

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA

DESOXIDACION DE ACERO LIQUIDO VIA PROCESO  
..... BASICO AL OXIGENO L. D.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO  
P R E S E N T A

JUAN JOSE VALENCIA ESCOBAR



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1945  
FECHA  
PROC. U-1 342 340



QUIMICA

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA

PRESIDENTE	M. en C. FERNANDO MALDONADO MENDOZA
VOCAL	ING. JOSE CAMPOS CAUDILLO
SECRETARIO	M. en C. ALEJANDRO ESPRIU MANRIQUE
1er. SUPLENTE	M. en C. MA. EUGENIA NOGUEZ AMAYA
2° SUPLENTE	ING. HUMBERTO MALAGON ROMERO

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA : AHMSA - UNAM

SUSTENTANTE : JUAN JOSE VALENCIA ESCOBAR

ASESOR DEL TEMA : M. en C. ALEJANDRO ESPRIU MANRIQUE



A MIS PADRES

A MIS HERMANOS

A MIS MAESTROS

A MIS AMIGOS

A TODAS AQUELLAS PERSONAS QUE  
HICIERON POSIBLE LA REALIZA -  
CION DE ESTE TRABAJO .

## I N D I C E

	Pág.
RESUMEN	1
I.- INTRODUCCION	4
II.- PROCESO LINZ - DONAWITZ (L.D.) PARA LA PRODUCCION DE ACERO.	6
2.1.- Descripción del proceso.	6
2.2.- Operación del proceso.	10
2.2.1.- Práctica de operación a una escoria.	10
2.2.2.- Práctica de operación a dos escorias.	16
2.3.- Mecanismo de las reacciones durante la refinación.	18
2.3.1.- Eliminación del carbón.	18
2.3.2.- Eliminación del silicio.	20
2.3.3.- Eliminación del fósforo.	20
2.3.4.- Eliminación del Manganeso.	21
2.3.5.- Eliminación del azufre.	23
III.- OXIDACION DEL ACERO.	24
3.1.- Oxidación y absorción de oxígeno por el hierro.	24
3.2.- Oxidación del carbón.	28
3.2.1.- Equilibrio carbón - oxígeno en el acero.	28

	Pág.
3.2.2.- Decarburación.	30
3.2.3.- El hervor del carbón.	33
3.3.- Oxidación de otros elementos.	36
IV.- DESOXIDACION DEL ACERO.	37
4.1.- Aspectos termodinámicos.	37
4.2.- Desoxidación con carbón.	41
4.3.- Desoxidación con silicio.	42
4.4.- Desoxidación con manganeso.	44
4.5.- Desoxidación con silicio - manganeso.	47
4.6.- Desoxidación con aluminio.	51
4.7.- Desoxidación con aluminio y manganeso.	54
4.8.- Desoxidantes complejos.	55
4.9.- Otros elementos desoxidantes.	56
V.- CINETICA DE LA DESOXIDACION.	57
5.1.- Disolución del desoxidante.	57
5.2.- Nucleación de los productos de reacción.	58
5.2.1.- Nucleación homogénea.	58
5.2.2.- Nucleación heterogénea.	59
5.3.- Crecimiento del núcleo.	60
5.3.1.- Movimiento Browniano.	60
5.3.2.- Crecimiento de Ostwald.	60
5.3.3.- Difusión.	61
5.3.4.- Colisiones.	61
5.4.- Flotación de los productos de la desoxidación.	62

	Pág.
VI.- CELDAS GALVANICAS PARA LA MEDICION DE OXIGENO EN EL ACERO.	66
6.1.- Fundamentos electroquimicos.	67
6.2.- Estructura del electrolito.	69
6.3.- Limitaciones del electrolito.	71
6.4.- Precisión y estabilidad de la celda galvanica.	73
6.5.- Aplicación de la celda galvanica en la fabricación de acero.	76
VII.- GASES EN EL ACERO.	78
7.1.- Nitrógeno.	79
7.1.1.- Solubilidad.	79
7.1.2.- Contenidos de nitrógeno en operación.	81
7.2.- Hidrógeno.	81
7.2.1.- Solubilidad.	83
7.2.2.- Contenidos de hidrógeno en operación.	85
7.3.- Oxígeno.	85
7.3.1.- Oxígeno en el acero (vía L.D.).	85
7.3.2.- Tipos de acero dependiendo del contenido de oxígeno.	86
7.4.- Variaciones en los contenidos de gases entre la etapa de colada y vaciada.	88
VIII.- DEGASIFICACION.	89
8.1.- Degasificación al vacío por chorro (ladle to ladle).	90
8.2.- Proceso D.H. (Dortmund - Hörde).	90
8.3.- Proceso R.H. (Ruhrtahl - Heraens).	93

	Pág.
8.4.- Proceso FINKL - MOHR.	93
8.5.- Proceso ASEA - SKF.	93
8.6.- Agitación con argón.	94
IX.- SOLIDIFICACION Y SEGREGACION.	98
9.1.- Fundamentos de la solidificación.	98
9.2.- Segregación.	102
9.2.1.- Segregación sin la formación de nuevas fases.	104
9.2.2.- Segregación con formación de nuevas -- fases.	109
9.2.3.- Segregación de gases.	121
9.2.4.- Otros tipos de segregación.	123
X.- FORMACION DE DEFECTOS Y SU CONTROL.	125
10.1.- Defectos de carácter químico.	125
10.2.- Defectos de carácter estructural.	126
10.3.- Defectos de carácter físico.	126
10.3.1.- Rechupes.	126
10.3.2.- Sopladuras y porosidades.	128
10.3.3.- Esponjamientos.	130
10.3.4.- Grietas.	132
10.3.5.- Salvicaduras, traslapes y cáscaras.	134
10.3.6.- Pliegues.	137
10.3.7.- Rebabas.	137
10.3.8.- Inclusiones.	139

	Pág.
XI.- PROBLEMAS RELACIONADOS CON LA PRACTICA DE DESOXIDACION.	144
11.1.- Introducción.	144
11.2.- Influencia de las prácticas de refinación.	144
11.3.- Métodos de adición y eficiencia de las -- ferroaleaciones más comunmente usadas.	145
11.4.- Silicio residual.	151
11.5.- Inhomogeneidad del acero en la olla.	153
11.6.- Condiciones de vaciada.	155
11.6.1.- Temperatura y velocidad de vaciada.	155
11.7.- Solidificación de lingotes.	156
 CONCLUSIONES.	 159
 RECOMENDACIONES.	 161
 APENDICE.	 164
 BIBLIOGRAFIA.	 171

## R E S U M E N :

El objetivo principal de este estudio es dar a conocer los -- mecanismos de desoxidación, su importancia y aplicación a la producción de acero de alta calidad, haciendo uso de los principios termodinámicos y cinéticos que rigen todo el proceso de aceración y solidificación.

