

00574<sup>4</sup>/<sub>29</sub>

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA  
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

ESTUDIO DE LA REACCIÓN  $Ti - TiO_2$  EN  
ACEROS INOXIDABLES  
MANUFACTURADOS POR EL PRES.

P r e s e n t a

Arturo Ortega Rodríguez

T E S I S

para obtener el grado de :  
Maestría en Metalurgia

México, D. F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN.

1990



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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.

## Contenido

<b>Contenido</b>	<b>i</b>
<b>Lista de Tablas</b>	<b>iii</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>iv</b>
<b>R E S U M E N</b>	<b>v</b>
<b>1 ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN</b>	<b>1</b>
<b>2 NATURALEZA DEL PROBLEMA</b>	<b>6</b>
<b>3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS</b>	<b>11</b>
3.1 Experimentación . . . . .	11
3.2 Técnicas Experimentales . . . . .	13
<b>4 DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>15</b>
4.1 Resultados Obtenidos de las Variaciones de la Actividad de los Oxidos de la escoria. . . . .	15
4.2 Resultados Obtenidos Respecto a los Niveles de Desoxidación. . . . .	16
4.3 Resultados Obtenidos del Análisis de Inclusiones Vía Microsonda. . . . .	19
<b>5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	<b>21</b>
5.1 Efecto de la variación de las actividades de los óxidos en la escoria sobre la composición del lingote. . . . .	21

5.2	Recuperación e introducción de titanio por los efectos de las adiciones de la aleación de FeTi y de CaSi. . . . .	23
5.3	Cambios de composición en las inclusiones no metálicas. . . . .	26
5.4	Equilibrios teóricos y experimentales. . . . .	29
5.5	Cálculos mediante el modelo matemático y su comparación contra los datos experimentales. . . . .	31
<b>6</b>	<b>CONCLUSIONES.</b>	<b>35</b>
<b>7</b>	<b>Tablas</b>	<b>38</b>
<b>8</b>	<b>Figuras</b>	<b>45</b>
<b>9</b>	<b>Apéndices</b>	<b>63</b>
<b>A</b>	<b>Equilibrios Termodinámicos Reportados</b>	<b>64</b>
<b>B</b>	<b>Cálculo para actividades de óxidos en la escoria</b>	<b>69</b>
<b>C</b>	<b>Método de cálculo para la actividad del <math>Cr_2O_3</math></b>	<b>71</b>
<b>D</b>	<b>Reacciones incluidas en el modelo de transferencia de masa</b>	<b>73</b>
<b>E</b>	<b>Composición inicial de FeO usada en el modelo</b>	<b>75</b>
<b>F</b>	<b>Pérdidas en la escoria por evaporación</b>	<b>78</b>
<b>G</b>	<b>Formación de los óxidos de titanio</b>	<b>80</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>84</b>

## Lista de Tablas

Composición del electrodo utilizado.....	39
Lista de experimentos.....	39
Composición química de las aleaciones utilizadas.....	39
Composición de inclusiones en el acero inoxidable estabilizado con titanio.....	40
Balace de masa característico; para el experimento M12.(ver tablas 1,2,3 y apéndice C).....	42
Resultados obtenidos por medio del modelo en presencia de sílice.....	44
Análisis de Oxígeno.....	44

## Lista de Figuras

Sección transversal de un horno para la refusión de electrodos por electroescoria.....	46
Resultados obtenidos por el efecto de variar las actividades de los óxidos en la escoria.....	47
Resultados obtenidos por el efecto de la adición de FeTi.....	48
Resultados experimentales de la refinación de un acero no estabilizado con titanio.....	49
Resultado gráfico del análisis de inclusiones.....	50
Equilibrio termodinámico escoria-metal.....	55
Equilibrio termodinámico Ti/Si.....	56
Equilibrio termodinámico Ti/Al.....	57
Comparación de actividad de FeO vs. actividad de SiO <sub>2</sub> , y actividad de la Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
Resultados del modelo y experimentales para el experimento M3.....	59
Resultados del modelo para una actividad de FeO variable.....	60
Compuestos formados por evaporación en la parte alta del molde.....	61
Muestreo del lingote para su análisis.....	62

## RESUMEN

Los aceros inoxidable son altamente susceptibles a la corrosión localizada debido al efecto de la precipitación de carburos de cromo en los bordes de grano. De aquí, que para contrarrestar este fenómeno se requiere de un nivel de titanio tal que en lugar de precipitar localmente los carburos base cromo, se induzcan homogéneamente los de base titanio.

De hecho, se establece que los aceros inoxidable estabilizados con titanio requieren de por lo menos cinco equivalentes de este elemento por cada uno de carbono. Adicionalmente, se sabe que al refinarse un electrodo de este tipo de acero por el PRES; debido a las condiciones altamente oxidantes que se generan durante la refinación deben esperarse pérdidas considerables de aquellos elementos que sean ávidos por el oxígeno.

De aquí que este trabajo se confina a la investigación de como controlar la transferencia de titanio y de otros elementos aleantes reactivos a través de la escoria del PRES, para que con ello los lingotes refinados con un margen de composición amplio satisfagan el estándar químico requerido.

Los experimentos realizados fueron diseñados para hacer un seguimiento de las reacciones escoria/metal de un acero SAE 321-Ti. En estos se rastreó los cambios de composición del metal y de los productos de la desoxidación. Estas variaciones se indujeron al hacer modificaciones de las actividades de los componentes de la escoria ( $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  y  $SiO_2$ ), y al introducir aleaciones de CaSi y FeTi en cantidades variables a través de la escoria durante la refinación.

Los resultados indican que: ( 1 ) las diluciones fuertes de los óxidos de la escoria en

el  $CaF_2$  y la presencia de una  $a_{SiO_2}$  relativamente alta (mayor que aquella que resulta de 12% de  $SiO_2$ ), promueven una  $a_{FeO}$  global en la escoria tan alta que se inducen pérdidas hasta de un 40% o más de Ti y Al del electrodo. ( 2 ) Para asegurar que el 0.045% C en este acero precipite como carburos de titanio y no como carburos de cromo, se requiere de: una dilución mínima de las actividades de los óxidos en el  $CaF_2$  en presencia de una  $a_{TiO_2}$  que resulta de 18 a 23% de  $TiO_2$  en la escoria del tipo  $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ ; y de adiciones de FeTi de un mínimo de  $9 \frac{Kg}{ton}$ . ( 3 ) Adicionalmente, si la refinación de este tipo de electrodos se hace a través de escorias del tipo  $CaF_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2$ , excepto que en ausencia de  $SiO_2$ , en las que se adicione la aleación de FeTi a niveles equivalentes, se obtendrá una mayor capacidad de introducción de Ti en el lingote refinado, el cual puede llegar a ser mayor que aquel que contenga el electrodo. Esto implica que el coeficiente de actividad del FeO en este tipo de escorias es menor y que por lo tanto al refinar un acero de esta serie el cual no haya sido estabilizado con titanio, puede llegar a producirse uno que si se estabilice con este elemento.

Respecto a la conducta química que experimentaron los productos de la desoxidación, la cual se caracterizó en términos de sus contenidos de  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MnO$ ,  $SiO_2$  y  $FeO$ , se establece que la relación de  $\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$  es la guía más sensible que indica las condiciones de refinación que experimenta el sistema. Así, si esta relación es mayor que la unidad, esto indica que el PRES operó bajo condiciones de autodesoxidación y que deberá esperarse ver pérdidas de los elementos que tienen una mayor afinidad por el oxígeno en los que se incluye al Ti. Por el contrario, si esta relación es menor que la unidad e incluso ésta llega a alcanzar un valor de 0.5, ésto indicará que se recuperarán la mayoría de los elementos reactivos y consecuentemente que se introducirá una cantidad substancial de titanio al lingote refinado.



## A B S T R A C T

It has been established that stainless steels have a high susceptibility to intergranular corrosion when subjected to a specific heat treatment. This is due to a localized precipitation of chromium carbides at grain boundaries which leave a depleted zone in chromium. To control this phenomenon, it is necessary to induce an homogeneous precipitation of titanium carbides instead of chromium carbides.

It is also recognized that the titanium-stabilized stainless steels need a minimum of five chemical equivalents of titanium by one equivalent of carbon in their composition to achieve that purpose. Additionally, it is known that when an electrode of this type of steel is refined by the ESR process, there are high losses of titanium during refining. Thus, the aim of this work is to investigate the transfer mechanism of titanium and other reactive alloying elements from the electrode to the refined ingot. This knowledge will allow us to obtain an ingot which could meet the required chemical composition.

Experiments were carried out to study slag-metal reactions by refining a stainless steel of the type SAE 321-Ti. In these experiments, the changes in composition of the metal and its inclusions were traced by Spectrographic and EPMA/EDX analysis, respectively.

To induce such changes in ESR ingots, the activities of the slag components ( $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $SiO_2$ ), were modified during the refining process of a given electrode. Thus, metal and slag compositions were gradually changed by adding several rates of both  $CaSi$  and  $FeTi$  through the slag during the refining process.

Results from these experiments indicate to us that: (1) strong dilutions of oxides in the slag promote a very high  $a_{FeO}$  in the patten such that there is up to 40% of titanium and aluminum losses. (2) to ensure the 0.045% carbon in the steel precipitates as titanium carbides rather than chromium carbides, it is required to add a minimum

of  $9KgFeTi/t$  through the slag. The specific slag composition under consideration is  $23.5CaF_2 - 23.5CaO - 23.5Al_2O_3 - 11.35SiO_2 - 18TiO_2$ . (3) regarding inclusion composition changes in ESR-ingots, it can be established that there is an inverse relationship between the  $\frac{TiO_2}{Al_2O_3}$  ratios in the inclusions and the transport of titanium to the ingot.

## Capítulo 1

### ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

El proceso de refinación por electroescoria (PRES) es uno de los más competitivos para producir aleaciones de alta calidad, especialmente aquellas que requieren de un trabajo de forja.

Este proceso se caracteriza por refundir al electrodo bajo una escoria en un molde enfriado por agua (ver figura 1). A través del electrodo fluye una alta densidad de corriente a bajos potenciales y dado que la escoria tiene la más alta resistividad eléctrica, el electrodo se funde por el efecto Joule. La escoria se mantiene líquida durante la refinación del electrodo debido a este efecto. En la punta del electrodo se forma una película líquida en primera instancia, la cual dará lugar a gotas que se desprenderán para formar la cabeza del metal líquido y consecuentemente al lingote refinado. La escoria desempeña varias funciones durante la refusión de los electrodos, como son las siguientes: proteger y refinar el baño metálico, sirve como fuente de energía térmica y como medio de transporte de masa (entre película-molde y lingote). La potencia eléctrica utilizada para realizar la refusión de un electrodo en una planta a escala industrial es de aproximadamente 1000 Kw-h/ton.

Una gran variedad de aceros que se refina por el PRES utilizan escorias cuya composición es en base a:  $CaF_2$ ,  $Al_2O_3$ , y  $CaO$ : en diferentes proporciones.

Una desventaja de este proceso, es que la actividad del  $FeO$  en la escoria puede incrementarse durante la refinación por diversas causas, como son: la introducción

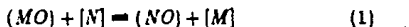
continua de cascarrilla de óxido a la escoria (la cual se forma en la superficie antes o durante la refusión del electrodo por la alta temperatura de la escoria líquida y la energía radiante que emite ésta hacia el electrodo), la absorción del oxígeno de la atmósfera, la formación de una película de óxido de hierro en la intercara metal líquido-escoria líquida y del oxígeno disuelto o el proveniente de las inclusiones del electrodo. De aquí que al tomar en cuenta lo anterior y al existir una región de inmiscibilidad del "FeO" en una parte del sistema  $CaF_2-CaO-Al_2O_3-FeO^{(15)}$ , la  $a_{FeO}$  puede alcanzar valores cercanos a la unidad. Esto implica necesariamente que debe esperarse la oxidación de las especies más reactivas del electrodo durante la refinación.

En resumen, estos factores, así como la composición química de la escoria y del electrodo, además de las condiciones de operación (C.D o C.A.), determinan el potencial oxidante global de la escoria.

En la literatura se reportan<sup>(1-4)</sup> diversos métodos para lograr el control del potencial oxidante de la escoria. Dentro de los más utilizados se encuentran los siguientes: refundir el electrodo bajo una atmósfera inerte, agregar un desoxidante a la escoria y agregar una cantidad suficiente de óxido del elemento susceptible a oxidarse en la escoria. Sin embargo, se ha encontrado que estos dos últimos métodos no son independientes uno de otro, sino que para lograr un efecto desoxidante efectivo del sistema escoria-metal líquido, se requiere de identificar a la reacción específica por medio de la que se obtiene el máximo índice de transferencia de especies, desde el electrodo hasta el lingote refinado.

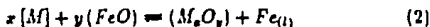
Para lograr el control de la homogeneidad química longitudinal de los lingotes, se han propuesto algunos modelos en base a un patrón de reacciones químicas. Tales modelos hacen uso de reacciones químicas y de relaciones termodinámicas para racionalizar los resultados experimentales.

Dentro de los modelos propuestos, tenemos a los que consideran las reacciones químicas en condiciones de cuasiequilibrio de intercambio entre la escoria y el metal, cuya reacción general es del siguiente tipo:



Se han reportado datos teóricos y experimentales<sup>[10]</sup> en los que se refundieron aceros al medio carbono y de baja aleación, a través de escorias del tipo  $CaF_2$  con diferentes relaciones de  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ . En estos experimentos no se usó una atmósfera inerte durante la refusión. Los resultados de este trabajo muestran que los contenidos de aluminio, silicio y manganeso se rigen por un equilibrio del tipo de la reacción (1). En estos experimentos, en los que no se utilizó un desoxidante, se observó que el potencial oxidante de la escoria ( $a_{FeO}$ ), se incrementó continuamente durante la refusión.

Otros modelos<sup>[7]</sup>, proponen el uso de varios equilibrios termodinámicos específicos entre la escoria y el metal para predecir las pérdidas de los elementos fácilmente oxidables del electrodo, tales como Al, Ti, Si, Mn, Cr, V, etc.. En este trabajo se consideran todas las actividades de los óxidos de la escoria, excepto el  $CaF_2$  el cual se considera inerte. Sin embargo, debe entenderse que este tipo de modelos solo es aplicable para determinadas composiciones de escoria, bajo las cuales las pérdidas por oxidación de algunos elementos aleantes, se puede conocer en base a equilibrios de desoxidación simples del tipo:



Es importante mencionar que estos estados de pseudoequilibrio deben considerarse a temperaturas relativamente altas (de 1700 – 2000° C). De qué que se establezca, que los modelos de equilibrio tienen el inconveniente de suponer que prevalece una temperatura constante y única en el sistema reactivo del PRES (es decir para todos los sitios

electroactivos donde ocurren las reacciones), y que se desprecien los factores cinéticos que contribuyen a la refinación. Debe entonces entenderse que estas consideraciones se han hecho para simplificar los cálculos que predicen la composición final del lingote, aún cuando la composición de la escoria cambia continuamente en el transcurso de la refinación.

Otro tipo de modelos<sup>(5)</sup> hacen uso de balances de masa entre el metal y la escoria en los diferentes sitios de reacción del PRES. La relevancia de este tipo de modelos se manifiesta al considerar que el control empírico de la desoxidación de la escoria se efectúa al mantener un valor mínimo y constante de  $FeO$  en la misma; por lo cual se fija la  $a_{FeO}$  a su valor mínimo de acuerdo a la composición de la escoria y del metal a refinar.

Con el propósito de estudiar los mecanismos involucrados durante la refinación de un acero inoxidable que contiene titanio como elemento aleante, se han realizado diferentes investigaciones<sup>(6-11)</sup> a escala laboratorio y planta piloto. Sin embargo en estos trabajos no se discierne claramente cuáles son las reacciones que operan durante la refinación del electrodo.

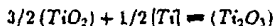
En los resultados de estas investigaciones, se ha observado que la pérdida de  $Ti$  está influenciada por las siguientes causas: el oxígeno de la atmósfera, la composición de la escoria, las reacciones electroquímicas involucradas y la rapidez de transferencia de masa en los diferentes sitios de reacción.

