe en éstas. Pero esto se puede evitar añadiendo cantidades discretas de  $\text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Esto se explica por la formación de iones complejos de  $\text{FeO}$  con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  y  $\text{SiO}_2$ .

Al refinarse un acero con una escoria saturada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encuentra en el lingote, un gran número de pequeñas inclusiones de alumina (menores que  $1.4 \times 10^{-3}$  cm)\*.

La presencia de  $\text{CaO}$  reduce también la tendencia a la segregación longitudinal y mejora la forma de las inclusiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , disminuyendo su número en el lingote refinado y reduce el potencial del oxígeno en el mismo.

Cuando se alcanza la saturación de la escoria con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (25-30%), se observa que ya no se modifica más el sistema, es decir no se reduce la actividad del  $\text{FeO}$  en la escoria.

Sin embargo cuando el contenido de alumina es suficientemente alto se puede alcanzar en el sistema, un equilibrio de autodesoxidación del mismo con aluminio y un comportamiento análogo se observa en aceros con baja aleación, alcanzándose en este caso una autodesoxidación del sistema con silicio.

Al disminuir la actividad de la sílice en la escoria se encuentra que hay grandes pérdidas de  $\text{Si}$  en el lingote, respecto al contenido del electrodo.

El contenido de oxígeno en el acero refinado está totalmente determinado por la actividad de los elementos de aleación que tiene una gran afinidad por el oxígeno. El contenido de oxígeno en el acero refundido es fuertemente dependiente de la capacidad de la escoria  
\*Vease (16)

para remover los productos de la desoxidación, es decir, los productos de la reacción del  $\text{FeO}$  con los elementos de aleación tales como:  $\text{Al}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Si}$  y  $\text{Mn}$ .

Si la escoria no es capaz de retener estos óxidos metálicos formados, quedarán en el metal, disminuyendo la velocidad de desoxidación o deteniéndola por completo\*.

Un bajo contenido de oxígeno en el acero refinado se obtiene mediante un bajo potencial de oxidación de los componentes óxidos de la escoria.

Cuando el contenido de oxígeno del acero es el de equilibrio, los óxidos de la escoria ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ , etc.) se reducirán hasta que las condiciones de la refusión correspondan a la distribución de equilibrio de la actividad de oxígeno entre la escoria y el acero.

El incremento de oxígeno en el metal cuando se refina a través de escorias básicas, se debe a la alta solubilidad del oxígeno en el  $\text{CaO}$ . Al incrementarse el contenido de  $\text{SiO}_2$  se consigue: a) una baja solubilidad de oxígeno y b) una fuerte disminución del coeficiente medio de transferencia de oxígeno.\*

Existe una indiscutible disminución del transporte de oxígeno cuando se aumenta la alumina.

Los altos contenidos de  $\text{FeO}$  en la escoria del PRES, favorecen la formación de iones oxígeno en la intercara aire/escoria.

La composición de la escoria tiene efecto sobre la composición del lingote refinado, no solamente en las pérdidas altas de los aleantes afines al oxígeno, particularmente sobre la velocidad de oxidación de estos por efecto de diferentes solubilidades de los iones oxígeno.

\*Vease (16)

## DESOXIDACION DE ACEROS DE BAJA ALEACION DURANTE EL PRES

Las técnicas convencionales de desoxidación en el PRES, consisten en la adición (continua o intermitente) de aluminio en cantidades de aproximadamente 1 Kg/Ton<sup>(17)</sup>. En la mayoría de los casos la velocidad de adición de desoxidantes esta basada en experiencias anteriores, pero también, en ocasiones, el desoxidante se añade de acuerdo a estudios sobre el contenido de FeO en la escoria.

El objetivo de la desoxidación es prevenir que cambie la composición de la escoria y el metal.

En el caso del metal, el control del proceso de desoxidación es necesario para prevenir, por una parte las pérdidas de silicio o de los elementos más reactivos; por otro lado, evitar el incremento excesivo del aluminio. La composición de la escoria es más sensible al proceso de desoxidación que la del metal porque la escoria acumula los productos de desoxidación. La baja desoxidación resulta en un incremento de, por ejemplo, el contenido de aluminio, en el lingote a través de la reacción entre el exceso de desoxidante y el aire.

Alternativamente a la desoxidación con aluminio, en la industria se usa frecuentemente desoxidantes basados en Ca o Si. La base para el uso del calcio es que este, en exceso, no afecta adversamente al acero, por la relativa insolubilidad del Ca en el acero, además de que al oxidarse el exceso de este con el aire, su producto, el CaO, se disuelve en la escoria y es más aceptable que la sílice o la alumina.

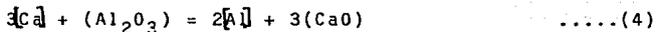
El papel del desoxidante en el contenido de inclusiones, resulta en un amplio rango de morfología de estas.

\*Véase (17)

Se puede anticipar\*, que la composición de las inclusiones está controlada enteramente por la interacción del proceso desoxidante, la composición del metal y la composición de la escoria.

La mayor influencia de la química de la escoria, en ausencia de desoxidante, es en la actividad de la sílice.

Las escorias con baja actividad de sílice, como ya se mencionó, producen inclusiones en las que predominan aluminatos o aluminatos con bajo contenido de CaO. Cuando se incrementa la actividad de la sílice, el contenido de esta en las inclusiones también se incrementa, produciéndose aluminosilicatos. De lo anterior se sugiere que el desoxidante base aluminio y el CaSi reaccionan en la misma forma y son parte de la reacción de intercambio:



Por lo cual al añadir un desoxidante de calcio a la escoria, el desoxidante reaccionará para dar una aleación de Ca-Al-Si, con la misma proporción de Ca-Al que la encontrada para el caso de las adiciones de aluminio\*.

SE sugiere\*\* que la reacción de intercambio opera a bajas potenciales de oxígeno en la escoria y que el Si en el CaSi actúa como un simple transportador de Ca y Al en la reacción 4.

De lo anterior se puede establecer que:

... las reacciones de desoxidación involucrando Ca, Al y Si en el PRES siguen el esquema (4) a bajos contenidos de oxígeno y/o altas adiciones de desoxidante.

A potenciales oxidantes equivalentes a contenidos de FeO en la escoria mayores que 0.6%, el Si actúa como un desoxidante, pero por otra parte es solamente un portador de los productos de la reacción (4).

Con altas velocidades de adición de desoxidantes a base de calcio,

\*Véase (17)

\*\*IBID.

el lingote alcanza un límite en la relación Ca/Al, el cual depende de la composición de la escoria a través de la relación 4. Esta interacción determina la composición de el lingote con respecto al Ca y también que precipite o no como CaS y el oxígeno como calcio aluminato; siendo estos procesos dependientes únicamente de la cantidad de calcio añadido al proceso.

## ANTECEDENTES DEL MODELO

Mucho se ha hecho en el estudio de cambios de composición en el PRES, estos estudios pueden clasificarse como sigue:

- 1.-Modelos de equilibrio
- 2.-Modelos de reactor de una etapa
- 3.-Modelos de transferencia de masa

## 1.-MODELOS DE EQUILIBRIO

Hoyle\* ha tratado al PRES como un sistema cerrado, en el que mantiene el equilibrio entre la escoria y el metal, en forma tal que cada elemento del metal fundido se considera que esta en equilibrio completo con la escoria. Con esta aproximación, se predice por ejemplo, que la velocidad de intercambio de azufre decrece progresivamente durante la fusión.

Este tratamiento conduce a una reacción en la cual el contenido de azufre en el metal depende exponencialmente del tiempo:

$$\ln(1 - (X)/(X_0)) = Wm/Ws * 1/k = -cte * Wm \dots (1)$$

De cualquier forma, cuando se realizó este trabajo (1962-1966) no existían datos de actividades termodinámicas para escorias base  $\text{CaF}_2$ , necesarios para obtener el valor de  $k$ , (la cte. de equilibrio). Adicionalmente a la baja precisión entre los resultados experimentales, es difícil realizar una comparación entre los experimentos y los resultados predichos por el modelo.

Hawkins, Davies, (et. al)\*, presentaron el mismo modelo pero en este estudio se da una amplia investigación de actividades y equilibrios de fase en escorias base  $\text{CaF}_2$ ; estos datos permitieron una elaboración más precisa de otro modelo. Sin embargo los resultados mostraron similitud con los datos experimentales únicamente en cuanto a la desulfuración.

Es importante notar que Hawkins sugiere que los efectos cinéticos

\*Vease (4)

\*\*IBID

pueden ser de gran importancia en el PRES\*.

Posteriormente Hawkins et.al\*\*; introducen el concepto de temperatura ficticia de equilibrio. El cálculo de estas temperaturas se realiza a través de la relación:

$$dG = dG^0 + RT \ln K \quad \dots\dots (2)$$

Substituyendo los coeficientes de actividad apropiados y determinando experimentalmente las concentraciones para:

$$K = \frac{[\pi]_{\text{productos}}}{[\pi]_{\text{reactivos}}} \quad \dots\dots (3)$$

Así cada reacción ocurre en un sistema que no necesariamente tiene la misma temperatura de equilibrio. Existe, sin embargo, cierta coherencia entre los resultados experimentales y los teóricos.

Knight y Perkins\*\*\* aportan esencialmente la misma aproximación al tratar las pérdidas de Ti, Al y Si de una aleación de hierro A286 fundida a través de una escoria del tipo  $\text{CaF}_2$ -10%CaO-5% $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5% $\text{TiO}_2$ -1% $\text{SiO}_2$ . Este modelo considera al PRES como un sistema isotérmico, en el que se requiere la suposición de una temperatura extremadamente alta (mayor que 1960°C) para encontrar una relación propia de los datos. La exactitud aparente de los resultados es sin embargo buena. Una de las dificultades fundamentales de estos dos modelos es considerar que la transferencia de masa es muy rápida y que esta no es una etapa limitante del proceso.

Otra dificultad es la necesidad de suponer una temperatura única a través de todo el sistema; siendo que una de las características principales del PRES es la fusión progresiva, el calentamiento, enfriamiento y solidificación de la fase metálica.

Lo que no es completamente obvio es que el metal una vez fundido, no alcanza instantáneamente la máxima temperatura observada en el sistema del PRES.

\*\*Hawkins R.J., et.al. ISIJ 1971

\*\*\*Knight.C.F.Perkins,R. ISI/SMEA Conf.on ESR 1973

En este proceso la transferencia de calor juega un papel importante en la determinación del ciclo de calentamiento y enfriamiento, lo que ha sido motivo de muchos reportes en la literatura, y que ha sido sintetizado por Mitchell, Szekely y Elliot.\*

Resulta de interés analizar la conclusión de que la película metálica líquida en la punta del electrodo no puede sobrecalentarse más de 20-30°C; esta conclusión es indudablemente el resultado del espesor pequeño de la película metálica (100-200 micras) y la relativamente alta velocidad de fusión. Una gran diferencia de temperatura entre el metal líquido y el sólido es compensada instantáneamente por un cambio en la velocidad de fusión. Por otra parte la transferencia de calor en la gota es suficientemente rápida para que al entrar esta en el metal líquido, se equilibre térmicamente.

## 2.-MODELOS DE REACTOR DE UNA ETAPA

una aproximación más realista ha sido adoptada por Etienne\*\*, su modelo considera la familiar relación exponencial, e incorpora el hecho de que no se establece el equilibrio entre la escoria y la fase metálica.

La formulación matemática de este concepto fué dada inicialmente por Steinmetz y esta basada en el intercambio de materia entre una fase móvil y otra estática. Los hornos del PRES fueron considerados por Etienne\*\*\*, en su adaptación del modelo de Steinmetz\*\*\*\*; los cuales pueden ser considerados como procesos donde el contacto entre las fases es intermitente (escoria estacionaria y metal fluyendo) sin que exista homogeneización de la fase, subsecuente a la reacción química.

-----  
\*Vease ( 1), ( 18), ( 19)

\*\*Vease ( 4)

\*\*\*IBID

\*\*\*\*Steinmetz E., AE 1968 June

Estos conceptos están involucrados en la relación:

$$(X)/(X_0) = 1 - ((X)_e/(X_0)) * U * \text{EXP}(-Uy) \quad \dots\dots(4)$$

Donde:

$$U = K_L A / Wm$$

$$y = Wm / Ws$$

$(X)_e$  es la concentración estequiométrica equivalente del oxidante inicial en la escoria.

$$(X)_e = n/m * MWx / MWox * (\text{Oxid.})_0 \quad \dots\dots(5)$$

La ecuación 4 describe las pérdidas por oxidación del elemento X del metal bajo las siguientes condiciones:

- i) El elemento oxidable tiene una concentración en el metal, donde la difusión en la fase metálica no controla la transferencia de masa.
  - ii) el oxidante está presente en cantidad limitada en la escoria.
  - iii) el sistema queda completamente descrito por los componentes del metal y la escoria. Excluyéndose las interacciones con la atmósfera.
- El uso de coeficientes de transferencia de masa distintos  $K_L$  en (4), conduce a considerar al PRES como reactor de una etapa. En la aplicación de este modelo se encuentra una buena aproximación a los datos reales, obtenidos en una fusión con CA y para aquellas reacciones esencialmente irreversibles (grandes constantes de equilibrio y baja actividad de las especies oxidantes en la escoria). Como quiera que esto sea, no hay una aproximación satisfactoria a las fusiones con CD usando materiales idénticos.

Esto se debe aparentemente a que en el modo de refusión en CD las reacciones que ocurren en el sitio electrodo/escoria y en el líquido/escoria están gobernadas por fenómenos electroquímicos alcanzándose efectos de polarización en cada sitio de reacción.

Las consecuencias del control electroquímico de estas reacciones que ocurren en los polos electropositivos y electronegativos

producen corrosión del hierro en el polo positivo y depósito de Al y Ca en el negativo. Los diferentes coeficientes de masa usados por Etienne tratan únicamente con una reacción, es decir, las pérdidas por oxidación de los aleantes y este no puede ser adaptado al caso de corriente alterna. También establece que no hay razón para considerar que la misma reacción de oxidación no ocurra en cada sitio de reacción. Los coeficientes de transferencia de masa pueden calcularse entonces para la refusión en CA. Este modelo provee la evidencia del control de la transferencia de masa que se manifiesta en el proceso. De este tipo de modelos se espera una mejor aproximación a los datos experimentales; pero se requiere un cálculo inicial de los coeficientes de transferencia de masa mediante una corrida experimental.

#### ANÁLISIS DESCRIPTIVO DEL FENÓMENO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA

Se ha mostrado que los modelos previos tratan con los cambios de composición química ocurridos en el PRES de una forma limitada. Ninguno de estos modelos incorpora la naturaleza particular de los procesos de transferencia de masa. El más importante de estos trabajos es el de Cooper, et. al. \*, que presenta un análisis claro y preciso de los sitios de reacción en el PRES para la desulfuración. Identifica 4 sitios de reacción:

- i) Electrodo/escoria
- ii) Gota/escoria
- iii) Escoria/metal líquido
- iv) Escoria/atmósfera

-----  
\*Vease Cooper, C.K., et. al. Elec. Furn. Conf. Proc., AIME 1970

Los resultados experimentales de este trabajo muestran que el sitio electroactivo gota/escoria es de poca importancia y, que los mayores cambios de composición ocurren en la intercara electrodo(película)/escoria.

Posiblemente el aspecto más importante de su trabajo experimental es que la reacción que ocurre en la intercara metal líquido/escoria puede ser una reacción de inversión.

Esta observación tiene importantes consecuencias en el area de formación de inclusiones. De los resultados del análisis de los regimenes de temperatura de la fase metálica es posible especular en las razones de este comportamiento.

En la película sobre el electrodo la temperatura es del orden de 150-200°C menor que en el metal líquido, de aquí que si se considera la energía libre de la reacción esta se expresa mediante:

$$\Delta G = A + BT = -RT \ln k \quad \dots\dots (6)$$

Tenemos:

$$\ln k = A'/T + B' \quad \dots\dots (7)$$

Por lo que al existir un incremento en T, este causa un decremento en k (A, B mayores a cero, para desulfuración  $k=4.07$ ) lo cual desplaza el equilibrio de derecha a izquierda. Por lo tanto, la fuerza motriz termodinámica se reduce. Esto aunado con el hecho de que la concentración de reactivos se reduce en la película, conduce a que exista una tendencia anticipada para producir el cambio químico. En relación a estos resultados no existe una información real que explique los procesos de transferencia de masa en este trabajo.

Crimes\* usó la información obtenida de transferencia de masa acuosa a gotas de metal líquido para especular sobre la transferencia de masa en el PRES. Este resultado puede atribuirse a las reacciones en la gota mientras esta desciende. La oposición de este resultado

\*Vease (4)

a lo encontrado por Cooper es probablemente debido a que Crimes ignora el sitio de reacción electrodo/escoria, en el cual se creó que se remueve una gran cantidad de azufre; siendo poca su remoción durante la caída de la gota. Crimes hace notar que la gota esta sujeta a una muy alta velocidad de transferencia de masa. Las razones para establecer lo anterior es que en el PRES la gota no juega un papel importante, y estan basadas en el hecho de que esta tiene una relación area/volumen pequeña.

La investigación más importante sobre los efectos de la transferencia de masa en estos sistemas, es aquel en que se ha estudiado la soldadura\* por electroescoria (Electroslag Welding, ESW), trabajo en el que se cubre una amplia variedad de condiciones para el PRES y se provee de interesantes conclusiones.

En su discusión inicial, es de notar que diferentes elementos influyen en la aproximación al equilibrio a diferentes temperaturas. Lo cual proporciona una evidencia indirecta de que los efectos de transporte de materia condicionan los cambios químicos.

Además, se muestra evidencia experimental de que mientras el metal fundido del electrodo parece aproximarse al equilibrio con la escoria, el metal de la soldadura no lo hace.

Esta observación sugiere que la transferencia de masa a las gotas desde el electrodo es muy rápida dadas las altas velocidades de la escoria (aprox. 100 cm/seg) y por la intensa circulación observada en la punta del electrodo. El metal líquido, conteniendo material fundido de la soldadura tiene por otra parte una relación area/volumen relativamente baja y es mucho menos turbulento. De aquí que ambos afecten considerablemente la eficiencia de la transferencia de masa.

Estas evidencias son las que promueven el estudio de la cinética

\*Patchett B.M., Milner D.R. WELDING RESEARCH SUPPLEMENT October 1972

en el PRES, las cuales indican que ambos factores: termodinámicos y de transferencia de masa son importantes.

La forma progresiva en la que el metal se funde y es posteriormente transportado por los diferentes sitios de reacción, hacen del PRES un proceso ideal para el propósito de elaborar un modelo matemático. Mientras estos factores han sido bien aplicados en el análisis de la transferencia de calor, muy poco se ha hecho en el desarrollo de un modelo matemático riguroso que trate los aspectos cinéticos del control de la composición del lingote refinado.

Por ello se han desarrollado algunos trabajos al respecto. El primero de ellos fué el de Fraser (4), en el que se establece un modelo de transferencia de masa para predecir los cambios de composición de Mn en el PRES.

Como continuación de este trabajo se desarrolló el modelo de transferencia de Wei Chi Ho y A. Mitchell (5) en el que se considera a las siguientes especies en el metal y sus óxidos respectivos en la escoria: Mn, Al, Si.

Posterior al trabajo de M. Fraser, K. Schwerdtfeger (6) establece un modelo de transferencia de masa para el PRES que es un tanto diferente de los anteriormente mencionados.

En el trabajo de Schwerdtfeger se establece un modelo basado en un balance de masa para los elementos menores y en ecuaciones de transferencia de masa aplicables a los varios sitios de reacción escoria/metal. Los balances de masa se realizan a un cierto tiempo  $t$  en los diversos sitios de reacción del PRES.

Se consideran regímenes en los cuales el metal líquido es alimentado a los sitios de reacción (película, gota y líquido), saliendo posteriormente de ellos, ambas cosas en una corriente continua y como en un reactor continuo; dentro de estas etapas se añade el soluto a al mismo tiempo que la escoria (el metal líquido es el soluto).

En el modelo de Mitchell, así como en el de Fraser, el elemento de volumen de metal líquido, pasa sucesivamente por las varias regiones del sistema (película, gota líquida) reaccionando en cada una de ellas durante su tiempo de residencia. El modelo de Schwerdtfeger necesita de resultados experimentales, es decir, de una fusión previa como antecedente para el cálculo de las constantes de equilibrio y los coeficientes de transferencia de masa.

CAPITULO IV  
MODELO DE TRANSFERENCIA DE MASA  
PARA EL PRES

Aunque el PRES ha sido objeto de numerosas investigaciones, aun no se logra establecer la simulación de las reacciones que ocurren durante el proceso. En la práctica se toman varias medidas para prevenir o reducir las pérdidas por oxidación de los elementos de aleación.

Simultáneamente, para explicar cuantitativamente las pérdidas de los elementos de aleación durante el proceso, se han desarrollado varios modelos para predecir los cambios de composición, tales como los que ya se explicaron en el capítulo anterior.

REACCIONES QUIMICAS Y EL MODELO  
DE TRANSFERENCIA DE MASA

Las reacciones básicas del PRES representan uno de los sistemas metalúrgicos más complicados. Como un sistema metalúrgico heterogéneo, este sistema no involucra únicamente procesos de transferencia de masa a través de las intercaras reaccionantes, si no también incluye problemas de mezclado y homogeneización subsecuentes a las reacciones y problemas de transferencia de carga a través del sistema reaccionante.

Si el proceso transcurre bajo una atmósfera inerte, las reacciones de refinación se llevarán a cabo esencialmente en cada intercara metal/escoria. Al mismo tiempo, se homogeneizan las composiciones de reactivos y productos en cada fase. Las intercaras de reacción pueden ser químicas, electroquímicas o una simple distribución de reactivos. Para algunos sistemas dados de escoria y acero, se debe determinar las reacciones que pueden ocurrir termodinámicamente. En los procesos prácticos de refusión, estas reacciones ocurren simultáneamente en cada intercara de reacción. Por lo general, durante la refusión, los cambios en composición de Ni, Co, W, Mo, Nb, Ta no son de

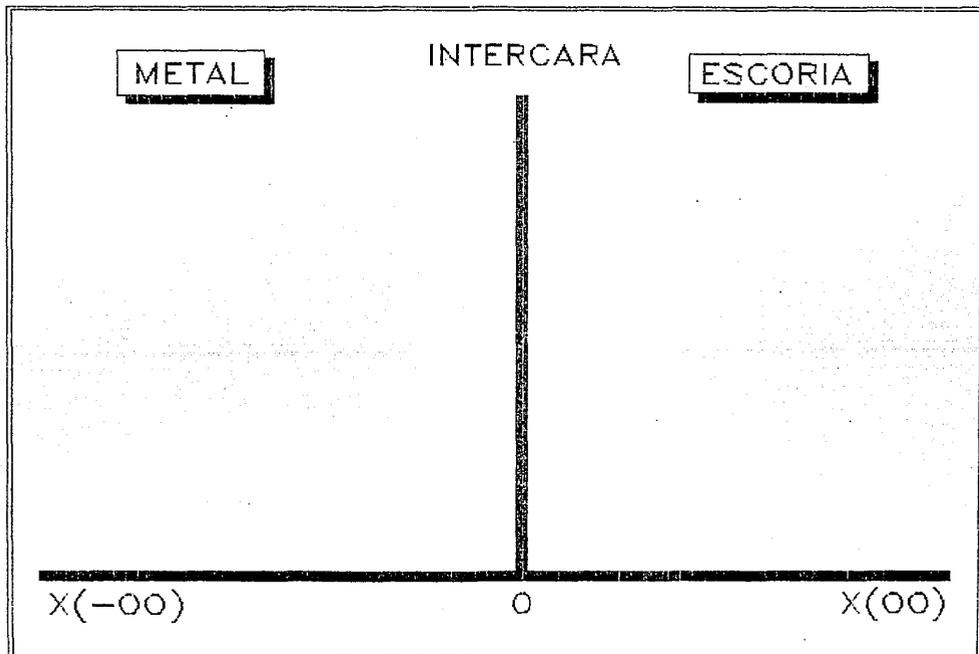


Figura F1

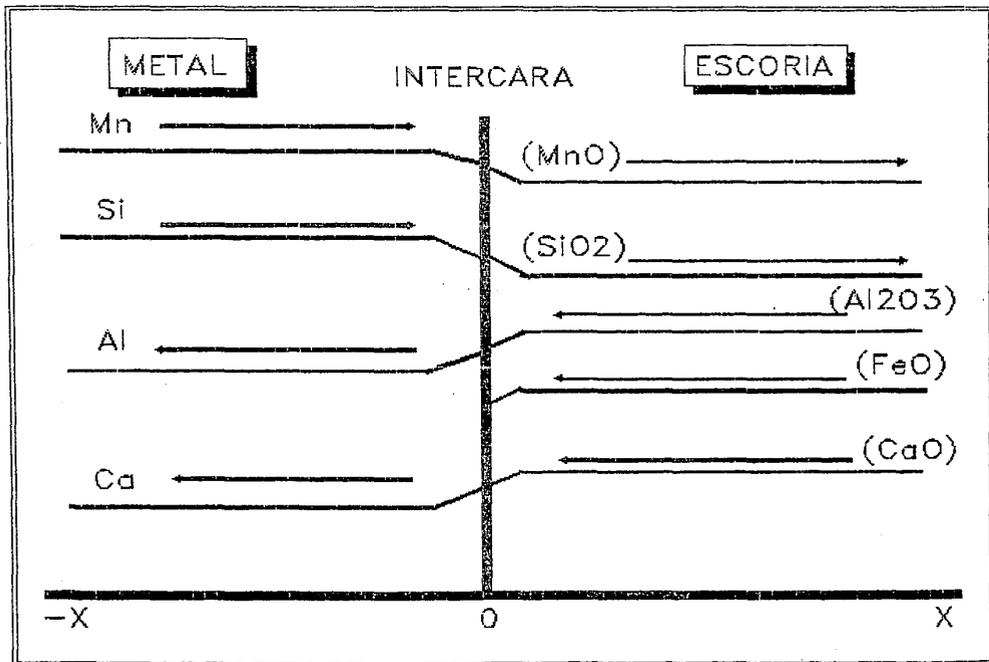
consideración y se pueden despreciar. Los cambios de Cr también son pequeños, mientras el contenido de este es bajo, pero si el contenido aumenta los cambios son de consideración. Por lo tanto los aleantes sobre los que se debe enfocar nuestra atención son: Al, Ti, Zr, Si y Mn.

#### SUPOSICIONES ESENCIALES DEL MODELO

Para desarrollar el modelo que represente las reacciones del PRES, se hacen algunas suposiciones iniciales:

- a) Como se muestra en la fig. F1, para cada sitio de reacción, el sistema metal/escoria puede ser considerado como un sistema que consiste de dos medios semi-infinitos con  $x=0$  en la intercara.
- b) Las concentraciones iniciales de todos los reactantes esta uniformemente distribuida en las fases metal y escoria. En las condiciones del PRES, esta suposición es razonable y simplifica mucho el problema
- c) Las reacciones ocurren en las fronteras de fase, y los procesos de homogeneización de cambios de composición, es decir, los fenomenos difusivos tienen lugar en el interior de las fases.
- d) Todas las reacciones químicas que pueden desarrollarse, alcanzan el equilibrio en la intercara. Como antes, esta suposición es razonable tomando en cuenta las temperaturas de operación en el PRES. En los sistemas prácticos de refusión, todas las reacciones proceden simultaneamente. Los sistemas químicos reaccionan a gran velocidad y cada reactante es parte de un equilibrio interfacial total. Por lo tanto, en cada intercara de reacción, existe una sola concentración para cada reactante. Usando esta suposición, para cualquier sistema de reacción complicado, se puede obtener el equilibrio interfacial total.
- e) La influencia del flujo de fluidos se considera dentro de los cálculos de los coeficientes de transferencia de masa. Esto simpli-

Figura F2

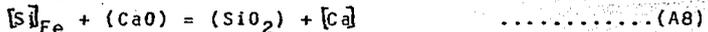
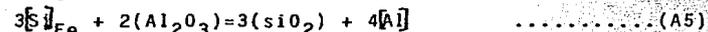
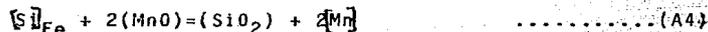
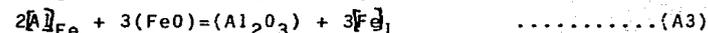
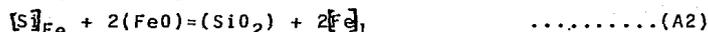


fica mucho el problema.

f) No existe una diferencia significativa entre las composiciones del metal líquido (sobre el lingote) y el lingote sólido, es decir, se asume que el coeficiente de segregación efectiva para cada elemento de aleación es cercano a la unidad durante la solidificación. Las investigaciones experimentales muestran que esta suposición es correcta para muchos sistemas de aleación y la mayoría de los aleantes.