Dada la necesidad de explicar el porqué de la desoxidación, - el estudio tiene su origen desde la producción de acero líquido. - Si bien es cierto que los principios son aplicables a cualquier - ruta de producción (horno eléctrico, hogar abierto, Q-BOP, OBM, - L.D., etc.), se seleccionó el proceso L.D. por ser el de mayor relevancia en el futuro de las Siderurgias Nacionales. En el capítulo II se describe de una manera breve en que consiste el proceso - Linz - Donawitz, las prácticas de operación y los mecanismos de - las reacciones que ahí se desarrollan para la obtención de acero.

Ya que el oxígeno es el principal agente usado para la refinación, se describen a continuación los mecanismos de oxidación de - los constituyentes principales del acero (el hierro y el carbón) - en el capítulo III. Habiéndose analizado el antecedente principal que da origen a los mecanismos de desoxidación del acero líquido, se procede a describir en el capítulo IV los mecanismos de desoxidación de diversos elementos (Al, Si, Mn, etc.), haciendo uso de - los principios fisicoquímicos tales como; leyes de las soluciones, potencial de oxígeno y equilibrio químico, que en conjunto describen el comportamiento químico y eficiencia de estos elementos durante la desoxidación del baño metálico.

La remoción de los productos de desoxidación juegan un papel muy importante en la limpieza del acero, ya que lo afectan directamente en sus propiedades mecánicas cuando este se encuentra en estado sólido: por consiguiente la cinética de la desoxidación se --

analiza en el capítulo V .

La medición de oxígeno en el baño metálico es la clave principal para efectuar el control de la desoxidación y esto se logra mediante el uso de diferentes métodos, entre los que destacan las celdas galvánicas que de una forma directa dan el valor de la actividad de este elemento, pudiéndose controlar entonces el contenido de oxígeno desde que el acero se está fabricando en el convertidor hasta su vaciado en las lingoteras. En el capítulo VI se describen los principios fisicoquímicos, el comportamiento, diseño, construcción y aplicación de las celdas galvánicas en la producción de acero.

La influencia que tiene el nitrógeno sobre las propiedades mecánicas del acero es hacerlo duro y quebradizo, mientras que por el hidrógeno se originan grietas durante el forjado, o bien los aceros calmados, semicalmados o efervescentes dependen del grado en que se haya eliminado el oxígeno del baño metálico cuando el acero es vaciado en las lingoteras, tales antecedentes fueron necesarios para considerar el comportamiento de estos gases en el acero líquido que se describen en el capítulo VII .

El objetivo principal de los modernos métodos de degasificación al vacío son: el eliminar los gases que se encuentran disueltos en el acero líquido, evitar al máximo el empleo de elementos desoxidantes y ayudar a la remoción de los productos de desoxidación para producir aceros de mayor calidad. En el capítulo VIII se enuncian de una forma breve los principales procesos de degasificación que empiezan a tomar auge a escala industrial, sin olvidar desde luego el método de agitación con argón que cumple en parte con los objetivos anteriormente mencionados y que resulta más económico.

Cuando en el acero líquido se obtienen las condiciones químicas, físicas y temperatura adecuada se procede a su vaciado en las

lingoteras; desafortunadamente, cuando se alcanzan estas condiciones de vaciada, los elementos aleantes y los elementos desoxidantes que permanecen en solución se encuentran en equilibrio con el oxígeno residual que durante la solidificación, reaccionan y/o se segregan debido al cambio de temperatura, alterando notablemente las propiedades físicas y químicas que pueden ocasionar defectos de consideración en el producto final. Por tal razón, se estudian los fundamentos de la solidificación y segregación en el capítulo IX .

Los defectos que se forman durante la solidificación del acero son sin duda alguna el resultado final del proceso de aceración ya que están determinados principalmente por la composición química del acero, grado y control de la desoxidación, y las condiciones de vaciada. Debido a la importancia que tienen en la calidad final del acero, se tratan en el capítulo X los defectos más importantes desde el punto de vista de la desoxidación (defectos de carácter estructural, químico y físico) .

En el capítulo XI, se estudian los problemas relacionados con la práctica de desoxidación que fueron detectados haciendo uso de los principios que se postulan en los capítulos anteriores, durante un breve trabajo práctico que se realizó en la Siderúrgica -- Altos Hornos de México (AHMSA) .

Finalmente se dan las conclusiones y recomendaciones al estudio realizado.

## C A P I T U L O I

### INTRODUCCION

Entre los distintos procesos modernos que existen en el mundo para la producción de acero líquido, destacan los convertidores al oxígeno por las altas productividades de acero que en ellos se pueden obtener.

Estos tienen un papel muy importante en el desarrollo económico de un país; sin embargo, no solamente debe buscarse obtener altos rendimientos, sino que además deben estar acompañados de una alta calidad del producto final.

En la actualidad un gran número de problemas en la calidad del acero están determinados por la cantidad de defectos e inclusiones no metálicas que se encuentran en el producto final, ya que éstas alteran de manera notable el rendimiento metálico, el comportamiento mecánico durante los procesos de trabajado y las características físicas y químicas finales para el uso que sea destinado. La causa principal de la formación de estas impurezas y defectos es sin duda alguna el contenido de oxígeno absorbido desde el momento en que el acero líquido está siendo fabricado en los convertidores (L.D. ó cualquier otro convertidor básico al oxígeno) hasta su solidificación. De ahí la importancia que reviste su estudio y eliminación a través de los distintos pasos del proceso para el

control de calidad del producto final. Esto es, la desoxidación -- del acero.

En base a estos criterios, se han desarrollado a nivel mundial, numerosos métodos y procesos para cuantificar y eliminar el -- oxígeno del acero, mediante el uso de diversos sistemas de medic-- ón y procesos de degasificación. Desafortunadamente no todos los -- países pueden disponer de estos métodos modernos debido a los al-- tos costos que representan (transferencia de tecnología), y por lo tanto se recurre generalmente al uso de diversos elementos desoxi-- dantes que resultan más económicos, aunque en muchas ocasiones con poca eficiencia y control desde el punto de vista práctico debido a la complejidad del proceso, y falta de conocimiento de los funda-- mentos termodinámicos y cinéticos que rigen a las reacciones de de-- soxidación.

Dada la urgente necesidad de producir aceros más limpios y de mejor calidad en nuestro país y observando el panorama actual y de -- sarrollo de las Siderúrgicas Nacionales, la aportación que éste es -- tudio pretende representar en este campo es el de colaborar con un análisis sobre la información bibliográfica más reciente. De ella -- pueden extraerse los fundamentos de la desoxidación que sean apli-- cables a la calidad de las materias primas existentes, buscando su imple-- mentación al proceso L.D. como métodos de refinación secunda-- ria.

Finalmente, se pretende que estos fundamentos que aquí se ex-- ponen sirvan de fuente de información y base para los estudios ex-- perimentales de carácter industrial sobre el problema de desoxida-- ción que se pretendan realizar en centros de enseñanza superior.

## C A P I T U L O II

### PROCESO LINZ DONAWITZ (L.D.) \*

Dentro del proceso Linz Donawitz (L.D.) para la fabricación de acero, existe una gran variedad de factores que tienen una influencia decisiva en los mecanismos de desoxidación del acero líquido; entre estos factores, se pueden considerar principalmente las diferentes prácticas de operación que repercuten directamente en el grado de oxidación del baño metálico, y los mecanismos de las reacciones que se llevan a cabo durante la refinación. Por consiguiente se describirá a continuación como es el proceso, como se lleva a cabo la operación y cuales son los mecanismos de las reacciones que lo hacen posible.