Pateiski et al.<sup>(6)</sup> encontraron que la reacción entre el titanio y el silicio se manifiesta

como una reacción acoplada. Esta reacción fue evaluada estadísticamente para varias condiciones experimentales, en las que se usó una escoria del tipo:  $Al_2O_3-CaO-CaF_2$ . Los contenidos de *Al*, *Ti* y *Si* en el lingote se contabilizaron teniendo en cuenta las diferentes actividades de  $TiO_2$  y  $SiO_2$  en la escoria.

Estos investigadores reportan que para evitar las pérdidas de *Ti* desde el electrodo hasta el lingote refinado, la mínima cantidad de  $TiO_2$  que se requiere tener en la escoria es del 20%. Adicionalmente, ellos establecen que las pérdidas de *Ti* del electrodo disminuyen si la refinación se realiza en escorias libres de  $SiO_2$ .

Sin embargo, Kruscinski<sup>(10)</sup> establece que la reacción:



la cual se promueve a contenidos mayores de 10% de  $TiO_2$ , induce pérdidas considerables de *Ti* durante la refinación.

## Capítulo 2

### NATURALEZA DEL PROBLEMA

Las necesidades tecnológicas a nivel mundial requieren cada vez de aceros de más alta calidad. De aquí que los procesos de manufactura con los que se obtiene a éstos materiales deban ser más versátiles y eficientes para que sus requerimientos mecánicos y químicos, además de su costo de producción sean competitivos en el mercado internacional. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo investigaciones a nivel nacional para que se propongan cambios en los procesos convencionales y/o que se busquen alternativas de procesos para alcanzar los objetivos descritos.

La manufactura de los aceros inoxidable en México es de gran importancia en la actualidad dada la amplia utilidad de éstos. Por ejemplo, la mayoría de estos aceros se caracteriza por su gran resistencia mecánica y resistencia a la corrosión.

La desventaja más grande que existe para manufacturar este tipo de aceros mediante los procesos convencionales ( VAD, AOD, etc.) es el largo tiempo de proceso y las pérdidas cuantiosas de elementos aleantes. En el caso del titanio, éstas pueden alcanzar hasta 90%. Además de estas desventajas, existe el problema de corrosión intergranular, la cual resulta de la precipitación de los carburos de cromo<sup>[8,9]</sup>.

En estos aceros, el problema de la corrosión intergranular se puede evitar mediante el uso de titanio o niobio como elementos aleantes. Estos elementos en proporciones apropiadas se combinan con el carbono, en forma tal que se evita el efecto nocivo que surge de la precipitación localizada de los carburos de cromo. Algunas otras ventajas que emergen de la estabilización de los aceros inoxidable es aquella que resulta en



las piezas soldadas. En éstas se ha encontrado que en las regiones vecinas a la unión se puede evitar el crecimiento excesivo del tamaño de grano de la fase ferrítica. Este fenómeno disminuye debido a que tanto el titanio como el niobio forman precipitados (carburos), que resultan ser estables a la temperatura de trabajo del proceso en cuestión. De aquí que se establezca que éstos elementos producen uniones por soldadura más fuertes y tenaces o que impartan a la unión de estos aceros un mayor grado de soldabilidad.

Dentro de la gran variedad de aceros inoxidable (martensíticos, ferríticos y austeníticos) que se conocen, tenemos al acero AISI 321-Ti. Este acero pertenece al grupo de los aceros austenítico, el cual tiene una mayor resistencia a la corrosión que los aceros martensíticos y ferríticos. Esto es debido a la estabilización de los carburos de titanio en lugar de los de cromo. Además, de lo descrito respecto a su elevada resistencia mecánica, y su resistencia a la corrosión a temperaturas elevadas, estos aceros presentan un alto grado de resistencia a la deformación a altas temperaturas con respecto al tiempo, (creep).

Por otro lado, el proceso de refinación por electroescoria (PRES), es uno de los procesos más ampliamente usado en la manufactura de aceros de alta calidad en los que se incluye principalmente a los aceros grado forja y en menor escala algunas superaleaciones. Otras de las bondades de este proceso, es la facilidad de hacer adiciones de aleaciones y desoxidantes, y de tener un control de la atmósfera durante la refinación. De aquí que este proceso resulta ser una de las vías más adecuadas para producir aceros inoxidables estabilizados al titanio.

Las cualidades de los materiales refundidos por el PRES se resumen de la siguiente manera:

- (1) Buena calidad superficial del lingote, la cual resulta ser un factor técnico y económico por medio del cual se contribuyen a alcanzar un proceso óptimo en la forja.
- (2) Ausencia de inclusiones exógenas de gran tamaño en la parte interna y externa de los lingotes
- (3) Bajo índice de macrosegregación en la direcciones radial y axial del ingote.
- (4) Bajo contenido de azufre y ausencia de inclusiones tipo sulfuro.
- (5) Ausencia de porosidades.
- (6) La solidificación de los lingotes tiene una estructura favorable para la forja, debido a que las dendritas están orientadas a lo largo del eje axial del lingote, y por existir un buen control en el tiempo local de solidificación promedio, se obtiene una distribución de tamaños menores de los carburos.

Aunque existen otros procesos alternativos de electrodo consumible ("VAR", "EBM", "VIM", "PAR", etc.) para producir aceros de alta calidad, por lo descrito anteriormente respecto al PRES, éstos procesos o bien no resultan ser tan versátiles en sus aplicaciones o sus parámetros de control presentan un menor número de grados de libertad.

La única desventaja del PRES como se mencionó anteriormente, es que la actividad del  $FcO$  en las escorias del tipo  $CaF_2/CaO/Al_2O_3/TiO_2(SiO_2)$ , alcanzan valores muy

altos.

Existen evidencias en la literatura<sup>[6]</sup> que establecen que el contenido de  $CaF_2$  de la escoria juega un papel muy importante en la refinación de electrodos. Esta importancia radica en que a altos contenidos de  $CaF_2$ , la actividad del  $FeO$  aumenta y que esto, por lo tanto conduce al sacrificio de los elementos de aleación más reactivos. Por tal motivo se requiere que la actividad del  $FeO$  en la escoria sea baja; para que así se disminuyan las pérdidas por oxidación de los elementos aleantes reactivos, tales como:  $Ca$ ,  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Si$ ,  $Mn$ ,  $Cr$  etc..

Se sabe que los sitios película-escoria, cabeza metálica-escoria y gota-escoria, están expuestos a distintos regímenes químicos y/o electroquímicos. Así, mientras que el metal reacciona en los dos primeros sitios debido a los potenciales electroquímicos impuestos en el modo de C.D., el sitio gota-escoria solo se ve afectado por las condiciones termoquímicas de la escoria. En la refinación de electrodos en el modo de C.A., se cree que los intercambios metal-escoria obedecen a una conducta de polarización. Esta premisa ha conducido a establecer que existe una superficie saturada de iones  $Fe^{2+}$  la cual se adhiere al anodo por una fuerza de tensión superficial. De aquí que se crea que existe una producción neta de " $FeO$ " en la región catódica y también a una producción de  $Al$  o  $Ca$ , los cuales se diluyen en el  $Fe$ .

Lo anterior conduce a establecer que la refinación es el resultado de un balance entre la producción y transporte de especies oxidantes y las reductoras en cada uno de los sitios electroactivos. Esto último está en congruencia con la conducta macroscópica del proceso que se da en términos de las reacciones de autodesoxidación o de intercambio entre la escoria y el metal.

En trabajos previos se ha reportado<sup>[6]</sup> que en la refinación de electrodos de aceros inoxidable estabilizados con titanio, los cuales se han realizado en escorias del tipo  $CaF_2-CaO-TiO_2$ , existen pérdidas de hasta 80% de este elemento aleante. La refinación realizada en tal investigación se hizo a diferentes niveles de composición de la escoria antes mencionada y bajo una atmósfera protectora de argón. Sin embargo, no se ha reportado en la literatura como se puede evitar este fenómeno.

De lo descrito anteriormente se infiere, que si la manufactura de aceros inoxidable estabilizados al titanio resulta ser de gran importancia en la actualidad por sus usos (en reactores químicos y nucleares, calderas industriales, turbinas, piezas en motores que trabajan a altas temperaturas, etc.) y si en los procesos convencionales existen pérdidas de hasta 80% de este elemento aleante<sup>[12]</sup>, resulta importante hacer un estudio tecnocientífico por medio del cual se proponga al PRES como una ruta alternativa de proceso para manufacturar este tipo de aceros. Es importante mencionar a este punto, que no solo se pretende refinar a un electrodo del acero AISI 321-Ti por esta vía para llegar a obtener un lingote que satisfaga integralmente el estándar químico requerido; sino que al hacer un estudio de este tipo, se encuentre la forma y/o el mecanismo por medio del cual al refinar un electrodo de este acero que no contenga Ti, se obtenga un lingote estabilizado con este elemento.

## Capítulo 3

### DISEÑO DE EXPERIMENTOS

#### 3.1 Experimentación

Dado que los objetivos de la presente investigación fueron cuantificar las pérdidas de los elementos reactivos y encontrar tanto el mecanismo por el que ocurre este fenómeno, como la forma de contrarrestar y predecirlo mediante un modelo: la campaña experimental se diseñó para discernir los efectos de la química de las escorias y el efecto duplex escoria/adiciones en los lingotes refinados.

Para determinar la influencia de la escoria en los lingotes refinados, se realizó una serie de refusiones en las que se aumentó discreta y ascendentemente la actividad del óxido de titanio o de la alumina o de la sílice en la escoria durante la refinación de un lingote dado. Adicionalmente, se realizó otro experimento en el que las actividades de los óxidos de la escoria decrecieron, al diluir gradualmente a éstos en la fluorita durante la refinación de un mismo lingote. En estos experimentos se realizó una desoxidación incipiente de la escoria con CaSi para evitar la formación de porosidades.

La segunda serie de experimentos se efectuó en base a los resultados de la primera parte de la campaña, en el sentido de seleccionar dos escorias de composición crítica para realizar adiciones de una aleación de FeTi. A estas escorias también se les desoxidó con la aleación de CaSi a un nivel constante y equivalente al que se usó en la primera parte de la campaña experimental.

Esta serie de experimentos tuvo la finalidad de cuantificar el índice de transferencia

del titanio de la aleación de FeTi, la cual se agregó a diferentes razones o a un nivel constante durante la refinación de un lingote dado.

Los lingotes refinados que se incluyen en el primer grupo de experimentos se designan como M3, M4, M7 y M8, mientras que los del segundo grupo se denominan como M10, M12, M15 y M18. Es importante mencionar que la refinación de los lingotes designados como M15 y M18, se realizó en escorias que no contuvieron sílice y que tanto las adiciones de FeTi como de CaSi se realizaron a una razón constante.

Los aspectos más importantes de ambos tipos de experimentos se recopilan en las tablas 1-3.

Las condiciones de refinación de los electrodos se hizo en forma tal que se asegurara sin ambigüedad la detección de los efectos inducidos tanto por los cambios de las actividades de los óxidos como los que se obtuvieron de las adiciones de FeTi y CaSi durante la refinación de un lingote dado. Esto es, el lapso de refinación en cada una de las modalidades de la experimentación descrita, se realizó de manera tal que el electrodo se refinara para producir una altura de lingote de aproximadamente 60-100 mm.

Los lingotes refinados alcanzaron hasta 650 mm de altura y su diámetro promedio fue de 150 mm.

Con el objeto de estimar en la mejor de las medidas la severidad máxima de las pérdidas por oxidación de los elementos altamente reactivos, que se genera durante la refinación, todos los electrodos se refinaron sin que se usara ninguna atmósfera protectora.

### 3.2 Técnicas Experimentales

La refinación de los electrodos se realizó en una unidad PRES del CENIM España<sup>1</sup>, la cual tiene una capacidad de 200 kVA.

El seguimiento químico de los efectos inducidos por los cambios de las actividades tanto en el metal como en la escoria, se rastreó cuidadosamente en el lingote refinado de la siguiente manera:

1.- Con la rapidez promedio de consumo de los electrodos, la cual se determinó a partir de los cambios de velocidad de refusión a tiempos discretos y del cómputo del volumen de metal solidificado, se identificaron las alturas del lingote refinado en los que se indujo un cambio.

2.- De cada una de estas zonas del lingote se cortaron muestras en forma de discos para realizar los análisis químicos.

3.- Una vez realizados los análisis discretos, de estos discos se obtuvieron muestras de 35mm x 25mm x 25mm para efectuar en éstas el análisis químico de las inclusiones y la cantidad de gases.

4.- Las muestras usadas para el análisis de las inclusiones, también se usaron para determinar la distribución del tamaño de éstas y para realizar algunos ensayos metalográficos.

5.- La preparación de las muestras para realizar los ensayos descritos en el punto cuatro fue como sigue:

las muestras obtenidas se prepararon metalográficamente por la técnica convencional ( corte, desbaste grueso, desbaste fino, pulido grueso, pulido fino y análisis de inclusiones ). El desbaste se realizó con lija de diferente granulometría y se usó agua como lubricante. El pulido se realizó con pasta de diamante de diferentes tamaños. 6

<sup>1</sup>Estos experimentos fueron parte de un proyecto bilateral entre U.N.A.M.-CONACYT y el CENIM perteneciente al Consejo Superior de Investigación Científica de España.

y 1 micrómetros ( $\mu\text{m}$ ), y se usó un lubricante óleo.

El estudio de los cambios de composición que se indujeron en los lingotes, se rastreó mediante análisis por Espectrografía de Emisión y Espectroscopia de Absorción Atómica. Adicionalmente, se determinaron los contenidos totales de oxígeno y nitrógeno en los aceros mediante la técnica de fusión al vacío.

Debido a que en algunas refusiones se observó una fuerte emisión de gases, también se recolectaron los polvos condensados de estos, los cuales se adherieron en la superficie alta de los moldes. Estos polvos, por tener una composición química compleja, solo se analizaron cualitativamente por Rayos X.

Con el objeto de identificar las reacciones que se efectuaron en el sistema escoria-adiciones-metal líquido, se realizaron los análisis químicos de las inclusiones mediante "EDX" y "EPMA". El microscopio con el que se hicieron estas determinaciones es un Jeol JSM-35CF. El voltaje de excitación usado fué de 20 kV y el tiempo de adquisición de la señal fué de 100 segundos.

El análisis de inclusiones vía microsonda se realizó en cada muestra al azar en un promedio de 25 partículas. Las inclusiones que se analizaron tuvieron un tamaño promedio de ocho micrómetros. Este tamaño se eligió porque las partículas menores a ocho micrómetros reportaban cantidades altas de Fe, lo cual quiere decir que al hacer el análisis de la inclusión, el haz electrónico penetraba hasta lograr la excitación de la matriz. El análisis se realizó en el modo "puntual" de pantalla.



## Capítulo 4

### DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 Resultados Obtenidos de las Variaciones de la Actividad de los Óxidos de la escoria.

Los cambios de composición en el lingote que se indujeron por el efecto de cambiar las actividades de los óxidos de la escoria durante la refinación de un mismo experimento se muestran en la figura 2 a-e. En esta figura, en la que se graficaron los cambios de la composición (actividades) partiendo de una composición inicial de la escoria vs. las variaciones de la composición de los lingotes designados como M3, M4, M7 y M8, se aprecia que al ser estas composiciones comparadas contra las del electrodo, hubo una pérdida considerable de los elementos aleantes reactivos. Debe mencionarse que dentro de las pérdidas más significativas, las de Al, Ti, Cr y Mn fueron las más críticas. Así, mientras en los lingotes M3 y M4 se detectó un decremento de Al el cual varió desde 0.02 hasta 0.01%, en los experimentos M7 y M8 el decremento de este elemento fue tan drástico que este llegó a ser detectable solo por la vía de Espectroscopia de Absorción Atómica. Los niveles de Ti alcanzados en el lingote M7, el cual fue refinado a través de una escoria con contenidos de  $\text{CaF}_2$  variable (25-55%), fue sin duda, aunque constante el más bajo que se obtuvo en toda la serie de experimentos, ver figura 2b. De este experimento, también resulta importante mencionar que aunque el nivel de cromo fue en promedio el que presentó el mayor índice de recuperación, su composición osciló, como se muestra en la figura 2e, entre 16.9% y 17.15%.

Por otro lado el menor contenido de cromo, fué aquel que se detectó en el lingote M3, el cual se refinó a través de la escoria inicial 20/30/30/10/10, y a la que se adicionó  $TiO_2$  desde 10% hasta 35%.