#### MODELO MATEMATICO

En las refusiones corrientes, cuando se usa el sistema de escoria ternario,  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , el contenido de alumina en la escoria es usualmente de 20-30%. Para tales sistemas escoria-metal, las reacciones de oxidación-reducción que probablemente ocurren, influenciando directamente la composición del lingote son las siguientes:



Existen también otras reacciones que pueden establecerse. En la refusión, estas reacciones toman lugar en la intercara al mismo tiempo, y se influyen una a otra para alcanzar un equilibrio compuesto. Se puede observar de las reacciones consideradas que todos los reactivos y productos participantes en la reacción pueden dividirse en varios sistemas:  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ ,  $\text{Mn} + \text{MnO}$ ,  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} + \text{Ca}$ ,  $\text{Fe} + \text{FeO}$ .

Todas las reacciones son interacciones entre estos sistemas. Conforme progresa la refusión, cambian continuamente las correspondientes concentraciones, y transcurren los flujos másicos relevantes a través de la intercara escoria/metal. Los flujos masicos se muestran en la figura F2. el proceso de transporte de Fe en la fase metálica no se necesita considerar porque el Fe existe en el sistema como solvente. En términos de la teoría de la penetración, las ecuaciones de difusión con respecto a los sistemas reaccionantes se expresan como sigue:

Para el sistema  $\text{Si} + \text{SiO}_2$ :

$$(I) \quad \frac{\partial c_{\text{Si}}}{\partial t} = D_{\text{Si}} \frac{\partial^2 c_{\text{Si}}}{\partial x^2} \quad (x \leq 0) \quad \dots\dots (B1)$$

$$\frac{\partial c_{\text{SiO}_2}}{\partial t} = D_{\text{SiO}_2} \frac{\partial^2 c_{\text{SiO}_2}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (B2)$$

Donde  $c_{\text{Si}}$  y  $c_{\text{SiO}_2}$  son las concentraciones volumetricas molares de Si en el metal y  $\text{SiO}_2$  en la escoria, respectivamente.

$D_{\text{Si}}$  y  $D_{\text{SiO}_2}$  son los coeficientes de difusión de Si en el metal y  $\text{SiO}_2$  en la escoria, respectivamente.

Las condiciones iniciales y de frontera pueden escribirse de las suposiciones esenciales:

$$\text{C.I.1} \quad c_{\text{Si}}(-x, 0) = c_{\text{Si}_0} \quad \dots\dots (B3)$$

$$c_{\text{SiO}_2}(x, 0) = c_{\text{SiO}_2}_0 \quad \dots\dots (B4)$$

$$\text{C.F.1} \quad c_{\text{Si}}(-\infty, t) = c_{\text{Si}_0} \quad \dots\dots (B5)$$

$$c_{\text{SiO}_2}(\infty, t) = c_{\text{SiO}_2}_0 \quad \dots\dots (B6)$$

$$\text{C.F.2} \quad c_{\text{Si}}(0, t) = c_{\text{Si}_e} \quad \dots\dots (B7)$$

$$c_{\text{SiO}_2}(0, t) = c_{\text{SiO}_2}_e \quad \dots\dots (B8)$$

$$C.F.3 \quad a_0 \cdot D_{Si} \frac{\partial C_{[Si]}(0,t)}{\partial x} = D_{SiO_2} \frac{\partial C_{(SiO_2)}(0,t)}{\partial x} \quad \dots\dots(B9)$$

Donde  $C_{[Si]}_0$  y  $C_{(SiO_2)}_0$  son los valores respectivos de  $C_{[Si]}$  y  $C_{(SiO_2)}$  en el momento inicial ( $t=0$ );  $C_{[Si]}_e$  y  $C_{(SiO_2)}_e$  son los valores respectivos de la concentración de Si y  $SiO_2$  en la intercara de reacción (intercara metal/escoria), es decir, las concentraciones al equilibrio correspondientes a  $C_{[Si]}_0$  y  $C_{(SiO_2)}_0$ .

La C.F.3, ecuación (B9), expresa matemáticamente la continuidad del flujo a través de la intercara metal/escoria, y físicamente, el hecho de que no existe acumulación de sustancias difundiendo en la frontera. El coeficiente  $a_0$  en la parte izquierda de la ecuación es una constante relacionada al equilibrio en la intercara. Es de notar que las ecuaciones B7, B8 y B9 son correlativas. Matemáticamente hablando, las ecuaciones simultaneas B1 y B2 pueden resolverse unicamente utilizando la condicion inicial 1, ecuaciones B3 y B4, y las condiciones de frontera 1 y 2, ecuaciones B5-B8. Si las ecuaciones simultaneas satisfacen C.F.3, entonces la C.F.3 debe satisfacerse automaticamente.

Para el sistema Mn+MnO:

$$(II) \quad \frac{\partial C_{[Mn]}}{\partial t} = D_{Mn} \frac{\partial^2 C_{[Mn]}}{\partial x^2} \quad (x \leq 0) \quad \dots\dots(C1)$$

$$\frac{\partial C_{(MnO)}}{\partial t} = D_{MnO} \frac{\partial^2 C_{(MnO)}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots(C2)$$

Las correspondientes condiciones iniciales y de frontera son:

$$C.I.2 \quad C_{Mn}(-x, 0) = C_{[Mn]}_0 \quad \dots\dots(C3)$$

$$C_{(MnO)}(x, 0) = C_{(MnO)}_0 \quad \dots\dots(C4)$$

$$C.F.4 \quad C_{Mn}(-\infty, t) = C_{[Mn]}_0 \quad \dots\dots(C5)$$

$$C_{(MnO)}(\infty, t) = C_{(MnO)}_e \quad \dots\dots(C6)$$

$$C.F.5 \quad C_{[Mn]}(0, t) = C_{[Mn]}_e \quad \dots\dots (C7)$$

$$C_{(MnO)}(0, t) = C_{(MnO)}_e \quad \dots\dots (C8)$$

$$C.F.6 \quad b_0 \cdot D_{Mn} \frac{\partial C_{[Mn]}}{\partial t}(0, t) = D_{MnO} \frac{\partial C_{(MnO)}}{\partial t}(0, t) \quad \dots\dots (C9)$$

De manera similar para el sistema  $Al + Al_2O_3$

$$(III) \quad \frac{\partial C_{[Al]}}{\partial t} = D_{Al} \frac{\partial^2 C_{[Al]}}{\partial x^2} \quad (x \leq 0) \quad \dots\dots (D1)$$

$$\frac{\partial C_{(Al_2O_3)}}{\partial t} = D_{Al_2O_3} \frac{\partial^2 C_{(Al_2O_3)}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (D2)$$

$$C.I.3 \quad C_{[Al]}(-x, 0) = C_{[Al]}_0 \quad \dots\dots (D3)$$

$$C_{(Al_2O_3)}(x, 0) = C_{(Al_2O_3)}_0 \quad \dots\dots (D4)$$

$$C.F.7 \quad C_{[Al]}(-\infty, t) = C_{[Al]}_0 \quad \dots\dots (D5)$$

$$C_{(Al_2O_3)}(\infty, t) = C_{(Al_2O_3)}_0 \quad \dots\dots (D6)$$

$$C.F.8 \quad C_{[Al]}(0, t) = C_{[Al]}_e \quad \dots\dots (D7)$$

$$C_{(Al_2O_3)}(0, t) = C_{(Al_2O_3)}_e \quad \dots\dots (D8)$$

$$C.F.9 \quad c_0 \cdot 4D_{Al} \frac{\partial C_{[Al]}}{\partial t}(0, t) = D_{Al_2O_3} \frac{\partial C_{(Al_2O_3)}}{\partial t}(0, t) \quad \dots\dots (D9)$$

Para el sistema  $Ca + CaO$ :

$$(IV) \quad \frac{\partial C_{[Ca]}}{\partial t} = D_{Ca} \frac{\partial^2 C_{[Ca]}}{\partial x^2} \quad (x \leq 0) \quad \dots\dots (E1)$$

$$\frac{\partial C_{(CaO)}}{\partial t} = D_{CaO} \frac{\partial^2 C_{(CaO)}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (E2)$$

Con las condiciones iniciales y de frontera:

$$C.I.4 \quad C_{[Ca]}(-x, 0) = C_{[Ca]}_0 \quad \dots\dots (E3)$$

$$C_{(CaO)}(x, 0) = C_{(CaO)}_0 \quad \dots\dots (E4)$$

$$C.F.10 \quad C_{[Ca]}(-\infty, t) = C_{[Ca]}_e \quad \dots\dots (E5)$$

$$C_{(CaO)}(\infty, t) = C_{(CaO)}_e \quad \dots\dots (E6)$$

$$C.F.11 \quad C_{Ca}(0,t) = C_{Ca} \quad \dots\dots(E7)$$

$$C_{(CaO)}(0,t) = C_{(CaO)} \quad \dots\dots(E8)$$

$$C.F.12 \quad D_o - D_{Ca} \frac{\partial C_{(Ca)}}{\partial x}(0,t) = D_{CaO} \frac{\partial C_{(CaO)}}{\partial x}(0,t) \quad \dots\dots(E9)$$

Para el sistema Fe+FeO, se necesita unicamente las ecuaciones relacionadas con el cambio de concentración en la fase escoria.

$$: \quad \frac{\partial C_{(FeO)}}{\partial t} = D_{FeO} \frac{\partial^2 C_{(FeO)}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots(F1)$$

$$C.I.5 \quad C_{(FeO)}(x,0) = C_{(FeO)} \quad \dots\dots(F2)$$

$$C.F.12 \quad C_{(FeO)}(\infty,t) = C_{(FeO)} \quad \dots\dots(F3)$$

$$C.F.13 \quad C_{(FeO)}(0,t) = C_{(FeO)} \quad \dots\dots(F4)$$

Es importante hacer notar aquí que, como se supuso la existencia de un equilibrio químico en la intercara, el potencial químico total de los reactantes debe ser igual al de los productos en la intercara. Esto se expresa por medio de las ecuaciones (B7) y (B8), (C7) y (C8), (D7) y (D8), (E7) y (E8).

Usando estas condiciones iniciales y de frontera, resolviendo respectivamente las ecuaciones simultaneas (I), (II), (III) y (IV) y la ecuación (F1), se puede obtener la concentración de todos los reactantes en todos los momentos y posiciones,  $C_i(x,t)$ . De aquí, que se puedan obtener los perfiles de concentración apropiados y los cambios de concentración con el tiempo.

Desde el punto de vista del control de la composición durante la refusión, es inconveniente el control de la misma en términos de  $C_i(x,t)$ . Con respecto al control de composición, es la concentración en volumen en el metal líquido y escoria las que interesan. Por tanto la dependencia con el tiempo de la concentración en volumen es la que se tiene que obtener. Para un cierto tiempo dado  $t$ , en la región de distancias  $0-x$ , se puede determinar los valores de la concentración correspondientes a diferentes distancias  $x$  de  $C_i(x,t)$ .

Si los valores absolutos de  $x$  se toman lo suficientemente grandes, es posible determinar la concentración promedio de todos los componentes en los respectivos medios semi-infinitos. La concentración promedio así obtenida puede tomarse como la concentración en volumen. Considerando que los flujos masicos en el sistema son como se muestran en la fig. F2, en términos de la teoría de la película debe existir un sistema de ecuaciones como el siguiente:

-Para el proceso de transporte de silicio en la fase metal a la intercara metal-escoria:

$$\dot{n}_{Si/A} = k_{Si} (C_{Si}_b(t) - C_{Si}_e) \quad \dots\dots(G1)$$

-Para el transporte de Mn en la fase metal a la intercara escoria-metal:

$$\dot{n}_{Mn/A} = k_{Mn} (C_{Mn}_b(t) - C_{Mn}_e) \quad \dots\dots(G2)$$

-Para el proceso de transporte de Al hacia la fase metal desde la intercara metal/escoria:

$$\dot{n}_{Al/A} = -k_{Al} (C_{Al}_e - C_{Al}_b(t)) \quad \dots\dots(G3)$$

-Para el proceso de transporte hacia el metal desde la intercara metal/escoria del Ca:

$$\dot{n}_{Ca/A} = -k_{Ca} (C_{Ca}_e - C_{Ca}_b(t)) \quad \dots\dots(G4)$$

-Para el transporte de  $SiO_2$  hacia la fase escoria desde la intercara metal/escoria:

$$\dot{n}_{SiO_2/A} = k_{SiO_2} (C_{SiO_2}_e - C_{SiO_2}_b(t)) \quad \dots\dots(G5)$$

-Para el transporte de  $MnO$  hacia la fase escoria desde la intercara metal/escoria:

$$\dot{n}_{MnO/A} = k_{MnO} (C_{MnO}_e - C_{MnO}_b(t)) \quad \dots\dots(G6)$$

-Para el transporte de  $Al_2O_3$ ,  $CaO$  y  $FeO$  en la escoria hacia la intercara escoria/metal:

$$\dot{n}_{Al_2O_3/A} = k_{Al_2O_3} (C_{(Al_2O_3)_b}(t) - C_{(Al_2O_3)_e}) \quad \dots\dots(G7)$$

$$\dot{n}_{CaO/A} = k_{CaO} (C_{(CaO)_b}(t) - C_{(CaO)_e}) \quad \dots\dots(G8)$$

$$\dot{n}_{FeO/A} = -k_{FeO} (C_{(FeO)_b}(t) - C_{(FeO)_e}) \quad \dots\dots(G9)$$

Donde  $\dot{n}_i$  = flujo masico del componente i, mol/cm<sup>3</sup>/seg

$k_i$  = coeficiente de transferencia de masa del componente i, cm/s

A = area de la intercara de reacción, cm<sup>2</sup>

$C_{i_b}$  = Concentración en volumen del componente i en la fase respectiva, como función del tiempo, mol/cm<sup>3</sup>

Las correspondientes velocidades de cambio como función del tiempo se pueden obtener de los balances de masa como sigue:

$$dC_{[Si]_b}/dt = k_{Si} A/V_m (C_{[Si]_b}(t) - C_{[Si]_e}) \quad \dots\dots(H1)$$

$$dC_{[Mn]_b}/dt = k_{Mn} A/V_m (C_{[Mn]_b}(t) - C_{[Mn]_e}) \quad \dots\dots(H2)$$

$$dC_{[Al]_b}/dt = k_{Al} A/V_m (C_{[Al]_e} - C_{[Al]_b}(t)) \quad \dots\dots(H3)$$

$$dC_{[Ca]_b}/dt = k_{Ca} A/V_m (C_{[Ca]_e} - C_{[Ca]_b}(t)) \quad \dots\dots(H4)$$

$$dC_{(SiO_2)}/dt = k_{SiO_2} A/V_s (C_{(SiO_2)_e} - C_{(SiO_2)}(t)) \quad \dots\dots(H5)$$

$$dC_{(MnO)_b}/dt = k_{MnO} A/V_s (C_{(MnO)_e} - C_{(MnO)_b}(t)) \quad \dots\dots(H6)$$

$$dC_{(Al_2O_3)_b}/dt = -k_{Al_2O_3} A/V_s (C_{(Al_2O_3)_b}(t) - C_{(Al_2O_3)_e}) \quad \dots\dots(H7)$$

$$dC_{(CaO)_b}/dt = -k_{CaO} A/V_s (C_{(CaO)_B}(t) - C_{(CaO)_e}) \quad \dots\dots(H8)$$

$$dC_{(FeO)}/dt = -k_{FeO} A/V_s (C_{(FeO)_b}(t) - C_{(FeO)_e}) \quad \dots\dots(H9)$$

Donde  $V_m, V_s$  son los volúmenes de metal y escoria respectivamente en cm<sup>3</sup>.

Para poder determinar los perfiles de concentración de los nueve componentes de la escoria y de la fase metálica como función del tiempo, se resuelven las ecuaciones diferenciales parciales simultáneas (I), (II), (III) y (IV) y la ecuación F1; así como las ecua-

ciones diferenciales no lineales de primer orden(H1-H9), bajo las condiciones iniciales y de frontera apropiadas. Si no se considera que exista una reacción química, la situación descrita por los tres conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales simultaneas es similar a la difusión en un sistema bifasica. Para el caso presente, la situación es ligeramente más complicada por la reacción química de la intercara. Primero, debe hacerse una modificación adecuada, entonces se puede obtener facilmente una solución particular a este problema, combinando soluciones para medios semi-infinitos que satisfagan las condiciones iniciales y de frontera.

Si se define:

$$U_{SiO_2} = C(SiO_2) - C(SiO_2)_0 \quad \dots\dots (I1)$$

las condiciones iniciales y de frontera concernientes al  $SiO_2$  se pueden reescribir como:

$$U_{SiO_2}(x, 0) = 0 \quad (x > 0) \quad \dots\dots (I2)$$

y

$$U_{SiO_2}(0, t) = C(SiO_2)_e - C(SiO_2)_0 \quad \dots\dots (I3)$$

Así se tiene:

$$\int_{-\infty}^0 (C_{Si} - C_{Si}) dx = \int_0^{\infty} U_{SiO_2} dx \quad \dots\dots (J1)$$

$$C_{Si} = C_{Si}_0 \left( 1 - \frac{P \sqrt{\frac{D_{SiO_2} * \frac{D_{Si}}{D_{SiO_2}}}}{P \sqrt{D_{SiO_2} * \frac{D_{Si}}{D_{SiO_2}} + D_{Si}}}} \right) * \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Si} t}} \right) \right) \quad \dots\dots (J2)$$

$$= C_{Si}_0 \left( 1 - \frac{P}{P+1} \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Si} t}} \right) \right) \right) \quad \dots\dots (J3)$$

y

y

$$U_{SiO_2} = C_{Si} \frac{P \sqrt{D_{Si}}}{P \sqrt{D_{Si,0_2}} * \frac{U_{Si}}{C_{SiO_2}} + \sqrt{D_{Si}}} (1 - \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{Si,0_2}t}}))$$

$$= C_{Si} \frac{P}{(P+1)} (1 - \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{Si,0_2}t}})) \quad (x \geq 0) \quad \dots \dots (J4)$$

Donde:.

$$P = \frac{U_{SiO_2}(0,t)}{C_{SiO_2}(0,t)} = \frac{C(SiO_2) - C(SiO_2)_e}{C_{Si} \frac{P}{(P+1)}} \quad \dots \dots (J5)$$

de la ecuación (I1) se tiene

$$C(SiO_2) = C(SiO_2)_e + C_{Si} \frac{P}{(P+1)} (1 - \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{Si,0_2}t}})) \quad (x \geq 0) \quad \dots \dots (J6)$$

De manera similar:

$$U_{MnO} = C(MnO) = C(MnO)_o \quad \dots \dots (I4)$$

Entonces:

$$U_{MnO}(x,0) = 0 \quad \dots (x > 0) \quad \dots \dots (I5)$$

$$U_{MnO}(0,t) = C(MnO)_e - C(MnO)_o \quad \dots \dots (I6)$$

y

$$\int_{-\infty}^0 (C_{MnO} - C_{Mn}) dx = \int_0^{\infty} U_{MnO} dx \quad \dots \dots (K1)$$

de todo lo anterior, se obtiene las soluciones para el sistema

Mn+MnO:

$$C_{MnO} = C_{MnO}_o (1 - \frac{R \sqrt{D_{MnO}}}{R \sqrt{D_{MnO} + \frac{D_{MnO}}{D_{Mn}}} + \sqrt{D_{Mn}}} (1 + \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{MnO}t}}))) \quad (x \leq 0) \quad \dots \dots (K2)$$

$$= C_{MnO}_o (1 - \frac{R}{R+1} (1 + \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{MnO}t}}))) \quad (x \leq 0) \quad \dots \dots (K3)$$

$$U_{MnO} = C_{MnO}_o (\frac{R \sqrt{D_{MnO}}}{R \sqrt{D_{MnO} + \frac{D_{MnO}}{D_{Mn}}} + \sqrt{D_{Mn}}} (1 - \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{MnO}t}})))$$

$$= C_{MnO}_o (\frac{R}{R+1} (1 - \text{ERF}(\frac{x}{2\sqrt{D_{MnO}t}}))) \quad (x \leq 0) \quad \dots \dots (K4)$$

Donde:

$$R = \frac{U_{MnO}(0,t)}{C_{MnO}(0,t)} = \frac{C(MnO) - C(MnO)_e}{C_{MnO}_e} \quad \dots \dots (K5)$$

De la ecuación (I4) se tiene

$$C(\text{MnO}) = C(\text{MnO})_0 + C(\text{Mn})_0 \left( \frac{R}{R+1} \right) \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{MnO}}t}} \right) \right) \quad (x > 0) \quad \dots\dots (K6)$$

El sistema  $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$  se puede tratar de manera similar. El único punto distinto es que para la formación de una molécula de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se necesitan 2 átomos de Al, por ello se tiene que modificar la forma del balance de masa. Sea

$$U_{\text{Al}_2\text{O}_3} = C(\text{Al}_2\text{O}_3) - C(\text{Al}_2\text{O}_3)_0 \quad \dots\dots (I7)$$

Las correspondientes condiciones iniciales y de frontera se convierten en:

$$U_{\text{Al}_2\text{O}_3}(x, 0) = 0 \quad (x > 0) \quad \dots\dots (I8)$$

$$U_{\text{Al}_2\text{O}_3}(0, t) = C(\text{Al}_2\text{O}_3) - C(\text{Al}_2\text{O}_3)_0 \quad \dots\dots (I9)$$

Enteramente similar, se tiene:

$$\int_{-\infty}^0 (C_{\text{Al}} - C_{\text{Al}})_0 dx = \int_0^{\infty} U_{\text{Al}_2\text{O}_3} dx \quad \dots\dots (L1)$$

Las soluciones de las ecuaciones simultáneas (III) son:

$$C_{\text{Al}} = C_{\text{Al}}_0 \left( 1 - \frac{0}{Q} \sqrt{\frac{D_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{4D_{\text{Al}}}{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}}}{D_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{4D_{\text{Al}}}{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \sqrt{D_{\text{Al}}}}} \right) \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Al}}t}} \right) \right)$$

$$= C_{\text{Al}}_0 \left( 1 - \frac{2Q}{2Q+1} \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Al}}t}} \right) \right) \right) \quad (x \leq 0) \quad \dots\dots (L2)$$

$$U_{\text{Al}_2\text{O}_3} = C_{\text{Al}}_0 \frac{Q \sqrt{D_{\text{Al}}}}{Q \sqrt{D_{\text{Al}_2\text{O}_3} + \frac{4D_{\text{Al}}}{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}} + \sqrt{D_{\text{Al}}}} \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}t}} \right) \right) \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (L3)$$

Donde

$$Q = \frac{C(\text{Al}_2\text{O}_3)_0}{C_{\text{Al}}(0, t)} = \frac{C(\text{Al}_2\text{O}_3) - C(\text{Al}_2\text{O}_3)_0}{C_{\text{Al}}(0, t)} \quad \dots\dots (L4)$$

De acuerdo a la definición, ecuación (I7):

$$C(\text{Al}_2\text{O}_3) = C(\text{Al}_2\text{O}_3)_0 + C_{\text{Al}_0} \left( \frac{2Q}{2Q+1} \right) \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{\text{Al}_2\text{O}_3}t}} \right) \right) \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (L5)$$

Para el sistema  $\text{Ca} + \text{CaO}$

$$U_{\text{CaO}} = C(\text{CaO}) - C(\text{CaO})_0 \quad \dots\dots (I10)$$

Con las condiciones iniciales y de frontera:

$$U_{CaO}(x,0)=0 \quad (x>0) \quad \dots\dots (I11)$$

$$U_{CaO}(0,t)=C(CaO)_e - C(CaO)_0 \quad \dots\dots (I12)$$

De aquí:

$$\int_0^{\infty} (q_{CaO} - q_{Ca}) dx = \int_0^{\infty} U_{CaO} dx \quad \dots\dots (M1)$$

La solución de las ecuaciones simultaneas (IV):

$$q_{Ca} = q_{Ca0} \left( 1 - \frac{S \sqrt{D_{CaO} \cdot \frac{D_{Ca}}{D_{CaO}}} }{S \sqrt{D_{CaO} + \frac{D_{Ca}}{D_{CaO}}} + \sqrt{D_{Ca}}} \right) \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Ca}t}} \right) \right) \\ = q_{Ca0} \left( 1 - \frac{S}{S+1} \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Ca}t}} \right) \right) \right) \quad (x>0) \quad \dots\dots (M2)$$

$$U_{CaO} = q_{Ca0} \frac{S \sqrt{D_{Ca}}}{S \sqrt{D_{Ca} + \frac{D_{Ca}}{D_{CaO}}} + \sqrt{D_{Ca}}} \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Ca}t}} \right) \right) \quad (x \geq 0) \\ = q_{Ca0} \left( \frac{R}{R+1} \right) \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Ca}t}} \right) \right) \quad (x \geq 0) \quad \dots\dots (M3)$$

Donde:

$$S = \frac{U_{CaO}(0,t)}{q_{Ca}(0,t)} = \frac{C(CaO)_e - C(CaO)_0}{q_{Ca0}} \quad \dots\dots (M4)$$

De la ecuación (I10) se tiene:

$$C(CaO) = C(CaO)_0 + q_{Ca0} \left( \frac{R}{R+1} \right) \left( 1 - \text{ERF} \left( \frac{x}{2\sqrt{D_{Ca}t}} \right) \right) \quad (x>0) \quad \dots\dots (M5)$$

Para el FeO en la escoria, se debe hacer otra clase de modificaciones para resolver la ecuación diferencial parcial (F1). Si se define una nueva función  $U_{FeO}$ :

$$U_{FeO} = C(FeO) - C(FeO)_e \quad \dots\dots (I13)$$

Entonces, tenemos las correspondientes condiciones iniciales y de frontera:

$$U_{FeO}(x,0) = C(FeO)_0 - C(FeO)_e \quad (x>0) \quad \dots\dots (I14)$$

Y

$$U_{FeO}(0,t) = 0 \quad \dots\dots (I15)$$

Así, se puede escribir directamente la solución para la ecuación (F1), con la nueva función:

$$U_{FeO} = \frac{1}{2\sqrt{D_{FeO}t}} \int_0^{\infty} f(x') \left( \text{EXP} \left( \frac{-(x-x')^2}{4D_{FeO}t} \right) - \text{EXP} \left( \frac{-(x-x')^2}{4D_{FeO}t} \right) \right) dx' \quad \dots\dots (N1)$$

Realizando otras modificaciones y cambiando variables:

$$B = \frac{x' - x}{2\sqrt{D_{FeO}t}} \quad B' = \frac{x' + x}{2\sqrt{D_{FeO}t}}$$

substituyendo  $(x')$  =  $C(FeO)_0 - C(FeO) = U_{FeO}(x, 0)$  en la ecuación (N1)

$$\frac{C(FeO)}{U_{FeO}(x, 0)} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{B=-x/2\sqrt{D_{FeO}t}}^{\infty} e^{-B^2} dB - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{B'=x/2\sqrt{D_{FeO}t}}^{\infty} e^{-B'^2} dB \quad \dots\dots(N2)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \int_{-x/2\sqrt{D_{FeO}t}}^{\infty} e^{-B^2} dB + \int_{\infty}^{x/2\sqrt{D_{FeO}t}} e^{-B^2} dB \right) \quad \dots\dots(N3)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x/2\sqrt{D_{FeO}t}}^{x/2\sqrt{D_{FeO}t}} e^{-B^2} dB = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{D_{FeO}t}} e^{-B^2} dB \quad \dots\dots(N4)$$

La solución final es:

$$\frac{C(FeO) - C(FeO)_e}{C(FeO)_0 - C(FeO)_e} = \text{ERF}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{FeO}t}}\right) \quad \dots\dots(N5)$$

OBTENIENDOSE:

$$C(FeO) = C(FeO)_e + (C(FeO)_0 - C(FeO)_e) \text{ERF}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_{FeO}t}}\right) \quad \dots\dots(N6)$$

En este punto se han logrado resolver los cuatro conjuntos de ecuaciones diferenciales parciales simultaneas y una ecuación diferencial parcial. De estas soluciones, por una parte se obtienen los perfiles de concentración en función del tiempo y la distancia, y por otro lado, es posible calcular la concentración promedio de todos los reactantes y el espesor de película promedio asociado a ello, por medio de una integración numerica. Llamando  $\bar{X}_1$  al espesor promedio y substituyendo este en las ecuaciones (J6), (K6), (L5), (M5) y (N6), entonces en las ecuaciones H respectivamente, se alcanzan las siguientes ecuaciones diferenciales:

$$\frac{dC_{[S_2]b}}{dt} = -\frac{k_s A}{V_m} \left( C_{[S_2]_0} \left[ 1 - \frac{P}{P+1} \left( 1 + \text{ERF}\left(\frac{\bar{X}_{[S_2]}}{2\sqrt{D_{[S_2]t}}}\right) \right) - (C_{[S_2]_e}) \right] \right) \quad \dots\dots(N1)$$

$$\frac{dC_{[U]_b}}{dt} = -\frac{k_{[U]} A}{V_m} \left( C_{[U]_0} \left[ 1 - \frac{R}{R+1} \left( 1 + \text{ERF}\left(\frac{\bar{X}_{[U]}}{2\sqrt{D_{[U]t}}}\right) \right) - (C_{[U]_e}) \right] \right) \quad \dots\dots(N2)$$

$$\frac{dC_{Cr1b}}{dt} = \frac{k_{Cr1} A}{V_m} \left[ C_{Cr1e} - C_{Cr1b} \left( 1 - \frac{z_0}{2\delta_{Cr1}} (1 + \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Cr1}}{2\delta_{Cr1}})) \right) \right] \quad \dots (N3)$$

$$\frac{dC_{Cr2b}}{dt} = \frac{k_{Cr2} A}{V_m} \left[ C_{Cr2e} - C_{Cr2b} \left( 1 - \frac{S}{S+1} (1 + \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Cr2}}{2\delta_{Cr2}})) \right) \right] \quad \dots (N4)$$

$$\frac{dC_{Si1b}}{dt} = \frac{k_{Si1} A}{V_s} \left[ C_{Si1e} - \left( (C_{Si10}) + C_{Si1b} \left( \frac{P}{P+1} \right) \right) \left( 1 + \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Si1}}{2\delta_{Si1}}) \right) \right] \quad \dots (N5)$$

$$\frac{dC_{Mn1b}}{dt} = \frac{k_{Mn1} A}{V_s} \left[ C_{Mn1e} - \left( C_{Mn10} + C_{Mn1b} \left( \frac{R}{R+1} \right) \right) \left( 1 + \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Mn1}}{2\delta_{Mn1}}) \right) \right] \quad \dots (N6)$$

$$\frac{dC_{Al1b}}{dt} = -\frac{k_{Al1} A}{V_s} \left[ \left( C_{Al10} + C_{Al1b} \left( \frac{Q}{Q+1} \right) \right) \left( 1 - \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Al1}}{2\delta_{Al1}}) \right) \right] - C_{Al10} \quad \dots (N7)$$

$$\frac{dC_{Co1b}}{dt} = -\frac{k_{Co1} A}{V_s} \left[ \left( C_{Co10} + C_{Co1b} \left( \frac{S}{S+1} \right) \right) \left( 1 - \text{ERF}(\frac{\bar{X}_{Co1}}{2\delta_{Co1}}) \right) \right] - C_{Co10} \quad \dots (N8)$$

$$\frac{dC_{Fe1b}}{dt} = -\frac{k_{Fe1} A}{V_s} \left[ C_{Fe10} - C_{Fe1b} \right] \text{ERF}(\frac{\bar{X}}{2\delta_{Fe1}}) \quad \dots (N9)$$

Los cambios de composición de los componentes en la fase escoria pueden obtenerse de las siguientes relaciones:

$$dC_{Si1b} = -dC_{Si1b} \left( \frac{V_m}{V_s} \right) \quad \dots (01)$$

$$dC_{Mn1b} = -dC_{Mn1b} \left( \frac{V_m}{V_s} \right) \quad \dots (02)$$

$$dC_{Al1b} = -dC_{Al1b} \left( \frac{V_m}{V_s} \right) \quad \dots (03)$$

$$dC_{Co1b} = -dC_{Co1b} \left( \frac{V_m}{V_s} \right) \quad \dots (04)$$

Así, no es necesario resolver las ecuaciones N6-N9.