#### 2.1.- DESCRIPCION DEL PROCESO.

El proceso Linz Donawitz (L.D.), desarrollado en Austria en 1948 y puesto en operación comercial en 1952 se lleva a cabo en un recipiente de forma cilíndrica llamado convertidor (fig. 2.1), donde la carga ocupa una pequeña parte del volumen total y esta compuesta principalmente por chatarra y arrabio. La refinación de acero se efectúa mediante un chorro de oxígeno a alta velocidad -

\* (1)(2)(3)(4).

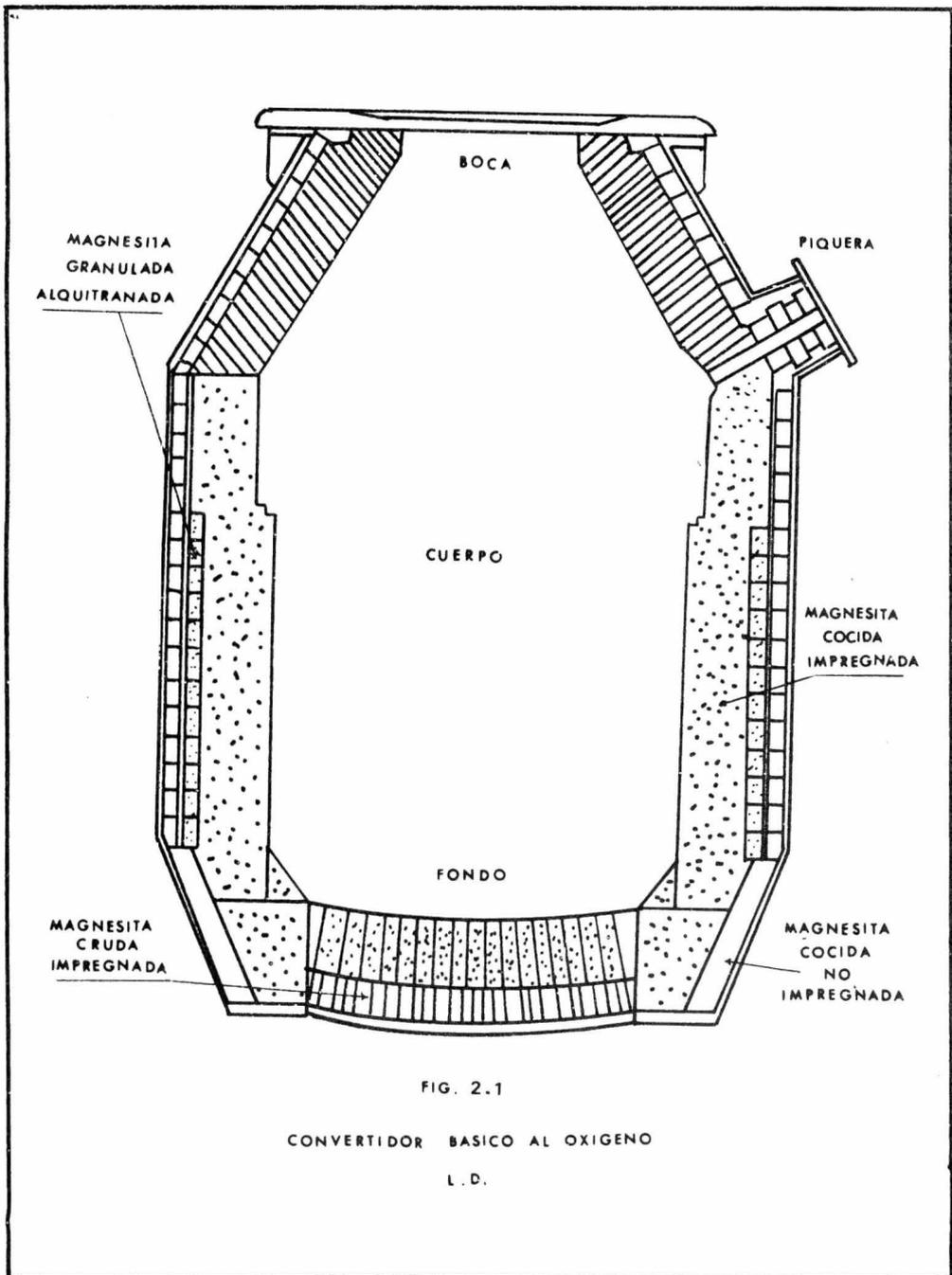


FIG. 2.1

CONVERTIDOR BASICO AL OXIGENO

L. D.

proveniente de una lanza refrigerada por agua y ubicada verticalmente sobre el baño metálico.

La alta velocidad del chorro de oxígeno hace posible que este último penetre la capa de escoria en la superficie para chocar finalmente con el metal, originando un cráter caracterizado por una alta temperatura ( $3000^{\circ}\text{C}$ ) y por la violencia de las reacciones que ahí se desarrollan. A su vez, originan los gradientes de temperatura, concentración y peso específico que dan una fuerte efervescencia al baño metálico. Si por otro lado se agrega a estos fenómenos el desprendimiento de moléculas de monóxido de carbono en el seno del baño metálico, se obtendrá en forma eficiente una mezcla metal-escoria que acelerará la refinación. (fig. 2.2).

En la zona de impacto del oxígeno las proyecciones de metal y escoria están constituidas por hierro, óxidos de hierro y por los óxidos de las impurezas del arrabio. El óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ) agregado durante el proceso forma una espuma cuyo objetivo es reaccionar con estos óxidos y dar origen a una escoria fluida y altamente reactiva, que es esencial para efectuar una buena desulfuración y defosforación de la carga ocupando gran parte del volumen del convertidor.

La operación del convertidor debe conducirse de tal manera que el carbono sea llevado en su mayor parte sólo a monóxido de carbono y escape en los gases como tal (aunque térmicamente represente una desventaja), ya que hace menos severas las condiciones de operación permitiendo temperaturas adecuadas de trabajo. Además, durante la etapa de soplado es preciso mantener en todo instante una alta presión del chorro de oxígeno con el fin de evitar la formación de óxidos en la escoria ya que traerá como consecuencia erupciones violentas seguidas de períodos de calma y con derrames de grandes cantidades de metal y escoria por la boca del convertidor, bajando el rendimiento metálico del proceso.