Si se comparan los niveles de Mn alcanzados en los lingotes M3 y M4 contra los que se obtuvieron en el lingote M7, los cuales se muestran en la figura 2; y estos a su vez se comparan contra la composición del electrodo (1.56%), se observa que las pérdidas más fuertes se encontraron en los lingotes M3 y M4 (1.3%). El menor índice de pérdidas de Mn se detectó en el lingote, en el que se diluyeron las actividades de los óxidos en el  $CaF_2$ , o sea en el lingote M7.

Respecto a los niveles de silicio que se obtuvieron en esta serie de experimentos ( M3, M4, M7 y M8 ), en la figura 2c, se muestran, en congruencia con otros resultados publicados previamente, que este elemento se transfiere en una proporción directa al nivel de desoxidación con CaSi que se aplique a la escoria. Esto es, mientras en el lingote M3, el cual se desoxidó con la rapidez más alta (8.765 Kg CaSi/ton), se logró introducir hasta 0.9% de Si, en el lingote M8 al cual se le desoxidó al índice más bajo (1.55 Kg CaSi/ton), se obtuvo solamente el nivel equivalente del electrodo.

#### 4.2 Resultados Obtenidos Respecto a los Niveles de Desoxidación.

Los resultados de los experimentos en los que se intentó contrarrestar las pérdidas de los elementos reactivos se muestran en las figuras 3 a-e y 4 a-d, los cuales corresponden a los lingotes M10, M12 y M15, respectivamente.

Es importante observar en estas figuras que en el origen de las ordenadas a diferentes valores de las abscisas, para efectos de comparación de los cambios que se producen en el lingote con respecto a las adiciones de FeTi y CaSi, se grafican las composiciones

de los electrodos.

En la figura 3, la cual corresponde al experimento M10, se observa claramente que el nivel de adiciones mínimo que debe agregarse para lograr alcanzar la composición del electrodo es de aproximadamente 8.5 Kg FeTi/ton a un nivel de desoxidación de 1.83 Kg de CaSi/ton.

Otro aspecto importante de los resultados relativos a este mismo experimento es que el índice de recuperación de todos los elementos aleantes en este lingote es, como se espera, directamente proporcional al índice de adiciones de FeTi.

De lo relativo a los resultados de los experimentos M12 y M15, los cuales se obtuvieron de la refinación de electrodos a través de escorias con y sin sílice y a un nivel de adiciones de FeTi dado, se observa en la figura 4 a-d que los índices de recuperación o de introducción de las especies más reactivas es fuertemente dependiente de la presencia o ausencia de la sílice. Esto es, mientras los contenidos de Al y Ti son mayores en el lingote M15; aun a pesar de que el nivel de desoxidación con CaSi (1.58 Kg/ton) y de adiciones de FeTi (7.56 Kg/ton) en este lingote fueron menores que el lingote M12, esto es 1.83 Kg de CaSi/ton y 10.3 Kg FeTi/ton. Los contenidos de silicio y los de manganeso por ser dependientes del contenido de Si del CaSi y por lo tanto de los niveles de desoxidación, mostraron una conducta aparentemente, incongruente.

Adicionalmente, en esta figura se observa que aunque se use un nivel de adiciones constante a lo largo del proceso de refinación de ambos lingotes, los niveles de introducción de Ti y Al, no son necesariamente constantes, sino que se avisa un efecto cinético entre las adiciones y los cambios de composición que sufre la escoria. Sin embargo, los cambios que se visualizan en la figura 4 respecto al Si y Mn son diferentes a los encontrados para Ti y Al. Esto es, el contenido de Si para el lingote M12 se

mantiene constante en 0.54%, a todo lo largo del lingote, aunque en este hay una introducción importante del elemento reactivo (Si). Con respecto al Mn para este mismo lingote también existe un pequeño aumento de 0.06%, esto a partir de una altura de 17 cm, el cual se mantiene constante hasta el final del proceso de refinación.

Por otro lado en el lingote M15, aunque hubo pérdidas de Si durante la refinación, éste se mantuvo constante en 0.30% durante todo el experimento. Por lo que respecta al contenido de Mn para éste mismo lingote ( M15 ), estuvo fluctuando entre 1.48 a 1.60% durante todo el experimento.

Además de estos experimentos (M10, M12 y M15), se realizó un experimento denominado M18 (ver figura 5), en el que se estudia cual es el índice de transferencia de Ti del FeTi, a través de la escoria. En este experimento se refinó un electrodo de acero inoxidable cuyo contenido de Ti inicial es menor de 0.05%, lo cual lo hace más importante que los anteriores, dado que no solo se refina un electrodo, sino que además se intenta obtener un lingote de acero inoxidable estabilizado con Ti.

De los resultados que se muestran en figura 5 se puede obtener la siguiente información: (a) La transferencia de Ti hacia el lingote fué de 0.18% en promedio, esto se obtiene con una adición de 5.27 Kg FeTi/ton y 2.64 Kg CaSi/ton como desoxidante. (b) El efecto de la adición de  $Al_2O_3$  en la escoria, que va desde 0 a 20% no es considerable en los cambios de composición en el lingote para los elementos reactivos Al, Ti, Si y Mn. Esto es, la variación en el contenido de Al en el lingote es de 0.009% a 0.017%, para el Si hay una variación de 0.45 a 0.60% (0.5% Si inicial) y el contenido de Mn en el lingote se mantiene constante, aunque hay una pérdida de 0.06% (de 1.65% Mn inicial a 1.60% Mn final). Cabe enfatizar que este experimento se realizó en ausencia de sílice.

Por otro lado con respecto al Ti, no se logró obtener los cinco equivalentes de este

elemento aleante por cada uno de C (0.07% C inicial). Esto quiere decir que para obtener un lingote de acero inoxidable estabilizado con Ti, se deberían obtener 0.35% Ti en el lingote.

#### 4.3 Resultados Obtenidos del Análisis de Inclusiones Vía Microsonda.

Finalmente, cabe mencionar que el efecto de las variaciones de los óxidos en la escoria y los niveles de adición de CaSi y FeTi fué rastreado por medio del análisis de inclusiones. Los resultados de este análisis están reportados en la tabla 4, en porciento en peso. En ésta tabla se observa que para todos los experimentos, en los cuales se realizó el análisis de inclusiones (M3, M4, M7, M8 y M10) existe una relación más sobresaliente entre el porciento del  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ , que entre los óxidos restantes,  $Cr_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $FeO$ ,  $MnO$  y  $SiO_2$ . Esta observación conduce a obtener la relación de  $\frac{\%TiO_2}{\%Al_2O_3}$  como guía sensible de los productos de la desoxidación.

En las figuras 6 a-e se muestran los resultados en forma de graficas, para cada experimento específico, M3, M4, M7, M8 y M10. En éstas se hace una comparación entre el valor correspondiente de la relación de óxidos ( $\frac{\%TiO_2}{\%Al_2O_3}$ ) en las inclusiones y los contenidos de Ti/Si en el lingote. Esta comparación se hace para observar el comportamiento entre los productos de la desoxidación y la recuperación de las especies reactivas. De esta observación se puede decir, que cuando la relación  $\frac{\%TiO_2}{\%Al_2O_3}$  alcanza un valor muy alto, como es el caso del experimento M7 (ver figura 6 c), en el cual se obtiene un valor de 12.78 a 35% de  $CaF_2$  en la escoria, la transferencia de las especies reactivas es menor. En forma contraria a lo anterior, si en esta relación se obtienen valores menores de 0.6, entonces la transferencia de especies reactivas será mayor. Esto se puede observar en la figura 6e: o sea cuando la relación de  $\frac{\%TiO_2}{\%Al_2O_3}$  alcanza un valor

de 0.55, la introducción de especies reactivas es mayor. El valor de 0.55 se obtiene a un nivel de 8.5 Kg de FeTi/ton, que comparados con la figura 3, en este punto los elementos reactivos (Al, Ti y Si) se transportan al lingote.

## Capítulo 5

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 5.1 Efecto de la variación de las actividades de los óxidos en la escoria sobre la composición del lingote.

Los resultados encontrados respecto al primer grupo de experimentos, muestran evidentemente que la variación de las actividades de los óxidos en la escoria, (la cual se obtiene ya sea por el efecto de su dilución en el fluoruro de calcio o al aumentar su actividad en la escoria en forma ascendente) influyen en forma decisiva y negativa al transporte de los elementos reactivos. Estos parámetros son tan adversos e importantes que en ninguno de los lingotes refinados se alcanzó el equivalente a la composición del electrodo. En la primera serie de experimentos o sea en M3, M4, M7 y M8, se presenta una excepción aparente con respecto a la recuperación de los elementos aleantes. Esto es, en el lingote M3 el silicio alcanzó hasta 0.9%. Sin embargo, si analizamos la cantidad de desoxidante agregado durante la refinación, veremos que se empleó 8.765 Kg/ton de la aleación de  $CaSi$ . De aquí que se establezca que aún a pesar de utilizar un alto índice de desoxidación como éste, el nivel de  $Ti$  alcanzado en el lingote fué muy bajo (0.08% a 0.11%), y que el contenido de silicio que se alcanzó en el lingote provino directamente del desoxidante. Por lo tanto se establece que las escorias utilizadas en M3, M4, M7 y M8 poseen un coeficiente de actividad de ' $FeO$ ' global tan alto que promueven pérdidas considerables de los elementos reactivos durante la refinación. La reacción general que expresa la pérdida de estos elementos es congruente con otros trabajos de investigación

previos<sup>(10,11)</sup>, y se representa mediante la siguiente reacción:



donde  $M$  en este caso representa a los elementos reactivos como son:  $Al$ ,  $Ti$ ,  $Si$ ,  $Mn$  y  $Cr$ .

La severidad de las condiciones oxidantes en el sistema PRES se manifiesta claramente en el efecto gradual y ascendente de la dilución de los óxidos en el fluoruro de calcio. Así, en el experimento M7, como se observa en la figura 1(a-e), mientras el aluminio ni siquiera se detectó incipientemente y los niveles de  $Ti$  y  $Si$  son prácticamente los más bajos, los contenidos de  $Mn$  y  $Cr$  son también afectados por la alta actividad del  $FeO$  que se indujo durante la refinación. Es importante mencionar que dichos cambios ocurrieron no obstante al hecho de que la escoria se desoxidó con 1.92 Kg/ton de la aleación de  $CaSi$ . Así, con la idea de confirmar la naturaleza altamente oxidante de las escorias, hasta decir que las condiciones utilizadas para los experimentos M3 y M4, fueron las que indujeron el máximo índice de pérdidas de cromo.



## 5.2 Recuperación e introducción de titanio por los efectos de las adiciones de la aleación de FeTi y de CaSi.

Del análisis de los resultados que se muestran en las Figuras 3, 4 y 5; se establecen los siguientes puntos: (i) para evitar la precipitación indeseable de los carburos de cromo en este tipo de lingotes, la adición mínima de  $FeTi$  que debe realizarse a través de la escoria 23.5/23.5/23.5/23.5/11.35/18, o sea específicamente para las condiciones en que se refinó el experimento M10; esta adición debe ser mayor de 8.5 Kg/ton. Esto quiere decir que al refinar un electrodo de acero inoxidable que contenga 0.04% de carbono, deberá asegurarse la introducción de al menos 0.20% Ti, el cual se logrará con el nivel de adiciones descrito de la aleación de  $FeTi$ . Es importante enfatizar que con este nivel de adiciones de la aleación de  $FeTi$  a través de la escoria, no solo se logrará un mayor índice de transferencia de Ti, sino que también se puede lograr la transferencia de Al, Si, Mn, y Cr hasta obtener los contenidos equivalentes a los del electrodo, ver figura 3.

(ii) Si la refinación de este tipo de aceros se realiza a través de escorias libres de sílice y con adiciones de la aleación de  $FeTi$ , se obtendrá una mayor capacidad de introducción de Ti en el lingote; el cual puede llegar a ser mayor que aquel que contiene el electrodo. Esto se observa claramente cuando se comparan los resultados encontrados entre los experimentos M12 y M15, los cuales se muestran en la figura 4.

(iii) Por otro lado si analizamos los resultados que se encuentran en la Figura 4, en la cual la actividad de la sílice de la escoria utilizada en M15 solo está dada por la oxidación del silicio del desoxidante (esto es, por la oxidación del silicio contenido en la aleación de  $CaSi$ ), entonces se observará que el silicio del electrodo solo se transfiere parcialmente al lingote refinado. De estos resultados se infiere que mientras la actividad

de la sílice en la escoria se mantenga en un nivel muy bajo, esto es, menor que aquella actividad que se obtiene de 5%  $SiO_2$  en la escoria, se podrá lograr una transferencia eficiente de las especies reactivas.

(iv) En base a los resultados obtenidos de los lingotes M12 y M16, se realizó el experimento M18, en el cual se apoya la validación del mecanismo de introducción de titanio en el lingote. Este experimento se realizó para producir un acero inoxidable estabilizado con titanio, a partir de un electrodo de acero inoxidable que no contuvo titanio en su composición inicial. Los resultados de este experimento demuestran que cuando existe un nivel del óxido en la escoria ( $a_{TiO_2}$ ), del elemento aleante que se desea introducir o recuperar y se adiciona una aleación cuyo contenido del elemento aleante sea mayor de 60% (Ti) éste se podrá introducir a través de la escoria hasta alcanzar el nivel requerido para evitar la precipitación del carburo de cromo. Por otro lado en la figura 4 se observa que es posible refinar un electrodo de este tipo sin tener pérdidas de elementos reactivos, e introducir al titanio como elemento aleante bajo estas condiciones (ver condiciones de refinación de este experimento en la tabla No.2). Debe mencionarse que aunque no se llegó a obtener los cinco equivalentes de Ti requerido por cada uno de C, esto se debió a que la cantidad de  $FeTi$  (6.27 Kg/ton), no fué lo suficientemente alta como para obtener el nivel deseado de este elemento (0.35% Ti). Además, puede aseverarse que las variaciones de las actividades dadas por las adiciones de 0-10% de  $Al_2O_3$  en la escoria, no tienen una influencia significativa en la refinación; como se observa en la figura 5. Esto implica que a contenidos altos de  $TiO_2$  (25% en la escoria), y en ausencia de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  en la escoria; la reacción de desoxidación con  $CaSi$  es más eficiente.

Adicionalmente a los puntos descritos, debe mencionarse que aunque los contenidos

de aluminio en los lingotes M12 y M16 se hayan incrementado gradualmente desde 0.015% hasta 0.06% y desde 0.04% hasta 0.085% respectivamente, esto no se induce solo por el efecto inherente de la escoria sino más bien que se ha logrado abatir la actividad de  $FeO$  durante la refinación debido al efecto del Al en el FeTi y al FeTi mismo, además del desoxidante agregado. Este efecto se ha manifestado a tal punto en el que se visualiza el control de la refinación no tanto por las reacciones de desoxidación del tipo (2) sino más bien por las reacciones de intercambio metal/escoria del tipo (1):



En este caso  $M$  y  $N$  representan al: Ca y/o Al y/o Ti.

De los puntos antes mencionados, se deduce que si la refinación de este tipo de aceros se realiza en escorias libres de sílice, se obtendrá un mayor índice de introducción de titanio y aluminio, lo cual indica que la presencia de la sílice en la escoria hace que se incremente el coeficiente de actividad global del  $FeO$  del sistema escoria/metál.

### 5.3 Cambios de composición en las inclusiones no metálicas.

Respecto a los cambios de composición en las inclusiones no metálicas, los cuales fueron inducidos por los cambios de las actividades de los óxidos en la escoria y por los niveles de adición de las aleaciones de  $CaSi$  y  $FeTi$ , se encontró que la relación de  $\%TiO_2 + \%Al_2O_3$  es la guía más sensible del proceso de refinación, ya que nos indica el nivel de desoxidación global que se alcanzó en el sistema.