En esencia, los puntos básicos de este modelo pueden sintetizarse en términos de la teoría de penetración: inicialmente se determinan los perfiles de concentración para los componentes en la escoria y el metal, de las correspondientes concentraciones promedio, según el guiado de los respectivos espesores de las capas difusivas correspondientes a las concentraciones promedio. Finalmente se obtienen las velocidades de cambio de concentración y los valores de la concentración como función del tiempo, en términos de la teoría de la película. Para el PRES con varios aceros y aleaciones, existen rangos de diferentes equilibrios químicos en la intercara metal-escoria, dependiendo de la composición usada.

Independientemente de que las reacciones tengan lugar en la inter-  
cara este modelo puede ser aplicado en una forma más simple que el  
de Fraser o el de Schwedetfeger. Este modelo y sus soluciones son  
sitio electroactivo escoria-metal.

Al analizar este modelo, se encuentra que los parámetros requeridos  
para resolverlo son: concentraciones, constantes de equilibrio, coefi-  
cientes de transferencia de masa, tiempos de reacción y los coefi-  
cientes área/volumen para los sitios de reacción.

Es de notarse, desde el punto de vista de la química de la escoria,  
existen otras reacciones en la refusión, incluyendo las reacciones  
de desulfuración y las del hidrógeno. Pero estas reacciones tienen  
poca influencia en los cambios de los elementos de aleación en el  
lingote, por ello no se toman en cuenta. De cualquier forma, el mode-  
lo puede aplicarse a estos sistemas de reacción.

#### DETERMINACION DE LOS PARAMETROS

Para poder usar este modelo en la predicción de los cambios en la  
composición química durante el PRES, se requiere dividir los datos  
como sigue:

Datos de composición química.-Concentración inicial en volumen del  
metal y escoria;

Datos termodinámicos.-Los perfiles de temperatura en el sistema de  
refusión, coeficientes de actividad de las es-  
pecies, constantes de equilibrio y concentra-  
ciones interfaciales de equilibrio.

Datos cinéticos.-Campos de flujo de los fundidos, tiempo de contac-  
to entre la escoria y el metal fundido, coeficien-  
tes de transferencia de masa de las especies.

Datos geométricos.-Tamaño de la película en la punta del electrodo  
y de la gota, perfiles del metal líquido, y el

cociente area/volumen para los correspondientes sitios de reacción. Los parametros de entrada del modelo son: las constantes de equilibrio y las concentraciones interfaciales de equilibrio, coeficientes de transferencia de masa y de difusión, tiempos de reacción y las areas y volúmenes de los sitios de reacción. Los demás datos son necesarios en la medida de la determinación de estos parametros.

#### CONSTANTE MOLAR DE EQUILIBRIO Y

##### CONCENTRACIONES INTERFACIALES DE EQUILIBRIO

El principal objetivo en la determinación de la constante molar de equilibrio de las reacciones en la intercara, es calcular las concentraciones interfaciales de equilibrio para determinar las condiciones de frontera.

Para poder determinar las constantes molares de equilibrio se debe conocer la termodinámica de los sistemas metal y escoria utilizados, así como la distribución de temperaturas en el sistema.

Coefficientes de actividad.- Los coeficientes de actividad de los elementos pueden ser calculados usando los coeficientes de interacción  $e_i^j$ . Los valores utilizados en el presente trabajo se listan en el apendice A.

La termodinámica de los sistemas de escoria basados en  $\text{CaF}_2$  ha sido estudiada recientemente, y se han propuesto muchas expresiones para calcular los coeficientes de actividad de las especies en la escoria. En el apendice A se muestran las utilizadas en este trabajo.

Constantes molares de equilibrio.- Después de determinar los valores de los coeficientes de actividad, se procede a derivar las expresiones de las constantes molares de equilibrio para las reacciones químicas. Al considerar las reacciones A se puede apreciar que no todas son independientes, Por ejemplo, la reacción A4 puede obtenerse de las reacciones A2 y A1. En el sistema que se esta con-

siderando, un sistema heterogeneo, existen dos fases (la fase metal y la fase escoria), y seis componentes independientes (Mn, Al, Si, Ca, Fe, O) que se deben tomar en consideración. Por otra parte, este sistema contiene diez especies: Mn, MnO, Si, SiO<sub>2</sub>, Al, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ca, CaO, Fe, FeO. Si no se considera la influencia de la presión en el equilibrio, de la regla de las fases de Gibbs, El numero de grados de libertad es por tanto 4, de aqui que existan 4 reacciones en equilibrio independientes, por lo que solo se consideran 4 equilibrios químicos independientes. Eligiendose así, las reacciones A1, A2, A3 y A8. Todas las demas son dependientes en el sistema y pueden obtenerse de las 4 anteriores. Esta selección, como se vera más adelante, resulta ser la más conveniente para los cálculos posteriores. En el apendice A se detalla la obtención de las constantes de equilibrio.

Las constantes molares de equilibrio correspondientes a las reacciones antes mencionadas son:

$$\Omega_{Mn} = \frac{C_{(MnO)_e}}{C_{Mn_e} \cdot C_{(FeO)_e}} \quad \dots\dots (P1)$$

$$\Omega_{Si} = \frac{C_{(SiO_2)_e}}{C_{Si_e} \cdot C_{(FeO)_e}} \quad \dots\dots (P2)$$

$$\Omega_{Al} = \frac{C_{(Al_2O_3)_e}}{C_{Al_e} \cdot C_{(FeO)_e}} \quad \dots\dots (P3)$$

$$\Omega_{Ca} = \frac{C_{(CaO)_e}}{C_{Ca_e} \cdot C_{(FeO)_e}} \quad \dots\dots (P4)$$

La relación entre las constantes molares de equilibrio y las constantes de equilibrio se detalla en el apendice A.

Temperaturas en los sitios de reacción.- Una de las principales deficiencias de los modelos de equilibrio o de reactor de una etapa es que supone una única temperatura a través de toda la región de reacción en el PRES. El ciclo progresivo de fusión, calentamiento, en

friamiento y solidificación final, por el que pasa el metal en el PRES, es una de las principales características del proceso. No es de espesarse que el metal en la punta del electrodo es inmediatamente calentado a la máxima temperatura del sistema. Debido al poco espesor de la película metálica en la punta del electrodo y la relativamente alta velocidad de fusión, la temperatura de ésta es muy cercana al punto de fusión y el sobrecalentamiento no es mayor que 20-30°C. Durante la caída de la gota, el metal líquido es calentado y la transferencia de calor entre la escoria y la fase metálica rápidamente alcanza un estado de equilibrio, dando una temperatura máxima antes de la entrada de la gota al metal líquido. Considerando el efecto del flujo de calor del lingote, existe un gradiente de temperatura en el metal líquido. Suponiendo que la temperatura de cada intercara es constante, tomando en cuenta la situación real de la transferencia de calor durante la refusión y de acuerdo a los resultados de las mediciones en el laboratorio, en la industria y los análisis de transferencia de calor, en el presente caso, las temperaturas promedio más razonables se toman como 1540°C, 1750°C, 1695°C respectivamente para las intercara metal/escoria en la punta del electrodo, gota y metal líquido.

Concentraciones interfaciales de equilibrio.-Las concentraciones de equilibrio de las sustancias en las intercara de reacción, representan las condiciones de frontera y son parámetros muy importantes del modelo. Como se mencionó antes, para tales sistemas heterogeneos, el estado de equilibrio se alcanza, para una concentración inicial dada, a una temperatura fija. En otras palabras, El estado de equilibrio a una cierta temperatura está determinado por la concentración inicial; derivandose así las correspondientes condiciones de frontera. En este caso, existen nueve incógnitas:  $C_{Mn_e}^C$ ,  $C_{Si_e}^C$ ,  $C_{(MnO)_e}^C$ ,  $C_{(SiO_2)_e}^C$ ,  $C_{Al_e}^C$ ,  $C_{Ca_e}^C$ ,  $C_{(Al_2O_3)_e}^C$ ,  $C_{(CaO)_e}^C$ ,  $C_{(FeO)_e}^C$ .

Por tanto se necesitan 9 ecuaciones para determinar las concentraciones al equilibrio en las intercaras y las condiciones de frontera para el modelo. Se tienen 4 ecuaciones independientes de equilibrios de reacción (Ecuaciones para las ctes. de equilibrio, vease apéndice A) se requieren otras cinco ecuaciones, que se toman de la conservación de masa de los cinco componentes independientes en un intervalo de tiempo dado:

$$C_{[Si]}^e + C_{(SiO_2)}^e = C_{[Si]}^o + C_{(SiO_2)}^o = n_{Si} \quad \dots\dots(Q1)$$

$$C_{[Mn]}^e + C_{(MnO)}^e = C_{[Mn]}^o + C_{(MnO)}^o = n_{Mn} \quad \dots\dots(Q2)$$

$$C_{[Al]}^e + 2C_{(Al_2O_3)}^e = C_{[Al]}^o + C_{(Al_2O_3)}^o = n_{Al} \quad \dots\dots(Q3)$$

$$C_{[Ca]}^e + C_{(CaO)}^e = C_{[Ca]}^o + C_{(CaO)}^o = n_{Ca} \quad \dots\dots(Q4)$$

$$C_{(CaO)}^e + 2C_{(SiO_2)}^e + C_{(MnO)}^e + 3C_{(Al_2O_3)}^e + C_{(FeO)}^e \\ = C_{(CaO)}^o + 2C_{(SiO_2)}^o + C_{(MnO)}^o + C_{(FeO)}^o + 3C_{(Al_2O_3)}^o = n_o \quad \dots\dots(Q5)$$

Dónde  $n_i$  son el número de gramos átomo de  $i$  en una unidad de volumen unitaria de metal y escoria, respectivamente;  $n_o$  es el número de gramos átomos de oxígeno en la unidad de volumen de escoria.

Resolviendo simultáneamente las ecuaciones P y las Q se obtienen las concentraciones al equilibrio de las especies en la intercara metal/escoria para una concentración inicial y temperatura dada.

De las ecuaciones Q se obtiene:

$$4C_{[Si]}^e + 2C_{[Mn]}^e + 3C_{[Al]}^e + 2C_{[Ca]}^e - 2C_{(FeO)}^e \\ = 3n_{Al} + 4n_{Si} + 2n_{Mn} + 2n_{Ca} - 2n_o \quad \dots\dots(Q6)$$

y de la ecuaciones P, respectivamente:

$$C_{(FeO)}^e = \frac{C_{(MnO)}^e}{\Omega_{Hn} C_{[Mn]}^e} = \frac{n_{Mn} - C_{[Mn]}^e}{\Omega_{Hn} \cdot C_{[Mn]}^e} \quad \dots\dots(R1)$$

$$C_{[Si]}^e = \frac{n_{Si}}{1 + \Omega_{Si} \left[ \frac{n_{Hn} - C_{[Mn]}^e}{\Omega_{Hn} \cdot C_{[Mn]}^e} \right]^2} \quad \dots\dots(R2)$$

$$C_{Ca}e = \frac{N_{Ca}}{1 + \Omega_{Ca} C_{(FeO)}e} \quad \dots\dots(R3)$$

$$C_{Mn}e = \frac{-1 + \sqrt{1 + 8 \Omega_{Mn} C_{(FeO)}e N_{Mn}}}{4 \Omega_{Mn} C_{(FeO)}e} \quad \dots\dots(R4)$$

Substituyendo las ecuaciones R en la ecuación Q6 se tiene:

$$4 \left[ \frac{N_{Si}}{1 + \Omega_{Si} C_{(FeO)}e} \right] + 2 C_{Mn}e + 2 \left[ \frac{N_{Ca}}{1 + \Omega_{Ca} C_{(FeO)}e} \right] + 3 \left[ \frac{\sqrt{1 + 8 \Omega_{Mn} C_{(FeO)}e N_{Mn}}}{4 \Omega_{Mn} C_{(FeO)}e} \right] - \left[ \frac{3}{4 \Omega_{Al} C_{(FeO)}e} \right] = 0$$

$$-2 C_{(FeO)}e - [3N_{Mn} + 4N_{Si} + 2N_{Mn} + 2N_{Ca} - 2N_0] = 0 \quad \dots\dots(R5)$$

Ademas,

$$C_{(MnO)}e = n_{Mn} - C_{Mn}e \quad \dots\dots(S1)$$

$$C_{(SiO)}e = n_{Si} - C_{Si}e \quad \dots\dots(S2)$$

$$C_{(Al_2O_3)}e = (n_{Al} - C_{Al}e) / 2 \quad \dots\dots(S3)$$

$$C_{(CaO)}e = n_{Ca} - C_{Ca}e \quad \dots\dots(S4)$$

de donde, las nueve incógnitas se pueden determinar, si se obtiene  $C_{Mn}e$  de la ecuación R5. DE aquí se determinarían las condiciones de frontera.

#### COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

Como los coeficientes de transferencia de masa dependen de los coeficientes de difusión, la naturaleza y velocidad de flujo del fundido, y de la geometría así como de otros factores específicos, es de esperarse que sus valores difieran para diferentes clases de unidades del PRES. Existe poca información concerniente a este aspecto. En el apéndice B se detalla la obtención de cada coeficiente. En este mismo apéndice se establecen los coeficientes de difusión para todas las especies.

Respecto a los cocientes  $\text{area/volumen}$  para cada sitio de reacción, su determinación se da en el apéndice C.

#### SOLUCION NUMERICA DEL MODELO

En este punto se tienen todos los elementos necesarios para resolver el modelo, como para resolver las ecuaciones diferenciales parciales se utilizara la función error, su solución numérica se obtiene facilmente.

Usando el metodo de Runge-Kutta, se consigue obtener la solución para las ecuaciones diferenciales no lineales de primer orden.

El modelo se aplica sucesivamente a la película en el electrodo, gota y metal líquido (los tres sitios de reacción) y el cambio en composición en cada sitio de reacción en el periodo de formación de la gota, se calcula sucesivamente. La concentración inicial para la película en el electrodo, se puede tomar como la composición del material del electrodo; para la gota, su composición se toma como la composición de la película al caer de la punta del electrodo. Para el metal líquido la composición puede tomarse como la de la gota entrando al líquido (si los calculos empiezan con  $t=0$ ), o los valores reales determinados en la práctica. (si el modelo empieza a un cierto tiempo durante la refusión). Como el tiempo de residencia de el metal en el líquido es mucho mayor que el necesario para que una gota pase a través del baño de escoria, es de preverse que exista una diferencia en composición entre la gota y el metal líquido. Por tanto, la influencia de las gotas entrando en el metal líquido en la composición química del metal líquido, se permite durante los cálculos. Mas aun, se puede suponer que la concentración en volumen de la fase escoria en cada sitio de reacción es la misma siempre para algun cierto tiempo de reacción. Los tamaños de los intervalos de integración para la película y el metal líquido se toman como 0.1 s; para la gota es de 0.01 s.

Durante las refusiones actuales, con excepción de electrodos con diámetro de 40 mm, la frecuencia de la formación de la gota es siempre mayor que 1 Hz. Cuando se refunde un electrodo con sección con diámetro de más de varios cientos de mm la frecuencia es mayor que 100 Hz con muchos sitios de formación de gotas en la punta del electrodo. Dependiendo del diámetro del electrodo. Si existe un único sitio de formación de gotas, la frecuencia de formación de ésta puede determinarse aproximadamente de la velocidad de fusión y del peso de cada gota:

$$V = G / G_d \quad \dots\dots(S5)$$

Donde V es la frecuencia de formación de gotas, en Hz; G es la velocidad de fusión, g/s;  $G_d$  es el peso de cada gota, g; el valor se puede tomar como 2.5.

En la película del electrodo; únicamente la parte de metal más externa en la capa tiene la oportunidad de hacer contacto con el medio circundante (la escoria fundida), todas las otras capas de metal líquido en la película pueden interactuar con el medio circundante únicamente a través de difusión por la capa externa de metal. Cada parte del metal refundido de la punta del electrodo se mueve en la película a lo largo de trayectorias que no se intersectan. Como resultado, el tiempo de residencia en la película fluyendo en la punta del electrodo, para cada parte de metal, es el mismo, e independiente de su posición en el electrodo fundiéndose. Esto implica que la parte de metal correspondiente al peso de una gota, permanece en la película un tiempo constante. El tiempo de residencia para un electrodo de 76 mm de diámetro es de alrededor de 0.72s. Cuando cada gota cae de la punta del electrodo, en la punta del electrodo queda adherida una parte de metal líquido. Bajo la acción de la gravedad y de las fuerzas electro-dinámicas, la parte del metal fundido pasa de la película al metal líquido y al mismo tiempo la capa de met-

al se vuelve a espesar a causa de la adición de nuevas partes de metal fundido. Cuando la cantidad de metal fundido excede una cierta masa crítica, el metal líquido se mueve a la punta del electrodo y se desprende una nueva gota. Después de cada desprendimiento sucesivo de gotas, el metal líquido que permanece en la punta del electrodo continúa reaccionando con la escoria fundida y es refinada o contaminada, extendiéndose otra vez sobre toda la superficie fundida del electrodo. Supóngase que la parte del líquido correspondiente a la primera gota se desprende en 1 segundo; entonces, en este momento, el metal líquido siguiente y correspondiente a la segunda gota ha permanecido en la película por  $V/10$  segundos, esto es, la parte de metal líquido ha interactuado con la escoria líquida por  $V/10$  seg. (independientemente de la reacción directa o indirecta), y para la porción de metal líquido correspondiente a la tercera gota,  $(V-10)/10$  segundos. Con esto, 6 gramos de metal fundido en un segundo puede ser dividida en  $V$  partes, las cuales reaccionan simultáneamente con la escoria fundida, y el tiempo de reacción para cada parte es diferente uno de otro. La situación para las gotas es similar al de la película. En el intervalo de tiempo de 1 segundo, cuando la primera gota entra al metal líquido, la gota siguiente más cercana también reacciona con la escoria fundida al mismo tiempo y el tiempo de reacción para cada gota es diferente.

En la fig. F3 se muestra el diagrama de flujo para el programa de computadora.

De la fig. F3 se puede observar que la técnica utilizada para determinar las concentraciones interfaciales al equilibrio es el método de Newton después de obtener los coeficientes de actividad al estado de equilibrio y las constantes de equilibrio. También, se obtienen los perfiles de concentración en la fase metal y escoria de las condiciones iniciales y de frontera; después, se calcula las

concentraciones de la escoria y el metal por medio del método de integración numérica..

FIGURA F3

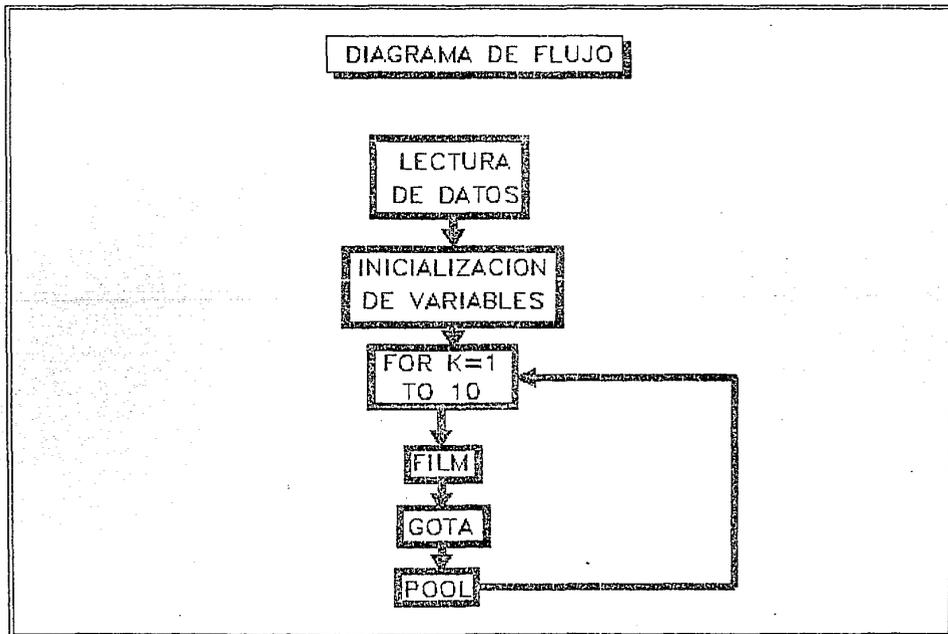
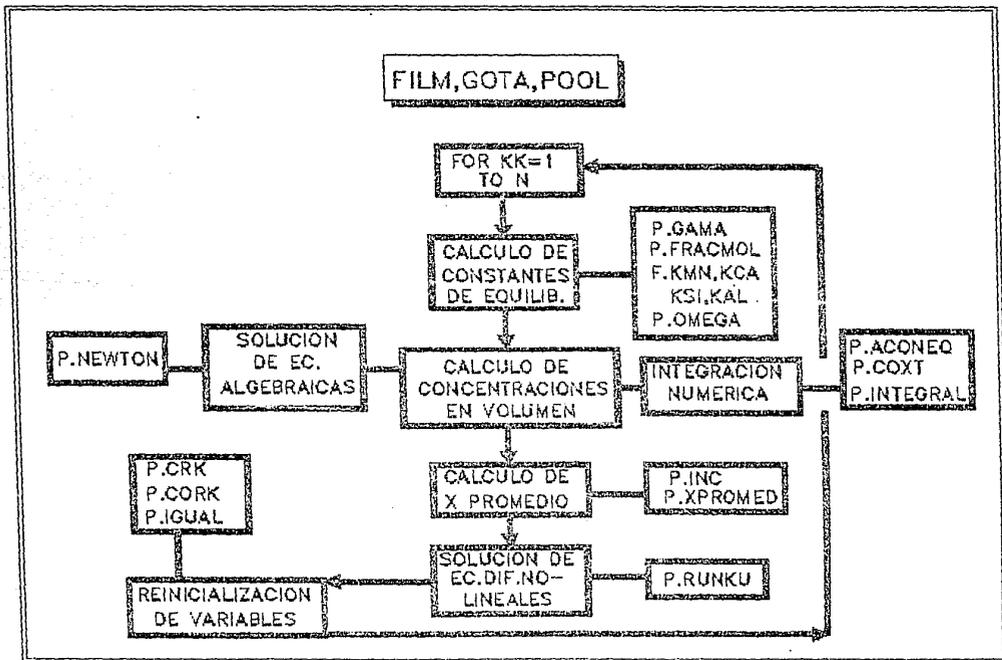


Figura F4



## EL CASO DEL LANTANO

Intencionalmente he pospuesto hasta este momento, la inclusión del Lantano en el sistema, es decir en el modelo.

Esto es debido, principalmente, para mostrar lo fácil que es la adición de nuevas especies al modelo (y por consiguiente al programa de computadora), reduciéndose esto a la sola adición de las ecuaciones respectivas a la especie nueva.

No es necesario realizar cambios sustanciales en el modelo, sino únicamente pequeñas modificaciones para incluir nuevos sistemas, en este caso el sistema  $\text{La} + \text{La}_2\text{O}_3$ .

Por ello es que cada ecuación, en el desarrollo anterior, está agrupada en tipos; cada uno de los cuales presenta una letra distinta.

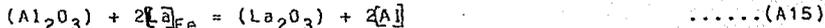
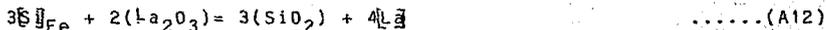
Añadir el sistema del Lantano, es pues, adicionar las ecuaciones para Lantano en cada tipo distinto.

## ECUACIONES PARA LANTANO

Las suposiciones siguen siendo las mismas que se presentan al principio de este capítulo.

El diagrama de desplazamiento de especies se modifica al de la fig. F5.

Las ecuaciones de oxidación-reducción que probablemente ocurren para el Lantano son las siguientes:



Como es fácil de observar, la única reacción independiente de estas ecuaciones es la A11, que se añade a las cuatro anteriormente elegidas.

En términos de la teoría de la penetración, las ecuaciones de difusión para el sistema  $\text{La} + \text{La}_2\text{O}_3$ , se expresan como sigue:

$$(V) \quad \frac{\partial C_{\text{La}}}{\partial t} = D_{\text{La}} \frac{\partial^2 C_{\text{La}}}{\partial x^2} \quad (x \leq 0) \dots\dots (T1)$$

$$\frac{\partial C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}}{\partial t} = D_{\text{La}_2\text{O}_3} \frac{\partial^2 C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \dots\dots (T2)$$

Donde  $C_{\text{La}}$  y  $C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}$  son las concentraciones volumétricas molares de La en el metal y  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la escoria, respectivamente.