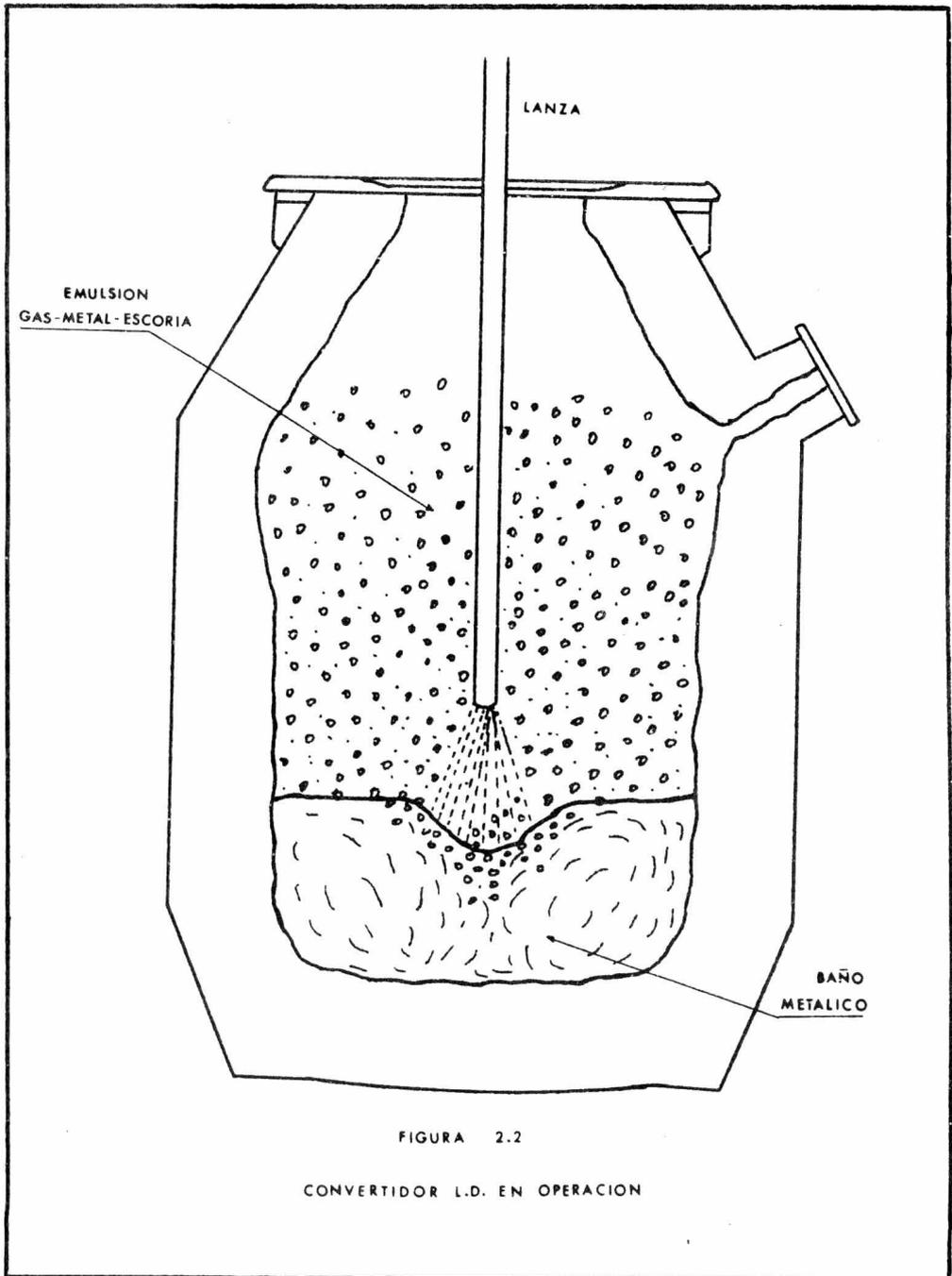


FIGURA 2.2

CONVERTIDOR L.D. EN OPERACION

## 2.2.- OPERACIONES DEL PROCESO L.D.

Las prácticas de operación del proceso L.D., dependen principalmente de las materias primas empleadas lo cual trae como consecuencia que se opere a una o dos escorias.

### 2.2.1.- Práctica de operación a una escoria.

Esta práctica se adopta cuando se tiene arrabios de hasta 0.5% de fósforo máximo; la práctica es llevada de la manera siguiente:

(a) Carga.- De acuerdo a los cálculos de carga hechos en base a la composición química del arrabio, tipo de acero y la cantidad que se desee obtener, se carga primero la chatarra y posteriormente el arrabio (el objeto de tal orden es el producir un espejo para tener una rápida ignición).

(b) Inyección de oxígeno.- Cargado el convertidor y puesto en la posición vertical se inicia la refinación, con la insuflación de oxígeno a través de la lanza a una altura que varía de 1.0 a 3.0 mts. sobre el nivel de la carga. Esto es con el objeto de tener una mayor área de impacto del oxígeno para iniciar los núcleos de reacción en el arrabio y evitar las proyecciones metálicas. Es práctica común iniciar la ignición bajando y subiendo la lanza, manteniendo más o menos constante el flujo de oxígeno.

(c) Adición de fundentes.- Una vez que se ha iniciado la ignición se empiezan a alimentar los fundentes en el orden siguiente:

Cal dolomítica ( $MgO \cdot CaO$ ).- El objetivo es formar rápidamente una escoria con el  $SiO_2$  producto de la oxidación del silicio y evitar la formación de  $2CaO \cdot SiO_2$  de alto punto de fusión que dificulta la solubilidad de la cal y ataque del revestimiento refractario con el  $SiO_2$ .

Cal siderúrgica (CaO).- Completa la basicidad de la escoria ayudando a la defosforación y desulfuración.

Fluorita.- La adición de este material se hace en base a las condiciones de la escoria; si esta es dura o la cal no ha logrado disolverse con el FeO y SiO<sub>2</sub> por la presencia de 2CaO·SiO<sub>2</sub>, será necesario adicionarla.

Durante la adición de fundentes se baja la lanza a una altura que varía de 1.5 a 2.5 mts., manteniendo el flujo de oxígeno constante. Estas variaciones dependen principalmente de dos factores:

- Proyecciones metálicas.
- Derrames de escoria.

- Proyecciones metálicas.- Es un fenómeno que se debe al impacto del chorro de oxígeno sobre el baño metálico, expulsando emulsiones metal-escoria ricas en 2CaO·SiO<sub>2</sub> y CaO no disuelta, las cuales traen como consecuencia incrustaciones de metal y escoria en la lanza, en el interior y la boca del convertidor; dando origen a una mala defosforación y desulfuración y un menor rendimiento metálico. Este problema generalmente se soluciona agregando fundentes como la fluorita y subiendo la lanza con la reducción del flujo de oxígeno, con el objeto de reducir la velocidad de decarburación y aumentar el contenido de FeO, permitiendo la solubilidad de la cal en la escoria.

Una vez acondicionada la escoria, la lanza se regresa a su posición normal, y se incrementa progresivamente el flujo de oxígeno también hasta su nivel original.

- Derrames de escoria.- Es el desbordamiento tranquilo o vio lento de la escoria por la boca del convertidor que se debe a la presencia de una alta concentración de FeO en la escoria y que al reaccionar con el carbono del baño metálico incrementa la generación de gases arrastrando a su salida la escoria. Las causas principales de una excesiva concentración de FeO son debidas a una mala práctica de adición de fundentes y debido a una mala operación de la lanza.