En la figura 6 (a-e) se reportan los resultados, y a partir de éstos se establecen los puntos siguientes:

(i) Las diluciones de los óxidos en el fluoruro de calcio en la escoria inducen cambios significativos en las relaciones de  $\%TiO_2 + \%Al_2O_3$  de las inclusiones, en forma tal que específicamente entre el intervalo de 35% a 40% de  $CaF_2$  en la escoria, a través de la cual se refinó el lingote M7, se observa un máximo. Esto es, la relación de  $\%TiO_2 + \%Al_2O_3$ , específicamente a 35% de  $CaF_2$  alcanza un valor tan alto como 12.7, mientras que a niveles de  $CaF_2$  menores o mayores que éste, ésta relación oscila en el intervalo de 2.8 a 4.4. De aquí que si se toma esta relación como un indicador del potencial oxidante de la escoria, debe decirse que en congruencia con las variaciones de composición del lingote en términos de  $Mn$  y  $Cr$ , a esta composición de escoria se induce la actividad de  $FeO$  más alta.

ii) En lo referente al efecto de modificar la actividad de  $SiO_2$  de la escoria durante la refinación como fué el caso específico del experimento M4, los resultados del análisis de las inclusiones, los cuales se dan por la misma relación de  $\%TiO_2 + \%Al_2O_3$ , muestran también que a actividades de sílice dadas por aproximadamente 10-15%  $SiO_2$ , esta relación alcanza un valor máximo de 4.5 a 5.3. De esto, se establece también que a estas

actividades de sílice en la escoria, como se comprueba por las inflexiones que sufren los cambios de composición en este lingote, se espera el máximo poder oxidante de ésta.

iii) Por lo que al cambio de actividad de  $TiO_2$  en presencia o ausencia de sílice en la escoria se refiere, se encontró una aparente incongruencia, respecto a lo descrito previamente. Esto es, en el lingote M3, el cual se refinó con 10% de  $SiO_2$ , se presentó en promedio una relación de  $\%TiO_2 \div \%Al_2O_3$ , menor que en lingote M8; el cual se refinó en una escoria libre de sílice. Así, mientras en el lingote M3 se obtuvo una relación de 2.06, en el experimento M8 fué de 3.4. Sin embargo, esta contradicción que surge del análisis de los lingotes M3 y M8, se aclara cuando se observa en la tabla 2, que el índice de desoxidación con la aleación de  $CaSi$  en M3 es aproximadamente cinco veces mayor que la utilizada en M8. De aquí, se establece que a niveles de desoxidación altos con la aleación de  $CaSi$ , se disminuye la actividad de  $FeO$  en la escoria y por lo tanto, las relaciones de los óxidos de las inclusiones se ven afectados.

(iv) En congruencia con los resultados del análisis de los cambios de la composición del acero por efecto de las adiciones de  $FeTi$  a través de la escoria, y particularmente con los resultados del experimento M10, se encontró que la relación de  $\%TiO_2 \div \%Al_2O_3$  en las inclusiones se decreció desde 1.2 hasta aproximadamente 0.5, ver figura 6(e). De esto se infiere que mientras el PRES como reactor está operando bajo condiciones dictadas por las reacciones del tipo (2), la relación de  $\%TiO_2 \div \%Al_2O_3$ , la cual es indicadora del grado de oxidación que alcanza el sistema escoria/metal, será mayor que la unidad. Por el contrario si esta relación es menor que la unidad o específicamente cuando esta relación alcanza el valor de 0.5 entonces el sistema será gobernado por reacciones del tipo (1):  $[M] + (NO) = (MO) + [N]$ ; donde  $M$  y  $N$  representan principalmente al  $Al$  y  $Ti$ , y,  $(NO)$  y  $(MO)$  representan a la alumina y al óxido de titanio

en la escoria. En este caso se espera que la actividad de  $FeO$  sea más baja que en los experimentos M3, M4, M7 y M8.

#### 5.4 Equilibrios teóricos y experimentales.

Con el propósito de racionalizar los resultados teóricos con los puntos descritos anteriormente respecto a los cambios de composición de los lingotes refinados, se muestran los resultados teóricos y experimentales en las figuras 7-9. Estos equilibrios teóricos se obtuvieron de las correlaciones de las actividades de los óxidos en las escorias a base de fluoruro de calcio reportadas en la literatura<sup>[7]</sup>. Los intervalos de actividades se seleccionaron en base a los intervalos de composición de las escorias con las que se refinaron los electrodos en la presente investigación.

Debido a los efectos que indujeron los cambios de las actividades de los óxidos de las escorias en la composición del lingote, en la figura 6 se incluyen, los equilibrios  $[Cr]/(Cr_2O_3)$ ,  $[Si]/(SiO_2)$ ,  $[Ti]/(TiO_2)$  y  $[Al]/(Al_2O_3)$ . En esta figura se observa que si se toma como punto de partida un análisis termodinámico en términos de los contenidos totales de oxígeno, los cuales se encuentran entre los intervalos de 150 a 300 ppm y los contenidos de Al, Ti, Si y Cr en equilibrio con sus óxidos, a las actividades correspondientes de estos en las escorias utilizadas a 1600° C, se infiere que las pérdidas de cromo observadas, si se contabilizan por el equilibrio representado por la reacción  $[Cr]/(Cr_2O_3)$ . En cambio los equilibrios individuales:  $[Si]/(SiO_2)$ ,  $[Ti]/(TiO_2)$  y  $[Al]/(Al_2O_3)$  analizados a la luz de los contenidos o actividades del oxígeno en el metal, están sobreestimados con respecto a los que se espera alcanzar en los equilibrios teóricos.

Por otro lado si se considera el equilibrio dado por la reacción de intercambio entre el silicio y titanio, o sea  $[Ti]/(SiO_2) - [Si]/(TiO_2)$ , el cual se representa en la figura 8, a las temperaturas de 1600°C y 1800°C y a dos diferentes actividades de los óxidos,

se observa que las composiciones de Ti y Si en este equilibrio teórico están sobreestimadas con respecto a los valores encontrados experimentalmente.

Finalmente, si se intenta analizar la conducta del PRES como un reactor químico que se gobierna por la reacción de intercambio entre, el titanio, aluminio y sus óxidos, o sea por la reacción  $[Ti]/(Al_2O_3) - [Al]/(TiO_2)$ , la cual se representa en la figura 8, a las temperaturas de 1600°C y 1800°C, y a dos actividades de sus óxidos, se infiere que aunque los contenidos de Ti y Al bien pueden ser representados a una temperatura aproximada de 1600-1700°C, por no existir una temperatura única en los sitios de reacción (escoria/película, escoria/gota, y escoria/cabeza de metal líquido) y por existir contenidos de oxígeno mucho más altos que los que se obtienen de este equilibrio teórico, no se racionaliza la conducta de este proceso por medio de una reacción química única. De aquí que se infiera que aunque la conducta química de este reactor tiende a ser regido por el equilibrio  $[Ti]/(Al_2O_3) - [Al]/(TiO_2)$  siguiendo un camino termodinámico de A a C en la figura 7, esto implica inherentemente que, sin considerar cual es el sitio o los sitios de reacción que contribuyen más significativamente a la refinación, este se logrará a través de los cambios en la actividad de FeO global del sistema y que las reacciones que contribuyen a tratar de alcanzar el equilibrio descrito, será la suma de las reacciones siguientes:



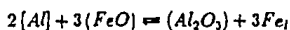
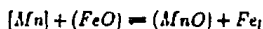
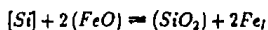
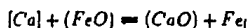
y





### 5.5 Cálculos mediante el modelo matemático y su comparación contra los datos experimentales.

En virtud de haber encontrado que el sistema escoria/metal no se puede representar por una sola reacción de equilibrio, se tuvo que recurrir al uso de un modelo matemático de transferencia de masa que se desarrolló previamente<sup>[19]</sup>. El modelo utiliza las siguientes reacciones:



Además de la interacción entre ellas mismas.

Desde el punto de vista cinético, este modelo considera que los sitios de reacción: película/escoria, gota/escoria y cabeza metálica/escoria, se consideran como medios semi-infinitos. Los detalles del modelo se pueden consultar en la referencia [18,27].

Los resultados del modelo, que se han validado frente a los resultados experimentales críticos, muestran una gran coherencia y autoconsistencia. Esto quiere decir que los resultados obtenidos del modelo en términos de los electrodos refinados en escorias altamente oxidantes, cuyo contenido de  $SiO_2$  está entre 10% y 20%, predicen las pérdidas de los elementos aleantes tales como  $Al$ ,  $Mn$  y  $Ti$  en este caso. Estos resultados concuerdan ampliamente con los que se encontraron en los experimentos cuando se refinaron los electrodos a través de las escorias del tipo  $CaF_2$ - $CaO$ - $Al_2O_3$ - $SiO_2$ - $TiO_2$ . Como se puede observar en la figura 11, bajo ninguna relación de actividades de los óxidos en la escoria se pueden alcanzar los niveles de  $Ti$  y  $Al$  en el lingote refinado que

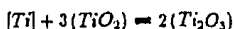
sean equivalentes a los del electrodo. Esto es, que a pesar de aumentar la actividad de  $TiO_2$  y disminuir el grado de dilución de las actividades de los otros óxidos en el  $CaF_2$  de la escoria, no se puede evitar la autodesoxidación del sistema.

En la figura 11 se muestran los resultados que se obtuvieron del modelo, los cuales se comparan contra los resultados experimentales. Las condiciones de trabajo para esta simulación son: la adición de 8.765 KgCaSi/ton, 10% de  $SiO_2$  en la escoria y una variación de 10 a 35% de  $TiO_2$  en la escoria.

Los resultados teóricos en términos de los contenidos de Al, Ti, Si y Mn, concuerdan muy bien con los experimentales hasta un cierto límite. Ver las gráficas de la figura 11 a y b.

Después de este límite, el cual se encuentra a 20% de  $TiO_2$  en la escoria, se observa en las gráficas 11a y 11b que los contenidos de Ti y Si experimentales no obedecen al mismo comportamiento que predice el modelo.

Esta desviación de la conducta química que se predice mediante el modelo para este acero, se explica mediante la reacción siguiente:



Esta reacción, la cual se encuentra reportada en la literatura<sup>[10]</sup>, no se toma en cuenta en el marco de reacciones que incluye el modelo. Como se puede observar, esta reacción influye en las pérdidas de Ti durante la refinación. Aunque esta reacción no se incluye en el modelo, las predicciones son tan buenas que en el intervalo de 20-25% de  $TiO_2$  en la escoria; este modelo indica que hay alguna reacción que no se ha considerado.

En el trabajo de Krucinski<sup>[10]</sup> se menciona que esta reacción se manifiesta cuando los contenidos de  $TiO_2$  en la escoria son mayores a 10%. De aquí que se esperó que las pérdidas de Ti en el lingote refinado sean menores si existe una cantidad estequiométrica

de  $Ti_2O_3$  en la escoria. Dicha cantidad se obtiene, según *Krucinski*, mediante la relación de  $(Ti_2O_3) + (TiO_2)$  en la escoria y ésta se calcula a partir de la constante de equilibrio de dicha reacción.

Aunque ésta reacción no se toma en cuenta en el modelo, para los cálculos en el presente trabajo, se sugiere que en las predicciones futuras ésta sí se contemple. Por tal motivo, el cálculo teórico de esta relación se muestra en el Apéndice G.

Adicionalmente a lo descrito previamente con respecto a los cálculos del modelo, en la figura 12 se muestran resultados obtenidos por medio de éste, en la que se muestra la variación del contenido de  $FeO$  total en la escoria, contra la recuperación de las especies reactivas del electrodo. Como se aprecia en esta figura, el comportamiento de las curvas es consistente, con los resultados descritos. Esto es, a bajos contenidos de  $FeO$  en la escoria la recuperación de los elementos aleantes reactivos en el lingote, es mayor. Sin embargo, si estos resultados se comparan contra los que se obtuvieron del experimento M12, se observa que no existe una gran concordancia entre todos los puntos, sino solo en el primero. Esto se debe a que por medio de este modelo solo se hace simulaciones en las que se contabiliza la variación de la composición en la escoria, contra la recuperación de especies reactivas en el lingote. Por lo tanto, si se quisiera hacer una simulación con este modelo, para otros experimentos, necesariamente se tendría que hacer un análisis de la escoria en cada nivel del muestreo, lo cual en esta investigación fué físicamente imposible.

Adicionalmente, se puede mencionar que las pérdidas de  $Ti$  y  $Al$ , durante la refinación del electrodo de acero inoxidable al titanio, se pudieron corroborar con el modelo matemático: mediante la cual se hicieron las simulaciones correspondientes en presencia y ausencia de sílice en la escoria. En las predicciones realizadas respecto a los experimentos de las escorias contuvieron  $SiO_2$ , se predijo pérdidas cuantiosas de

Ti, Al y hasta Mn: lo anterior se observa en la tabla No.7. Esto significa que hay una autodosoxidación del sistema, debido a la alta actividad de  $FeO$  que resulta del incremento de la sílice en la escoria.

Lo anterior se muestra en la figura 10, en la que se presenta la variación de la actividad de  $FeO$  contra la actividad de la sílice en la escoria, como un equilibrio termodinámico teórico, a  $1600^{\circ}C$ . En esta figura se observa que la reacción que involucra al Si y al  $FeO$  de la escoria está en equilibrio con una alta actividad de  $FeO$  mayor que aquella que resultaría de un equilibrio en base a la reacción  $Al-FeO$ .

Del experimento M15, en el cual se realizó en ausencia de sílice en la escoria, se obtienen resultados satisfactorios con el modelo; lo cual quiere decir que el contenido de Ti alcanza la composición del electrodo e incluso se introduce titanio a niveles mayores que este, ver tabla 7.

Finalmente, cabe mencionar que los resultados de esta tabla se deben tomar con mucho criterio: puesto que la comparación entre los experimentos es burda, ya que como se observa en las tablas 1 y 2: cada lingote refinado tiene diferentes condiciones de experimentación. Esto es, aunque mínima, existe una variación de la composición del electrodo utilizado.

CONCLUSIONES.

1.- Las escorias que contienen  $SiO_2$  en general presentan una conducta altamente oxidante, durante la refinación. De aquí que de no desoxidarse adecuadamente la escoria se inducirá una autodesoxidación por medio del sacrificio de los elementos reactivos del electrodo.

2.- No solo el efecto de la sílice es nocivo, con respecto al efecto oxidante de las escorias, sino que también se observa este efecto en la dilución de los óxidos en la fluorita. Esto quiere decir que al incrementar la actividad de la fluorita; se induce una actividad crítica de  $FeO$  en la escoria hasta alcanzar su valor máximo el cual se traduce en pérdidas considerables de los elementos reactivos del electrodo.

3.- La desoxidación mínima que debe hacerse a la escoria, para evitar la precipitación de carburos de cromo con la aleación de  $CaSi$ , al refinar un electrodo de acero inoxidable cuyo contenido de carbono sea de 0.045%, es de 1.9 Kg/ton. Esto aunado a las adiciones de 8.5 Kg de  $FeTi$ /ton.

4.- Si se desoxidan a un mismo nivel las escorias que no contienen  $SiO_2$ , y éstas se comparan con las que si contienen  $SiO_2$ , en las primeras se inducirán condiciones menos oxidantes. Esto quiere decir que el titanio se transportará a los sitios electroactivos más eficientemente; por lo que el contenido de este elemento en el lingote será

mayor. Por esta misma razón si se hacen adiciones de  $FeTi$ ; a través de las escorias sin sílice, el titanio tanto del electrodo como del  $FeTi$  llegará con mayor facilidad a los sitios electroactivos y se logrará transferir más eficientemente el titanio al lingote.

5.- La relación de  $\%TiO_2/\%Al_2O_3$  en las inclusiones es un claro indicador de la conducta de la refinación del PRES. Así, cuando esta relación es mayor que la unidad se espera ver condiciones altamente oxidantes; mientras que si esta relación alcanza valores menores que la unidad o específicamente cuando se obtiene aproximadamente 0.5, lo cual solo se puede lograr con adiciones de  $FeTi$ , entonces se espera obtener un mayor índice de transferencia de los elementos reactivos desde el electrodo hasta el lingote refinado.

6.- La recuperación e introducción de Ti al lingote será mayor cuando la actividad del óxido de este elemento sea la que resulte de 20% de  $TiO_2$  en la escoria. Adicionalmente, las adiciones de la aleación de ferrotitanio a través de la escoria deberán ser hechas a una razón de 9 Kg/ton.

7.- La conducta química del PRES en este tipo de aceros es altamente compleja y no solo es gobernada por equilibrios simples, sino más bien por quasiequilibrios, los cuales tienen un "punto pivote" que se representa por la actividad del  $FeO$ . Así, mientras no exista desoxidación alguna de la escoria, el sistema operará bajo reacciones de autodesoxidación o del tipo ( 2 ). Por otro lado, mientras haya un abatimiento de la actividad de  $FeO$  por medio de uno o varios desoxidantes, el sistema tenderá a gobernarse por medio de reacciones de intercambio escoria/metal o del tipo ( 1 ).