Las condiciones iniciales y de frontera pueden escribirse de las suposiciones esenciales:

$$\text{C.I.5} \quad C_{\text{La}}(-x, 0) = C_{\text{La}b} \quad \dots\dots (T3)$$

$$C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}(x, 0) = C_{(\text{La}_2\text{O}_3)o} \quad \dots\dots (T4)$$

$$\text{C.F.14} \quad C_{\text{La}}(-\infty, t) = C_{\text{La}c} \quad \dots\dots (T5)$$

$$C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}(\infty, t) = C_{(\text{La}_2\text{O}_3)o} \quad \dots\dots (T6)$$

$$\text{C.F.15} \quad C_{\text{La}}(0, t) = C_{\text{La}e} \quad \dots\dots (T7)$$

$$C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}(0, t) = C_{(\text{La}_2\text{O}_3)e} \quad \dots\dots (T8)$$

$$\text{C.F.16} \quad e_o \cdot D_{\text{La}} \frac{\partial C_{\text{La}}}{\partial x}(0, t) = D_{(\text{La}_2\text{O}_3)} \frac{\partial C_{(\text{La}_2\text{O}_3)}}{\partial x}(0, t) \quad \dots\dots (T9)$$

Usando las cinco condiciones iniciales y las 16 de frontera, resolviendo respectivamente las ecuaciones simultaneas (I), (II), (III), (IV) y (V) y la ecuación F1, se pueden obtener las concentraciones de todos los reactantes en todos los tiempos y posiciones,  $C_i(x, t)$ . De aquí, se pueden obtener los perfiles de concentración apropiados y los cambios de concentración con el tiempo.

Considerando que los flujos masicos en el sistema son como se muestra en la fig. F5, en terminos de la teoria de la película debe existir una ecuación como la siguiente:

$$n_{\text{La}}/A = k_{\text{La}}(C_{\text{La}b}(t) - C_{\text{La}e}) \quad \dots\dots (G10)$$

Las correspondientes velocidades de cambio de composición como función del tiempo se pueden obtener de los balances de masa como sigue:

$$dC_{La_2O_3} / dt = k_{La} A / V_m (C_{La_2O_3}^* - C_{La_2O_3}) (t) \quad \dots\dots (H10)$$

$$dC_{(La_2O_3)} / dt = -k_{La} A / V_s (C_{(La_2O_3)} (t) - C_{(La_2O_3)}^e) \quad \dots\dots (H11)$$

Se hacen algunas modificaciones a las condiciones de frontera e iniciales, definiendo:

$$U_{La_2O_3} = C_{(La_2O_3)} - C_{(La_2O_3)}^o \quad \dots\dots (I16)$$

Las condiciones iniciales y de frontera concernientes al  $La_2O_3$  pueden reescribirse como:

$$U_{La_2O_3} (x, 0) = 0 \quad (X=0) \quad \dots\dots (I17)$$

y

$$U_{La_2O_3} (0, t) = C_{(La_2O_3)}^* - C_{(La_2O_3)}^o \quad \dots\dots (I18)$$

Así se tiene:

$$\int_{-\infty}^0 (C_{La_2O_3}^* - C_{La_2O_3}) dx = \int_0^{\infty} U_{La_2O_3} dx \quad \dots\dots (U1)$$

Las soluciones de las ecuaciones simultáneas (V) son:

$$C_{La_2O_3} = C_{La_2O_3}^o \left( 1 - \frac{T \sqrt{\frac{D_{La_2O_3}}{D_{La_2O_3}} + \frac{4 D_{La_2O_3}}{D_{La_2O_3}}} (1 - \text{ERF}(\frac{X}{2\sqrt{D_{La_2O_3} t}})) \right) \\ = C_{La_2O_3}^o \left( 1 - \frac{2T}{2T+1} (1 + \text{ERF}(\frac{X}{2\sqrt{D_{La_2O_3} t}})) \right) \quad (X \leq 0) \quad \dots\dots (U2)$$

y

$$U_{La_2O_3} = C_{La_2O_3}^* - C_{La_2O_3} = C_{La_2O_3}^* \frac{T \sqrt{\frac{D_{La_2O_3}}{D_{La_2O_3}} + \frac{4 D_{La_2O_3}}{D_{La_2O_3}}}}{\sqrt{D_{La_2O_3}}} (1 - \text{ERF}(\frac{X}{2\sqrt{D_{La_2O_3} t}})) \quad (X \geq 0) \quad \dots\dots (U3)$$

Donde:

$$T = \frac{C_{La_2O_3}^* (0, t) - C_{La_2O_3}^o}{C_{La_2O_3}^* (0, t) - C_{La_2O_3}^e} \quad \dots\dots (U4)$$

De acuerdo con la definición, ecuación (I16)

$$C_{(La_2O_3)} = C_{(La_2O_3)}^o + C_{La_2O_3} \left( \frac{2T}{2T+1} \right) (1 + \text{ERF}(\frac{X}{2\sqrt{D_{La_2O_3} t}})) \quad (X \geq 0) \quad \dots\dots (U5)$$

Encontrando  $\bar{x}_i$  y sustituyendo en la ecuación H10 y en la H11 se tiene:

$$\frac{dC_{[La]_b}}{dt} = \frac{k_{La}A}{\sqrt{v_m}} \left[ C_{[La]_e} - C_{[La]_b} \left( 1 - \frac{2T}{2T+1} \left( 1 + \text{ERF} \left( \frac{\bar{x}_{La}}{2\sqrt{D_{La}t}} \right) \right) \right) \right] \dots \dots (H10)$$

$$\frac{dC_{(La_2O_3)_e}}{dt} = -\frac{k_{La_2O_3}A}{\sqrt{v_s}} \left[ C_{(La_2O_3)_e} + C_{[La]_b} \left( \frac{T}{2T+1} \right) \left[ 1 - \text{ERF} \left( \frac{\bar{x}_{La_2O_3}}{2\sqrt{D_{La_2O_3}t}} \right) \right] - C_{(La_2O_3)_e} \right] \dots \dots (H11)$$

El cambio de composición del  $La_2O_3$  en la escoria se puede obtener de las siguientes relaciones:

$$dC_{(La_2O_3)_e} = -dC_{[La]_b} \left( \frac{v_m}{v_s} \right) \dots \dots (05)$$

#### DETERMINACION DE LOS PARAMETROS

La constante molar de equilibrio para el sistema  $La+La_2O_3$  es:

$$\Omega_{La} = \frac{C_{(La_2O_3)_e}}{C_{[La]_e} \cdot C_{(FeO)_e}} \dots \dots (P5)$$

A las ecuaciones Q se les añade la ecuación Q7:

$$C_{[La]_e} + 2C_{(La_2O_3)_e} = C_{[La]_b} + C_{(La_2O_3)_o} = n_{La} \dots \dots (Q7)$$

Quedando entonces:

$$\begin{aligned} C_{(CaO)_e} + 2C_{(SiO_2)_e} + C_{(MnO)_e} + 3C_{(Al_2O_3)_e} + C_{(FeO)_e} + 3C_{(La_2O_3)_e} \\ = C_{(CaO)_o} + 2C_{(SiO_2)_o} + C_{(MnO)_o} + C_{(FeO)_o} + 3C_{(La_2O_3)_o} + 3C_{(Al_2O_3)_o} \\ = n_0 \dots \dots (Q'5) \end{aligned}$$

De las ecuaciones Q se obtiene:

$$\begin{aligned} 4C_{[Si]_e} + 2C_{[Mn]_e} + 3C_{[Al]_e} + 2C_{[Ca]_e} - 2C_{(FeO)_e} + 3C_{[La]_e} \\ = 3n_{Al} + 4n_{Si} + 2n_{Mn} + 2n_{Ca} - 2n_0 + 3n_{La} \dots \dots (Q'6) \end{aligned}$$

y de las ecuaciones P.

$$C_{[La]_e} = \frac{-\sqrt{1+8\Omega_{La} C_{(FeO)_e} n_{La}}}{4\Omega_{La} C_{(FeO)_e}^2} \dots \dots (R6)$$

Sustituyendo las ecuaciones R en la ecuación Q86 se obtiene:

$$\begin{aligned} 4 \left[ \frac{n_{Al}}{1+\Omega_{Si} C_{(FeO)_e}^2} \right] + 2C_{[Mn]_e} + 2 \left[ \frac{n_{Ca}}{1+\Omega_{Ca} C_{(FeO)_e}^2} \right] + 3 \left[ \frac{1+8\Omega_{La} C_{(FeO)_e} n_{La}}{4\Omega_{Al} C_{(FeO)_e}^2} \right] \\ - 3 \left[ \frac{3}{4\Omega_{Al} C_{(FeO)_e}^2} \right] + 3 \left[ \frac{1+8\Omega_{La} C_{(FeO)_e} n_{La}}{4\Omega_{La} C_{(FeO)_e}^2} \right] - 3 \left[ \frac{3}{4\Omega_{La} C_{(FeO)_e}^2} \right] \end{aligned}$$

$$- 2C_{(FeO)_e} - [3n_{Al} + 4n_{Si} + 2n_{Mn} + 2n_{Ca} + 3n_{La} - 2n_0] \dots \dots (R'6)$$

Ademas :

$$C_{(La_2O_3)_e} = n_{La} - C_{La_e} \dots\dots(S6)$$

CAPITULO V  
 RESULTADOS DEL MODELO DE  
 TRANSFERENCIA DE MASA  
 PARA EL PRES

Inicialmente se probó el modelo para condiciones experimentales de las cuales se tuvieran resultados, encontrando así la exactitud de los resultados del modelo:

Se utilizaron los resultados experimentales que se reportan en (5)

PRIMERA CORRIDA

Acero 1020: C=0.19%; Mn=0.78%; Si=0.25%; S=0.022%; P=0.01%; Ni=0.13%;

Cr=0.13%; Cu=0.15%; V=0.011%; Al=0.005%; B=0.0006%; Mc=0.02%

Nb=0.015%; W=0.033%; Sn=0.009%; O=0.009%; N=0.009%

Escoria:  $\text{CaF}_2$ =43.52%;  $\text{CaO}$ =20.98%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ =31.54%;  $\text{SiO}_2$ =0.85%

MnO=0.22%; FeO=0.53%.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Tiempo (seg)	RESULTADOS DEL MODELO			RESULTADOS EXPERIM.		
	Mn	Si	Al	MN	Si	Al
600	0.63	0.12	0.04	0.64	0.16	0.068
650	0.63	0.12	0.04	0.64	0.16	0.068
700	0.63	0.12	0.05	0.64	0.16	0.06
750	0.63	0.13	0.05	0.64	0.13	0.05
800	0.63	0.13	0.05	0.64	0.12	0.05

SEGUNDA CORRIDA

Mismo acero;

Escoria:  $\text{CaF}_2$ =66.71%;  $\text{CaO}$ =0.41%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ =30.96%;  $\text{SiO}_2$ =1.03%; MnO=0.53%

FeO=0.41%

## RESULTADOS DEL MODELO

## RESULTADOS EXPERIMENTALES

Tiempo (seg)	Mn	Si	Al	Mn	Si	Al
600	0.7	0.2	0.03	0.68	0.19	0.03
650	0.7	0.2	0.031	0.68	0.19	0.03
700	0.7	0.2	0.031	0.68	0.19	0.03
750	0.7	0.2	0.033	0.68	0.19	0.03
800	0.71	0.21	0.035	0.7	0.19	0.027

Como se puede observar, los resultados del modelo se aproximan mucho a los datos reales. Además, es importante notar que los resultados del modelo casi no varían con el tiempo; en realidad al correr el programa se encuentra que a partir de 400 seg. los valores de las concentraciones ya no cambian considerablemente.

No se muestra alguna comparación de resultados para el calcio o el fósforo porque no existe información experimental a la fecha.

Finalmente se probó el programa bajo las mismas condiciones en las que se había corrido el anterior programa (que no incluía al calcio) y de las que además se tienen resultados experimentales.

Estos resultados se muestran en la fig. 3 donde los resultados del programa anterior llevan la letra B, los datos reales se presentan con EX y los del presente modelo como LM.

Una vez realizadas estas corridas, para comprobar la exactitud del modelo, se procedió a utilizar el modelo para investigar el comportamiento del sistema en varias condiciones.

La investigación se llevó a cabo para el mismo acero, pero variando las escorias. En todos los casos se parte de un contenido inicial de  $\text{SiO}_2$  de cerca (0.03%), el cual se incrementa gradualmente.

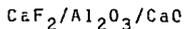
Una particularidad importante del modelo es que establece un sistema de ecuaciones algebraico para obtener las concentraciones al equilibrio; como el contenido de FeO es un parámetro de entrada fundamental en la determinación de las condiciones al equilibrio, si el valor que se da al principio no es muy cercano al de equilibrio el programa se detiene. De aquí que se tenga también la posibilidad de determinar con bastante exactitud el contenido de FeO en la escoria para las diversas composiciones de la misma.

Las escorias utilizadas fueron las siguientes: 70/15/15, 60/20/20, 40/30/30, 50/30/20 y 50/40/10 donde la nomenclatura es  $\text{CaF}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . En todos los casos se realizaron varias corridas para la misma escoria, incrementándose el contenido de sílice como ya se dijo y reduciendo proporcionalmente el contenido de los componentes restantes.

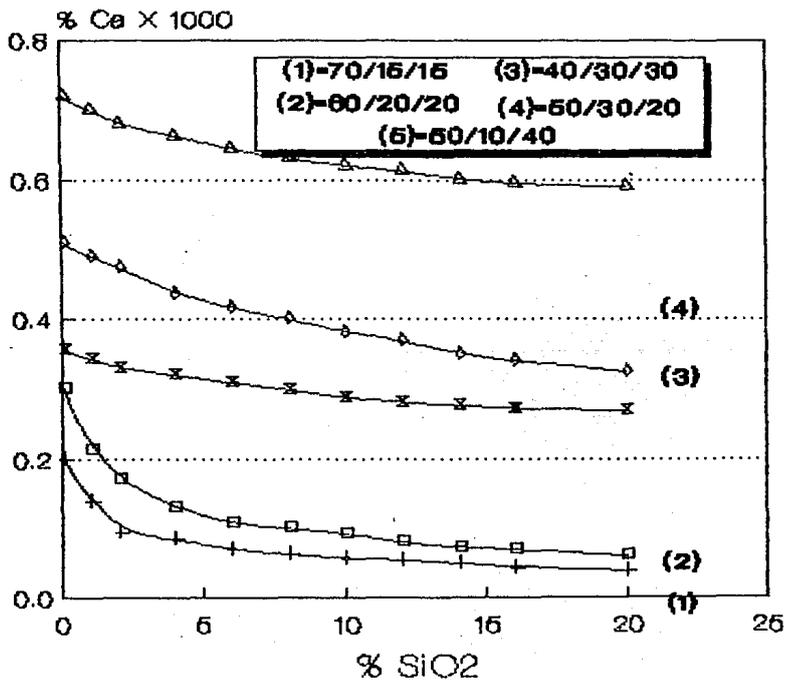
Los resultados se muestran en las figuras siguientes, en las cuales:

EXPERIMENTO	ESCORIA
1	70/15/15
2	60/20/20
3	40/30/30
4	50/30/20
5	50/10/40

La nomenclatura que se utiliza en las figuras es la siguiente:



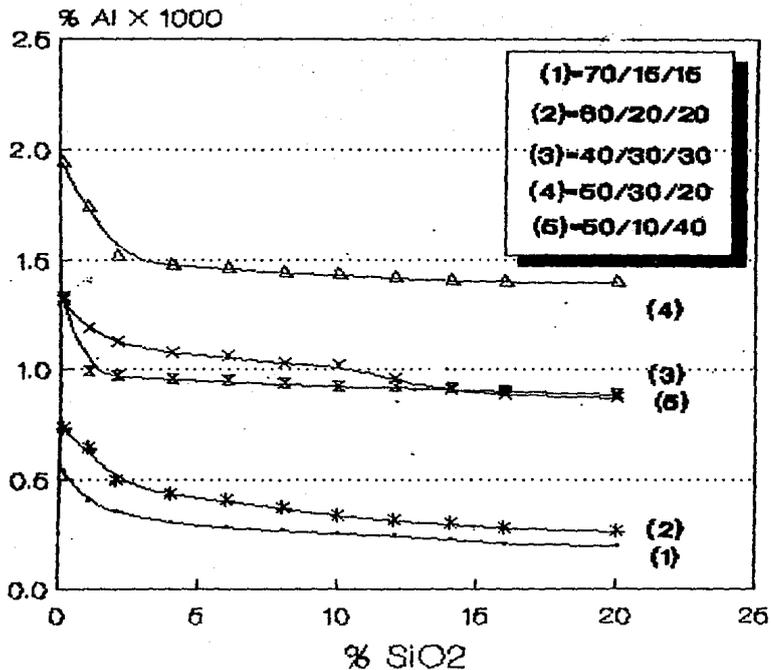
## COMPOSICION DE Ca (X 1000) CON VARIAS ESCORIAS



ACERO 1020

Figura 1

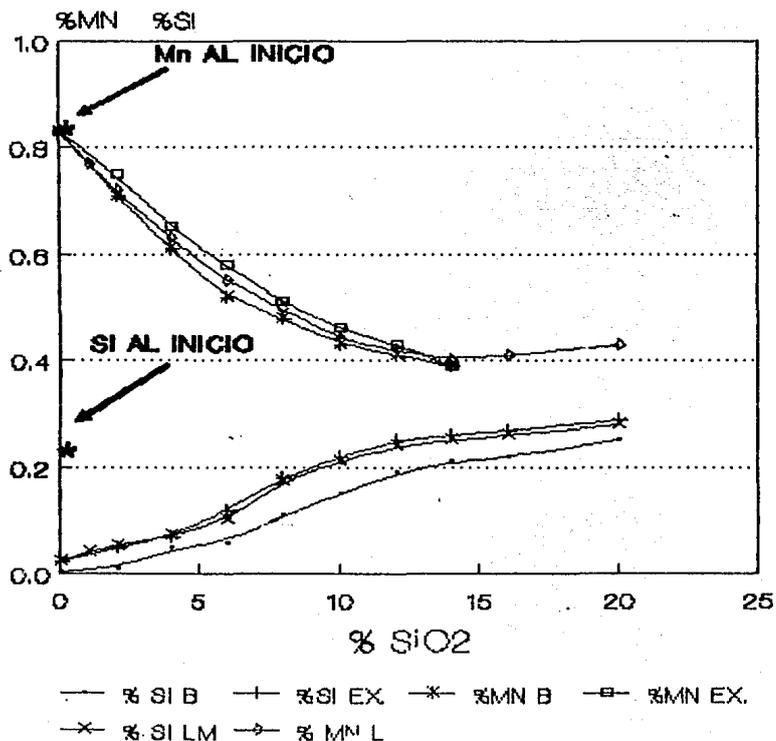
## COMPOSICION DE Al (X 1000) CON VARIAS ESCORIAS



ACERO 1020

Figura 2

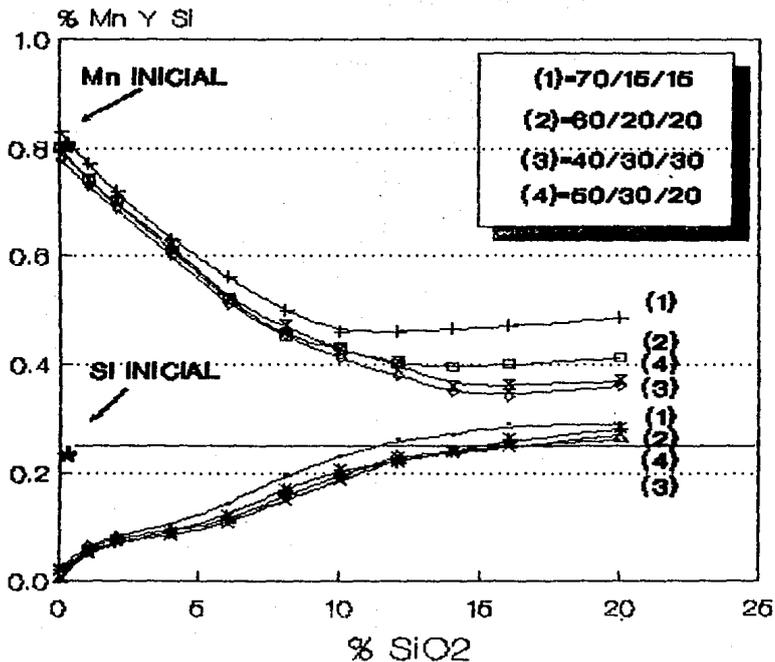
## CAMBIOS EN COMPOSICION PARA SI Y MN



ESCORIA CaO-CaF<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-MnO-FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Figura 3

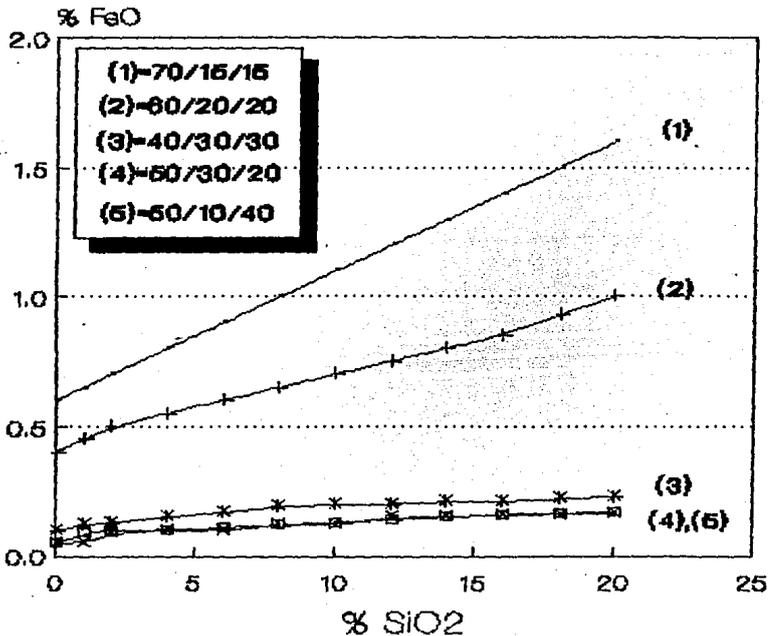
# COMPOSICION DE Si Y Mn CON VARIAS ESCORIAS



ACERO 1020

Figura 4

# POTENCIAL OXIDANTE DE LA ESCORIA



ACERO 1020

Figura 5

RESULTADOS DEL MODELO DE TRANSFERENCIA  
DE MASA QUE INCLUYE EL  
SISTEMA  $\text{La}+\text{La}_2\text{O}_3$

Como no se tenían resultados experimentales para escorias con  $\text{La}_2\text{O}_3$ , no se pudo probar el modelo.

Sin embargo se realizaron corridas con contenidos de  $\text{La}_2\text{O}_3$  cercanos a cero, y se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con el programa que no incluye al La.

Una vez realizadas estas corridas de prueba, se procedió a realizar varias corridas con distintos tipos de escorias, con contenidos diferentes de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , para investigar su respuesta.

Las escorias utilizadas fueron las siguientes:

70/23/0.5/7, 50/30/0.5/20, 50/23/0.5/27, 40/40/0.5/20 y 60/23/0.5/17

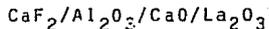
Donde

EXPERIMENTO	ESCORIA
1	70/23/0.5/7
2	50/30/0.5/20
3	50/23/0.5/27
4	40/40/0.5/20
5	60/23/0.5/17

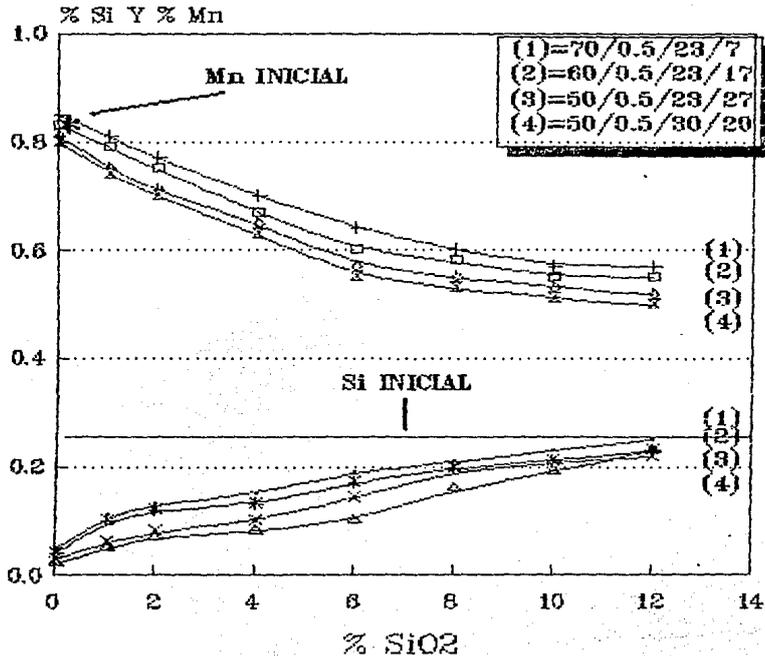
Al igual que para el caso sin Lantano, en todos los experimentos se partió de contenidos de  $\text{SiO}_2=0$  para incrementarse este gradualmente.