Este FeO trae como consecuencia un bajo rendimiento metálico, mayor desgaste del refractario, suciedad en la boca y cuerpo exterior del convertidor, un sobrecalentamiento de la estructura metálica, pero una mejor defosforación y mejor desulfuración.

Los derrames de escoria pueden predecirse midiendo la frecuencia ó intensidad del sonido de la lanza que indica cuando la escoria esta subiendo de nivel; entonces, se procede a bajar la lanza y disminuir el flujo de oxígeno hasta que se restablezca el equilibrio. O bien, observando la temperatura de los gases que es una función de la velocidad de decarburación. Cuando la temperatura de los gases o la velocidad de decarburación decrece es signo de un próximo derrame de la escoria, entonces hay que bajar la lanza y en su caso aumentar el flujo de oxígeno. Si la temperatura aumenta rapidamente y la velocidad de decarburación sube, será necesario subir la lanza.

Una vez que ha terminado la inyección de oxígeno la colada esta lista para la toma de muestra y temperatura.

(d) Muestreo y toma de temperatura.- El convertidor es girado hasta la posición horizontal de tal manera que se vacie el máximo de escoria, esto es con el objeto de evitar una amplia zona de ataque del refractario, desalojar una escoria rica en fósforo y azufre, así como de alcanzar el equilibrio metal-escoria con una mayor superficie de contacto. Al terminar de vaciar la esco-

ria, se extrae con una cuchara la muestra de acero del convertidor, eliminando la escoria que flota sobre la muestra. Inmediatamente, se desoxida con aluminio y se preparan dos especímenes: Uno para análisis de carbón, azufre y otro para análisis espectrométrico de los elementos que se deseen.

Después de obtener la muestra, se toma la temperatura con un pirometro de inmersión y con los datos obtenidos se presentan las siguientes alternativas.

VARIABLE	RESULTADO (*)								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ANALISIS	C	A	A	B	B	A	C	C	B
TEMPERATURA	C	C	A	A	B	B	A	B	C
ACCIONES									
ALTERNATIVAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9
RESOPLAR		X	X		X	X		X	
RECARBURAR					X				
ENFRIAR				X			X		
VACIAR	X								X

(\*)  
 A = Mayor de lo especificado.  
 B = Menor de lo especificado.  
 C = Correcto .

Resoplados.- Los resoplados tienen una acción correctiva y se llevan a cabo cuando es necesario elevar la temperatura, reducir el carbón, fósforo y azufre del acero líquido.

La altura de la lanza durante el resoplado varía de acuerdo con el propósito que se persiga. Por ejemplo, si se trata de eliminar carbón y elevar la temperatura, se opera con una lanza baja y con flujo alto de oxígeno o bien, si se trata de mejorar la defosforación y desulfuración se sopla con una lanza alta y el flujo se varía de acuerdo con el contenido de  $\text{FeO}$  en la escoria. Los tiempos de resoplado dependen de la temperatura y análisis anteriores.

Enfriamiento.- Los enfriamientos pueden llevarse a cabo con Mineral que además de enfriar produce decarburación del baño metálico, y con chatarra que sólo produce enfriamiento.

La magnitud de enfriamiento producida por el mineral es de 3.5 a 4 veces mayor que la producida por la chatarra para las mismas cantidades agregadas en aceros de alto carbón, y cuando se trata de un acero de bajo carbón esta magnitud es de 1.5 a 3 veces mayor, también para iguales cantidades agregadas de mineral y chatarra.

(e) Vaciado del acero.- Cuando se ha alcanzado el análisis y la temperatura correcta del acero se procede a su vaciado.

La temperatura de vaciado es función del tipo de acero producido, tipo de ferroaleaciones a utilizar y tiempos de vaciada. Entonces, para fijar dicha temperatura es necesario tomar en cuenta lo siguiente:

- i) Estados físicos del convertidor (nuevo, desgastado, frío, etc.).

- ii) Temperatura de la olla de vaciado.
- iii) Tipo y cantidad de ferroleaciones a utilizar.

Durante el vaciado se efectúan las adiciones de las ferroleaciones ya sea por medios automáticos o manuales. Esta adición debe hacerse en orden decreciente de los valores de las constantes de equilibrio de las reacciones producidas por los elementos adicionados al acero (Mn, Si, Al, etc.). Sin embargo, esta secuencia puede variar dependiendo de la cantidad y el nivel de oxidación del baño metálico, ya que cuando se requieren altos contenidos de carbón y se tienen niveles inferiores a 0.10% de carbón, es necesario recarburar el baño. Entonces el ferrosilicio sustituye al ferromanganeso preservando el carbono.

En esta etapa de la operación, la desoxidación juega un papel muy importante, sobre todo en aceros efervescentes y semicalmados, ya que se requiere un determinado contenido de oxígeno en el acero dependiente del contenido de carbono del baño metálico. Por otra parte, durante la vaciada del acero se puede agregar cal siderúrgica o caliza molida con el objeto de ayudar a la desulfuración y defosforación.

A la olla de acero se le toma la temperatura. Si es muy baja, se regresa al convertidor; si es alta se enfría y se envía a la fosa de vaciado, ya sea para lingotes o bien para colada continua.

(f) Vaciado de la escoria.- Una vez terminado el vaciado del acero, el convertidor es llevado a la posición de eliminación de escoria, la cual va a dar a una olla de fierro eliminándose la espuma con NaCl pa evitar derrames, y se envía finalmente a los patios de escoria para su preparación.

### 2.2.2.- Práctica de operación con dos escorias.

Esta práctica es característica para la refinación de arrabio de alto fósforo (mayor de 0.5%), para arrabio con azufre extremadamente alto (mayor de 0.04%) o bien cuando se trata de especificaciones de fósforo y azufre excepcionalmente bajas en los productos .

La práctica es llevada a cabo de la siguiente manera:

(a) Carga.- En este caso se adiciona chatarra en dos partes; la primera parte en la carga inicial y la segunda al término de la etapa de muestreo y toma de temperatura del primer soplado.- Después de esta primera adición de chatarra el arrabio necesario se carga totalmente al convertidor y se lleva a la posición de soplado.

(b) Inyección de oxígeno.- Los conceptos que rigen a la operación con una escoria practicamente son los mismos que gobiernan la operación de dos escorias. Sin embargo se tienen algunas variantes como las siguientes:

- i) Para arrabios de alto fósforo, durante el soplado no se recomienda el uso de fluorita porque forma compuestos muy complejos y evita la formación de fosfato tricálcico. La ventaja de este último compuesto, es la de poder utilizarse como fertilizante.
- ii) Después de un primer soplado es necesario eliminar el máximo de escoria (rica en  $P_2O_5$  y azufre). Con esto se obtiene una escoria reactiva y espumosa durante el siguiente soplado, la cual requiere además que la lanza -

este a una mayor altura con presiones y flujos de oxígeno bajos. El FeO en la escoria bajo estas condiciones varía entre 10 y 18%.

(c) Adición de fundentes.- La adición de fundentes es de aproximadamente el 60% de los requeridos para una colada normal, el CaO contenido en la segunda escoria de la colada anterior sirve como complemento para la primera escoria de la colada que se este trabajando.