8.- La conducta química del proceso se puede contabilizar mediante un modelo

cinético, que involucra a los óxidos de la escoria y los elementos reactivos. Sin embargo cabe señalar que los resultados predichos deben ser interpretados con un amplio criterio, ya que los parámetros utilizados en el modelo se basan en datos experimentales tales como el contenido inicial de  $FeO$ , etc.. Si bien se sabe que las condiciones de refinación en el PRES a escala laboratorio, planta piloto o planta industrial difieren entre sí significativamente; es necesario hacer las correcciones pertinentes en el modelo para poder hacer las predicciones apropiadas. Si bien es cierto que no se obtienen cálculos exactos con respecto a la recuperación y/o pérdida de los elementos reactivos mediante el modelo, de éstos se genera una información valiosa con respecto a la trayectoria química que obedece el proceso.

**LISTA**

**DE**

**TABLAS**



Tabla No.1 Composición del electrodo utilizado.

ELEMENTO	EXPERIMENTO							
	M3	M4	M7	M8	M10	M12	M15	M18
C	.045	.045	.045	.045	.045	.045	.045	0.07
Mn	1.56	1.56	1.56	1.56	1.54	1.54	1.54	1.65
Si	0.24	0.24	0.24	0.24	0.43	0.43	0.43	0.50
Ti	0.27	0.27	0.27	0.27	0.25	0.25	0.25	0.05
Cr	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	17.0	19.0
Ni	9.40	9.40	9.40	9.40	9.40	9.40	9.40	8.70
Mo	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29	0.36
Cu	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	0.33	-
Al	0.02	0.02	0.02	0.02	0.04	0.04	0.04	-
S	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	.052
P	.028	.028	.028	.028	.028	.028	.028	.027

TABLA No.2. Experimentos realizados.

EXP.	(N)	COMPOSICION DE LA ESCORIA	ADICIONES(kg/ton.)	
		CaF/CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub>	FeTi	CaSi
M3		20/30/30/10/10, (TiO <sub>2</sub> =10-95M)	-	8.765
M4		20/30/30/5/15, (SiO <sub>2</sub> =5-25M)	-	3.22
M7		25/25/20/15/15, (CaF <sub>2</sub> =25-55M)	-	1.92
M8		45/30/20/0/5, (TiO <sub>2</sub> =5-30M)	-	1.55
M10		28.5/23.5/23.5/11.35/18	2.0 a 9.0	1.90
M12		23.5/23.5/23.5/11.35/18	10.3	1.83
M15		42/10/30/0/18	7.16	1.58
M18		50CaF <sub>2</sub> /25CaO/25TiO <sub>2</sub> , (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =5-20M)	5.27	2.64

TABLA No.3. Composición química de las aleaciones utilizadas

ALEACION DE CaSi, EN N EN PESO			
Si	Ca	Fe	
68.1	29.0	balance	
ALEACION DE FeTi, EN N EN PESO			
Ti	C	Al	Fe
69.0	0.12	4.45	balance

Tabla No.4 Composición de inclusiones en el acero  
inoxidable estabilizado con titanio.

EXPERIMENTO M3 (10 ≤ % TiO<sub>2</sub> ≤ 35, SiO<sub>2</sub>=10% cte)

MUESTRA	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO
00	51.81	37.70	1.55	1.99	2.60	0.48
0	50.10	35.20	2.18	2.07	2.34	1.51
1	65.77	24.06	2.24	2.26	0.55	3.10
2	61.38	26.90	4.18	3.15	2.50	1.88
4	62.85	27.00	4.88	1.24	2.10	2.00

EXPERIMENTO M4 (5 ≤ % SiO<sub>2</sub> ≤ 25, TiO<sub>2</sub>=15% cte)

MUESTRA	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO
0	81.72	64.58	1.10	0.85	2.05	0.25
01	60.02	33.06	2.46	1.68	1.90	0.93
1	72.19	19.71	5.256	1.94	2.60	4.90
1B	79.08	15.52	2.22	0.42	1.90	-
2	75.47	16.62	2.90	1.49	1.40	1.62
2B	58.92	34.50	3.23	-	1.76	1.58
3	57.62	32.02	2.65	2.18	1.38	1.50

EXPERIMENTO M7 (25 ≤ %CaF<sub>2</sub> ≤ 55, TiO<sub>2</sub>=15%, SiO<sub>2</sub>=15% cte)

MUESTRA	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>
000	64.22	16.89	6.05	1.89	2.84	6.82	1.44
0	70.92	16.08	4.43	1.84	0.87	5.47	0.44
1	63.87	16.77	6.02	1.82	2.64	7.09	2.29
2	76.92	6.02	5.62	2.71	2.28	6.40	-
3	74.76	12.53	4.41	0.63	2.76	4.92	-
4	63.04	24.40	4.46	1.66	2.76	3.54	0.13
5	63.87	24.08	3.90	1.50	4.33	2.30	-
6	87.94	53.10	2.98	1.26	2.89	1.98	-

Tabla No.4 Continuación

EXPERIMENTO M8 ( $5 \leq \% \text{TiO}_2 \leq 30$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3=20\%$  cte.)

MUESTRA	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	FeO	MnO
0	77.76	16.07	2.10	2.05	2.01	-
1	75.56	21.13	1.34	-	1.97	-
3	69.58	25.08	1.73	-	3.13	-
4	69.99	24.72	1.96	1.12	2.30	0.89
5	65.22	30.06	1.22	1.06	1.60	0.53
6	63.11	31.48	2.50	-	2.26	0.65

EXPERIMENTO M10 ( $2 \leq \text{Kg FeTi} \leq 9$ ,  $\text{SiO}_2=11.35\%$ ,  $\text{TiO}_2=19\%$ )

MUESTRA	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoO	FeO	MnO	SiO <sub>2</sub>
1	51.35	43.80	2.98	0.69	0.88	0.36	0.006
2	45.48	44.38	4.50	0.61	3.46	1.63	-
3	32.86	64.10	1.35	0.34	0.78	0.57	-
4	34.70	63.02	0.51	0.68	1.03	-	-

Tabla No.6 Balance de masa característico; para el experimento M12.(ver tablas 1,2,3 y apéndice C)

5.a) Balance para silicio.

(% Si)	(% Si)	(% Si)	(% Si)	(% Si)	(% SiO <sub>2</sub> )
LINGOTE	ELECTRODO	AUMENTO	INTRODUC.	* (SiO <sub>2</sub> )	ESCORIA
0.53	0.43	0.1	-0.1	-0.21	11.14
0.54	0.43	0.11	0.02	0.049	11.18
0.58	0.43	0.15	-0.02	-0.049	11.14
0.55	0.43	0.12	0.01	0.021	11.16
0.50	0.43	0.07	0.06	0.19	11.90

NOTA: Se toma en cuenta 0.125% Si proveniente del CaSi.  
El signo menos indica que se recuperó del SiO<sub>2</sub> de la escoria. \* indica la cantidad de (Si) como SiO<sub>2</sub> que se va a la escoria. Y, la última columna indica la cantidad total de SiO<sub>2</sub> presente en la escoria.

5.b) Balance para calcio.

(% Ca)	(% Ca)	(% Ca)	(% Ca)	(% Ca)	(% CaO)
LINGOTE	ELECTRODO	ADICION	INTRODUC.	* (% CaO)	ESCORIA
-	-	-	-	-	29.5
-	-	0.054	-	0.076	29.58
-	-	0.054	-	0.152	29.73
-	-	0.054	-	0.228	29.96
-	-	0.054	-	0.304	31.26

NOTA: \* Denota la cantidad de Ca como CaO que se va a la escoria. Y, la última columna indica la cantidad de CaO presente en la escoria.

Table No.5.c Balance para aluminio

[% Al]	[% Al]	[% Al]	[% Al]	[% Al]	(%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
LINGOTE	ELECTRODO	AUMENTO	INTRODUC.	* (%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	ESCORIA
0.015	0.04	-0.025	-0.025	0.047	23.60
0.019	0.04	-0.021	-0.067	0.127	23.73
0.022	0.04	-0.018	-0.064	0.121	23.85
0.038	0.04	-0.002	-0.048	0.091	23.94
0.054	0.04	0.014	-0.052	0.060	24.00

NOTA: \* Denota la cantidad de Al como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se va a la escoria. La última columna indica la cantidad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente en la escoria.

Se toma en cuenta 0.046% Al por la adición de FeTi.  
El signo menos indica las pérdidas de Al.

## 5.d) Balance para titanio

[% Ti]	[% Ti]	[% Ti]	[% Ti]	[% Ti]	(%TiO <sub>2</sub> )
LINGOTE	ELECTRODO	AUMENTO	INTRODUC.	* (%TiO <sub>2</sub> )	ESCORIA
0.08	0.25	-0.17	-0.17	0.092	18.32
0.13	0.25	-0.12	-0.88	1.57	19.89
0.16	0.25	-0.09	-0.80	1.52	21.41
0.25	0.25	-	-0.71	1.35	22.76
0.41	0.25	0.16	-0.55	1.04	23.80

NOTA: Se toma en cuenta 0.71% Ti adicionado como FeTi durante la refinación. El signo menos indica que hay pérdidas. el contenido total de Ti es de 0.96% contabilizando el del electrodo. \* indica la cantidad de Ti que se va a la escoria como TiO<sub>2</sub>. Y, la última columna indica la cantidad de TiO<sub>2</sub> presente en la escoria.

Tabla No.6 Resultados obtenidos por medio del modelo matemático en presencia de sílice.

*xp	% SiO <sub>2</sub>	* Ti	** Ti	* Al	** Al	* Mn	** Mn	* Si	** Si
M15	0	0.30	0.25	0.040	0.040	1.73	1.54	0.29	0.43
M8	10	0.07	0.27	0.02	0.020	1.40	1.56	0.50	0.24
M12	11.35	0.09	0.25	0.16	0.040	1.52	1.54	0.67	0.43

donde:

- \* cálculos obtenidos mediante el modelo.
- \*\* Composición inicial del electrodo.

TABLA No.7 Análisis de oxígeno.

MUESTRA	OXIGENO (PPM)	NITROGENO (PPM)
M3-S00	202.5	220
M3-S0	199.5	234.5
M3-S2	232	219.5
M3-S4	301.5	441
M4-S0	185	260
M4-S01	280	261.5
M4-S1B	260.5	246.5
M4-S2B	188.5	242.5
M12-S1	246.5	267
M12-S3	200.5	292.5
M12-S5	127	303.5
M15-S1	99.25	199
M15-S3	95.2	216
M15-S5	89.9	218

**LISTA**

**DE**

**FIGURAS**

Figura No.1 Sección transversal de un horno para  
refusión de electrodos por electroescoria.

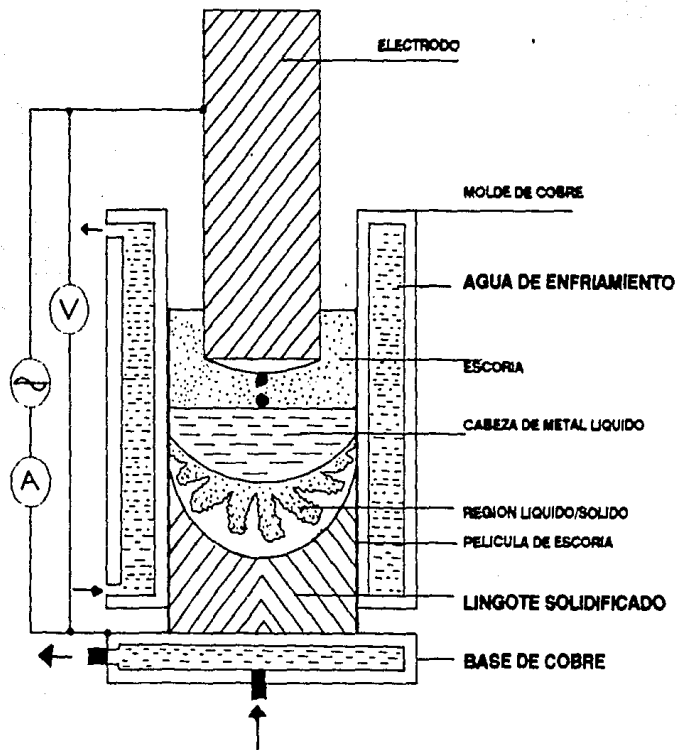




Figura No.2 Efecto de variar las actividades de los óxidos en la escoria.

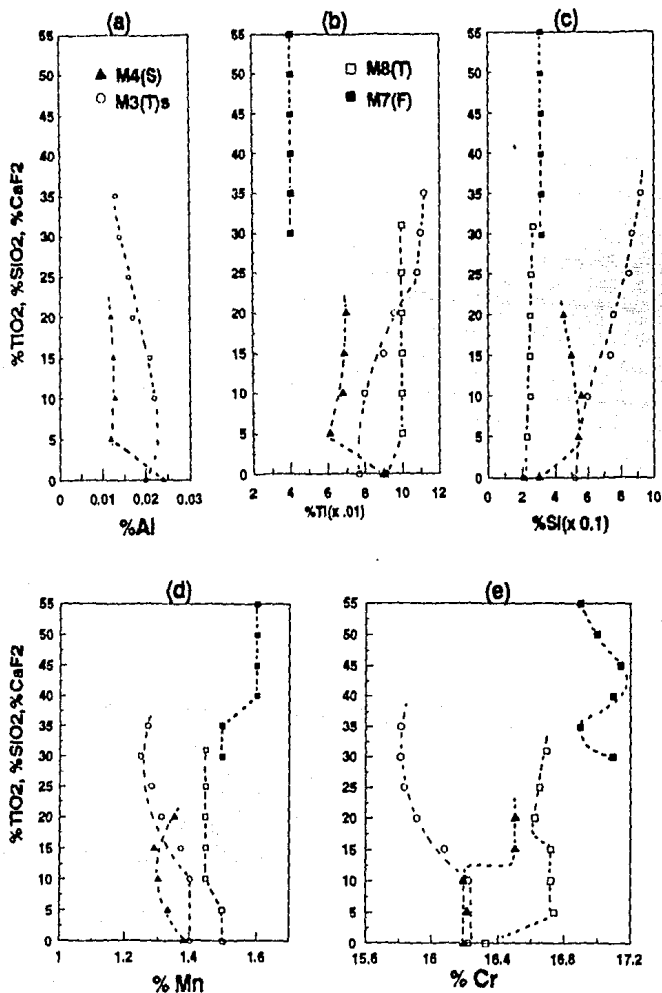


Figura No.3 Efecto en la variación de la adición de FeTi.

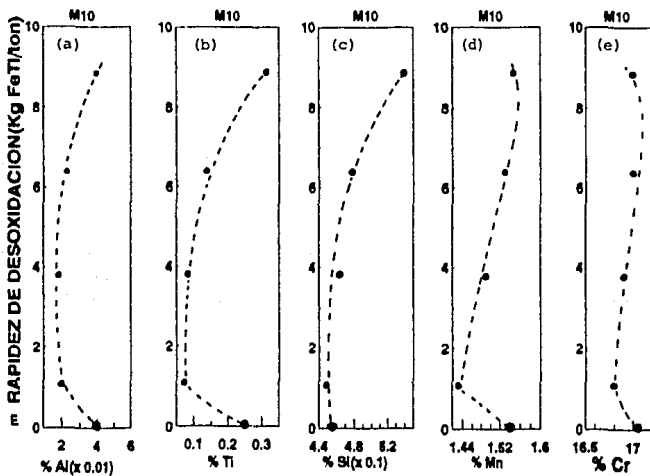


Figura No.4 Adición constante de FeTi y CaSi.

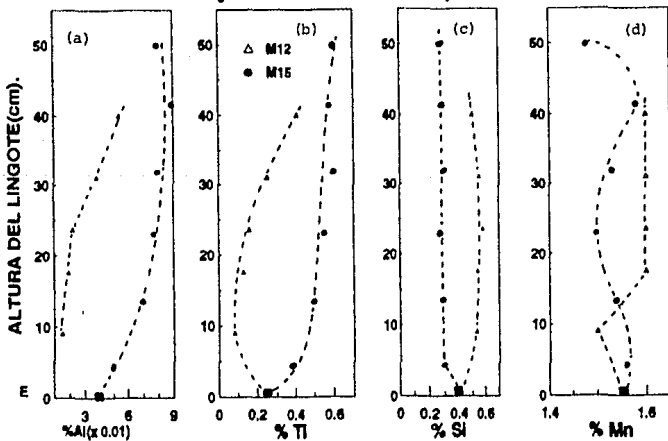


Figura No.5 Refinación de un acero no estabilizado con titanio (M18).