El contenido de alumina se mantuvo a un nivel muy bajo (0.5%)

La nomenclatura utilizada en las figuras es:



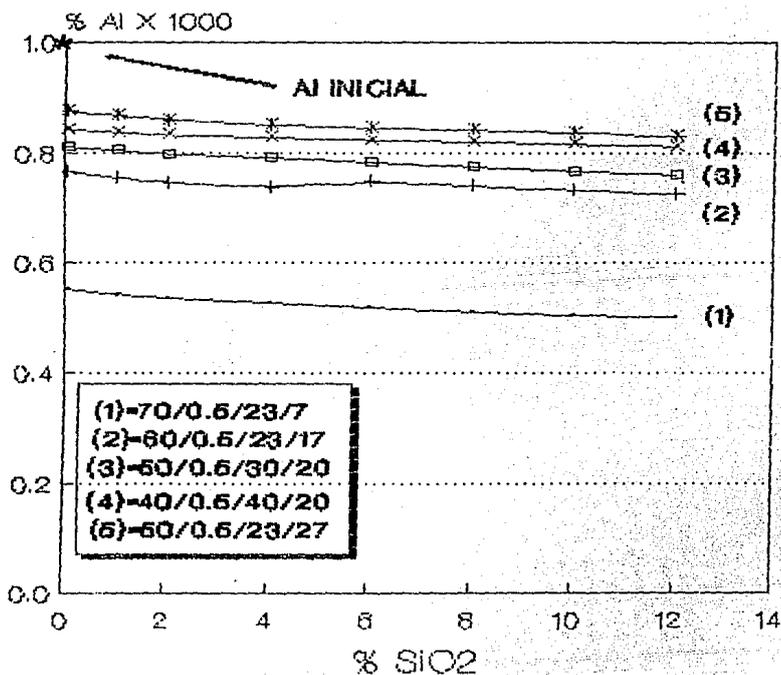
# CAMBIOS DE COMPOSICION PARA Mn Y Si



BSCORIA 70/0.5/23/7

Figura 6

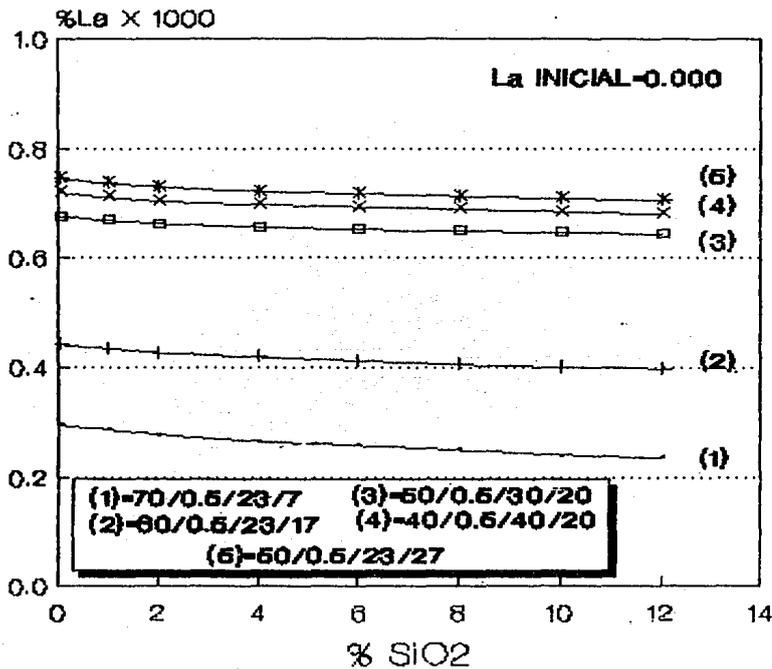
## CAMBIOS DE COMPOSICION PARA AI



ESCORIA 60/0.6/23/17

Figura 7

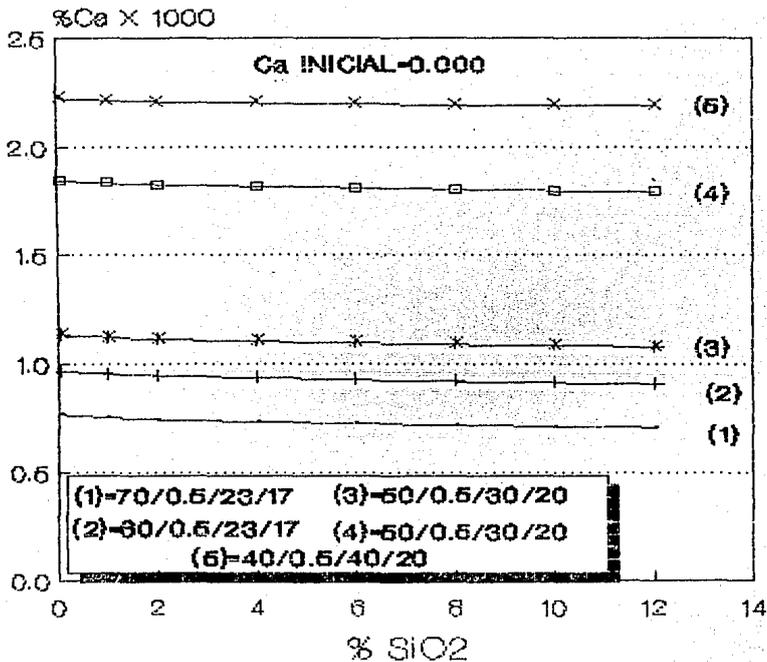
# CAMBIOS DE COMPOSICION PARA La



ESCORIA 60/0.5/23/17

Figura 8

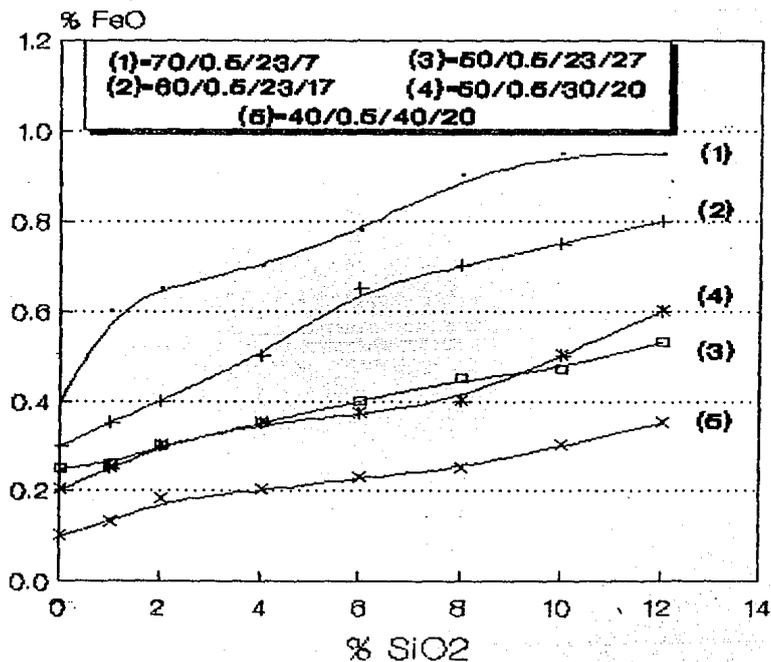
## CAMBIOS DE COMPOSICION PARA Ca



ESCORIA 80/0.5/23/17

Figura 9

## POTENCIAL OXIDANTE DE LA ESCORIA

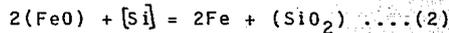
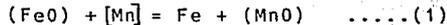


ACERO 1020

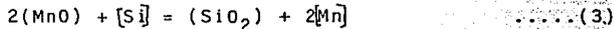
Figura 10

## DISCUSION DE LOS RESULTADOS

Al analizar la información contenida en las graficas 1-10, se observa que existe un efecto contrabalanceado entre el Si y el Mn en los lingotes y entre estos y los contenidos de  $\text{SiO}_2$ , MnO y FeO en la escoria. Este resultado sugiere claramente que las reacciones:



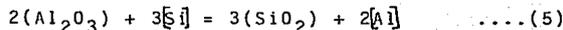
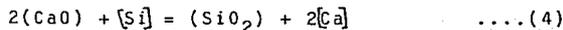
se efectúan simultáneamente, durante la refinación de los electrodos a bajos contenidos de  $\text{SiO}_2$  (menores que 12%), y que a niveles altos de  $\text{SiO}_2$  la reacción:



se lleva a cabo. Esta reacción de intercambio es la suma de (1) y (2), por lo tanto es una consecuencia del nivel de FeO en la escoria.

Como se observa en los resultados de la figura 5, al incrementarse el contenido de  $\text{SiO}_2$ , el FeO también aumenta de acuerdo a la reacción 2, por lo tanto el sistema se autodesoxida a expensas del Mn, Al y Ca, los cuales disminuyen como se aprecia en las figuras 1, 2, 4. Sin embargo de la fig. 4, cuando el  $\text{SiO}_2$  alcanza el 12%, el Si también alcanza la composición inicial del electrodo, el Mn deja de oxidarse y empieza a aumentar su contenido en el lingote.

Las reacciones (1) y (2) dejan de actuar, y es la reacción (3) la que controla el sistema. Sin embargo, el Si se sigue incrementando lo cual indica que también se presentan reacciones como:



Con la consiguiente disminución de los niveles de Al y Ca (Fig. 1 y 2). Hasta este punto es importante detallar algunos aspectos: Para la escoria 70/15/15, la que tiene el nivel más alto de  $\text{CaF}_2$ , se encuentran altos contenidos de FeO (alto potencial oxidante, fig. 5) lo que está de acuerdo con lo reportado en la literatura<sup>(16)</sup>.

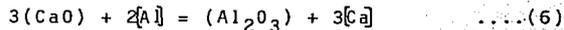
Además el bajo contenido de CaO en la escoria promueve una alta actividad de la sílice en la misma, y en consecuencia se alcanzan contenidos más altos de Si en el lingote (fig. 4).

Con el incremento del contenido de CaO en las demás escorias, aumenta la basicidad de las mismas, y por consiguiente disminuye la actividad de la sílice; siendo menores los niveles de Si alcanzados (fig. 4). Al disminuir el contenido de  $\text{CaF}_2$ , aumenta la solubilidad del FeO en la escoria; reduciéndose su actividad.

Conforme disminuye el potencial oxidante de la escoria, las pérdidas de Al, Ca y Mn son menores, como se aprecia en las fig. 1, 2 y 4. Para los gráficos de Mn, Al y Ca (1, 2 y 4) se observa un brusco descenso hasta aproximadamente 5% de  $\text{SiO}_2$ , siendo en este rango donde hay un incremento más fuerte de FeO, y el sistema se autodesoxida a expensas de estos elementos.

Es importante notar que el FeO se incrementa principalmente por el aumento del  $\text{SiO}_2$  en la escoria de acuerdo a la ecuación (2).

Por ello es que una reacción del tipo:



no alcanza a controlar completamente el sistema debido al continuo incremento del FeO.

Como el Ca y el Al son más afines por el oxígeno, son estos los que desoxidan al sistema (fig. 1 y 2) y permiten que se lleve a cabo la reacción (3).

Sin embargo para las escorias 1,2,3 el contenido de FeO se reduce con la disminución del  $\text{CaF}_2$ , y al oxidación de Al y Ca es mucho menor (fig. 1,2 y 5).

Al observar la tendencia de las curvas en las fig.1 y 2 se observa que estas tienden a una recta conforme disminuye el FeO (fig.5), es decir, la autodesoxidación del sistema se hace constante para estas especies. Un detalle importante es que mientras la proporción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CaO se mantiene igual en la escoria (70/15/15, 40/30/30, 60/20/20), se presenta la parte curva, es decir, la oxidación brusca de Al y Ca, que después se estabiliza en una recta, por ello se cambió la proporción aumentando el contenido de alumina y óxido de calcio; primero de uno y después del otro, no presentándose así la parte curva.

Es pues importante concluir que, en principio, el sistema se desoxida a base del MnAl y Ca, aumentando el contenido de Si en el lingote conforme aumenta el contenido de  $\text{SiO}_2$  (fig.1,2,4). Cuando este nivel de Si alcanza la composición inicial del electrodo, el sistema continúa autodesoxidándose a expensas solamente del Al y el Ca, presentándose entonces las reacciones 3,4 y 5.

Así, una de las formas de controlar las pérdidas de Al y Ca es aumentar la cantidad de los óxidos de estos elementos en la escoria. Como se observa en las fig.1 y 2, al llevar a cabo lo anterior, disminuye el potencial oxidante de la escoria (fig.5), esto concuerda tanto con los diagramas de fase (vease apéndice D) como con lo anteriormente citado respecto a las reacciones 1-6.

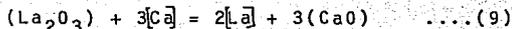
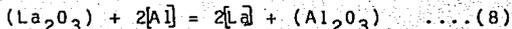
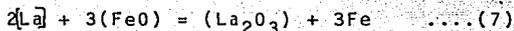
A pesar de que aumenta más el contenido de alumina (más de 30%) en la escoria, ya no se observan modificaciones en el contenido de Al en el lingote, ni una mayor disminución del contenido de FeO (fig. 2 y 5), lo cual se atribuye a que la escoria alcanza una saturación con alumina impidiendo así un aumento en el contenido de Al o un

menor potencial oxidante de la escoria.

Es pues importante subrayar que las reacciones de desoxidación ocurren principalmente a bajos niveles de FeO, es decir, cuando el contenido de SiO<sub>2</sub> no alcanza más del 12% en la escoria; y que las reacciones de intercambio se presentan a contenidos mayores de 12% de SiO<sub>2</sub>. Para este último caso las reacciones 4,5,6 son las que controlan el sistema y en menor grado la reacción 3.

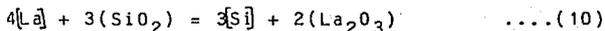
#### EL CASO DEL LANTANO

Además de las reacciones anteriormente citadas, dada la presencia del Lantano en el sistema, es posible que ocurran las siguientes reacciones:



Una observación importante que se puede hacer de los resultados obtenidos del modelo de transferencia de masa que incluye el sistema La+La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es que el contenido de FeO en la escoria disminuye notablemente; esto es de esperarse ya que el Lantano es un elemento más afin por el oxígeno que todos los demás, y como se observa de la ecuación 7, hace disminuir el contenido de FeO (fig.10).

Parece presentarse el mismo caso que en los resultados anteriores respecto al Si y Mn (fig.6). En un principio, a bajos niveles de SiO<sub>2</sub> ocurren las reacciones 1 y 2 hasta que el Si alcanza el nivel que contenía el electrodo, después de lo cual aparecen las reacciones de intercambio 3,4,5,6,8,9, así como la reacción:



Es decir que el Al, Ca y el La actúan como desoxidantes del sistema (fig.7,8,9) aunque el aluminio en menor proporción dado su menor contenido en la escoria.

Otro detalle importante sobre los resultados obtenidos es que las

gráficas para Al, Ca y La (fig.7,8,9) no presentan los bruscos descensos que presentaron el Al y Ca cuando el La no estaba presente. A pesar de que disminuye continuamente el contenido de estas especies, lo hacen de una forma estable, sin cambios drásticos en la composición, es decir se alcanza una autodesoxidación estable (fig.1-4). Con el aumento del contenido de  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la escoria, se incrementa el contenido de La, Ca y Al en el lingote. Apreciándose más este aumento en el Calcio (fig.9) el cual se incrementa de 1-10 ppm a 20-25 ppm. Es más difícil el análisis de estos resultados porque a la fecha todavía no se tienen estudios experimentales para este tipo de sistemas, y son pocos los datos termodinámicos disponibles.

Al inicio de las adiciones de  $\text{SiO}_2$ , el sistema se autodesoxida a expensas del Mn, Ca, La y Al (fig.1-4); cuando se presenta un contenido de Si en el lingote igual al del electrodo, el Mn deja de oxidarse (fig.1), quedando entonces la autodesoxidación a cargo de los restantes elementos.

Aunque el  $\text{FeO}$  sigue aumentando de acuerdo a la reacción 2 (fig.10), este se reduce con el Al, Ca y esta vez también por el La.

Sin embargo como el La es un desoxidante más fuerte que las otras especies, su presencia en el sistema de reacción promueve las reacciones 8 y 9. En el caso del Ca, esto explica el considerable aumento de este en el lingote (fig.4), el aluminio no presenta esta conducta porque el nivel de alumina en la escoria es casi cero.

## CAPITULO VI

## CONCLUSIONES

- 1.-Se logro demostrar que la transferencia de masa en el PRES está esencialmente controlada por las reacciones A (capitulo IV).
- 2.-El uso de adiciones discretas de  $\text{SiO}_2$  a la escoria incrementa considerablemente el potencial oxidante de la escoria.
- 3.-A través de los resultados obtenidos, se puede concluir que para evitar las perdidas de elementos de aleación, tales como el Al, hasta un cierto nivel, es válido utilizar escorias ricas en sus óxidos (en el caso del Al, con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); sin que esta medida asegure una completa ausencia de perdidas de los elementos de aleación; dado que estas ocurren principalmente por el potencial oxidante de la escoria.
- 4.-De los resultados experimentales consultados\*, se encuentra que no es recomendable elevar demasiado el nivel de alumina en la escoria porque ello trae consigo un aumento considerable en el número de inclusiones en el lingote.
- 5.-El aumento de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  en la escoria reduce en cierta medida el contenido de  $\text{FeO}$  en la escoria, disminuyendo así su actividad y el potencial oxidante de la misma.

Lo anterior corroborará lo observado en resultados experimentales\*\* y en los diagramas de fases respectivos\*\*\*.

- 6.-Aún con el aumento de los óxidos en la escoria, y con la consiguiente reducción de las pérdidas de los elementos de aleación, es imposible evitar completamente estas pérdidas, por lo cual es imprescindible el uso de la práctica de desoxidar la escoria durante la refusión con aleaciones de Al y Ca-Si. Aunado a lo anterior se consigue una mejor desoxidación de la escoria con el uso de algunos de los elementos de las tierras

\*Vease (16)

\*\*IBID

\*\*\*Vease apendice D

raras, consiguiéndose con esta practica algunas otras ventajas importantes\*.

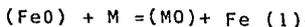
7.-Un punto importante es que se logró demostrar que el sistema no puede ser controlado basandose exclusivamente en hechos termodinámicos, sino que en el, existe un compromiso entre estos fenómenos y los de transferencia de masa.

8.-En vista de todo lo anterior, se puede concluir que la elección de una escoria para una refinación particular debe estar basada en un compromiso entre las pérdidas de elementos de aleación permisibles, calidad del lingote refinado y las propiedades físicas requeridas de la escoria. Asimismo tomandoc en cuenta la necesidad de uso de desoxidantes de la escoria durante el proceso.

9.-La presencia de el La en el sistema redujo considerablemente las pérdidas de los elementos de aleación.

10.-El sistema  $\text{La}+\text{La}_2\text{O}_3$  promueve una autodesoxidación más estable de todo el sistema del PRES.

11.-El modelo predice con mayor exactitud los resultados para reacciones de desoxidación tales como:



y las reacciones de intercambio no son representadas con la misma exactitud en los resultados del modelo, sin embargo, éste muestra cercanamente la tendencia de los resultados experimentales, del sistema

10.-El uso de altos niveles de  $\text{CaF}_2$  promueve una actividad alta del  $\text{FeO}$  en la escoria, reduciendose ésta con la adición de mayor cantidad de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CaO}$ .

12.-En conclusión se demostró que el modelo de transferencia de masa para el PRES, presentado en esta tesis, reproduce con gran exactitud los resultados experimentales.

\*Vease (20), (21)

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS POSTERIORES

Como continuación del modelo presentado, se propone la adición de nuevas especies tales como el S y Ti al esquema de reacción considerado, para que este representa con mayor exactitud las condiciones reales, pero siempre teniendo en cuenta que el modelo representa con mayor exactitud las reacciones de desoxidación y solo marca la tendencia de las reacciones de intercambio.

## BIBLIOGRAFIA

Para los artículos consultados en revistas se utilizan las siguientes abreviaturas:

AE=ARCHIV FUR EISENHUTTENWESSEN

IS= IRONMAKING & STEELMAKING

MTB= METALLURGICAL TRANSACTIONS SERIE B

IMR=INTERNATIONAL METALS REVIEW

ISIJ=TRANSACTIONS OF THE IRON AND STEEL INSTITUTE OF JAPAN

JM=JOURNAL OF METALS

SE=STAHL UND EISEN

\*\*\*\*\*

1.-Fraser,E.M.,Mitchell,A.

MASS TRANSFER IN THE ELECTROSLAG PROCESS,Part I&II

IS # 5,(1976) p.200-215

2.-Schwerdetfeger,K.,Pateiski,G.,Wepner,W.

MODELLING OF CHEMICAL REACTIONS OCURRING DURING ELECTROSLAG

REMELTING:OXIDATION OF TITANIUM IN STAINLESS STEEL

IS # 3,(1978),p.120-125

3.-VII ENCUENTRO DE INVESTIGACION METALURGICA

Instituto Tecnologico de Saltillo,Septiembre 1985,Memoria

4.-Fraser,M.E.

MASS TRANSFER ASPECTS OF AC ELECTROSLAG REMELTING

Ph.D.Thesis,University of British Columbia,(1974)

5.-Ho,C.W.,Mitchell,A.

CHANGES IN COMPOSITION DURING AC ESR

Proceedings of 3rd conference on process technology

March 1982

6.-SECONDARY STEELMAKING

A REVIEW OF THE PRESENT SITUATION IN THE WORLD

Publicado por USS,1984,Primera edicion

7.-Hoyle,G.,Dewsnap,P.

ELECTROSLAG REFINING TECHNOLOGY

BISRA Open Report # MG/A/416/66

London,(1966)

8.-Schürman,E.

AQUIVALENTE WIRKUNG DER LEGIERUNGSELEMENTE AUF DIE KONZENTRATION  
UND TEMPERATURABHÄNGIGE STICKSTOFFFÖSlichkeit IN EISENREICHEN  
DREI UND MEHRSTOFFSCHMELZEN.

AE July (1981) p.420-424

9.-Whalster,M.

REVIEW OF CURRENT APPLICATIONS OF ESR AND ITS PRODUCTS

MTB December (1984),p.2302-2306

10.-Jauch,R.,Choudhary,A.,Tince,F.Lemor,W.

PRESENT STATE OF ELECTROSLAG REMELTING PROCESS IN ROCHLING=  
BORBACH FOR HEAVY FORGING INGOTS WITH 2300 mm DIAMETER.

SE Oktober (1981),p.413-420

11.-Kay,D.A.R.,Mitchell,A.,Ram,M.

THERMODYNAMICS PROPERTIES OF IRON OXIDES IN  $\text{CaF}_2\text{-Fe}_t\text{O}$  ELECTO=  
SEAG ELUXES

Journal of Iron and Steel Institute,London,feb.(1970) p.52-56.

12.-Schürmann,E.,Bannenberg,N.

METALL SCHLACKGLEICHGEWICHTE IM SYSTEM EISEN/ALUMINIUM/SAUER=  
STOFF ALS GRUNDLAGE DER ALUMINIUMDESOXIDATION VON STAHLSCMEL=  
ZEN

AE September(1984),p.535-539.

13.-Schürman,E.,Bannenberg,N.

METALL SCHLACKGLEICHGEWICHTE IM SYSTEM EISEN/MANGAN/SCHWEFEL/  
SAUERSTOFF ALS GRUNDLAGE DER MANGANDESOXIDATION VON STAHL=  
SCHMELZEN BEI GLEICHZEITIGER ANWESENHEIT VON SCHWEFEL

AE August (1984) p.485-489.

- 14.-Schürmann, E., Bannenber, N.  
DIE KOMBINIERTEN DESOXIDATIONSGLEICHICHE MIT MANGAN, ALUMINIUM  
UND SILICIUM SOWIE IHRE BEDEUTUNG FÜR DIE EISENSCHLUSBILDUNG  
AE Oktober (1984)p.586-590.
- 15.-Allibert, M., Mitchell, A. Wadier, J.F.  
USE OF  $\text{SiO}_2$  SLAGS IN ELECTROSLAG REMELTING  
IS # 5, (1978), p 210-215.
- 16.-Miska, H., Whalster, M.  
VERHALTEN DES SAUERSTOFF BEIM ELEKTRO-SCHLACKE-UMSCHMELZEN  
AE Januar (1973), p.20-25
- 17.-Mitchell, A., Reyes, F.  
THE DESOXIDATION OF LOW ALLOY STEEL INGOT DURING ESR  
ISIJ (1984), Vol.24, p.323-329
- 18.-ELECTROSLAG REFINING  
Conference on ESR, London 10-11 January 1973.
- 19.-Mitchell, A.  
THE CHEMISTRY OF ESR SLAGS  
Canadian Metallurgical Quarterly Vol.20(1981), p.450-465.
- 20.-Waudby, P.E.  
RARE EARTHS ADDITIONS TO STEEL  
IMT # 2, (1978), p98-109.
- 21.-Paul, A.K. Chakrabarty, A.K. Paul, S.  
EFFECT OF RARE ADDITIONS ON THE INCLUSIONS AND PROPERTIES OF  
Ca-Al DEOXIDIZED STEEL.  
MTB June, (1982), p.675-684.
- 22.-Choudhary, M., Szekely, J.  
THE MODELLING OF POOL PROFILES, TEMPERATURES PROFILES AND  
VELOCITY FIELDS IN ESR SYSTEMS.  
MTB December(1980), p.2340-2346.

23.-Kirichivec,M.I.,Povolotzky,D.I.,Case,N.V.

PHYSICAL CHEMICAL PROCESSES OF METAL REFINING IN ELECTROSLAG  
REMELTING

Report:SPECIAL ELECTROMETALLURGY,Kiev INstitute,(1985),p.1230

24.-Liukov,A.V.

HEAT AND MASS TRANSFER

First Edition,(1982),Ed.Mir Moscu

25.-J.Szekely

FLUID FLOW PHENOMENA IN METALLURGICAL PROCESS

First Edition (1966),Jhon Wiley,N.York.

PARAMETROS TERMODINAMICOS

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

$$\log \gamma_{FeO} = 11800/T * N_{CaO} (N_{SiO_2} + 0.25 N_{AlO_{1.5}}) + (4916/T) * N_{MnO} * N_{SiO_2} + (3562/T) * N_{SiO_2} * N_{AlO_{1.5}} + (123/T) * N_{MnO} * N_{AlO_{1.5}} \quad (1)$$

$$\log \gamma_{MnO} = \log \gamma_{FeO} - (4916/T) * N_{SiO_2} - (123/T) * N_{AlO_{1.5}} \quad (1)$$

$$\log \gamma_{SiO_2} = \log \gamma_{FeO} - (11800/T) * N_{CaO} - (4916/T) * N_{MnO} - (3562/T) * N_{AlO_{1.5}} \quad (1)$$

$$\log \gamma_{Al_2O_3} = \log \gamma_{FeO} - (2950/T) * N_{CaO} - (3562/T) * N_{SiO_2} - (123/T) * N_{MnO} \quad (1)$$

$$\log \gamma_{CaO} = -1690 * X_F^2 / RT \quad (2)$$

Donde:

$\gamma_i$  = Coeficiente de actividad de la especie i

$N_i$  = Fracción mol de la especie i

Los anteriores coeficientes de actividad son los utilizados en el programa TMPRESCA. En el caso del programa que incluye al Lantano, desgraciadamente no se cuenta con información sobre la modificación que sufren los coeficientes de actividad en presencia del óxido de lantano, por lo que se tuvo que realizar una extrapolación considerando un comportamiento análogo del  $La_2O_3$  y el  $Al_2O_3$ , obteniéndose los siguientes:

$$\log \gamma_{FeO} = (11800/T) * N_{CaO} * (N_{SiO_2} + 0.25 * N_{AlO_{1.5}} + 0.25 * N_{LaO_{1.5}}) + (4916/T)$$

$$* N_{MnO} * N_{SiO_2} + (3562/T) * N_{SiO_2} * N_{AlO_{1.5}} * N_{LaO_{1.5}} + (123/T) * N_{MnO} *$$

$$N_{AlO_{1.5}} * N_{LaO_{1.5}}$$

$$\log \gamma_{MnO} = \log \gamma_{FeO} - (4916/T) * N_{SiO_2} - (123/T) * N_{AlO_{1.5}} * N_{LaO_{1.5}}$$

$$\log \gamma_{SiO_2} = \log \gamma_{FeO} - (11800/T) * N_{CaO} - (4916/T) * N_{MnO} - (3562/T) * N_{AlO_{1.5}}$$

$$* N_{LaO_{1.5}}$$

$$\log A_{12O_3} = \log FeO - (2950/T) * N_{CaO} - (3562/T) * N_{SiO_2} - (123/T) * N_{MnO}$$

Para el caso del Cao se utiliza el mismo coeficiente (la misma expresión) que para el programa que no incluye Lantano.

Para el Lantano si existe información en la literatura:

$$a_{La_2O_3} = 0.779 * N_{La_2O_3} + 0.0019 * N_{Al_2O_3} + 0.0102 * N_{CaF_2} - 1.61 N_{La_2O_3} * N_{Al_2O_3} - 1.513 N_{La_2O_3} * N_{CaF_2} - 0.0065 * N_{Al_2O_3} * N_{CaF_2} - 1.53 * N_{La_2O_3} * N_{Al_2O_3} * (N_{La_2O_3} - N_{Al_2O_3}) \quad (3)$$

Las expresiones de los coeficientes de actividad para las especies disueltas en el metal son las siguientes:

$$\log f_{Al} = 0.035 * (S)^{(4)} + 0.043 (Al)^{(5)} - 1.98 (O)^{(5)} + 0.012 (C)^{(6)} + 0.035 (Mn)^{(6)} + 0.055 (Si)^{(6)} - 0.058 (N)^{(6)}$$

$$\log f_{Si} = 0.11 (Si)^{(4)} + 0.067 (Ca)^{(4)} - 0.23 (O)^{(4)} + 0.063 (S)^{(4)} + 0.22 (C)^{(5)} + 0.01 (Mn)^{(5)} - 0.24 (O)^{(5)} + 0.058 (Al)^{(5)} + 0.09 (N)^{(1)} + 0.015 (Cr)^{(1)} + 0.005 (Ni)^{(1)} + 0.2 (B)^{(1)} + 0.11 (P)^{(1)} + 0.014 (Cu)^{(1)} + 0.025 (V)^{(1)} + 0.017 (Sn)^{(1)}$$

$$\log f_{La} = -2 (C)^{(7)} - 1400 (O)^{(8)} + 0.33 (Cr)^{(8)} - 18.3 (S)^{(9)}$$

$$\log f_{Ca} = 0.067 (Si)^{(4)} - 110 (S)^{(4)} - 0.133 (Al)^{(4)} - 0.153 (C)^{(4)} - 0.102 (Ni)^{(1)} - 0.102 (Si)^{(4)} - 0.097 (P)^{(4)} + 0.33 (Cr)^{(4)} - 1000 (O)^{(4)} - 0.6 (Mn)^{(1)}$$

$$\log f_{Mn} = -0.027 (S)^{(4)} + 0.01 (Si)^{(6)} + 0.035 (Al)^{(6)} + 0.018 (Nb)^{(10)} - 0.0538 (C)^{(1)} - 0.083 (O)^{(1)} - 0.091 (N)^{(1)} + 0.0039 (Cr)^{(1)} + 0.0046 Mo \{ (1) - 0.0072 (Ni)^{(1)} + 0.0073 (B)^{(1)} - 0.0035 (P)^{(1)} - 0.0057 (V)^{(1)} + 0.0192 (Ti)^{(1)} + 0.0035 (Ta)^{(1)} + 0.0071 (W)^{(1)} \}$$

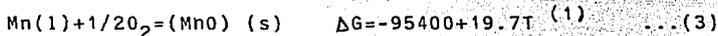
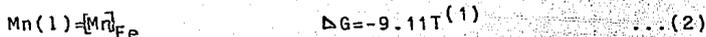
## CONSTANTES DE EQUILIBRIO

Para el calculo de las constantes de equilibrio se requieren las expresiones de la energia libre de Gibbs:

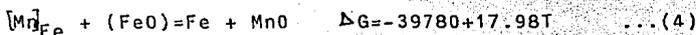


Esta reacci3n interviene en todas las demas expresiones.