(d) Segunda inyección de oxígeno.- Durante el segundo soplado que varía de 4 a 7 min. tendrá que formarse la segunda escoria por lo que la altura de la lanza y flujo de oxígeno deberán regularse para una rápida dilución de la cal en este período de tiempo, en este caso el FeO varía entre el 22 y 28%.

(e) Con lo que respecta a muestreo, medición de temperatura, vaciado del acero y vaciado de la escoria, se lleva a cabo de la misma forma que en el proceso de una escoria.

## 2.3.- MECANISMOS DE LAS REACCIONES DURANTE LA REFINACION.

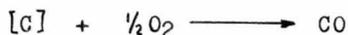
La importancia del conocimiento de los mecanismos de reacción en el proceso L.D. es el detectar la variación de la composición química del baño metálico durante la refinación. Esta variación en la composición indica el grado de oxidación del baño, y representa el factor principal para llevar a cabo la desoxidación del acero líquido.

La variación de la composición del baño metálico durante el soplado en el convertidor para la refinación de acero es como se muestra en la figura 2.3; el mecanismo de las principales reacciones es como sigue:

### 2.3.1.- Eliminación del carbón.

Hasta ahora se han encontrado tres mecanismos de decarburación que intervienen simultáneamente, pero en proporciones variables, dependiendo de la forma de llevar a cabo la refinación, altura y tipo de la lanza, flujo y presión de oxígeno, etc., los cuales son:

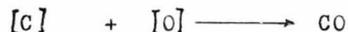
- (a) Acción directa del oxígeno gaseoso.



- (b) Reacción de FeO con carbón.



- (c) Reacción entre el carbón y oxígeno disueltos.



Dada la importancia que tiene la decarburación no sólo en el proceso de refinación, sino que también en el control de la desoxidación, se tratará de una manera más detallada en el siguiente capítulo.

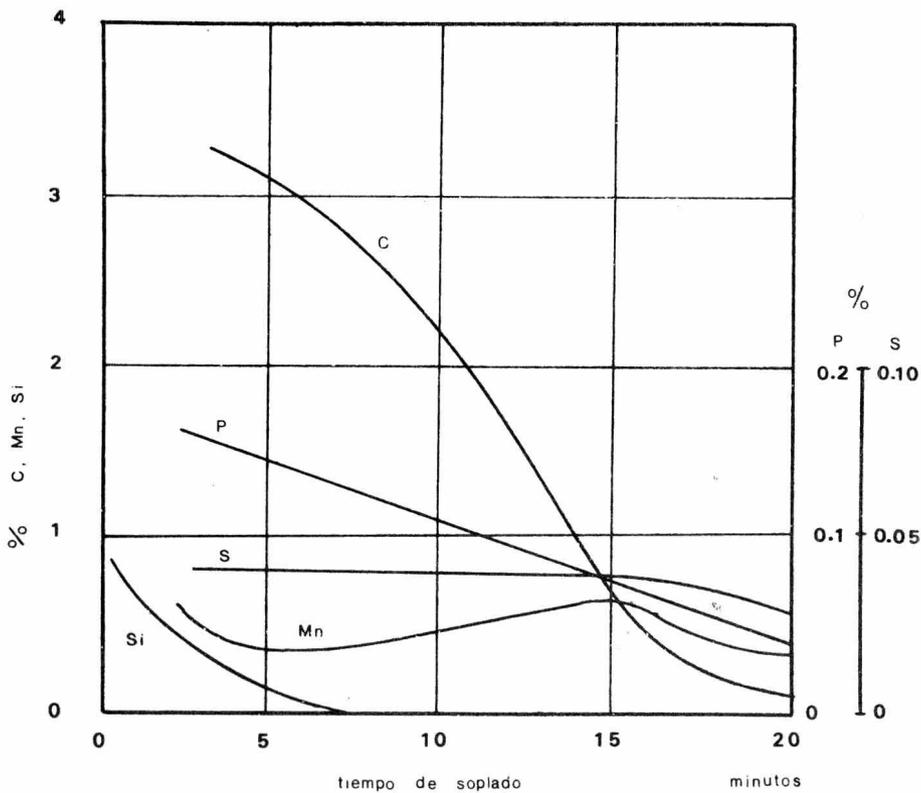


FIG 2.3

VARIACION DE LA COMPOSICION DEL  
BAÑO DURANTE EL SOPLADO EN EL  
CONVERTIDOR L.D.

### 2.3.2.- Eliminación del silicio.

De acuerdo con las propiedades termodinámicas, la eliminación del silicio se efectúa relativamente pronto durante la inyección de oxígeno, de la siguiente manera:



La silice así formada reacciona con el CaO en la escoria de la siguiente forma:

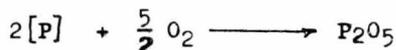


En procesos reales no es posible admitir la formación de un compuesto bien definido ya que durante la refinación también se tienen óxidos tales como MgO, FeO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO, etc., que forman compuestos muy complejos.

### 2.3.3.- Eliminación del fósforo.

Entre los posibles mecanismos de defosforación se encuentran:

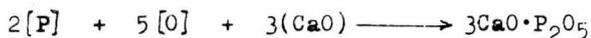
(a) Oxidación directa del fósforo en el impacto del chorro de oxígeno:



La defosforación no puede llevarse a cabo si no hay CaO. Como en la zona de impacto del chorro de oxígeno prácticamente no lo hay debido a que es empujado a la periferia por la violenta turbulencia provocada por el impacto del chorro de oxígeno. Entonces, la actividad del P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> es tal que alcanza el equilibrio rápidamente.

(b) Defosforación en la interfase metal-escoria.- Este mecanismo es el más probable ya que involucra el fenómeno de difusión del fósforo a través de la interfase metal-escoria llevándose a -

cabo la reacción:



Por otra parte, la agitación del baño provocada por el chorro de oxígeno permite una continua renovación de la interfase metal-escoria lo cual ayuda a la defosforación.

(c) Defosforación en el centro de la emulsión.- Este mecanismo no muestra mucha diferencia con el anterior. Se podría decir que la única diferencia existente es que, el metal y la escoria están finamente divididos, incrementando notablemente la interfase metal-escoria.

(d) Defosforación en las burbujas de oxígeno.- En este mecanismo se supone que las partículas de CaO finamente divididas son arrastradas por el chorro de oxígeno al metal donde el oxígeno reacciona con el fósforo y con la presencia de CaO se forma el  $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ .

#### 2.3.4.- Eliminación del manganeso.

La oxidación del manganeso en el proceso de refinación se lleva a cabo en dos formas diferentes, una en el metal y otra en la interfase metal-escoria.

Las reacciones correspondientes son:



Durante la refinación del acero se encuentran tres períodos distintos de la oxidación del manganeso:

(a) En el principio de la refinación la oxidación puede llevarse a cabo por la escoria o bien directamente por el chorro de oxígeno, debido a que existen altos contenidos de manganeso en el baño metálico y la temperatura es muy baja.