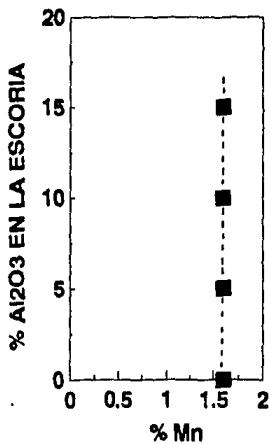
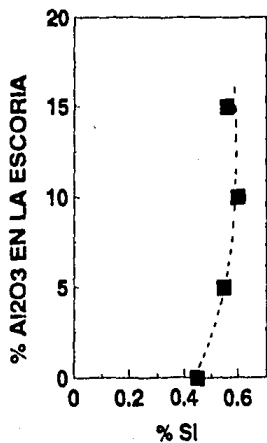
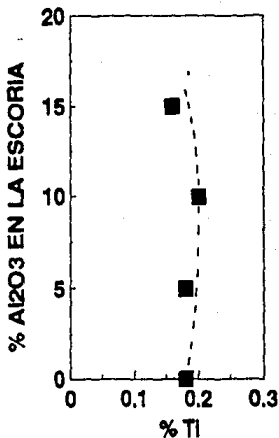
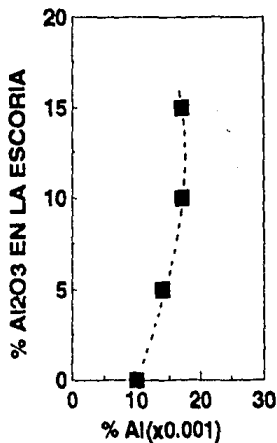


Figura No.6(a)  
Análisis de inclusiones para el experimento M3

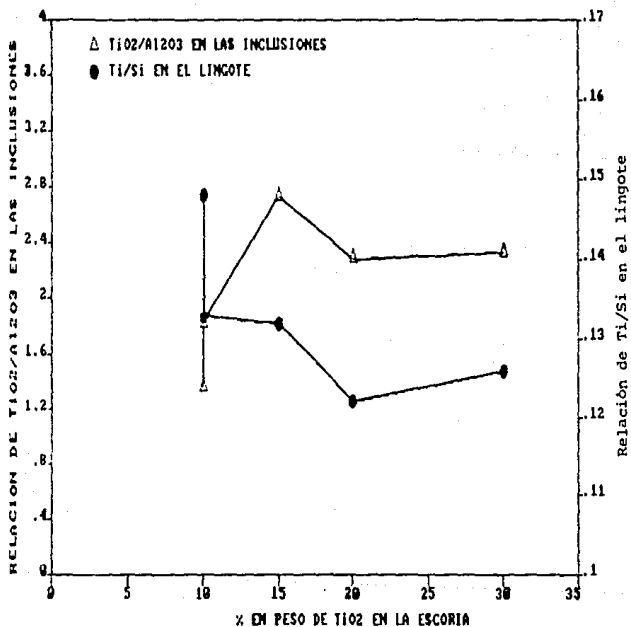


Figura No.6(b)  
Análisis de inclusiones para el experimento M4

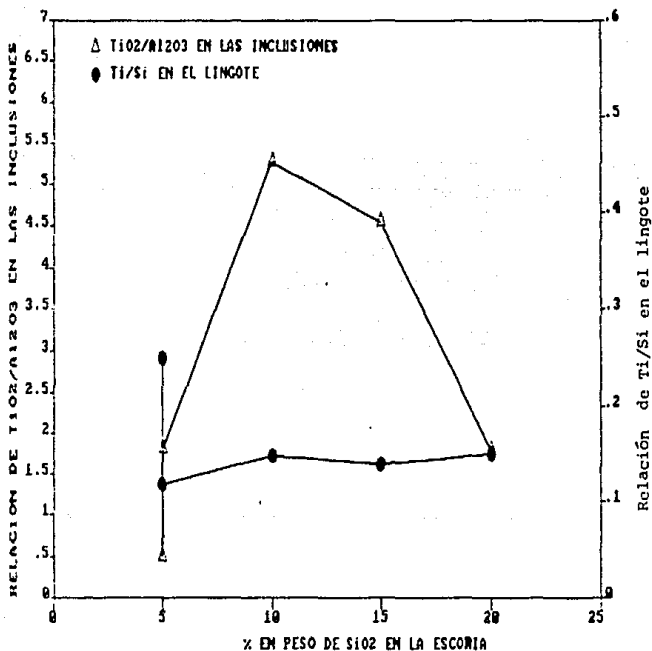


Figura No.6(c)  
Análisis de inclusiones para el experimento M7

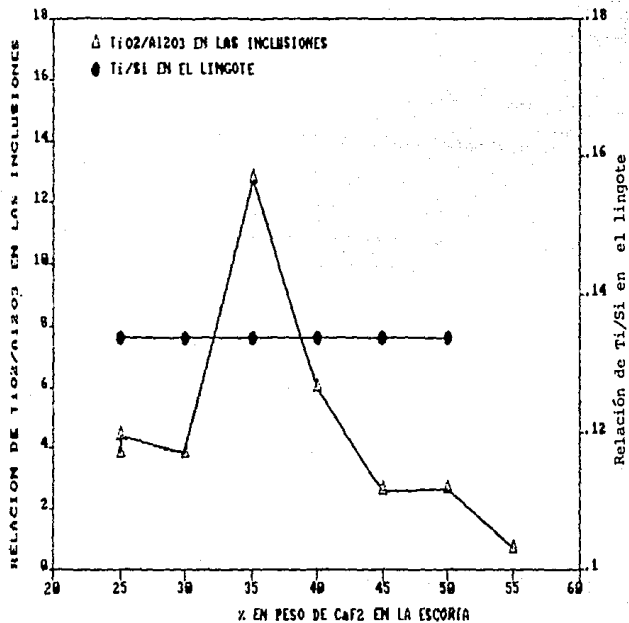


Figura No.8(d)  
Análisis de inclusiones para el experimento M8

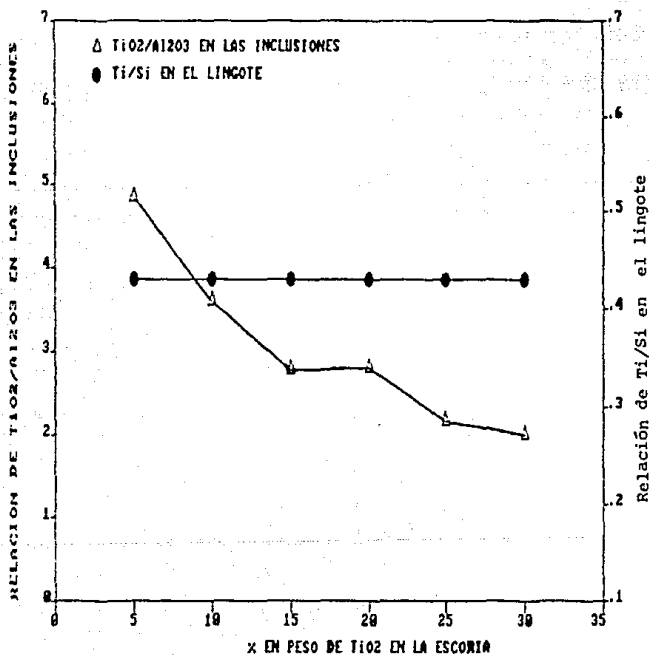


Figura No.6(e)  
Análisis de inclusiones para el experimento M10

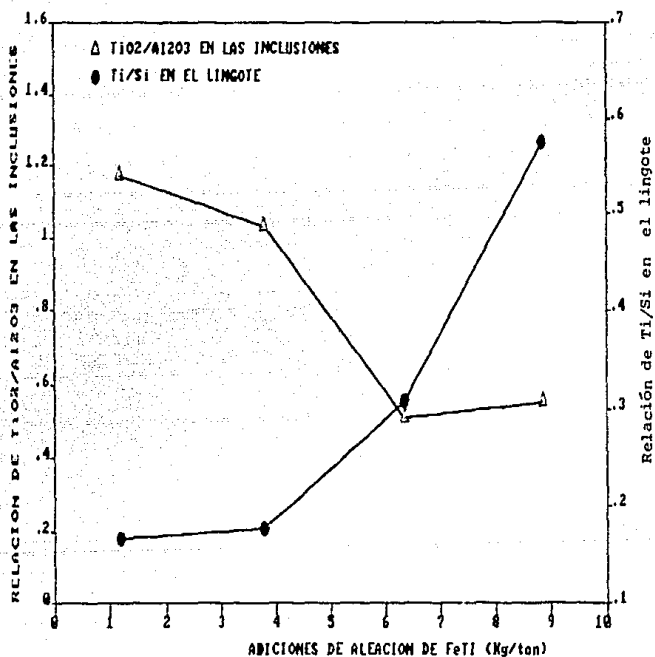
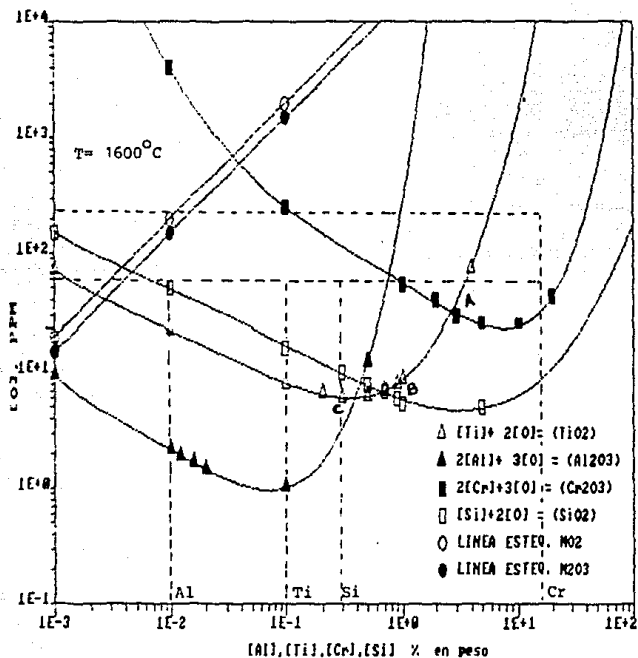




Figura No.7 Equilibrio Termodinámico Escoria-Metal.



Actividades de los Oxidos Correspondientes

$$\text{TiO}_2 = 0.012$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.032$$

$$\text{SiO}_2 = 0.011$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.001$$

Figura No.8 Equilibrio Termodinámico Ti/Si.

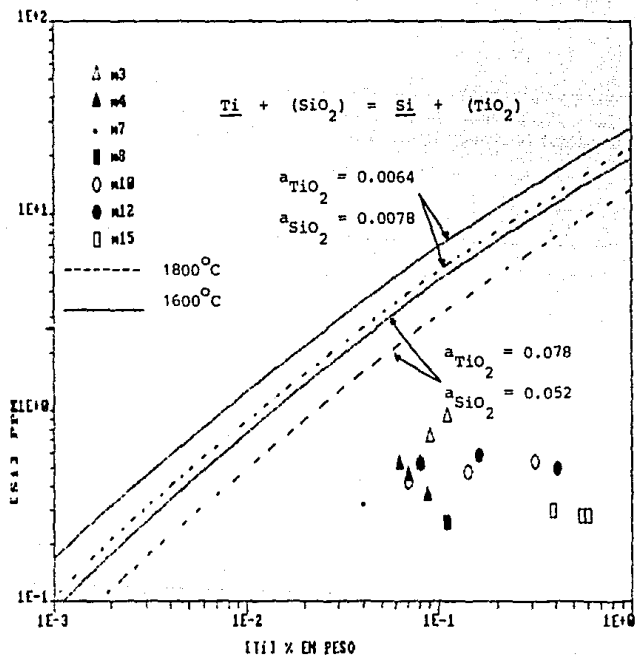


Figura No.9 Equilibrio Termodiámico Ti/Al.

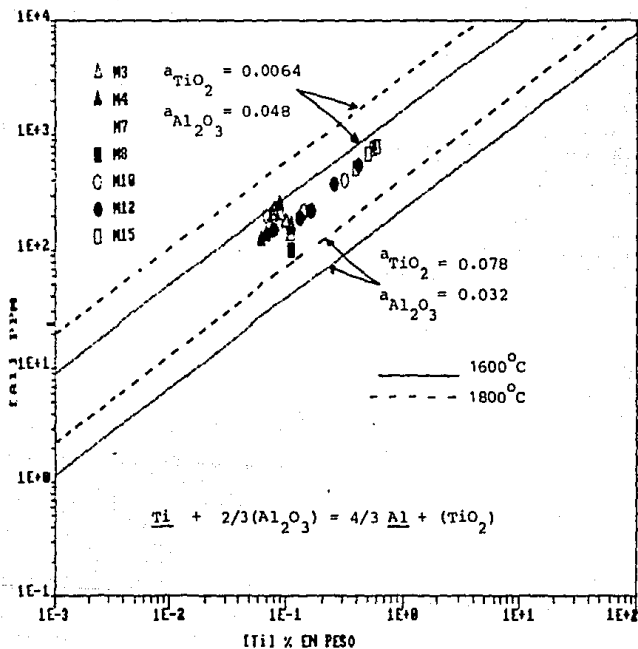


Figura No.10 Comparación de las relaciones de la Actividad del  $FeO$  vs. la actividad del  $SiO_2$  y/o de la actividad de la  $Al_2O_3$ .

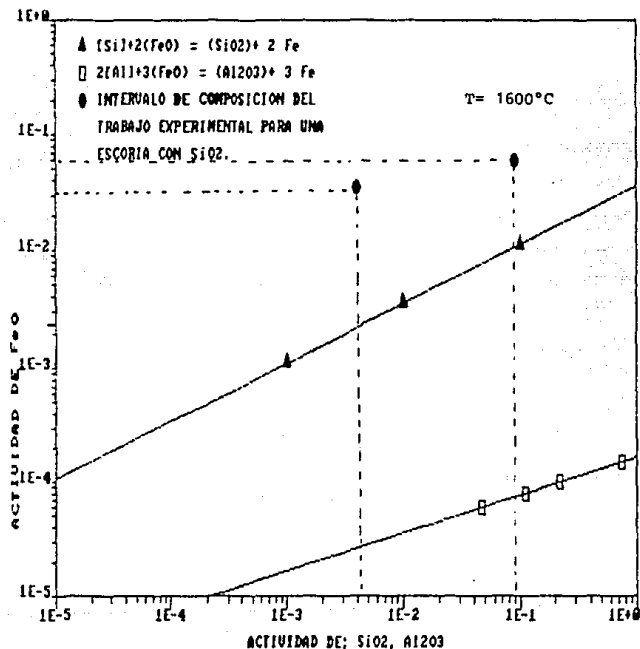


Figura No.11 Resultados del modelo y Experimentales para M3.

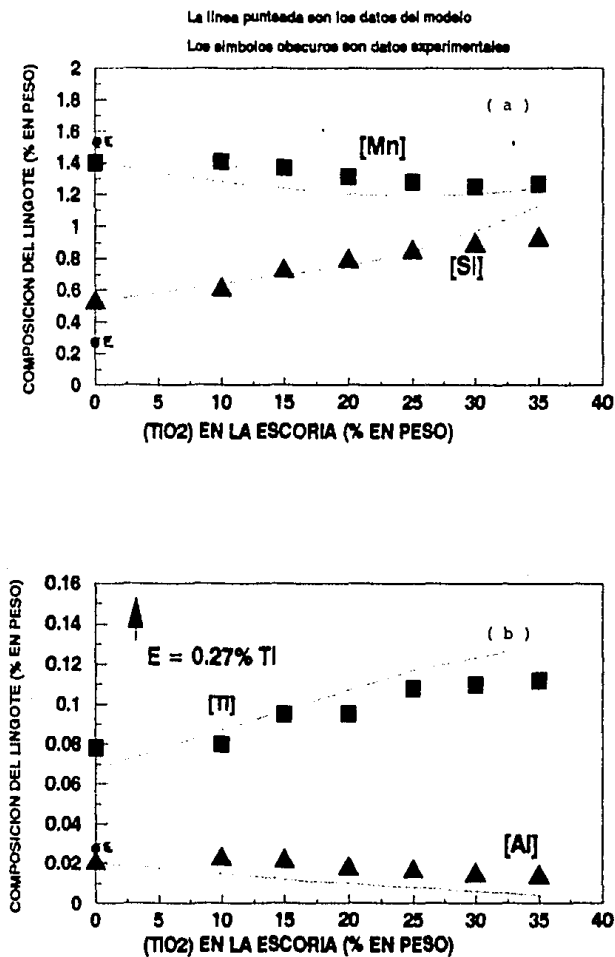


Figura No.12 Resultados del modelo para FeO variable.