Para el Manganeseo:



Sumando estas dos reacciones y la del Fierro:



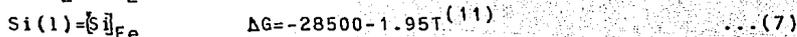
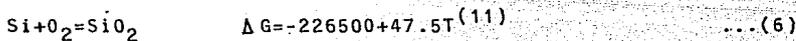
De la expresi3n:  $\Delta G = -RT \ln K$

Despejamos K, dando  $K = \text{EXP}(-\Delta G/RT)$

Para la reacci3n (4) obtenemos:

$$\log K = 8723/T - 4.55 \quad \dots(5)$$

Para el Silicio



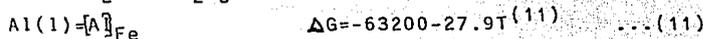
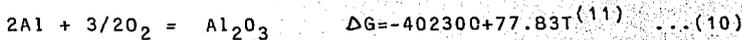
Sumando (+), (6) y (7):



Entonces:

$$\log K = 31224/T - 8.46 \quad \dots(9)$$

Para el Aluminio:



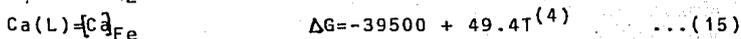
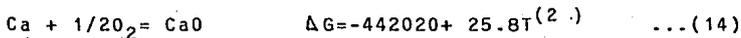
Sumando (1), (10) y (11):



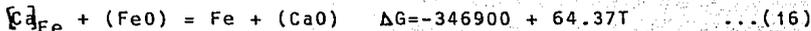
Obtenemos:

$$\log K = 45702/T - 16.08 \quad \dots(13)$$

Para el Calcio:



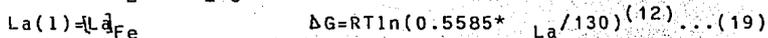
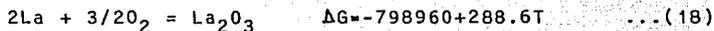
Sumando (1), (14) y (15)



Entonces:

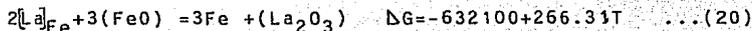
$$\log K = 76075/T + 14.11 \quad \dots(17)$$

Para Lantano



Con  $[\text{La}]_{\text{Fe}} = 15.7 \quad \dots(12)$

Sumando (1), (18), (19)



Entonces:

$$\log k = 138620/T + 58.4$$

## CONSTANTES MOLARES DE EQUILIBRIO

Las ecuaciones P del texto son las expresiones para las constantes molares de equilibrio

Relacionando estas con la expresión para la constante de equilibrio se obtiene una expresión más adecuada:

$$K_{Mn} = \frac{a_{(MnO)_e}}{a_{Mn_e} \cdot a_{(FeO)_e}} = \frac{N_{(MnO)_e} \gamma_{(MnO)_e}}{(\%Mn)_e N_{(FeO)_e} f_{Mn_e} \gamma_{(FeO)_e}} \dots\dots(W1)$$

$$K_{Si} = \frac{a_{(SiO_2)_e}}{a_{Si_e} \cdot a_{(FeO)_e}} = \frac{N_{(SiO_2)_e} \gamma_{(SiO_2)_e}}{(\%Si)_e N_{(FeO)_e}^2 f_{Si} \gamma_{(FeO)_e}^2} \dots\dots(W2)$$

$$K_{Al} = \frac{a_{(Al_2O_3)_e}}{a_{Al_e}^2 \cdot a_{(FeO)_e}} = \frac{N_{(Al_2O_3)_e} \gamma_{(Al_2O_3)_e}}{(\%Al)_e^2 N_{(FeO)_e}^3 f_{Al}^2 \gamma_{(FeO)_e}^3} \dots\dots(W3)$$

$$K_{Ca} = \frac{a_{(CaO)_e}}{a_{Ca_e} \cdot a_{(FeO)_e}} = \frac{N_{(CaO)_e} \gamma_{(CaO)_e}}{(\%Ca)_e N_{(FeO)_e} f_{Ca} \gamma_{(FeO)_e}} \dots\dots(W4)$$

$$K_{La} = \frac{a_{(La_2O_3)_e}}{a_{La_e}^2 \cdot a_{(FeO)_e}} = \frac{N_{(La_2O_3)_e} \gamma_{(La_2O_3)_e}}{(\%La)_e^2 N_{(FeO)_e}^3 f_{La} \gamma_{(FeO)_e}^3} \dots\dots(W5)$$

Existe una relación entre las fracciones molares y las concentraciones volumetricas molares para los componentes de la escoria:

$$N_{(i)} = \frac{C_{(i)} \cdot 100}{n_T \cdot P_s} \dots\dots(x1)$$

y para la solución diluida del componente i en hierro líquido, la relación entre por ciento en peso y concentración volumetrica molar es:

$$(\%i) = \frac{C_{(i)} \cdot 100 \cdot M_i}{P_{Fe}} \dots\dots(x2)$$

Substituyendo estas relaciones en las ecuaciones W, se tiene:

$$\Omega_{Mn} = K_{Mn} * \frac{100M_{Mn}}{P_{Fe}} \frac{\gamma_{(FeO)_e} * f_{[Mn]}^b}{\gamma_{(MnO)_e}} \dots\dots(X3)$$

$$\Omega_{Si} = K_{Si} * \frac{100^2 M_{Si}}{n_T P_s P_{Fe}} \frac{\gamma_{(FeO)_e}^2 f_{[Si]}^c}{\gamma_{(SiO_2)_e}} \dots\dots(X4)$$

$$\Omega_{Al} = K_{Al} \frac{100^4 M_{Al}^2}{n_T^2 P_s P_{Fe}} \frac{\gamma_{(FeO)_e}^3 \cdot f_{[Al]}^2}{\gamma_{(Al_2O_3)_e}} \dots\dots(X5)$$

$$\Omega_{La} = K_{La} \frac{100^4 M_{La}^2 (La_2O_3)_e}{n_T P_s P_{Fe}} \frac{f_{[La]}^2 \gamma_{(FeO)_e}^3}{a_{(La_2O_3)_e}} \dots\dots(X6)$$

$$\Omega_{Ca} = K_{Ca} \frac{100 M_{Ca}}{P_{Fe}} \frac{\gamma_{(FeO)_e} f_{[Ca]}^d}{\gamma_{(CaO)_e}} \dots\dots(X7)$$

Se tienen las siguientes constantes (Donde  $P_{Fe}^M$  es el peso molecular  
 $P_{Fe}$  es la densidad del Fe  
 $P_{Es}$  es la densidad de la escoria)

$$100 M_{Mn} / P_{Fe} = 763.88$$

$$100^2 M_{Si} / P_{Es} = 1.4957E4$$

$$100^4 M_{Al}^2 / P_{Es} = 2.08025E8$$

$$100 M_{Ca} / P_{Es} = 555.555$$

$$100^4 M_{La}^2 / P_{Es} = 5.507E9$$

Ademas:

$$P_{Fe} / 100 M_{Si} = 2.5714E-3$$

$$P_{Fe} / 100 M_{Mn} = 1.309E-3$$

$$P_{Fe} / 100 M_{Al} = 2.66E-3$$

$$P_{Fe}/100M_{Ca} = 1.8E-3$$

$$P_{Fe}/100M_{La} = 5.47E-4$$

$$P_{Es}/100M_{Al_2O_3} = 2.549E-4$$

$$P_{Es}/100M_{La_2O_3} = 2.9803E-5$$

$$P_{Es}/100M_{SiO_2} = 4.326E-4$$

$$P_{Es}/100M_{MnO} = 3.66E-4$$

$$P_{Es}/100M_{FeO} = 3.62E-4$$

$$P_{Es}/100M_{CaO} = 4.64E-4$$

APENDICE B  
 PARAMETROS CINETICOS  
 DIFUSIVIDADES

98

A continuación se presentan las difusividades de las diversas especies consideradas en el modelo.

Se presentan las constantes A Y B para la expresión:

$$D=AEXP(-B/T)$$

Especie	A	B	Referencia
Ca	1230	26716	(1)
Al	2.26E3	24138	(1)
Mn	6.4334E6	43472	(2)
Si	3.112E10	52180	(2)
SiO <sub>2</sub>	23.06	18846	(2)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.06	18846	(2)
MnO	100	24060	(2)
FeO	3.8692	17915	(1)
CaO	23.06	18846	(*)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.06	18846	(*)
La	1230	26716	(*)

(\*)=Por falta de datos en la literatura estas difusividades se supusieron.

## COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA

La naturaleza del flujo en la punta del electrodo ha sido investigada por Ettiene (13).

El derivó expresiones para el espesor de la película metálica, en electrodos con punta cónica, donde el flujo es controlado por la fuerza gravitacional. Los efectos de interacción de la escoria (momento, tensión superficial) no son todavía suficientemente conocidos con la precisión matemática suficiente para incluirlos en este análisis.

Se tiene:

$$\delta \text{ (cm)} = \left( \frac{3\mu_m W'_m}{2\pi(\rho_m - \rho_s) g x \sin\theta \cos\theta} \left( 1 - \frac{x^2 \cos^2\theta}{R^2} \right) \right)^{1/3} \dots (1)$$

Donde:

$W'_m$  = velocidad volumétrica de fusión  $\text{cm}^3/\text{seg}$

$\theta$  = ángulo del cono

$x$  = longitud del borde del cono en contacto con la escoria

Se ha observado que el espesor de la película varía de 50-200 micras (13) para la mayoría de superficies de conos si el ángulo de estas es de aproximadamente  $45^\circ$  (como se observa usualmente en electrodos con  $1\ 1/2$ " de diámetro).

Se pueden obtener varias conclusiones sobre el tipo de flujo que se esperaría con tales espesores de película, usando el número de Reynolds para una película descendiendo en una pared vertical:

$$Re = 4/3 * (\delta^3 g / \nu^2)$$

$$\text{para } \delta = 200 \text{ micras} \quad Re = 205$$

$$\delta = 50 \text{ micras} \quad Re = 3.2$$

Esto indica la posibilidad de la dispersión de la película durante el flujo laminar. Como la naturaleza de esta dispersión es desconocida, se supone una intercara lisa.

Para describir la transferencia de masa a través de esta intercara se debe adoptar algún modelo para poder evaluar los coeficientes

de transferencia de masa. Los dos modelos clásicos para los mecanismos de la transferencia de masa entre dos fases son la teoría de la película y la teoría de la penetración.

La teoría de la película supone que existe una región en la cual controla la transferencia en estado estacionario; la teoría de la penetración supone que la intercara se renueva continuamente debido a corrientes de eddy de material fresco proveniente del volumen del líquido y la transferencia en estado inestable en o de estas corrientes de eddy es la que controla en esta región.

En ausencia de alguna otra resistencia, la teoría de la película predice una dependencia de primer orden de la velocidad de transferencia con la difusividad mientras la teoría de la penetración predice una dependencia de raíz cuadrada.

Los coeficientes de transferencia de masa promedio para estos modelos son:

Teoría de la película:  $K_f = D/L$  (cm seg<sup>-1</sup>) .....(2)

Donde L es el espesor de la región en la cual la transferencia molecular es controlante.

Teoría de la penetración:  $K_p = 2(D/\pi t_e)^{1/2}$  (cm/seg) .....(3)

Donde  $t_e$  es el tiempo en el cual una corriente de eddy esta en contacto con la intercara.

Establecer cual de estos modelos es mas aplicable para describir la transferencia de masa en la punta del electrodo/escoria es posible realizarlo con el criterio obtenido por Toor y Marchello\*, en el cual la teoría de la penetración aplica para ciertos tiempos de contacto y viceversa para la teoría de la película.

Se dice que existe un tiempo de contacto corto cuando el grupo:

$$t_e D/L^2 \quad \text{es pequeño}$$

En otras palabras la teoría de la penetración aplica cuando:

\*Toor H.L., Marchello J.M. A.I.Ch.E.J. 1958

$$t_e \ll L^2/D \quad \dots(4)$$

y la teoría de la película aplica cuando:

$$t_e \gg L^2/D \quad \dots(5)$$

Una expresión para  $t_e$  en la película del electrodo fue obtenida por Ettiene<sup>(13)</sup> con el siguiente resultado para flujo laminar libre:

$$t_e = 3.35 \left( \frac{2\pi \cos \theta}{3W'm} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu_m}{g \rho \sin \theta} \right)^{1/3} \left( \frac{R}{\cos \theta} \right)^{5/3} \quad \dots(5)$$

Para las condiciones típicas descritas en la evaluación de , se encuentra que:

$$t_e = 0.95 \text{ seg.}$$

como se supone flujo laminar en la película metálica, y muy angosta la capa límite de transferencia de masa no es de esperarse que sea mucho menor que el espesor real de la película metálica. Los coeficientes de difusión de las especies consideradas son del orden de  $1 \times 10^{-4}$ , tomando L como  $2 \times 10^{-2}$  cm, de la ecuación (4)

$$t_e \ll (2 \times 10^{-2})^2 / (1 \times 10^{-4})$$

$$t_e \ll 4$$

Como el  $t_e$  estimado para este caso fue de 0.95 seg, los coeficientes de transferencia de masa en el lado del metal en la intercara punta del electrodo/escoria se pueden calcular, suponiendo que aplica la teoría de la penetración, por la ecuación (3).

A continuación se establecen los coeficientes de transferencia de masa para todas las especies en la película:

Especie	Difusividad	coef.transf.masa
Mn	2E-4	0.012
Ca	3.5E-4	0.00694
Al	6.1E-5	0.009152
Si	5.99E-5	0.00896
La	3.59E-5	0.00694
MnO	4E-5	0.00732
CaO	1.11E-5	0.001162

Especie	Difusividad	Coef.trans.masa
$Al_2O_3$	1E-5	0.0036
$SiO_2$	6E-5	0.00896
$La_2O_3$	1E-5	0.0036
FeO	4E-5	0.00732

## TRANSFERENCIA DE MASA EN

## LA INTERCARA METAL LIQUIDO/ESCORIA

Se supone que se puede considerar el patron de circulación de la escoria, como una celda "toroidal".

El tiempo de contacto de un elemento de escoria con el metal liquido es, por tanto, el tiempo que toma a travesar una distancia igual al radio del toroide, es decir,  $37 \text{ mm}^{(14)}$ . A la velocidad de  $10 \text{ cm/seg}$ , se tiene:

$$t_e = 3.7/10 = 0.37 \text{ seg.}$$

Como el regimen hidrodinamico en la intercara metal liquido/escoria es similar al de la intercara punta del electrodo/escoria la transferencia de masa en el espesor de la pelicula esta dado por:  $(14)$

$$L = 3.4 \times 10^{-2} \times x^{1/2}$$

si  $x = 37 \text{ mm}$

$$L = 6.6 \times 10^{-2} \text{ cm}$$

Entonces  $t_e = L^2/D$

$$\text{o } t_e = (6.6 \times 10^{-2})^2 / 5 \times 10^{-5}$$

$$87.1 \text{ seg}$$

Como  $t_e = 0.37$ , la desigualdad aplica y se puede usar otra vez la teoria de la penetración para calcular los coeficientes de transferencia de masa.

Especie	Difusividad	Coef.trans.masa
Mn	9.48E-4	0.0356
Si	1.34E-3	0.0423
Ca	1.75E-4	0.0153

Especie	Difusividad	Coef.trans.masa
Al	1.34E-3	0.0423
La	1.75E-4	0.0153
Mno	1E-4	0.01157
SiO <sub>2</sub>	7E-5	0.0096
CaO	3.42E-4	0.0214
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7E-5	0.00968
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7E-5	0.00968
FeO	1E-4	0.01157

## TRANSFERENCIA DE MASA

## EN LA INTERCARA GOTAIESCORIA

Se ha sugerido<sup>(14)</sup> que el valor de los coeficientes de transferencia de masa en la gota pueden calcularse con la siguiente relación

$$K_g = (4Dw(1+e_o)/\pi)^{1/2} \quad \dots\dots(6)$$

Donde  $w$  es la frecuencia de oscilación ( $\text{seg}^{-1}$ ) y  $e_o$  es un factor para corregir la amplitud.

Ambos,  $w$  y  $e_o$  son dependientes de la amplitud de oscilación y pueden relacionarse al diametro de gota maximo y minimo comparado con una esfera de volumen equivalente.

Tambien:

$$w = \left( \frac{\sigma b}{d^3} \frac{192}{2\rho_m + 2\rho_s} \right) \quad \dots\dots(7)$$

Donde

$$b = 1 - \frac{d_{\text{max}} - d_{\text{min}}}{2d_{\text{esfera}}} \quad \dots\dots(8)$$

$d$  = diametro en cm

$$y \quad e_o = e + 0.375e^2 \quad \dots\dots(9)$$

$$\text{Donde} \quad e = \frac{A_{\text{max}} - A_{\text{esfera}}}{A_{\text{esfera}}} \quad \dots\dots(10)$$

Un peso tipico de la gota es (1) 2.5 g. Tomando  $7.2 \text{ g/cm}^3$  como la densidad del acero, el volumen correspondiente es de  $0.35 \text{ cm}^3$  y el diametro de gota es de 8.8 mm

Crimes\* desarrollo una tecnica empirica para determinar  $d_{max}$  y  $d_{min}$ . El cociente de estas cantidades se grafica contra  $b$  y  $e$ , donde el radio esta dado empiricamente.

(14)

De este tipo de figuras se determina  $b$  y  $e$ , considerando ademas a  $\sigma$  como 800 dyn/cm y con sus valores usuales se tiene que:

$$w=40 \text{ seg}^{-1}$$

Con este valor, que es muy razonable y cercano a los datos previos reportados sobre frecuencias de oscilación de gotas de hierro, se puede calcular los coeficientes de transferencia en la gota con la teoria de la pelicula.

Especie	Difusividad	Coef.trans.masa
Mn	1.04E-4	0.105
Si	2.88E-4	0.607
Ca	3.49E-3	0.1743
Al	2.31E-3	0.494
La	2.88E-4	0.1743

Desafortunadamente no existe la misma información acerca de las fases continuas o coeficientes de transferencia de masa externos. En casi la mayoría de los tratamientos de resistencia a la transferencia de masa en fases salinas, se aplica un modelo basado en la teoria de la penetración.

Obteniendose:

$$K_G = 2 \sqrt{\pi} (d/t_e)^{1/2} \dots \dots \dots (11)$$

La constante  $2 \sqrt{\pi}$  contabiliza los efectos en la caída de la gota. En esta región se observa una baja velocidad de transferencia de masa, porque la concentración superficial no se renueva con la misma velocidad que en otras regiones. El nuevo coeficiente esta dado por:

$$K_G = 0.69 (D/t_e)^{1/2} \dots \dots \dots (12)$$

El tiempo  $t_e$ , se toma como el tiempo necesario para que una gota caiga una distancia igual a su diametro.

$$K_G = 0.69(uD/\pi d)^{1/2} \dots\dots(13)$$

Donde  $u$  es la velocidad de la gcta.

Ahora se debe estimar la velocidad de la gota para poder utilizar la ecuación 13, una descripción de un metodo se da en (4).

De aqui se obtiene que  $u=51$  cm/seg

Este valor de  $u$  es la velocidad terminal de la gota. Una gota en el PRES cae a través del baño, partiendo de una velocidad cero hasta alcanzar un velocidad maxima. Par el proposito de calcular el coeficiente de transferencia de masa, se supone  $u=u_{max}$

Especie	Coef.transf.masa
MnO	0.106
SiO <sub>2</sub>	0.226
CaO	0.226
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.226
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.124
FeO	0.1207

DETERMINACION DE LOS COCIENTES  
AREA/VOLUMEN PARA LOS SITIOS DE REACCION

Los cocientes area/volumen para los sitios de reacción es otro de los parametros importantes del modelo.

Inicialmente puede parecer que es un factor puramente geometrico. Pero esto no es verdad, ya que los parametros tecnologicos, tales como intensidad de corriente y voltaje, regimen de enfriamiento, com posición de la escoria y otros, afectan estos valores, influenciando asi los efectos refinantes y la calidad de los productos. Desde este punto de vista, los cocientes no son reflejo de unicamente factores geometricos en los sistemas de refusión, (Diametro de electrodo y molde), pero es también un parametro operacional importante. Para un acero y unidad de refusión dados, existen diferentes valores de area especifica usando distintas practicas de refusión. Así para cada fusión y sitio de reacción se deben estimar estos parametros independientemente.

Los cambios en la geometria para la pelicula en la punta del electrodo resultante de la formación de una gota, y las fluctuaciones en la superficie del lingote liquido que se rompe al caer la gota, no son considerados en la estimación de los cocientes geometricos.

También se consideran superficies lisas la pelicula en el electrodo y el metal liquido. Usando un electrodo de 76 mm, el espesor estimado (promedio) de la pelicula en el electrodo, usando la expresion desarrollada en el apendice B, es de 0.03 cm. El angulo del cono es de 100° entonces  $\theta$  es 40°. El area de la pelicula del electrodo obtenida de estos datos es

$$A_{\text{pelicula}} = \frac{\pi \left( R_E + \frac{\delta}{2 \cos \theta} \right)^2}{\cos \theta}$$

$$A_{\text{pelicula}} = 60.14 \text{ cm}^2 \quad \dots\dots(1)$$

El volumen de la película puede obtenerse de la diferencia entre los dos conos que tiene el mismo radio pero diferentes alturas:

$$V_{\text{pelicula}} = \frac{1}{3} \pi R_E^2 (h_1 - h_2) \\ = 0.61 \text{ cm}^3 \quad \dots\dots(2)$$

Por tanto el cociente área/volumen para la película es  $= 100 \text{ cm}^{-1}$ .

El volumen del lingote líquido puede estimarse mediante mediciones experimentales<sup>(1)</sup>. Si la altura del cilindro es de 15 mm, y considerando que el metal líquido en el lingote está formado de dos

partes, la parte cilíndrica antes mencionada, y otra un segmento semiesférico de 35 mm, el volumen de lingote líquido es de:

$$V_{\text{liquido}} = \pi R_1^3 h_e + \frac{1}{6} h_4 (3R_1^2 + h_4^2) \\ = 910 \text{ cm}^3 \quad \dots\dots(3)$$

El área superficial es

$$A_{\text{Liquido}} = \pi R_1^2 = 273 \text{ cm}^2$$

Así para el lingote líquido el cociente área/volumen  $= 0.30 \text{ cm}^{-1}$ .

La situación para la gota es más complicada.

Es bien conocido que la gota puede separarse en varias más pequeñas o bien formar gotas más grandes uniéndose a otras.

Algunas de las gotas pequeñas pueden coalescer al entrar en el metal líquido, algunas de ellas tienen largos tiempos de residencia en el baño de escoria, al entrar en el metal líquido, las gotas grandes pueden elongarse, y al mismo tiempo la tensión interfacial actúa como fuerza restauradora de la forma esférica, provocando un movimiento oscilante. Además, durante el PRES con CA, el fenómeno de electrocapilaridad en la intercara hace oscilar la gota. La oscilación electrocapilar puede también ocurrir en la punta del electrodo y en la intercara del metal líquido.

La influencia de esta última oscilación es muy pequeña y puede despreciarse. Por otra parte, se ha encontrado que el tamaño de la gota

no varía apreciablemente con el tamaño del electrodo (diámetro), y el incremento en la velocidad de fusión es debido completamente al aumento en el número de gotas formadas por unidad de tiempo. Por tanto se puede utilizar el valor obtenido por Fraser<sup>(14)</sup> para electrodos de 38 mm. Así para la gota se obtiene un cociente área/volumen de  $24\text{cm}^{-1}$ ,  $A_{\text{gota}}=8.38\text{cm}^2$ ,  $V_{\text{gota}}=0.35\text{cm}^3$ .

#### TEMPERATURAS EN LOS SITIOS DE REACCION

Una de las principales deficiencias en los modelos de equilibrio o en los de reactor de una etapa, es que ambos suponen una única temperatura a través de todo el sistema.

La fusión progresiva, calentamiento, enfriamiento y solidificación final es una de las características principales del PRES.

No se puede esperar que el metal en la punta del electrodo después de la fusión, es inmediatamente calentado a la máxima temperatura del sistema. Debido al poco espesor de la película metálica en la punta del electrodo y la relativamente alta velocidad de fusión, la temperatura de la película metálica líquida en la punta es muy cercana al punto de fusión y el sobrecalentamiento no puede ser mayor que 20-30°C.

Durante la caída de la gota, el metal líquido es otra vez calentado y la transferencia de calor entre la escoria y la fase metálica, alcanza rápidamente el estado de equilibrio, dando una temperatura máxima antes de entrar al metal líquido. Debido al efecto del flujo de calor desde el volumen del lingote, existe un gradiente de temperatura en el metal líquido.

Suponiendo que las temperaturas en cada intercara es constante, tomando la situación real de la transferencia de calor durante la refusión, y de acuerdo a las mediciones en el laboratorio\*, y los análisis de transferencia de calor, la temperatura promedio

\*A. Mitchel, et. al. MTB 1973; P.O. Melberg ISIJ 1973

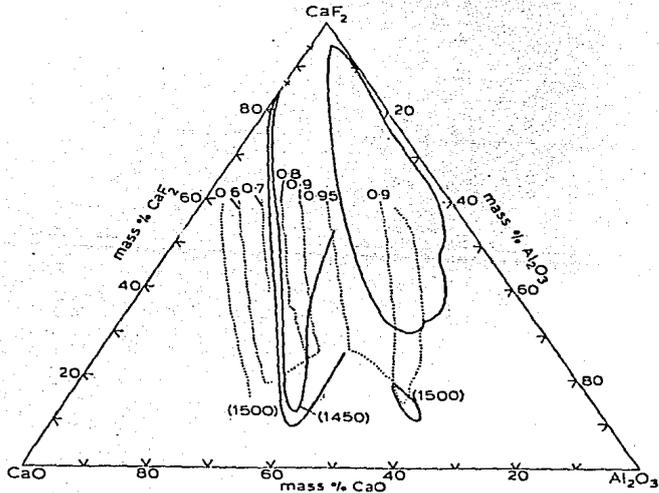
puede tomarse como 1540 para la película en la punta del electrodo,  
1695 en el metal líquido y 1740 en la gota.

DIAGRAMAS DE FASE

SISTEMA  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

En la fig.1 se muestra el diagrama de fase para este sistema, se puede observar una amplia zona de miscibilidad en este sistema. Sin embargo se ha reportado que esta zona no se extiende al borde de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ .

Del diagrama de fase del sistema, es facil observar que los sistemas susceptibles de utilizarse como escorias del PRES son aquellos que no excedan un contenido de 40% de  $\text{CaO}$  o  $\text{Al}_2\text{O}_3$



En la figura 2 se muestran la actividad del  $\text{CaO}$  en este sistema.

SISTEMA  $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO}$

En la fig.3 se muestra el diagrama de fase de este sistema, así como las líneas de isoactividad para el  $\text{FeO}$ , mostrando una extensa zona de miscibilidad a 1460°C



observa en el diagrama cuaternario de la fig.5.

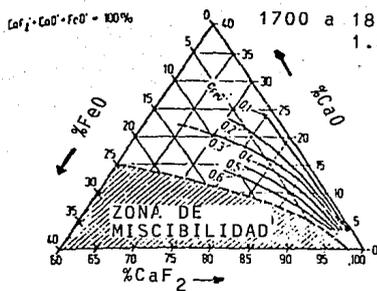


Fig. 4

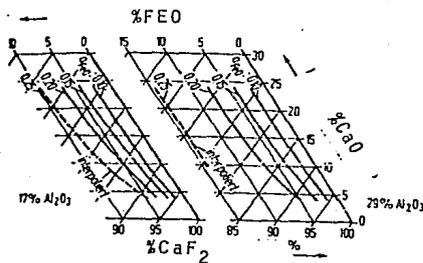
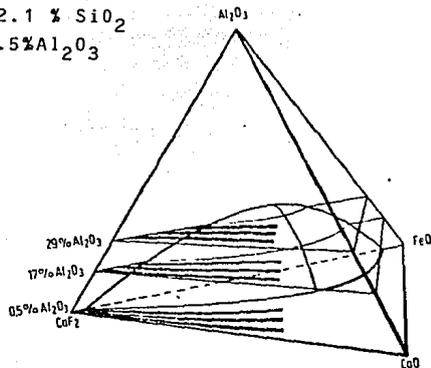


Fig.5

### SISTEMA $\text{CaF}_2 + \text{La}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$

Como se observa en las figuras 6 y 7, este sistema presenta isotermas menores a  $1500^\circ\text{C}$  para contenidos de óxido de lantano menores a 20%, siendo pues estos sistemas de escorias susceptibles de usarse en el PRES.

Además en los diagramas se aprecia la formación de compuestos entre el  $\text{La}_2\text{O}_3$  y el Ca y el CaO, lo cual implica una disminución en la actividad de estas especies.