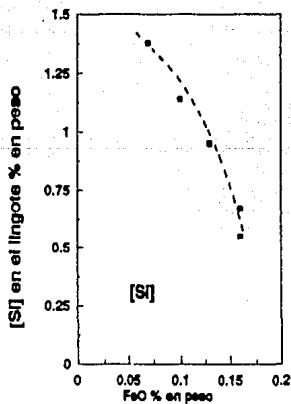
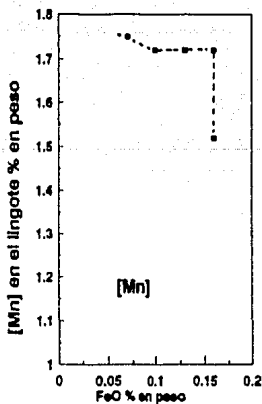
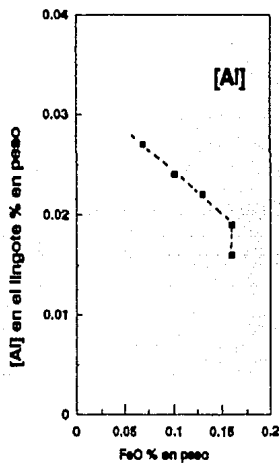
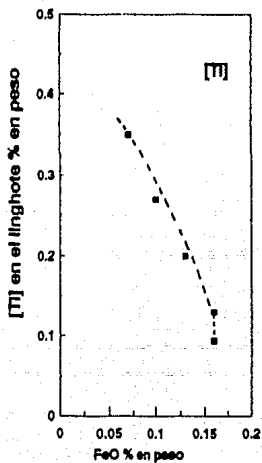


Figura No.13 Compuestos formados por evaporación en la parte alta del molde.

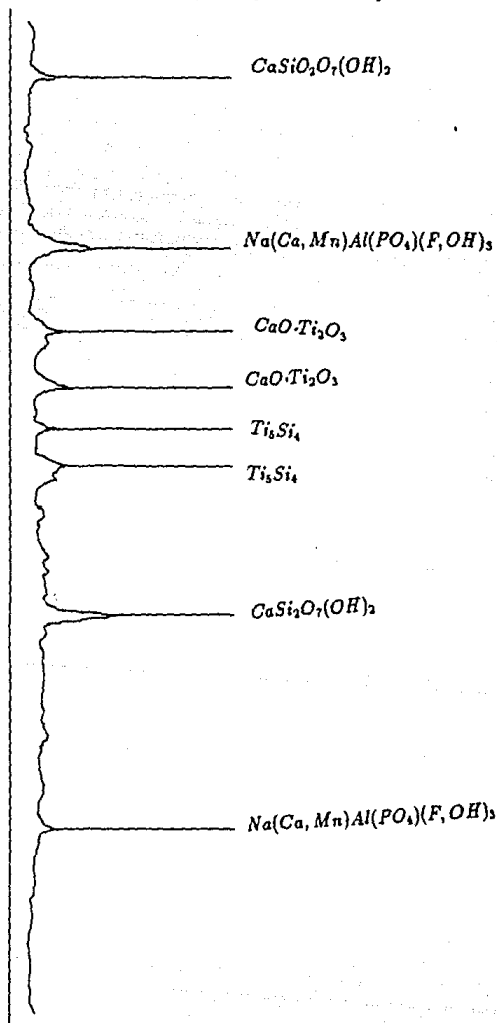
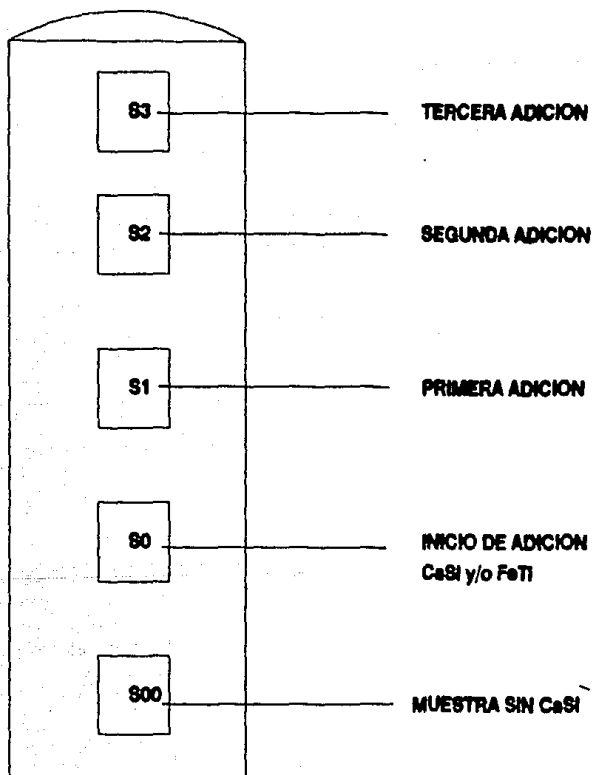


Figura No.14 Muestreo del lingote para su análisis.





# APENDICES

## Apéndice A

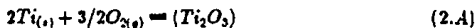
### Equilibrios Termodinámicos Reportados

Los equilibrios termodinámicos involucrados en la oxidación de titanio en la escoria son los siguientes:

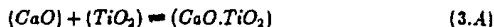
Formación de óxidos.



$$\Delta G_1^\circ = -223500 + 41.45T \quad \text{cal.}$$



$$\Delta G_2^\circ = -354000 + 58.36T \quad \text{cal.}$$



$$\Delta G_3^\circ = -22150 \quad \text{cal. (a } 1800^\circ K)$$

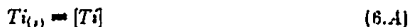
Disolución de Ti en hierro.



$$\Delta G_4^\circ = 3700 - 1.91T \quad \text{cal.}$$



$$\Delta G^d = -16611 - 6.52T \quad \text{cal.}^{[4]}$$



$$\Delta G_5^\circ = -12911 - 8.43T \quad \text{cal.}$$

Disolución de  $O_2$  en hierro.



$$\Delta G_6^\circ = -28000 - 0.69T \quad \text{cal.}$$

Las constantes de equilibrio pueden calcularse directamente utilizando.

$$\Delta G^\circ = -RTL \ln K_{e,q}$$



$$\Delta G_7^\circ = \Delta G_1^\circ - \Delta G_5^\circ - 2\Delta G_6^\circ$$

$$\Delta G_7^\circ = -154589 + 51.36T \quad \text{cal.}$$

$$K_7 = \frac{a_{(TiO_2)}}{a_{[Ti]} a_{[O]}^2}$$

$$\log K_7 = \frac{33753}{T} - 11.21$$

Donde estas constantes de reacción pueden escribirse involucrando coeficientes de interacción para soluciones diluidas, por ejemplo:

$$K_7 = \frac{a_{(TiO_2)}}{f_{Ti} [Ti] f_O^2 [O]^2}$$

donde:  $\log f_O = e_O^O (\% [O]) + e_O^T (\% [Ti])$  y

$$\log f_{Ti} = e_{Ti}^T (\% [Ti]) + e_{Ti}^O (\% [O]) + \log f_{Ti}^{Cr} + \log f_{Ti}^{Ni}$$

en aceros inoxidables<sup>[3]</sup>,  $\log f_{Ti}^{Cr} + \log f_{Ti}^{Ni} = -0.70$ .

El equilibrio de desoxidación con aluminio puede ser calculado tomando en cuenta los óxidos de los productos. Formación de óxidos:



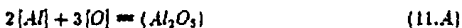
$$\Delta G_9^\circ = -400573.6 + 76.5T \quad \text{cal.}$$

Disolución de Al en hierro.



$$\Delta G_{10}^{\circ} = -15009.6 + 5.7T \quad \text{cal.}$$

y para la reacción de desoxidación.



$$\Delta G_{11}^{\circ} = \Delta G^{\circ} - \theta - 3\Delta G_6^{\circ} - 2\Delta G_{11}^{\circ 0}$$

$$\Delta G_{11}^{\circ} = -286554.4 + 89.97T \quad \text{cal.}$$

$$\log K_{11} = \frac{62566.5}{T} - 19.6$$

Los equilibrios para la desoxidación con  $CaSi$ . pueden escribirse mediante la formación de los óxidos correspondientes.



$$\Delta G_{12}^{\circ} = -228062 + 47.17T \quad \text{cal.}$$

Disolución de Si en hierro.



$$\Delta G_{13}^{\circ} = -31601 - 4.14T \quad \text{cal.}$$

y para la reacción de desoxidación.



$$\Delta G_{14}^{\circ} = \Delta G_{12}^{\circ} - 2\Delta G_6^{\circ} - \Delta G_{13}^{\circ}$$

$$\Delta G_{14}^{\circ} = -138551 + 52.69T \quad \text{cal.}$$

$$\log K_{14} = \frac{30251.3}{T} - 11.5$$

Para el equilibrio de calcio tenemos:



$$\Delta G_{15}^{\circ} = -400574 + 76.5T \quad \text{cal.}$$

Disolución de Ca en hierro.



$$\Delta G_{16}^{\circ} = 39006 - 14T \quad \text{cal.}$$

y para la reacción de desoxidación.

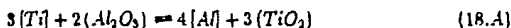


$$\Delta G_{17}^{\circ} = \Delta G_{15}^{\circ} - \Delta G_8^{\circ} - \Delta G_{16}^{\circ}$$

$$\Delta G_{17}^{\circ} = -411580 + 91.19T \quad \text{cal.}$$

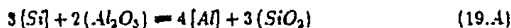
$$\log K_{17} = \frac{89864.6}{T} - 19.9$$

En los trabajos de Krucinski<sup>(3)</sup> y Pateiskii<sup>(4)</sup>, reportan que los equilibrios termodinámicos antes mencionados suceden como reacciones acopladas; entre los componentes de la escoria y los elementos aleantes. Y se expresan mediante las siguientes reacciones químicas



$$\Delta G_{18}^{\circ} = 3\Delta G_7^{\circ} - 2\Delta G_{11}^{\circ} = 109342 - 25.86T \quad \text{Cal.}$$

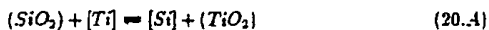
$$\log K_{18} = \frac{-23894.6}{T} + 5.65$$



$$\Delta G_{19}^{\circ} = 3\Delta G_{14}^{\circ} - 2\Delta G_{11}^{\circ} = 157456 - 21.87T \quad \text{Cal.}$$

$$\log K_{19} = \frac{-34409}{T} + 4.78$$

Si ahora restamos estas dos últimas ecuaciones, obtendremos un equilibrio entre  $Ti$  y  $Si$ .



$$\Delta G_{20}^{\circ} = 1/3\Delta G_{18}^{\circ} - 1/3\Delta G_{19}^{\circ} = -16038 - 1.33T \quad Cal.$$

$$\log K_{20} = \frac{-3504.8}{T} + 0.29$$

## Apéndice B

### Cálculo para actividades de óxidos en la escoria

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de coeficientes de actividad de los óxidos, se obtuvieron de correlaciones de actividades en escorias base fluoruro de calcio<sup>[2]</sup>.

$$(1.B) \quad \log \gamma_{FeO} = \frac{5900}{T} (X_{CaO} + X_{MgO}) (X_{SiO_2} + 0.5 X_{Al_2O_3} + X_{TiO_2}) \\ + \frac{2185}{T} (X_{CaO} + X_{MgO} + 0.81 X_{Al_2O_3}) - \frac{2185}{T} X_{MnO} \\ + \frac{2360}{T} X_{TiO_2}$$

$$(2.B) \quad \log \gamma_{SiO_2} = \log \gamma_{FeO} - \frac{5900}{T} (X_{CaO} + X_{MgO} + 0.81 X_{Al_2O_3}) \\ - \frac{2185}{T} X_{MnO} + \frac{2360}{T} X_{TiO_2}$$

$$(3.B) \quad \log \gamma_{TiO_2} = \log \gamma_{FeO} - \frac{5900}{T} (X_{CaO} + X_{MgO} + 0.81 X_{Al_2O_3}) \\ + \frac{2360}{T} X_{SiO_2}$$

$$(4.B) \quad \log \gamma_{Al_2O_3} = \log \gamma_{FeO} - \frac{4750}{T} (X_{SiO_2} + X_{TiO_2}) \\ - \frac{2950}{T} (X_{CaO} + X_{MgO})$$

donde:

X = fracción mol.       $\gamma_i$  = coeficiente de actividad.      T = temperatura de trabajo (° K).

El coeficiente de actividad lo calculamos cuando se sustituye el valor de las fracciones mol de los óxidos, dado que se conoce la composición de la escoria utilizada durante la refinación.

Por lo tanto  $a_i = X_i \cdot \gamma_i$ . De esta forma se realizaron los cálculos de las actividades utilizadas en las figuras 7, 8 y 9.



## Apéndice C

### Método de cálculo para la actividad del $Cr_2O_3$

El cálculo del coeficiente de actividad para el óxido crómico se basa en las energías libres de exceso ( $\Delta G^{ex}$ ); para actividades de  $Cr_2O_3$  presente en escorias del tipo  $SiO_2 - CaO - Al_2O_3$ <sup>[20]</sup>. Si sabemos que  $\Delta G_i^{ex} = RT \ln \gamma_i$ ; entonces la incógnita importante es la energía libre de exceso para el  $Cr_2O_3$ .

Utilizando la ecuación obtenida por Huron y Hoch<sup>[20]</sup> tenemos.

$$\begin{aligned} \Delta G_{Cr_2O_3}^{ex} = & (2Y^2X + Y^2X^2)A + XZB + YZC + XUD + YUE + \\ & ZUF + XYZ^2 (1 - Z)H + (5X^5Y + 10X^4Y^2 + \\ & 10X^3Y^3 + 5X^2Y^4 + XY^5)G. \end{aligned}$$

donde:

$X$  = fracción mol de  $SiO_2$ .

$Y$  = fracción mol de  $CaO$ .

$Z$  = fracción mol de  $Al_2O_3$ .

$U$  = fracción mol de  $Cr_2O_3$ .

$$A = -16.11 \quad B = 3.58 \quad C = -13.24$$

$$D = 8.30 \quad E = -12.21 \quad F = 2.45$$

$$G = 3.078 \quad H = -116.3$$

y  $T$  = temperatura de trabajo ( $^{\circ}K$ )  $R = 1.987$  cal/mol  $K$ .

Una vez obtenido el valor de energía libre de exceso para  $Cr_2O_3$  y a su vez el coeficiente de actividad para este óxido se utiliza la definición de actividad.

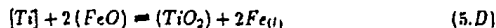
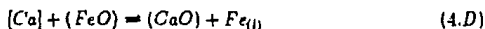
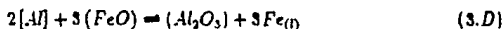
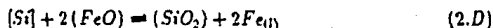
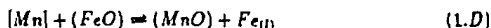
$$a_i = X_i \gamma_i$$

De esta forma se calculó la actividad de  $Cr_2O_3$  que se utiliza en la figura número 7.

## Apéndice D

### Reacciones incluidas en el modelo de transferencia de masa

Las reacciones básicas involucradas en el modelo para el PRES, durante la refinación del acero inoxidable estabilizado al titanio son del tipo:



Todas estas reacciones interaccionan en el sistema; por lo tanto conforme progresa la refinación, cambian continuamente las concentraciones correspondientes y transcurren los flujos másicos relevantes a través de la intercara escoria/metal líquido, gota/escoria y electrodo/escoria.

El modelo contabiliza el equilibrio entre cada una de estas reacciones, mediante la constante de equilibrio y los coeficientes de actividad. Además, la transferencia de masa se contabiliza mediante los coeficientes de transferencia de masa y sus difusividades correspondientes; en los diferentes sitios de reacción<sup>(13)</sup>.

Para realizar las simulaciones mediante el modelo es necesario conocer las concentraciones de la escoria (involucrando al FeO presente) y la composición del electrodo.

Por lo tanto para conocer la composición de la escoria en cada una de las corridas, se realiza un balance de masa entre las especies presentes (*Ti*, *Al*, *Si* y *Ca*) y sus óxidos correspondientes, presentes en la escoria.

Este balance se realiza tomando en cuenta lo siguiente:

- (a) Composición de la escoria inicial.
- (b) Cantidad de desoxidante agregado y composición (*CaSi*, ver tabla 3.)
- (c) Cantidad de ferrotitanio adicionado en su caso y composición (ver tabla 3).
- (d) Composición inicial del electrodo.

En la tabla 5 se reporta un balance de masa característico y específicamente para el experimento M12.

## Apéndice E

### Composición inicial de FeO usada en el modelo

Para realizar los cálculos del porcentaje en peso de FeO inicial que se utiliza en la simulación del modelo, se toman en cuenta los equilibrios del apéndice D y las ecuaciones del apéndice B, así como la composición de la escoria y los parámetros de iteración correspondientes.

Ejemplo para el experimento M15: composición inicial de la escoria: 42%  $CaF_2$ , 10%  $CaO$ , 30%  $Al_2O_3$  y 18%  $TiO_2$ .

Utilizando la ecuación general para encontrar la fracción mol:

$$X_A = \frac{\% \text{en peso}_A / P.M._A}{\sum (\% \text{en peso}_i / P.M._i)}$$

Fracción mol:

$$X_{CaF_2} = 0.50 \quad X_{CaO} = 0.13$$

$$X_{Al_2O_3} = 0.21 \quad X_{TiO_2} = 0.16$$

Utilizando las ecuaciones del apéndice B.

$$\log \gamma_{FeO} = \frac{5900}{T} (0.13)(0.5 \times 0.21 + 0.16) + \frac{4750}{T} (0.21 \times 0.16) = 0.194$$

$$\log \gamma_{TiO_2} = 0.194 - \frac{5900}{T} (0.13 + 0.81 \times 0.21) = -0.75$$

$$\gamma_{TiO_2} = 0.18$$

por lo tanto  $a_{TiO_2} = 0.028$  a  $T = 1873$  K

Utilizando el equilibrio 5D (apéndice D).

$$K = \frac{a_{T_2O_3}}{a_{T_2} a_{FeO}^2} = 48050.12$$

$$\log a_{T_2O_3} = 4.68 + \log a_{T_2} + 2 \log a_{FeO} \quad (1.E)$$

donde:

$$\log a_{T_2O_3} = \log f_{T_2} + \log [\%Ti] = -0.644$$

$$\begin{aligned} \log f_{T_2} &= e_{T_2}^T [\%Ti] + e_{T_2}^O [\%O] \\ &= 0.013(0.25) - 1.8(0.025) = -0.042 \end{aligned}$$

$[\%O]$  = análisis promedio para el óxido.

$[\%Ti]$  = composición del electrodo.

sustituyendo en la ecuación 1E.

$$-1.55 = 4.68 - 0.644 + 2 \log a_{FeO}$$

$$a_{FeO} = 0.0016$$

$$X_{FeO} = \frac{a_{FeO}}{\gamma_{FeO}} = \frac{0.0016}{1.56} = 0.001$$

Utilizando la ecuación general para el cálculo del porcentaje en peso.

$$\% A = \frac{X_A \times PM_A}{\sum X_i \times PM_i} \times 100$$

Por lo tanto:  $\% FeO = 0.1$

donde:

$X_i$  = fracción mol de i.

$PM_i$  = peso molecular de i.

$\%i$  = porcentaje en peso de i.

$\gamma_i$  = coeficiente de actividad de i.

$a_i$  = actividad de  $i$ .

Por lo tanto las composiciones de la escoria y del electrodo para las diferentes corridas para M12, tomando en cuenta los balances de masa reportados en la tabla 6 son:



$$23.5/23.5/23.5/11.35/18/0.05/0.20 \quad (I)$$

$$23.4/23.5/23.6/11.14/18.3/ \quad (II)$$

$$22.59/22.58/23.73/11.18/19.89/ \quad (III)$$

$$19.80/23.73/23.85/11.14/21.41/ \quad (IV)$$

$$18.10/23.96/23.94/11.16/22.76/ \quad (V)$$

El  $MnO$  se mantuvo en 0.05% puesto que no influye en los calculos de actividades por la pequeña concentración y el %  $FeO$  se obtiene del resultado de las simulaciones.

Para los elementos contabilizando las adiciones de aleaciones ( $CaSi$  y  $FeTi$ ):

$$\{Ti\} = 0.96 \quad \{Al\} = 0.086$$

$$\{Ca\} = 0.054 \quad \{Si\} = 0.56$$

## Apéndice F

### Pérdidas en la escoria por evaporación

No cabe duda que durante la refinación de un acero inoxidable 321-Ti existen pérdidas de elementos por evaporación debido a las altas temperaturas de trabajo. Además, estas pérdidas influyen en la recuperación de los elementos aleantes, ya que provocan baja eficiencia en la desoxidación del metal durante la adición de aleación desoxidante.

En la figura N.13 se muestran los posibles compuestos formados por evaporación durante la refinación. Estos compuestos son el resultado de un análisis por rayos X de una muestra de polvo recolectado en las paredes de la parte alta del molde: después de la refusión de un electrodo del acero inoxidable 321-Ti, en la unidad PRES experimental, en la cual se realizaron todas las refusiones. Durante esta refusión se adicionaron aleaciones de  $CaSi$  y  $FcTi$  en forma constante a una velocidad aproximada de 1.90 y 9.0 kg/ton respectivamente. Este análisis de rayos X solo fué cualitativo dada la complejidad del polvo y la interpretación de las especies presentes, como conclusión de estos análisis se puede mencionar que existen pérdidas por evaporación de elementos aleantes, y principalmente  $Ca$ ,  $Si$  y  $Ti$ , provenientes de las aleaciones adicionadas. Lo cual disminuye la eficiencia en la desoxidación, provocando pérdidas de los elementos aleantes del electrodo que se está refinando.

En la figura (13) se detectan compuestos muy complejos como el  $Na(Ca, Mn)-Al(PO_4)(F, OH)_3$ , y que posiblemente se tenga duda de su formación. Pero si analizamos detenidamente las aleaciones que se están adicionando y las escorias presentes, además del recubrimiento que se le adiciona al molde antes de iniciar la fusión, entonces



se vislumbra con mas claridad la presencia de los elementos como *Na*, *P* y *Mn*. Esto quiere decir que el *Na*, *P* y *Mn* son impurezas presentes en la aleación adicionadas, o en la pintura que recubre al molde, que se vaporizan bajo las temperaturas de trabajo tan altas.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## Apéndice G

### Formación de los óxidos de titanio

Los equilibrio termodinámicos involucrados en la formación de óxidos de titanio se basan prácticamente en la desoxidación con éste elemento.

Formación de óxidos



$$\Delta G^\circ = -156447 + 53.87 T$$



$$\Delta G^\circ = -247894 + 81.91 T$$



$$\Delta G^\circ = -178597 + 53.67 T$$

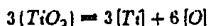
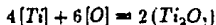
Si sabemos que  $\Delta G = -RT \ln K$ , entonces se obtienen los cálculos respectivos a una temperatura de 1800 K.

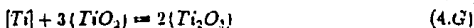
$$K = 1.96 \times 10^7$$

$$K = 1.76 \times 10^{12}$$

$$K = 9.22 \times 10^9$$

Rearreglando las ecuaciones 1G y 2G obtenemos:





$$\Delta G^\circ = -26447 + 2.81 T$$

y su expresión para la constante de equilibrio es la siguiente:

$$\log K = \frac{5779}{T} - 0.61$$

Obteniendo el cálculo a 1800 K. ( $K_4 = 393.62$ )

$$K_4 = \frac{a_{Ti_2O_3}^2}{a_{[Ti]} a_{TiO_2}^3} = 393.62$$

o de otro forma:

$$\frac{a_{Ti_2O_3}^2}{a_{TiO_2}^3} = 393.62 \quad a_{[Ti]}$$

de donde  $a_{[Ti]} = 0.23$ ; tomando los volotes del apéndice E.

Por lo tanto:

$$\frac{a_{Ti_2O_3}^2}{a_{TiO_2}^3} = 90.53 \quad (5.G)$$

rearrreglando esta relación de tal forma que se pueda obtener una ecuación gráficable. como la que se anexa posteriormente tenemos.

$$\log a_{(Ti_2O_3)} = 0.9782 + 3/2 \log a_{(TiO_2)} \quad (6.G)$$

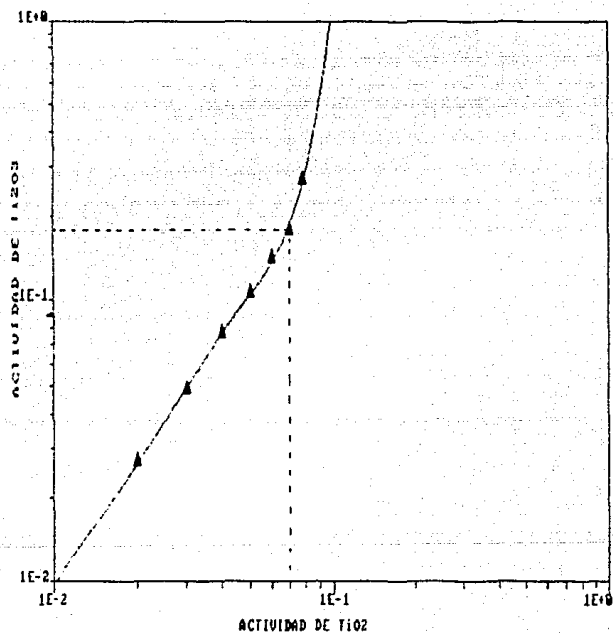
De esta figura se obtiene la relación de actividades que cumplen con el cálculo al equilibrio. Tomando el valor de la actividad para el  $TiO_2$  igual a 0.07; que es el valor correspondiente antes del cambio de pendiente en la curva y utilizando la ecuación 5G para obtener el valor correspondiente a la actividad de  $Ti_2O_3$ .

$$\log a_{(Ti_2O_3)} = 0.9782 + 3/2 \log(0.07) = -0.754$$

Para comprobar que el resultado de esta actividad cumple con el cálculo al equilibrio. se sustituyen los valores correspondientes en la ecuación 5G y se realiza el cálculo.

$$\frac{(0.17614)^2}{(0.07)^3} = 90.45$$

Actividad de  $Ti_2O_3$  en función de la actividad de  $TiO_2$



Como se puede observar éste es aproximadamente el valor obtenido a partir de los cálculos de la constante de equilibrio.

Como conclusión de estos resultados se puede mencionar que la cantidad de  $Ti_2O_3$  presente en la escoria, para que no existan pérdidas de titanio por medio de la reacción 4G; deberá ser aquella que proporcione una actividad de 0.176 para  $Ti_2O_3$ .

## Bibliografía

- [1] HOLZGRUBER, W. "Proc. of the 1st Intl." Symp. on ESR Mellon Inst. Pitts., Pa., August (1967), part III.
- [2] MISKA, H, & WAHLSTER, M. Archiv. für Eisenhüt., 44, (1), (1973), 19-26.
- [3] REHAK, B. et. al. "Proc. of the 5th Intl. Conf. on vacuum metallurgy and ESR processes", Munich, Oct. (1976), 147-152.
- [4] NAKAMURA, Y. et. al. Trans. ISIJ. Vol. 16, (1976), 623-627.
- [5] K. SCHWERDTFEGER. "Proc. of 5th Intl. conf. on vacuum metallurgy and ESR processes", Munich, October (1976), 133.
- [6] REYES CARMONA F. y colaboradores. "Reacciones en el proceso de refinación de electrodos a través de sales": VII Simposio Nacional de Siderurgia, Inst. Tec. de Saltillo, Nov. (1986).
- [7] B. KOROUSIC, & W. HOLZGRUBER. "Über die oxydations reduktionsgleichgewichte beim elektrochlacke-umschmelzen" 13, Jahrgang, January (1978), Half 1, 17-22.
- [8] ETIENE MICHEL. Ph.D. Tesis (1970). "The loss of reactive elements during electrode processing of iron-base alloys". The University of British Columbia.
- [9] G. PATEISKY, H.BIELE & H.J. FLEICHER: "The reactions of titanium and silicon with  $Al_2O_3 - CaO - CaF_2$  slags in the ESR Process". J. Vac. Sci. Technol. Vol.9, No.6, 1318-1321, November-December (1972).

- [10] M. KRUCINSKI. "Termodinamiczna analiza zmian składu chemicznego stali w procesie elektrozuzławego przetapiania(EZP)". Rok XXI listopad (1974), Nr.11, 539-548.
- [11] K. SCHWERDTFEGER, W. WEPNER, & G. PATEISKY. "Modelling of chemical reactions occurring during electroslag remelting: Oxidation of titanium in stainless steel". Ironmaking and Steelmaking, (1978), No.3: 135-143.
- [12] DONALD PECKENER, & I.M. BERNSTEIN. "Handbook of Stainless Steels. Mc. Graw Hill Book Company (1977).
- [13] INCHAURZA ZABALA ADRIAN. "Aceros inoxidable y aceros resistentes al calor"; Ed. LIMUSA (1981).
- [14] F.B. PICKERING. "Physical metallurgy of stainless steel developments"; International Metal Reviews, December (1976); Vol. 21, p 227-268.
- [15] HERNANDEZ CARREON C.A..Tesis Maestría (1988). "Influencia del  $SiO_2$  en la escoria del sistema  $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ , sobre la composición química del lingote y de las inclusiones no metálicas de aceros manufacturados por el PRES". IPN.
- [16] KANARDIN V. A., NIKITTIN M., KOVAL A. E., ETIMOV LV.. "Thermodynamics of oxidation-reduction reactions of Si and Al in ESR of alloy steels". Rus. Met.(metally), 4(1974), 59-63.
- [17] V. A. KUDRIN. "Metalurgia del acero". Editorial MIR(1984).
- [18] VILLEGAS SILVA L.M.. Tesis Licenciatura (1987). "Modelo de transferencia de masa en el PRES". Depto. Metalurgia. UNAM.

- [19] G. K. SIGWORTH & J. F. ELLIOTT. "The thermodynamics of liquid dilute iron alloys". The metal society, Vol.8(1974), 298-310.
- [20] V. N. BORONENKOV, S. M. SHANCHUROV et. al. "Mathematical modelling of the interaction between metal and slag in the electroslag remelting of alloy steel". *Russ. Met.* (1980).
- [21] FRASER M.F. & MITCHELL A. "Some electrochemical aspects of ESR". *Proc. Conf. gas-slag-metal reactions and process; electro. Soc., Toronto, Canada.*(1975), 199-209.
- [22] K. E. MILLS & B. J. KEENE. "Physicochemical properties of molten  $\text{CaF}_2$ -based slags". *International Metal Reviews*, (1981), No.1; 21-27.
- [23] SASABE M. & KINOSHITA Y.. "Permeability of oxygen through molten  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaF}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  slag system". *Transaction ISIJ* (1980), Vol.20, 801-809.
- [24] MOLLBERG P. O. & LUNDSTROM P. A.. "An electrochemical study of silica diffusion in liquid  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaF}_2$  slags". *Transaction ISIJ* (1981) Vol.21, 591-595.
- [25] HURON E. S. & HOCH M.. "Minimum solubility of chromium in  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$  slags". *Materials Science and Metallurgical Engineering Department; University of Cincinnati; Cincinnati, Ohio.*
- [26] MICHEL A. & BELL M.. "On the origin of oxide inclusions in ingots made by the electroslag process". *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol.11, No.20 (1972); 363-369.



- [27] FIDEL REYES C., LUIS M. VILLEGAS S., BERNARDO HERNANDEZ M., ARTURO ORTEGA R. & SEBASTIAN MEDINA. " Modelo de transferencia de masa para el proceso de refino por electroescoria." XI Simposio Nacional de Siderurgia, Morelia Mich. Noviembre (1989).