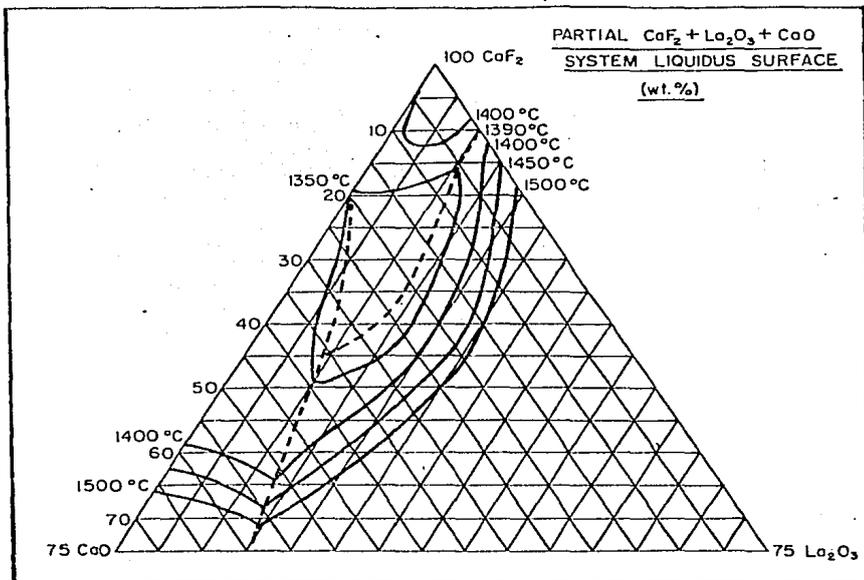
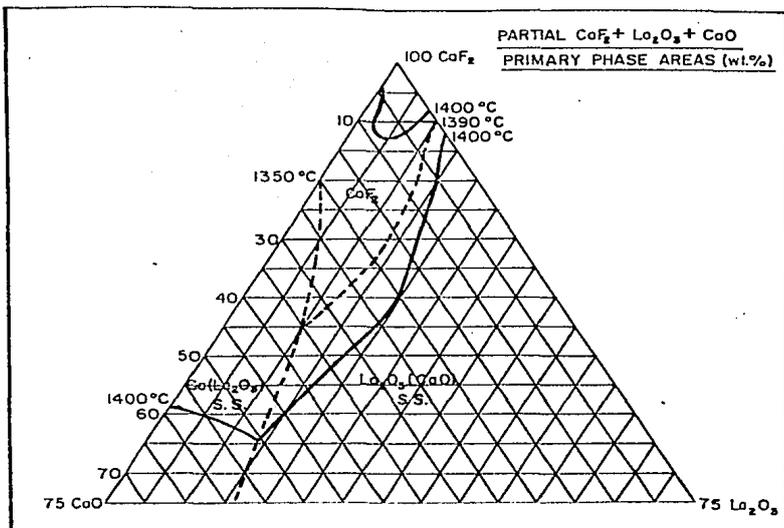


FIGURA 6



## BIBLIOGRAFIA

- 1.-Ho,C.W.,Mitchel,A.  
CHANGES IN COMPOSITION DURING AC ESR  
Proceeding of 3rd.CONF.on proc.tech.March 1982
- 2.-F.D.Richardson  
PHYSICAL CHEMISTRY OF MELTS IN METALLURGY  
Vol.I&II,Academic Press,First Ed.,London 1974
- 3.-Changzhen,W.,Shuging,Y.E.  
ACTIVITY OF  $\text{La}_2\text{O}_3$  IN LIQUID  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$  SLAGS  
ACTA METALLURGICA SINICA,October (1984),p.456-459
- 4.-Pielet,H.M.,Batachraya,D.  
THERMODYNAMICS OF NOZZLE BLOCKAGE IN CONTINUOUS CASTING OF  
CALCIUM CONTAINING STEELS  
MTB,September,(1984),p.876-885
- 5.-Lucas,L.D.,Olette,M.,Kozakevitch,P.  
PREFERENTIAL ATTACK OF REFRACTORY OXIDES BY LIQUIDS METALS AT  
THE SOLID OXIDE-LIQUID METAL-GAS BOUNDARY  
F.D.Richardson Conference,London 1976
- 6.-Kundu,A.L.,Gupt,K.M.  
STEEL DESOXIDATION WITH Si And Al USING SOLID ELECTROLYTE  
SENSOR IS # 1,(1986),p.34-40
- 7.-R.D.Gaskell,et.al.  
METALLURGICAL TRETISE  
First Ed.,Academic Press,London,1984
- 8.-Wilson,W.G.,Kay,D.A.R.,Vahed,A.  
THE USE OF THERMODYNAMICS AND PHASE EQUILIBRIA TO PREDICT THE  
BEHAVIOR OF RARE EARTHS ELEMENTS IN STEELS  
JM May,(1974),Vol.2,p.56-78
- 9.-Turkdogan,E.T.  
LADLE DESOXIDATION,DESULPHURIZATION AND INCLUSIONS IN STEEL

AE Januar,(1983),p.34-45

11.-MAKING SHAPING AND TREATING OF STEEL

Editado por la USS,Quinta Edicion,N.York,1966

12.-Vahed,A.,Kay,D.A.R.

THERMODYNAMICS OF RARE EARTHS IN STEELMAKING

MTB September (1976)p 874-880

13.-Etiene,M.

Ph.D.Thesis,University of British Columbia,1970

14.-Fraser,M.

Ph.D.Thesis,University of British Columbia,1974

PROGRAMA DE COMPUTADORA

```

(4U-3)
PROGRAMA IMPRESORA;
TYPE
N1=(CAF2, CA0, AL203, S102, FE0, MN0);
N2=(AL, CA, GI, MN);
N3=(C, S, D, MU, W, NS, V, SN, N, NI, OR, S, P, T);
N4=(XCFA2, XAL203, XAL0, X0202, XF00, XC00, ZCA0, ZFE0);
N5=(ZAL, ZAL203, ZS1, ZS102, ZMN, ZMN0, ZCA, ZCA0, ZFE0);
N6=(MCFA2, MAL203, MC00, MAL0, MS102, MF00, MMN0);
N7=(YS1, YS102, YAL, YAL203, YMN, YMN0, YCA, YCA0, YFE0, YCAF);
N8=(NS1, NMN, MAL, MCA, NC);
N9=(FILM, GUYA, POC);
N10=(XXMN, XXAL, XXS1, XXCA, XXFE0);
ARCHIVO=FILE OF REAL;
N28=(N, G, PO);
VECTOR=ARRAY(1..11) OF REAL;
(*****)
COMPSC=RECORD
ESCURIA:ARRAY(1) OF REAL;
ELEC1 :ARRAY(3) OF REAL;
ELEC2 :ARRAY(3) OF REAL;
INCPLOL:ARRAY(2) OF REAL;
END; (*FIN DE COMPOS*)
(*****)
FIGOPO=RECORD
BCOMP0:ARRAY(2) OF REAL;
ACOMP0:ARRAY(2) OF REAL;
FMOL :ARRAY(4) OF REAL;
GAMA :ARRAY(5) OF REAL;
MOL :ARRAY(6) OF REAL;
CTE :ARRAY(2) OF REAL;
CONVOL:ARRAY(8) OF REAL;
SUMMOL:ARRAY(6) OF REAL;
CONEG :ARRAY(5) OF REAL;
WOEG :ARRAY(5) OF REAL;
CONC :ARRAY(5) OF REAL;
CXT :ARRAY(5) OF REAL;
ARG :ARRAY(5) OF REAL;
XXJ :ARRAY(5, 1..11) OF REAL;
CTM :ARRAY(5) OF REAL;
ADIFUS:ARRAY(5) OF REAL;
PHOM :ARRAY(5) OF REAL;
XPROM :ARRAY(5) OF REAL;
RK :ARRAY(5) OF REAL;
LCONRK:ARRAY(2) OF REAL;
DCONRK:ARRAY(1) OF REAL;
PRX :ARRAY(5) OF REAL;
AX :ARRAY(5) OF REAL;
END; (*FIN DE FIGOPO*)
(*****)
VED1=ARRAY(1..7) OF REAL;
FBR=ARRAY(2) OF FIGOPO;
VAR
TOL:SP;
CINO:COMPSC;
X:VECTOR;
NU, NUU, CU, GAI, VED1;
T1, T2, T3, TIERM, TIER, TLEG, TIER, TBI, DAL, DULETS, RMN, SC0, P1, M, S;
G1, RAVE, RAVE, RAVE, DVE, VS, VO, VU, TP, VF, TE, TF, EM1, GMR, EF, AN, AM;

```





```

BEGIN
SM1:=0;
SM2:=0;
WITH PGLW13 DO
BEGIN
MOLIML2031:=71.5500815/AL2031/102;
MOLIML2032:=71.0500815/AL2032/78;
MOLIML2033:=71.0500815/AL2033/56;
MOLIML2034:=71.0500815/AL2034/41;
MOLIML2035:=71.0500815/AL2035/69;
MOLIML2036:=71.0500815/AL2036/72;
MOLIML2037:=71.0500815/AL2037/71;
FOR B5:=MOL20 TO MAND 05
BEGIN
SM1:=SM1+MOLIML2031;
SM2:=SM2+MOLIML2032;
END;
SM1:=SM1-MOLIML2031;
SM2:=SM2-MOLIML2032;
FMOLIML2031:=MOLIML2031/SM1;
FMOLIML2032:=MOLIML2032/SM2;
FMOLIML2033:=MOLIML2033/SM1;
FMOLIML2034:=MOLIML2034/SM1;
FMOLIML2035:=MOLIML2035/SM1;
FMOLIML2036:=MOLIML2036/SM1;
FMOLIML2037:=MOLIML2037/SM1;
X1:=FMOLIML2031*0.45;
TEMP:=T+273.15;
*LGFEQ:=(11000/TEMP)*FMOLIML2031*(FMOLIML2031+0.25*FMOLIML2032)+
(4916/TEMP)*FMOLIML2032*(FMOLIML2031+(3562/TEMP)*
FMOLIML2033)+
FMOLIML2033*(FMOLIML2031);
LGKNO:=LGFEQ-(4916/TEMP)*FMOLIML2031-(123/TEMP)*FMOLIML2032;
LSEID:=(LGFEQ-(11000/TEMP)*FMOLIML2031-(4916/TEMP)*
FMOLIML2033)-
(3562/TEMP)*FMOLIML2034;
LSELEO:=(LGFEQ-(11000/TEMP)*FMOLIML2031-(3562/TEMP)*
FMOLIML2032)-
(123/TEMP)*FMOLIML2033;
LSEAD:=(1000000*(X1)/(1.55*T);
GAMA12031:=EXP(2.58*LGFEQ);
GAMA12032:=EXP(2.58*LGKNO);
GAMA12033:=EXP(2.58*LSEID);
GAMA12034:=EXP(2.58*LSELEO);
GAMA12035:=EXP(2.58*LSEAD);

LQ1:=0.048*BCOMP101+0.05*BCOMP102+0.091*BCOMP103+
0.048*BCOMP104+0.05*BCOMP105+0.054*BCOMP106;
LQ2:=0.048*BCOMP107+0.05*BCOMP108+0.055*BCOMP109+
0.010*BCOMP110+0.054*BCOMP111+0.055*BCOMP112+
0.050*BCOMP113+0.047*BCOMP114+0.11*BCOMP115+
0.018*BCOMP116+0.014*BCOMP117+0.025*BCOMP118+
0.017*BCOMP119+0.017*BCOMP120;
LQ3:=0.010*BCOMP121+0.010*BCOMP122+0.010*BCOMP123+
0.010*BCOMP124+0.010*BCOMP125+0.010*BCOMP126+
0.010*BCOMP127+0.010*BCOMP128+0.010*BCOMP129+
0.010*BCOMP130+0.010*BCOMP131+0.010*BCOMP132+
0.010*BCOMP133+0.010*BCOMP134+0.010*BCOMP135+
0.010*BCOMP136+0.010*BCOMP137+0.010*BCOMP138+
0.010*BCOMP139+0.010*BCOMP140;

```

```

LGCA:=-0.133*ACOMPO[AL]-0.153*BCOMPO[CI]-0.102*BCOMPO[NI]-
0.102*ACOMPO[SI]-0.097*BCOMPO[PI]+0.33*BCOMPO[CR]-
1000*BCOMPO[DI]-110*BCOMPO[SI]-0.66*ACOMPO[MN];

```

```

IF W1=60TA THEN
IF LGCA>=0.15 THEN LGCA:=-12;

```

```

GAMA[ZAL]:=EXP(2.303*LGAL);
GAMA[ZSI]:=EXP(2.303*LSI);
GAMA[ZMN]:=EXP(2.303*LGMN);
GAMA[ZCA]:=EXP(2.303*LGCA);

```

```

END;(*FIN DEL WITH*)

```

```

END;(*FIN DE GAMMA*)

```

```

(*****

```

```

PROCEDURE FRACMOL(Z4:COMPSC;W2:A22;VAR PGL:FGP);

```

```

BEGIN

```

```

WITH PGL[W2] DO

```

```

BEGIN

```

```

CONVOL[YSI]:=ACOMPO[SI]*257.143E-5;

```

```

CONVOL[YMNI]:=ACOMPO[MNI]*13.091E-4;

```

```

CONVOL[YAL]:=ACOMPO[AL]*26666.66667E-7;

```

```

CONVOL[YCA]:=ACOMPO[CA]*180E-5;

```

```

CONVOL[YCAF]:=Z4.ESCORIA[CAF]*3.32E-4;

```

```

CONVOL[YSIO2]:=Z4.ESCORIA[SI02]*43333.3333E-8;

```

```

CONVOL[YMNO]:=Z4.ESCORIA[MNO]*36619.71832E-8;

```

```

CONVOL[YAL203]:=Z4.ESCORIA[AL203]*25490.1961E-8;

```

```

CONVOL[YCAO]:=Z4.ESCORIA[CAO]*46345.811E-8;

```

```

CONVOL[YFEO]:=Z4.ESCORIA[FEO]*36111.1111E-8;

```

```

NUMMOL[INSI]:=CONVOL[YSI]+CONVOL[YSIO2];

```

```

NUMMOL[INMI]:=CONVOL[YMNI]+CONVOL[YMNO];

```

```

NUMMOL[INAL]:=CONVOL[YAL]+CONVOL[YAL203]*2;

```

```

NUMMOL[INCA]:=CONVOL[YCA]+CONVOL[YCAO];

```

```

NUMMOL[NOJ]:=CONVOL[YSIO2]*2+CONVOL[YMNO]+CONVOL[YAL203]*3+
CONVOL[YFEO]+CONVOL[YCAO];

```

```

END;(*FIN DEL WITH*)

```

```

END;(*FIN DE FRACMOL*)

```

```

(*****

```

```

FUNCTION KMN(TE:REAL):REAL;

```

```

BEGIN

```

```

KMN:=EXP(2.303*(8723.1/TE-4.55));

```

```

END;(*FIN DE KMN*)

```

```

(*****

```

```

FUNCTION KSI(TE:REAL):REAL;

```

```

BEGIN

```

```

KSI:=EXP(2.303*(19026.1/TE-6.094));

```

```

END;(*FIN DE KSI*)

```

```

(*****

```

```

FUNCTION KAL(TE:REAL):REAL;

```

```

BEGIN

```

```

KAL:=EXP(2.303*(48702.1/TE-16.08));

```

```

END;(*FIN DE KAL*)

```

```

(*****

```

```

FUNCTION KCA(TE:REAL):REAL;

```

```

BEGIN

```

```

KCA:=EXP(2.303*(76075.1/TE-14.11));

```

```

END;(*FIN DE KCA*)

```

```

(*****

```

```

PROCEDURE OMEGA(SM2,TEMP:REAL;WW:A22;VAR PGL:FGP);

```

```

BEGIN

```

```

WITH PGL[WW] DO

```

```

BEGIN

```

```

IF GAMALZCAJ)=1.5 THEN GAMALZCAJ)=0.1-13;
CTE [CAJ]=0.56. 044*KCA (TEMP) * (GAMALZCAJ)*GAMALZFEQJ /GAMALZCAQJ);
CTE [ALJ]= (0.50. 00525) *KAL (TEMP) *GDR (GAMALZALJ) *GAMALZFEQJ *
GDR (GAMALZFEQJ) / (GAMALZALZQJ *SM1*SM2);
CTE [SIJ]=1.49. 5785LC*KSI (TEMP) * (GAMALZFEQJ *GAMALZFEQJ +GAMALZSIJ /
(GAMALZSIJ *GAMALZSIJ));
CTE [MNI]=763. 889*KMN (TEMP) * (GAMALZMNI)*GAMALZFEQJ /GAMALZMNOJ);
END; (*FIN DEL WITH*)
END; (*FIN DE OMEGA*)
(*****
PROCEDURE NEWTON (YINC, TEMPO:REAL;M3:AE2;AUX:CHAR;VAR PGL:FSP;
VAR YNUE:REAL);
VAR
M: INTEGER;
TEMP, C:REAL;
LLS, LLG:BOOLEAN;
PROCEDURE SAG (D:REAL;W3:A22;PGL:FSP;VAR Y1, TEMP, YINC:REAL);
VAR
F1, F2, F3, F4, F5, F6, F, DF1, DF2, DF3, DF4, DF5, DF, L, N, D:REAL;
BEGIN
WITH PGLIN3] DO
BEGIN
F1:=4*NUMMOL [NSI] / (1+CTE [SIJ]*GDR (C));
F2:=2*YINC;
F3:= ( (-1+SQRT (1+8*CTE [ALJ]*NUMMOL [NAL]*C*GDR (D)) /
(4*CTE [ALJ]*GDR (C)*C)) *8;
F4:=C*2;
F5:=2*NUMMOL [NCA] / (1+CTE [CAJ]*C);
F6:=4*NUMMOL [NSI]+2*NUMMOL [MNI]+3*NUMMOL [NAL]+2*NUMMOL [NCA]-
2*NUMMOL [NCA];
F:=F1+F2+F3-F4+C*F5;
D:=NUMMOL [MNI] / (CTE [MNI]*GDR (YINC));
DF1:=8*NUMMOL [NSI]*CTE [SIJ]*C*D / (SQRT (1+CTE [SIJ]*C*C));
DF2:=2;
L:=1+8*CTE [ALJ]*NUMMOL [NAL]*C*GDR (C);
N:=3*NUMMOL [NAL]*D / (C*SQRT (L));
DF3:=N+ ( (D- (3*SQRT (L)+D)) / (4*GDR (C)*SQRT (D)*CTE [ALJ]));
DF4:=D*2;
DF5:=2* ( NUMMOL [NCA]*CTE [CAJ]*D) / (SQRT (1+CTE [CAJ]*C));
DF:=DF1+DF2+DF3-DF4+DF5;
TEMP:=YINC;
Y1:=YINC+P/DF;
YINC:=Y1;
END; (*FIN DEL WITH*)
END; (*FIN DE SAG*)
PROCEDURE MOL (TEMP:REAL;VAR YINC, YNUE:REAL;VAR LLN:BOOLEAN);
BEGIN
YINC:=YINC/6;
LLN:=NOT (YINC*TEMP) <=E-8;
IF LLN THEN
BEGIN
YNUE:= (TEMP+YINC)/2;
LLN:=TRUE;
END;
END; (*FIN DE MOL*)
BEGIN

```

```

WITH POLYMER DO
  BEGIN
    TEMP:=YINC/10;
    LL3:=FALSE;
    LL1:=FALSE;
    M:=1;
    REPEAT
      M:=M+1;
      C:=(NUMMOLINMN)-YINC)/(CTEEMND+YINC);
      IF C<0 THEN
        GAG(C, M, PGL, YINC, TEMP, YINC)
      ELSE
        POL(TEMP, YINC, YNUE, LL3);
        LL4:=YINC/10;
        IF LL4 THEN
          BEGIN
            YINC:=TEMP/10;
            LL3:=FALSE;
          END
        ELSE
          LL1:=ABS(YNUE-TEMP)*(4E-8;
          LL2:=M*.25;
          UNTIL LL1 OR LL2 OR LL3;
          LL5:=YNUE+NUMMOLINMN;
          LL6:=YNUE<=0;
          IF LL5 OR LL6 THEN YNUE:=(TEMP+NUMMOLINMN)/2;
        END(*FIN DEL WITH*);
      END;(*FIN DE NEWTON*)
    (*****)
  PROCEDURE ACONEC(YNUE:REAL;M4:RES;VAR PGL:FGF;VAR LL:CCP);
  VAR
    B10:AS;
  BEGIN
    (*CALCULO DE TODAS LAS CONCENTRACIONES AL EQUILIBRIO*)
    WITH PGL(M4) DO
      BEGIN
        CONE(CZMA3)=YNUE;
        CONE(CZFE03)=(NUMMOLINMN)-CONE(CZMA3)/(CTE(LMN)+CONE(CZFE03));
        CONE(CZBI3)=NUMMOLINSI)/(1-CTE(LSI)+SOR(CONE(CZFE03));
        CONE(CZAL3)=(-1+SQRT(1+8*CTE(LAI)*NUMMOLINAI)+CONE(CZFE03)*
          SOR(CONE(CZFE03)))/
          (4*CTE(LAI)+CONE(CZFE03)*SOR(CONE(CZFE03));
        CONE(CZCA3)=NUMMOLINDA)/(1+CTE(LDA)+CONE(CZFE03));
        CONE(CZMA3)=NUMMOLINMN)-CONE(CZMA3);
        CONE(CZSI03)=NUMMOLINSI)-CONE(CZBI3);
        CONE(CZAL03)=(NUMMOLINAI)-CONE(CZAL3)/2;
        CONE(CZCA03)=NUMMOLINDA)-CONE(CZCA3);
        (*CALCULO DEL * EN PESO*)
        W0(CZBI3)=CONE(CZBI3)*56.0887;
        W0(CZSI03)=CONE(CZSI03)*52.063470162241E-1;
        W0(CZMA3)=CONE(CZMA3)*56.0887;
        W0(CZMA03)=CONE(CZMA03)*27.0177.2638E-8;
        W0(CZAL3)=CONE(CZAL3)*375;
        W0(CZAL03)=CONE(CZAL03)*392.8801286E-8;
        W0(CZCA3)=CONE(CZCA3)*51.0556;
        W0(CZCA03)=CONE(CZCA03)*29.759.23E-8;
        W0(CZFE03)=CONE(CZFE03)*76.983.77E-8;
        WITH LL DO
          BEGIN

```

```
FOR B10:=ZAL TO ZFAD DO
  BEGIN.
```

```
  CASE B10 OF
```

```
    ZFAD : (CONCORDIAFEQ):=CONCORDFEQ;
    ZFNO : (CONCORDIANFNO):=CONCORDZANO;
    ZDRC : (CONCORDIANFNO):=CONCORDZANO;
    ZSIDE : (CONCORDIANFNO):=CONCORDZANO;
    ZALSOB : (CONCORDIALE203):=CONCORDZAL203;
    ZAL : (CONCORDIALE203):=CONCORDZAL;
    ZSI : (CONCORDIALE203):=CONCORDZSI;
    ZMN : (CONCORDIALE203):=CONCORDZMN;
```

```
  END; (*FIN DEL CASE*)
```

```
END; (*FIN DEL WITH*)
```

```
END; (*FIN DEL FOR*)
```

```
END; (*FIN DE CONED*)
```

```
(*****
PROCEDURE COXT (TIE, X:REAL; AUX:CHAR; WS:ABS; VAR POL:FOP; VAR POL,
  P1, Q, PSI, WALE203, K, RMN,
  S1, S0:REAL; J:INTEGER);
```

```
  BEGIN
```

```
  WITH (POL WS) DO
```

```
  BEGIN
```

```
    (*PARA SILICIO*)
```

```
    P1:= (CONCORDIAFEQ)-CONVOLLYSIO2)/CONCORDZSI;
```

```
    PSI:=P1/(P1+1);
```

```
    ARGIZSI1:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZSI)*TIE);
```

```
    CONCORDZSI1:=CONVOLLYSII*(1-PSI*(1+ERROR (ARGIZSI1)));
```

```
    ARGIZSI2:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZSI08)*TIE);
```

```
    CONCORDZSI02:=CONVOLLYSIO2+CONVOLLYSII*PSI*
```

```
    (1-ERROR (ARGIZSI02));
```

```
    (*PARA MANGANESO*)
```

```
    R:= (CONCORDZMNO)-CONVOLLYMNO)/CONCORDZMN;
```

```
    RMN:=R/(R+1);
```

```
    ARGIZMN1:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZMN)*TIE);
```

```
    CONCORDZMN1:=CONVOLLYMNO*(1-RMN*(1+ERROR (ARGIZMN1)));
```

```
    ARGIZMN0:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZMNO)*TIE);
```

```
    CONCORDZMN0:=CONVOLLYMNO+CONVOLLYMNI*RMN*(1-ERROR (ARGIZMN0));
```

```
    (*PARA ALUMINIO*)
```

```
    Q:= (CONCORDZAL203)-CONVOLLYALE203)/CONCORDZAL;
```

```
    QAL:=Q/(Q+1);
```

```
    ARGIZAL1:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZAL)*TIE);
```

```
    CONCORDZAL1:=CONVOLLYAL1*(1-QAL*(1+ERROR (ARGIZAL1)));
```

```
    QAL203:=Q/(Q+1);
```

```
    ARGIZAL0:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZAL08)*TIE);
```

```
    CONCORDZAL0:=CONVOLLYALE203+CONVOLLYAL1*QAL203*
```

```
    (1-ERROR (ARGIZAL0203));
```

```
    (*PARA FEO*)
```

```
    ARGIZFEQ:=-X/(2*SQRT (ADIFUSIZFEQ)*TIE);
```

```

XPRMIZC1031 := PRXIZC1031 * 2 * SQRT (ADIFUSIZC1031 * TIE) ;
AXIZMNI := ( (PRMIZMNI / CONVOLLYMNI - 1) / (-RXMN) ) - 1 ;
INC (W7, YFN, TIE, -1, PGL) ;
XPRMIZMNI := PRMIZMNI * 2 * SQRT (ADIFUSIZMNI * TIE) ;
AXIZMNO := 1 - (PRMIZMNO - CONVOLLYMNO) / (CONVOLLYMNI * RXMN) ;
INC (W7, ZMNO, TIE, 1, PGL) ;
XPRMIZMNO := PRMIZMNO * 2 * SQRT (ADIFUSIZMNO * TIE) ;
PRMIZAL := (PRMIZAL / CONVOLLYAL - 1) / (-RXAL) - 1 ;
INC (W7, PAL, TIE, -1, PGL) ;
XPRMIZAL := PRMIZAL * 2 * SQRT (ADIFUSIZAL * TIE) ;
AXIZAL203 := 1 - (PRMIZAL203 - CONVOLLYAL203) / (CONVOLLYAL * RXAL203) ;
INC (W7, PAL203, TIE, 1, PGL) ;
XPRMIZAL203 := PRMIZAL203 * 2 * SQRT (ADIFUSIZAL203 * TIE) ;
PRMIZCA := (PRMIZCA / CONVOLLYCA - 1) / (-SXCA) - 1 ;
INC (W7, ZCA, TIE, -1, PGL) ;
XPRMIZCA := PRMIZCA * 2 * SQRT (ADIFUSIZCA * TIE) ;
AXIZCAO := 1 - (PRMIZCAO - CONVOLLYCAO) / (CONVOLLYCA * SXCA) ;
INC (W7, ZCAO, TIE, 1, PGL) ;
XPRMIZCAO := PRMIZCAO * 2 * SQRT (ADIFUSIZCAO * TIE) ;
PRMIZFEQ := (PRMIZFEQ - CONEQIZFEQ) / (CONVOLLYFEQ - CONEQIZFEQ) ;
INC (W7, XFEQ, TIE, 1, PGL) ;
XPRMIZFEQ := PRMIZFEQ * 2 * SQRT (ADIFUSIZFEQ * TIE) ;
END; (*FIN DEL WITH*)
END; (*FIN DE XPRMED*)
(*****)
PROCEED: INC ;
VAR
IS: INTEGER ;
A17, A19, X7, A7, A9, X9, L: REAL ;
HL, HM, HN, NO: EQUATION ;
BEGIN
WITH PBLEWAI DO
BEGIN
X7 := 0 ;
A19 := 2.55E-4 ;
L := ABS (AXCL1) ;
IF L < 1 THEN L := 1.59 ;
REPEAT
REPEAT
X9 := X7 + A19 ;
A7 := X7 / (2 * SQRT (ADIFUSIL1) * TIE) ;
A9 := X9 / (2 * SQRT (ADIFUSEL1) * TIE) ;
HL := L * ERROR (A9) ;
HM := HL * ERROR (A7) ;
HN := HL * ERROR (A7) ;
X7 := X7 + A19 ;
UNTIL HL AND HM OR HN ;
X7 := X7 + A19 ;
A19 := A19 / 2 ;
NO := A19 * 3E-6 ;
UNTIL NO ;
PRXIL1 := A7 + (NO - A7) / (ERROR (A9) - ERROR (A7)) * (L - ERROR (A7)) ;
PRXEL1 := PRXIL1 * A1 ;
END; (*FIN DEL WITH*)

```

```

END(*FIN DE INC*);
(*****);
PROCEDURE RUNKU (M7:AS;M8:AS;POL:FGP;N6:A22;RAV,B3,TIE,H,V1,V2,
XX,XY:REAL;ML5:R27;NL:A20;VAR RKS:REAL;
VAR ML1,ML2,ML3,ML4:VEC1);
(*PARA FN, SI Y C*)
VAR
RKS, RK7, R18, RK9, RK10, RK11, RK12, RK1, RK2, RK3, RK4, RK15:REAL;
ALF, BET, GAM, EFS:BOOLEAN;
FUNCTION DCDT1 (Z11:FGP;L5:A5;L6:A3;N2:A22;RAV, D1, TIE:REAL):REAL;
VAR
A1, A2, A3:REAL;
BEGIN
WITH Z11IN2J DO
BEGIN
A1:=-DTM(L5J)*RAV;
A2:=XPROM(L5J)/(2*SQRT(ADIFUS(L5J)*TIE));
A3:=-CONVOL(L6J*(1-B1*(1+ERRR(A2)))-CONEQ(L5J);
DCDT1:=A1*A3;
END;(*FIN DEL WITH*)
END;(*FIN DE DCDT1*)
(*****);
FUNCTION DCDT2 (Z12:FGP;L10:AS;L11:AS;N1:A22;RAV, B2, TIE:REAL):REAL;
(*PARA ALUMINIO*)
VAR
A1, A2, A3:REAL;
BEGIN
WITH Z12IN1J DO
BEGIN
A1:=-DTM(L10J)*RAV;
A2:=XPROM(L10J)/(2*SQRT(ADIFUS(L10J)*TIE));
A3:=-CONVOL(L11J*(1-B2*(1+ERRR(A2)))-CONEQ(L10J);
DCDT2:=A1*A3;
END;(*FIN DEL WITH*)
END;(*FIN DE DCDT2*)
(*****);
FUNCTION DCDT3 (Z13:FGP;M2:AS;M3:AS;N3:A22;RAV, TIE:REAL):REAL;
VAR
A1, A2, A3:REAL;
BEGIN
WITH Z13IN5J DO
BEGIN
A1:=-DTM(M2J)*RAV;
A2:=XPROM(M2J)/(2*SQRT(ADIFUS(M2J)*TIE));
A3:=(CONVOL(M3J)-CONEQ(M2J))*ERRR(A2);
DCDT3:=A1*A3;
END;(*FIN DEL WITH*)
END;(*FIN DE DCDT3*)
(*****);
BEGIN
WITH POLIN63 DO
BEGIN
ALF:=M7Z5I;
BET:=N7Z3N;
GAM:=M7Z3R;
EFS:=M7Z3A;
IF ALF OR BET OR GAM THEN
BEGIN
RKS:=DCDT1(POL, M7, N3, N6, RAV, B3, TIE);
RK15:=CONVOL(L15J);

```

```

CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK8 * H / 2;
RK9 := DCDT1 (PGL, M7, M8, N6, NAV, B3, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK9 * H / 2;
RK10 := DCDT1 (PGL, M7, M8, N6, NAV, B3, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK10 * H;
RK11 := DCDT1 (PGL, M7, M8, N6, NAV, B3, TIE + H);
CONVOL IMB1 := RK11;
RK5 := CONVOL IMB1 + H * (RK8 + 2 * RK9 + 2 * RK10 + RK11) / 6;
RK6 := (CONVOL IMB1 - RK5);
RK3 := (CONVOL IMB1 - RK5) * V1 / V2;
RK4 := XX + RK2;
RK1 := XY + RK5;
ML1 (MLS, NLI) := RK4;
ML2 (MLS, NLI) := RK1;
ML3 (MLS, NLI) := RK2;
ML4 (MLS, NLI) := RK3;
END (IFIN DE SA, S1, M4)
ELSE

```

```
IF IFS THEN
```

```
BEGIN
```

```

RK1 := DCDT2 (PGL, M7, M8, N5, NAV, B3, TIE);
RK9 := CONVOL IMB1;
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK1 * H / 2;
RK2 := DCDT2 (PGL, M7, M8, N5, NAV, B3, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK2 * H / 2;
RK3 := DCDT2 (PGL, M7, M8, N5, NAV, B3, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK3 * H;
RK4 := DCDT2 (PGL, M7, M8, N6, NAV, B3, TIE + H);
CONVOL IMB1 := RK4;
RK5 := CONVOL IMB1 + H * (RK1 + 2 * RK2 + 2 * RK3 + RK4) / 6;
RK6 := CONVOL IMB1 - RK5;
RK7 := (CONVOL IMB1 - RK6) * V1 / (2 * V2);
RK8 := XX + RK2;
RK9 := XY + RK7;
ML1 (MLS, NLI) := RK8;
ML2 (MLS, NLI) := RK9;
ML3 (MLS, NLI) := RK6;
ML4 (MLS, NLI) := RK7;
END (IFIN DE SA)

```

```
ELSE
```

```
BEGIN
```

```

RK1 := DCDT3 (PGL, M7, M8, N5, NAV, TIE);
RK15 := CONVOL IMB1;
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK1 * H / 2;
RK2 := DCDT3 (PGL, M7, M8, N6, NAV, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK2 * H / 2;
RK3 := DCDT3 (PGL, M7, M8, N6, NAV, TIE + H / 2);
CONVOL IMB1 := CONVOL IMB1 + RK3 * H;
RK4 := DCDT3 (PGL, M7, M8, N6, NAV, TIE + H);
CONVOL IMB1 := RK4;
RK15 := CONVOL IMB1 + H * (RK1 + 2 * RK2 + 2 * RK3 + RK4) / 6;
RK6 := CONVOL IMB1 - RK15;
RK7 := XY + RK6;
ML1 (MLS, NLI) := RK6;
ML2 (MLS, NLI) := RK7;
END (IFIN DE ABO)
END (IFIN DE RONKUN)

```

```

[*****]

```

```
PROCEDURE CRK (V, VX: REAL; RKXX, RKXY: A5; M0, M9: A0; N5: A25; RK1: REAL;
              T2: A2; VAR PCL: PCL);
```

```
BEGIN
  WITH INSLIN5 DO
    BEGIN
      IF T2 (>) AL THEN
        BEGIN
          RK1RKXX1:=RK1;
          RK1RKXY1:=CONVOL (M0)+(CONVOL (M9)-RK1RKXX1)*VX*150/VX;
        END
      ELSE
        BEGIN
          RK1RKXX1:=RK1;
          RK1RKXY1:=CONVOL (M0)-(RK1RKXX1-CONVOL (M9))*VX*150/(VX*2);
        END (*FIN DEL ELSE*);
      END; (*FIN DEL WITH*);
    END; (*FIN DE CRK*);
  (***)
```

```
PROCEDURE CONK (CVC: REAL; WWW: A25; LWC: A25; CON: PCL; I: REAL; VAR PCL: PCL;
              VAR VS, SX: REAL);
```

```
BEGIN
  WITH PCLWWW DO
    BEGIN
      IF WWW=POOL THEN
        BEGIN
          WRITELN ('***** I F M P O F, TIEMPO: 0:0,
                  SOUNDS');
          WRITELN; WRITELN ('SITIO:');
          CASE WWW OF
            FILM: WRITELN (' FILM');
            GOTA: WRITELN (' GOTA');
            POOL: WRITELN (' POOL');
          END;
        END;
      END;
```

```
DCONR (L51):=RK (Z51)*.001.0897;
DCONR (L5102):=RK (Z5102)*.22075.6324E-1;
DCONR (L5103):=RK (Z5103)*.700.8836;
DCONR (L5104):=RK (Z5104)*.073877.2225E-2;
DCONR (L5105):=RK (Z5105)*.875;
DCONR (L5106):=RK (Z5106)*.392306.1526E-2;
DCONR (L5107):=RK (Z5107)*.558.556;
DCONR (L5108):=RK (Z5108)*.215769.23E-2;
DCONR (L5109):=RK (Z5109)*.876923.177E-2;
DCONR (L5110):=LW.ESCONR (L5110);
VS:=VS-HACVE;
DCONR (L5111):=EF1;
DCONR (L5112):=EF2;
DCONR (L5113):=EF3;
DCONR (L5114):=EF4;
DCONR (L5115):=EF5;
```

```
IF WWW=POOL THEN
```

```
BEGIN
  WRITELN ('*****');
  WRITELN;
  WRITELN ('CONCENTRACIONES EN PESO') (WWW); LWC: WRITELN;
  WRITELN ('CONCENTRACION');
  WRITELN;
  WRITELN ('M0: ', M0, 'CONVOL (M0): ', CONVOL (M0));
  WRITELN ('M9: ', M9, 'CONVOL (M9): ', CONVOL (M9));
  WRITELN ('M1: ', M1, 'CONVOL (M1): ', CONVOL (M1));
  WRITELN ('M2: ', M2, 'CONVOL (M2): ', CONVOL (M2));
  WRITELN ('M3: ', M3, 'CONVOL (M3): ', CONVOL (M3));
```

```

WRITELN;
WRITELN('*****XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX');
END;
END; (*FIN DEL WITH*)
END; (*FIN DE CORK*)
(*****XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX*)
PROCEDURE LECTURA (VAR PGL: PGL; VAR LM: COMP30; VAR VE, VE, VP, VP,
AMP, ANG, AMF, TF, TG, TP,
CVE, TIEMPO: REAL; VAR XXU, XYU, GEU, BHU: VEC1);
VAR
Z: REAL;
ESC: A1;
B1: A2;
B2: A3;
B20: A22;
B4: A5;
E1: A27;
E2: A28;
BEGIN
(*LECTURA E IMPRESION DE LOS DATOS*)
(*INICIALIZACION DE LOS ARCHIVOS*)
ASSIGN(COFRAN, 'LUIS.D1');
ASSIGN(RES, 'LUIS.D2');
ASSIGN(COMPINC, 'LUIS.D3');
ASSIGN(VOL, 'LUIS.D4');
ASSIGN(DIFUS, 'LUIS.D5');
RESET(COFRAN);
RESET(RES);
RESET(VOL);
RESET(COMPINC);
RESET(DIFUS);
WITH PGLIFILM DO
BEGIN
WITH LM DO
BEGIN
FOR ESC:=CAFE TO MNO DO
BEGIN
READ(RES, Z);
ESCORIA(ESC):=Z;
END;
FOR B1:=AL TO MN DO
BEGIN
READ(RES, Z);
ELEC1(B1):=Z;
ACOMP1(B1):=Z;
END;
EF1:=ESCORIA(FAE);
EF2:=ESCORIA(FAO);
EF3:=ESCORIA(LMNO);
EF4:=ESCORIA(LSOS);
EF5:=ESCORIA(LSIO);
FOR B2:=D TO CU DO
BEGIN
READ(COMPINC, Z);
ELEC2(B2):=Z;
ACOMP2(B2):=Z;
END;
FOR B1:=AL TO MN DO
BEGIN
READ(COMPINC, Z);
ACOMP2(B1):=Z;

```

```

END;
CLASEO;
WRITELN;
WRITELN('*****');
WRITELN(WRITELN;
WRITELN('COMPOSICION INICIAL');WRITELN(WRITELN;
WRITELN('DE LA ESCORIA DEL BLENDFROD');WRITELN;
WRITELN('-----');WRITELN;
WRITELN('CaF=1, ESCORIA(CAFC):6:4, ' Ca=1, ACOMPO(CA):6:4;
WRITELN;
WRITELN('MnO=1, ESCORIA(MNO):6:4, ' Mn=1, ACOMPO(MNO):6:4;
WRITELN;
WRITELN('CaO=1, ESCORIA(CAO):6:4, ' Si=1, ACOMPO(CAL):6:4;
WRITELN;
WRITELN('FeO=1, ESCORIA(FEO):6:4, ' Si=1, ACOMPO(SI):6:6;
WRITELN;
WRITELN('SiO2=1, ESCORIA(SIO2):6:4);
WRITELN;
WRITELN('Al2O3=1, ESCORIA(AL2O3):6:4);
WRITELN;
WRITELN('*****');
END;(*FIN DEL WITH PDL*)
END;(*FIN DEL WITH CIND*)
(*LECTURA DE LOS COEFICIENTES DE TRANSFERENCIA DE MASA*)
FOR PDL:=FILM TO PDL DO
BEGIN
FOR Z:=ZAL TO ZFED DO
BEGIN
READ(COFRAN, PDL(Z:01..CTMIB4));
(*LECTURA DE DIFUSIVIDAD*)
READ(DIFUS, PDL(Z:01..ADIFUS4));
END;
END;
(*LECTURA DE VOLUMENES Y DATOS*)
(*VOLUMEN DE ...*)
(*ESCORIA*)
READ(VOL, VE);
(*SOTA*)
READ(VOL, VS);
(*POOL*)
READ(VOL, VO);
(*FILM*)
READ(VOL, VF);
(*AREAS DE CONTACTO METAL-...*)
(*POOL*)
READ(VOL, AMP);
(*SOTA*)
READ(VOL, AMS);
(*FILM*)
READ(VOL, AMF);
(*TEMPERATURA DE ...*)
(*FILM*)
READ(VOL, TP);
(*SOTA*)
READ(VOL, TS);
(*POOL*)
READ(VOL, TP);
(*CORRECCION DE VOLUMEN DE ESCORIA*)
PDL:=PDL+1;
(*CONTINUA AL INICIO*)
READ(VOL, TIEMPO);

```

```
FOR E1:=XXMN TO XXFD DO
```

```
  BEGIN
```

```
  FOR E2:=F TO DD DO
```

```
  BEGIN
```

```
    XXJ(E1, E2):=0;
```

```
    XYJ(E1, E2):=0;
```

```
    GZJ(E1, E2):=0;
```

```
    EDJ(E1, E2):=0;
```

```
  END;
```

```
END;
```

```
END; (*FIN DE LECTURA*)
```

```
(*****  
PROCEDURE IGUAL(M1:=22; VAR PCL:=F52; VAR LI:=COMPEO);
```

```
VAR
```

```
  EAG1:=A1;
```

```
  EAG2:=A2;
```

```
  LL1, LL2:=BOLEAN;
```

```
  BEGIN
```

```
    LL:=W1=FILM;
```

```
    LL2:=W1=SOYA;
```

```
    IF LL1 OR LL2 THEN
```

```
      BEGIN
```

```
        FOR EAG2:=AL TO MN DO
```

```
          BEGIN
```

```
            PCL:=W11.ACOMP(EAG2)+PCL+W13.DCONR(EAG2);
```

```
          END;
```

```
        FOR EAG1:=CAF2 TO MN DO
```

```
          BEGIN
```

```
            LM.ESCORIA(EAG1):=PCL+W13.DCONR(EAG1);
```

```
          END;
```

```
        END
```

```
      ELSE
```

```
        BEGIN
```

```
          FOR EAG1:=CAF2 TO MN DO
```

```
            BEGIN
```

```
              LM.ESCORIA(EAG1):=PCL+W13.DCONR(EAG1);
```

```
            END;
```

```
          END;
```

```
END; (*FIN DE IGUAL*)
```

```
(*****  
***** COMIENZO DEL PROGRAMA PRINCIPAL *****  
*****  
BEGIN (*PRINCIPAL*)
```

```
  LECTURA(PCL, EINC, VE, VS, VP, VF, AMP, AMS, AMF, TF, TS, TP, DVE, TIEMPO,
```

```
  XXU, XYU, ECU, CHU);
```

```
  MND:=10;
```

```
  MNP:=10;
```

```
  MMS:=10;
```

```
  MSP:=10;
```

```
  IT:=0;
```

```
  ROVE:=AMP/VF;
```

```
  ROVS:=AMC/VB;
```

```
  ROVP:=AMP/VP;
```

```
  VSD:=VS;
```

```
  VSP:=VP;
```

```
  VSE:=VE;
```

```
  VSE:=VE;
```

```
  L:=0;
```

```
  H:=0;
```







```

FRACKOL (CINC, POOL, PDL);
NEWTON (CINC, TIEP, POOL, P1, PDL, YNOE);
ACONED (YNOE, POOL, PDL, CINC);
END; (*FIN FOR P2*)
FOR J:=1 TO 11 DO (*FOR P3*)
BEGIN
  XLJ:=0.95*(J-1);
  SOXT (TIEP, XLJ, P1, POOL, PDL, GAL, P1, O, PSI, GAL203, R, RMN,
    S1, SCA, J);
  IF PSI=0 THEN PSI:=-1E-12;
  IF RMN=0 THEN RMN:=-1E-12;
  IF GAL=0 THEN GAL:=-1E-12;
  IF GAL203=0 THEN GAL203:=1E-12;
  IF SCA=0 THEN SCA:=-1E-12;
END; (*FIN DEL FOR P3*)
INTEGRAL (P1, POOL, PDL);
XPROMED (P1, O, R, S1, TIEP, PSI, RMN, GAL, SCA, GAL203, POOL, PDL);
RUNKU (ZMN, YMN, PDL, POOL, RAVP, RMN, TIEP, H, VP, VSP, XXUXXMN, PO,
  XYUXXMN, POJ, XXMN,
  PO, RKS, XXU, XYU, GGU, GGU);
CRK (VP, VSP, ZMN, ZMN0, YMN, YMN0, POOL, RKS, MN, PDL);
RUNKU (ZS, YS, PDL, POOL, RAVP, PSI, TIEP, H, VP, VSP, XXUXXSI, PO,
  XYUXXSI, POJ, XXSI,
  PO, RKS, XXU, XYU, GGU, GGU);
CRK (VP, VSP, ZSI, ZSI0, YSI, YSI0, POOL, RKS, SI, PDL);
RUNKU (ZCA, YCA, PDL, POOL, RAVP, SCA, TIEP, H, VP, VSP, XXUXXCA, POJ,
  XYUXXCA, POJ, XXCA,
  PO, RKS, XXU, XYU, GGU, GGU);
CRK (VP, VSP, ZCA, ZCA0, YCA, YCA0, POOL, RKS, CA, PDL);
RUNKU (ZAL, YAL, PDL, POOL, RAVP, GAL, TIEP, H, VP, VSP, XXUXXAL, POJ,
  XYUXXAL, POJ, XXAL,
  PO, RKS, XXU, XYU, GGU, GGU);
CRK (VP, VSP, ZAL, ZAL0, YAL, YAL0, POOL, RKS, AL, PDL);
RUNKU (ZFEO, YFEO, PDL, POOL, RAVP, GAL, TIEP, H, VP, VSP, XXUXXFEO, POJ,
  XYUXXFEO, POJ, XXFEO,
  PO, RKS, XXU, XYU, GGU, GGU);
PDL (POOL, RKZFEO, RKS);
CSRK (CVC, POOL, CINC, H, PDL, VP, VSP);
TIEMPO:=TIEP;
IGUAL (POOL, PDL, CINC);
END; (*FIN DEL FOR P1*)
WRITELN;WRITELN;WRITELN;
WRITELN('*****');
WRITELN('..... TIEMPO ', TIEMPO:8:5, ' SECONDO');
WRITELN;WRITELN('ESPEDIE          SITIO DE REACCION');WRITELN;
WRITELN('          FILM          GOYA          POOL');
WRITELN('SI: 6,          POLIFILM, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIGOTAI, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIPPOOL, ACCOMPISI: 8:6);WRITELN;
WRITELN('SI: 6,          POLIFILM, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIGOTAI, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIPPOOL, ACCOMPISI: 8:6);WRITELN;
WRITELN('SI: 6,          POLIFILM, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIGOTAI, ACCOMPISI: 8:6,          ');
POLIPPOOL, ACCOMPISI: 8:6);WRITELN;

```

```

POLIGOTAI.WOEQIZALROAI:8:5,' ',
POLIPDOLI.WOEQIZALROAI:8:5);WRITELN;
WRITELN('DAY':8,' ',POLIFILMI.ACCMPOICAI):8:6,' ',
POLIGOTAI.ACCMPOICAI:8:6,' ',
POLIPDOLI.ACCMPOICAI:8:6);WRITELN;
WRITELN('CAR':8,' ',POLIFILMI.WOEQIZCAOI):8:5,' ',
POLIGOTAI.WOEQIZCAOI:8:5,' ',
POLIPDOLI.WOEQIZCAOI:8:5);WRITELN;
WRITELN('MNI':8,' ',POLIFILMI.ACCMPOIMNI):8:6,' ',
POLIGOTAI.ACCMPOIMNI:8:6,' ',
POLIPDOLI.ACCMPOIMNI:8:6);WRITELN;
WRITELN('MNO':8,' ',POLIFILMI.WOEQIZMNOI):8:5,' ',
POLIGOTAI.WOEQIZMNOI:8:5,' ',
POLIPDOLI.WOEQIZMNOI:8:5);WRITELN;
WRITELN('FEC':8,' ',POLIFILMI.WOEQIZFEI):8:5,' ',
POLIGOTAI.WOEQIZFEI:8:5,' ',
POLIPDOLI.WOEQIZFEI:8:5);
WRITELN('*** ***** ***** ***** ***** ***** ***** *****');
TIEMPO:=TIEMPO+30;
END;
END.

```

PROCEDIMIENTOS Y FUNCIONES  
UTILIZADOS EN EL PROGRAMA

El primer procedimiento o función que aparece en el programa, son en realidad dos: FUNCTION POT y FUNCTION ERROR, el primero de ellos en una función utilizada para calcular la exponencial que aparece en la función ERROR. El segundo es la función, ya antes mencionada, utilizada para calcular los valores de la función ERROR.

En esta función se utiliza el método de SIMPSON para el cálculo de la integral con la que se define la función ERROR:

$$ERR(X) = \int_0^X \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-F^2) dF$$

Como ya se sabe, el método de SIMPSON es más exacto, conforme más subdivisiones se den al intervalo de integración; sin embargo al aumentar estas subdivisiones más se tarda el cálculo.

Después de varias pruebas se eligió el número de subdivisiones indicado en el programa.

El siguiente procedimiento, GAMMA, calcula inicialmente el número de moles de cada especie, para después calcular sus correspondientes fracciones mol.

Con las fracciones mol así obtenidas, es posible el cálculo de los coeficientes de actividad para las especies en la escoria y en el metal.

En el Procedimiento FRACMOL se encuentran las concentraciones en volumen de todas las especies, calculándose después el número de moles para Al, Ca, Mn y Si y alguna otra especie que se quiera incluir.

A continuación se presentan las funciones KMN, KAL, KSI y KCA, mediante las cuales se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas.

PROCEDIMIENTOS Y FUNCIONES  
UTILIZADOS EN EL PROGRAMA

El primer procedimiento o función que aparece en el programa, son en realidad dos: FUNCTION POT y FUNCTION ERROR, el primero de ellos en una función utilizada para calcular la exponencial que aparece en la función ERROR. El segundo es la función, ya antes mencionada, utilizada para calcular los valores de la función ERROR.

En esta función se utiliza el método de SIMPSON para el cálculo de la integral con la que se define la función ERROR:

$$ERR(X) = \int_0^X \frac{2}{\sqrt{\pi}} \exp(-E^2) dE$$

Como ya se sabe, el método de SIMPSON es más exacto, conforme más subdivisiones se den al intervalo de integración; sin embargo al aumentar estas subdivisiones más se tarda el cálculo.

Después de varias pruebas se eligió el número de subdivisiones indicado en el programa.

El siguiente procedimiento, GAMMA, calcula inicialmente el número de moles de cada especie, para después calcular sus correspondientes fracciones mol.

Con las fracciones mol así obtenidas, es posible el cálculo de los coeficientes de actividad para las especies en la escoria y en el metal.

En el Procedimiento FRACMOL se encuentran las concentraciones en volumen de todas las especies, calculándose después el número de moles para Al, Ca, Mn y Si y alguna otra especie que se quiera incluir.

A continuación se presentan las funciones KMN, KAL, KSI y KCA, mediante las cuales se calculan las constantes de equilibrio de las reacciones involucradas.

Con el procedimiento OMEGA se logra el calculo de las constantes molares de equilibrio.

Despues se presenta el Procedimiento NEWTON, que como su nombre lo indica representa el método de Newton para resolver el sistema de ecuaciones lineales. Es en este procedimiento donde es más notoria la ausencia de la sentencia GOTO, lo cual representó un gran problema en la elaboración de este procedimiento.

Subsecuente a esto se determinan las concentraciones al equilibrio mediante el Procedimiento ACONEQ, calculandose ademas en este mismo procedimiento las concentraciones en peso de cada elemento.

Las concentraciones así obtenidas toman el lugar de las concentraciones utilizadas al principio como iniciales.

Con el Procedure COXT se resuelven las ecuaciones diferenciales parciales, obteniendose las concentraciones en función de posición y tiempo.

Para obtener concentraciones promedio, se utiliza el Procedimiento INTEGRAL. A partir de las concentraciones promedio es necesario el calculo de las  $X$  promedio para resolver las ecuaciones diferenciales no-lineales. Para la determinación de las  $X$  promedio, se involucran dos procedimientos el Procedimiento INC y el Procedimiento XPROMED. Con el procedimiento INC se determina el argumento de la función ERROR a partir de un valor de la misma.

El procedimiento XPROMED calcula la  $X$  promedio utilizando el procedimiento INC.

Ya que se cuenta con las  $X$  promedio, es posible la solución de las ecuaciones diferenciales no-lineales, por medio del Procedimiento RUNKU, que utiliza el método de Runge-Kutta..

Con el Procedimiento CRK se calculan las concentraciones en volumen a partir de las concentraciones obtenidas en RUNKU.

A continuación se presenta el Procedimiento CORK, con el cual se transforman las concentraciones en volumen a concentraciones en peso y en el mismo se sustituyen estos valores para que funciones en la siguiente iteración como concentraciones iniciales.

Con el procedimiento LECTURA se logra la lectura de todos los datos iniciales. Mediante el procedimiento IGUAL es posible establecer una conexión entre las tres divisiones del programa: FILM, GOTA y POOL, es decir, al salir del FILM con el procedimiento se logra que la concentración final obtenida en este sea la concentración para que de inicio las iteraciones en la gota, lo mismo ocurre con la GOTA y el POOL. También se utiliza el procedimiento para que la concentración final obtenida en el FILM se utiliza en la siguiente iteración dentro del mismo FILM (lo mismo en la GOTA y en el POOL).

#### ESTRUCTURA DEL PROGRAMA

Como ya se describieron todos los procedimientos, el programa en sí es sumamente simple. Lo único importante es que se divide en tres partes, en la primera se calculan los cambios de concentración en la película, en la segunda en la gota y finalmente en la tercera en el POOL. Cada una de estas partes son exactamente iguales, es decir utilizan en el mismo orden los mismos procedimientos.

La única variación se presenta en cuanto a los intervalos de integración, ya que el de la gota es menor que el de la película y el pool.

También en cada parte se controla el tiempo de residencia del metal líquido en la película y la gota. Esto se logra a través de la variación del número de iteraciones en cada parte.

Una cuestion de gran importancia en el uso del programa, es el uso de los archivos.

En los archivos se encuentra almacenada toda la información que sirve como parametros de entrada para el programa.

En PASCAL a diferencia del FORTRAN, los archivos no pueden elaborarse directamente, si no que es necesario la creación de un programa independiente que genere el archivo requerido.

El programa original utiliza archivos para: coeficientes de difusión, coeficientes de transferencia de masa; estos coeficientes son para cada especie y para cada sitio de reacción.

Necesita otros archivos para composición inicial de la escoria y electrodo, y finalmente otro archivo para datos tales como temperaturas, areas, volúmenes, etc.

Por lo anterior existen dos programas adicionales al principal, con los cuales se consigue generar los archivos mencionados.

Uno de los programas genera los archivos para datos: coeficientes de transferencia de masa y composiciones iniciales. El otro genera el archivo de coeficientes de difusión. En este ultimo se pide los datos siguientes: las constantes  $D_0$  y  $B$  para la ecuación:

$$D = D_0 \text{EXP}(-B/T)$$

Donde:

$D$  = Difusividad

$D_0$  = Coeficiente de difusión

$B$  = constante característica para cada especie

$T$  = Temperatura en grados Kelvin

Antes de correr el programa principal es necesario correr los programas de generación de archivos.

Una observación del listado del programa puede indicar que el volumen del mismo es considerable, por lo que su tiempo de ejecución

es muy grande.

Se corrió el programa en dos computadoras distintas:

en la Burroughs B760C y en una Franklin FT-260.

La Burroughs es una macrocomputadora por lo que su capacidad de memoria es considerable, aun así el tiempo de ejecución es de alrededor de 6 minutos para entrar a las iteraciones del POOL.

El caso de la Franklin es algo distinto porque se trata de una microcomputadora con menor capacidad de memoria.

En este caso el tiempo de ejecución es de 5 minutos para la gota y 6 minutos para el FILM:ES notorio que la capacidad de esta maquina es grande comparada con otras computadoras, sin embargo el tiempo de ejecución es muy grande.