(b) En este período hay una ligera reversión del manganeso al baño metálico. Este cambio es atribuido al aumento de temperatura y cambio de composición de la escoria que modifica la actividad del manganeso y los óxidos de hierro, lo cual indica que existe un desplazamiento del equilibrio. Al final de este período las fluctuaciones de temperatura provocan la llamada "joroba del manganeso".

(c) En la parte final de la refinación el rápido incremento del FeO en la escoria provoca un rápido decremento de manganeso residual del metal.

### 2.3.5.- Eliminación del azufre.

Los óxidos básicos CaO, MgO, MnO, FeO, son todos capaces de influenciar la desulfuración por contribución de aniones oxígeno a la escoria, de ahí que la reacción en términos iónicos esta expresada como:



Sin embargo, si el azufre es eliminado solamente por la reacción metal - escoria, el hierro desempeñará un efecto inhibitor sobre la desulfuración, debido a la tendencia a incrementar el potencial de oxígeno en la fase metálica.

Yoshii e Ichinoes señalan que menos del 10% del azufre en la carga se pierde a través de reacciones en fase gaseosa. Se ha demostrado que el acercamiento al equilibrio en las reacciones

metal - escoria se ve influenciado por el nivel de FeO, y por las propiedades físicas de la cal. El coeficiente de partición del -- azufre aumenta con el aumento de FeO, y este insospechado efecto benéfico del alto FeO esta asociado con el mejoramiento de la fluidez de la escoria.

## C A P I T U L O III

### OXIDACION DEL ACERO \*

Hasta ahora se ha observado que el oxígeno es el agente -- principal que hace posible la refinación de acero en el convertidor L.D., pero no sólo oxida las impurezas tales como; silicio, - manganeso, azufre y fósforo, sino que, además de solubilizarse en el baño metálico oxida también los principales constituyentes del acero como lo son; el hierro y el carbón. Esta excesiva oxidación da lugar a que se tengan que elaborar practicas de desoxidación - para controlar el nivel final de oxígeno en el baño metálico y de esta forma producir aceros más limpios y de mejor calidad. Por - consiguiente, para efectuar dicho control del nivel de oxígeno en el acero es necesario conocer primero los principales mecanismos de oxidación que se describen a continuación.

#### 3.1.- OXIDACION Y ABSORCION DE OXIGENO POR EL HIERRO.

A temperaturas elevadas entre  $1565^{\circ}\text{C}$  y  $1650^{\circ}\text{C}$  se ha encontrado que el oxígeno es absorbido por un mecanismo de difusión a través de una capa de óxido que se forma instantaneamente en baños

\*

(1)(2)(5)(6)(7).

quietos o bien en las pequeñas esferitas formadas por el chorro de oxígeno proveniente de la lanza en el convertidor L.D.; lo cual indica que pueden existir dos estados de oxidación del hierro en el proceso:

(a) Primer estado.- En este primer estado, está involucrada una rápida reacción química exotérmica entre la superficie líquida y el oxígeno gaseoso, lo cual da origen a una rápida absorción de oxígeno por el metal líquido, y que además, representa un catalizador que conduce a un segundo estado en el proceso de oxidación del hierro líquido.

(b) Segundo estado.- Se origina una reacción química entre el oxígeno gaseoso y la superficie de óxido formado y una simultánea disolución de este en el líquido.

Estos estados de oxidación implican que para una temperatura dada, la solubilidad del oxígeno está determinada como su concentración en equilibrio con el óxido de hierro líquido y el baño metálico. Para hierro puro, la solubilidad es aproximadamente de 0.16% en peso y la variación de la solubilidad con la temperatura ha sido expresada por la siguiente relación:

$$\log [\%O] = - \frac{1630}{T} + 2.736 \quad (3.1)$$

Ahora bien, generalmente el coeficiente de actividad del oxígeno en el hierro decrece con el contenido de solutos (tales como Al, B, C, Cr, Si, V, Ti, Cu, Sb) ya que forman óxidos más estables que los óxidos de hierro. Consecuentemente, el coeficiente de actividad del oxígeno es elevado por elementos (tales como Co, Mo, Ni, S, P y W) cuyos óxidos son menos estables que los óxidos de hierro, como puede observarse en la figura 3.1.

El significado de esta observación es que, cuando la interacción entre dos o más solutos es comparativamente débil, el signo

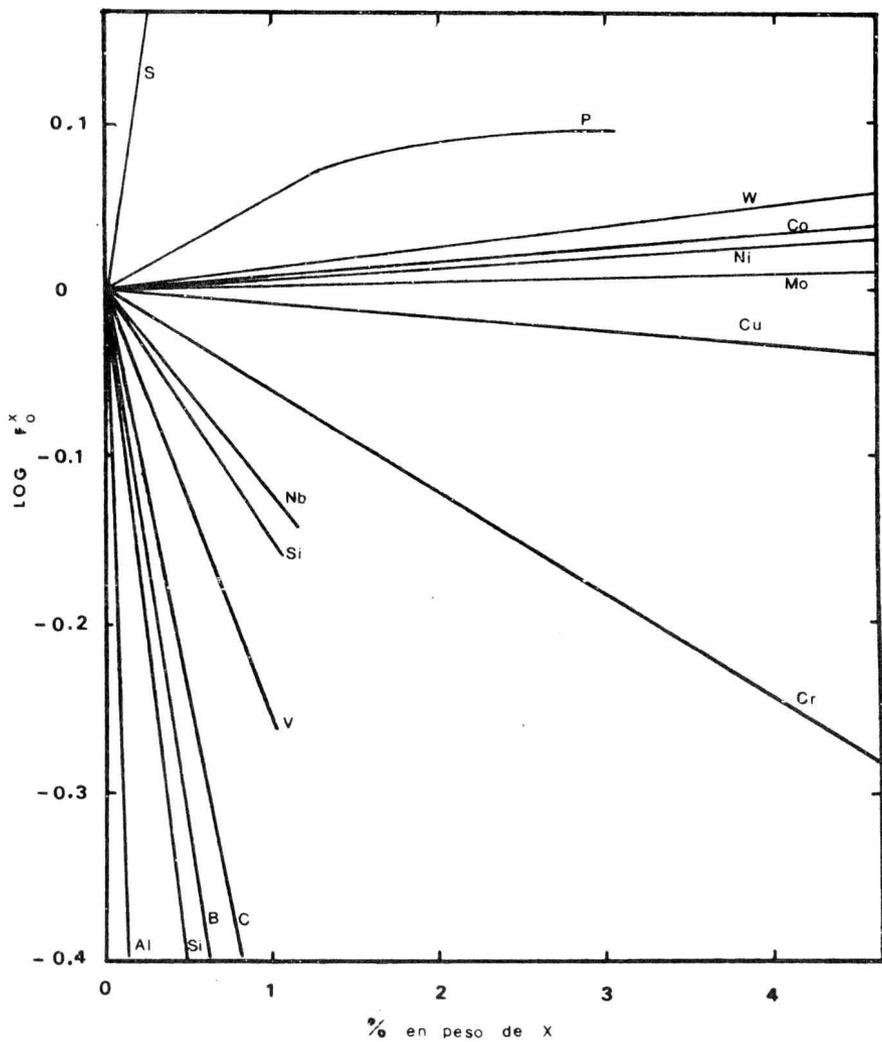


FIG. 3.1

INFLUENCIA DE VARIOS ELEMENTOS ALEANTES SOBRE  
EL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL OXIGENO

y la magnitud del coeficiente de actividad de un soluto en la solución puede ser cambiado si hay una fuerte interacción entre el solvente y el siguiente soluto. Esta segunda interacción solvente-soluto, puede ser disgregada solamente cuando hay evidencia de una fuerte interacción atractiva o repulsiva entre los dos o más solutos, de ahí que el coeficiente de actividad del oxígeno en el acero se vea afectado, teniendo entonces una expresión como sigue:

$$\log f_o = \%O e_o^0 + \%Y e_o^y + \%Z e_o^z + \dots \quad (3.2)$$

y teniendo la relación de actividades:

$$\frac{[a_o]_{\text{real}}}{[a_o]_{\text{sat.}}} = \frac{[a_{FeO}]_{\text{real}}}{[a_{FeO}]_{\text{puro}}} = \frac{[a_{FeO}]_{\text{real}}}{1} \quad (3.4)$$

Teniendo en cuenta las relaciones anteriores y expresando la actividad del oxígeno como:

$$\log [\%O]_{\text{real}} = \log \frac{[a_o]}{[f_o]} \quad (3.4)$$

Se encuentra que:

$$\log [\%O]_{\text{real}} = \frac{[\log a_{FeO}]_{\text{real}} - \frac{6320}{T} + 2.734}{\log [f_o]} \quad (3.5)$$

Donde:

$[\%O]_{\text{real}}$  es el porcentaje en peso de oxígeno real en el baño metálico y que esta en función de la actividad del óxido ferroso ( $a_{FeO}$ ) en la escoria y que puede ser determinado midiendo el contenido de oxígeno en hierro líquido puro en equilibrio con la escoria.

### 3.2.- OXIDACION DEL CARBON.

#### 3.2.1.- Equilibrio carbón - oxígeno en el acero.

La relación entre el carbón y el oxígeno disueltos en el -- hierro líquido es de fundamental importancia en la fabricación de acero, ya que de ésta relación dependen los diferentes tipos de -- aceros producidos comercialmente.

Termodinámicamente el equilibrio carbón - oxígeno está expre sado de la siguiente manera:

Si se considera la reacción:



Cuya constante de equilibrio es:

$$K = \frac{P_{CO}}{[a_c][a_o]} \quad (3.7)$$

Ya que la solución sigue la ley de Henry, entonces, el pro ducto de actividad es por consiguiente:

$$[h_c][h_o] = \frac{P_{CO}}{K} \quad (3.8)$$

Bajo esta condición tal producto puede expresarse más conve nientemente de la siguiente manera:

$$[f_c \%wt C][f_o \%wt O] = \frac{P_{CO}}{K} \quad (3.9)$$

Esta expresión indica que, para una presión dada de CO exis te una relación inversa (hiperbólica) entre el carbón y el oxíge no en el hierro líquido como se ilustra en la figura 3.2., para - varias presiones de CO. El análisis de esta figura muestra que el producto  $[\%wt C][\%wt O]$  no permanece constante a lo largo de alguna curva para una presión dada, lo cual demuestra que los coeficien tes de actividad deben ser tomados en consideración.

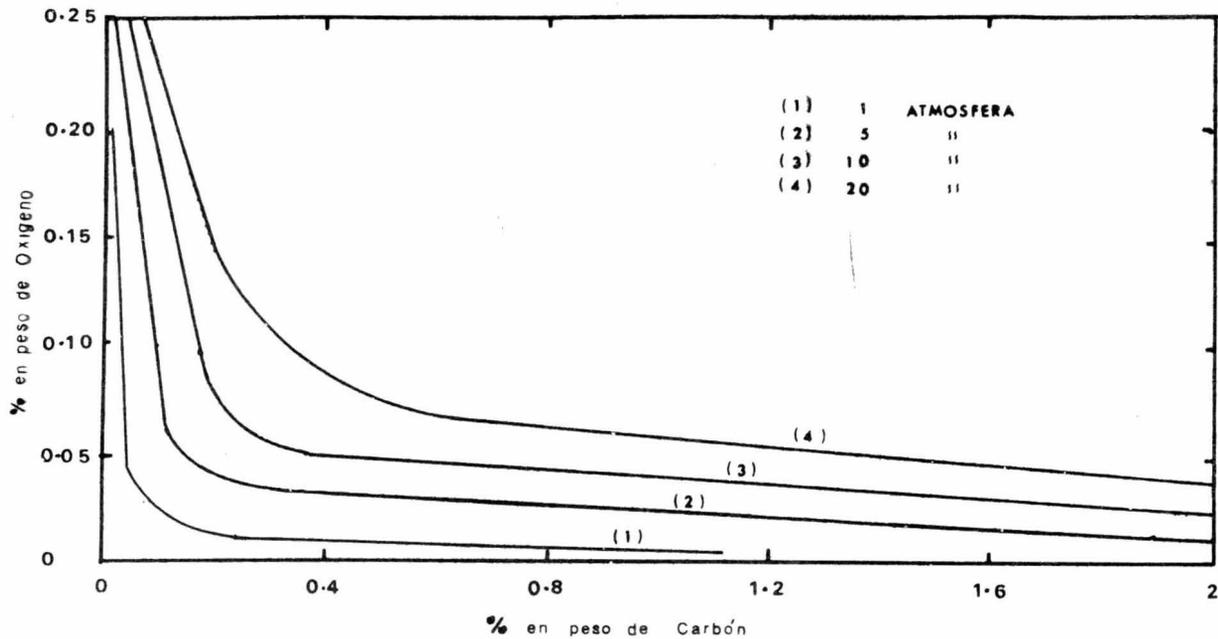


FIG. 3.2

CURVAS DE EQUILIBRIO CARBON - OXIGENO

De la ecuación 3.9 se ve que el contenido de oxígeno para un acero determinado puede ser calculado a partir del porcentaje de carbón y la presión del CO con el uso apropiado de los coeficientes de actividad y el valor numérico de K. En la literatura se encuentra que el valor de la constante de equilibrio está en un amplio rango, pero de todos los valores propuestos, el de Chipman y Fuwa es el que más se aproxima a la realidad :

$$\log K = \frac{1168}{T} + 2.07 \quad (3.10)$$

Por otra parte, el efecto de varios elementos sobre el coeficiente de actividad del carbón en la solución diluida se ve afectado como se observa en la figura 3.3, la cual muestra que las actividades tienden a bajar por la influencia de elementos que forman carburos más estables que la cementita.

### 3.2.2.- Decarburación.

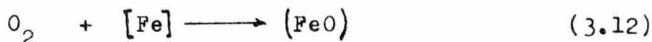
La reacción carbón-oxígeno da como consecuencia la decarburación, cuyo mecanismo es posible describir a través de diferentes procedimientos simultáneos :

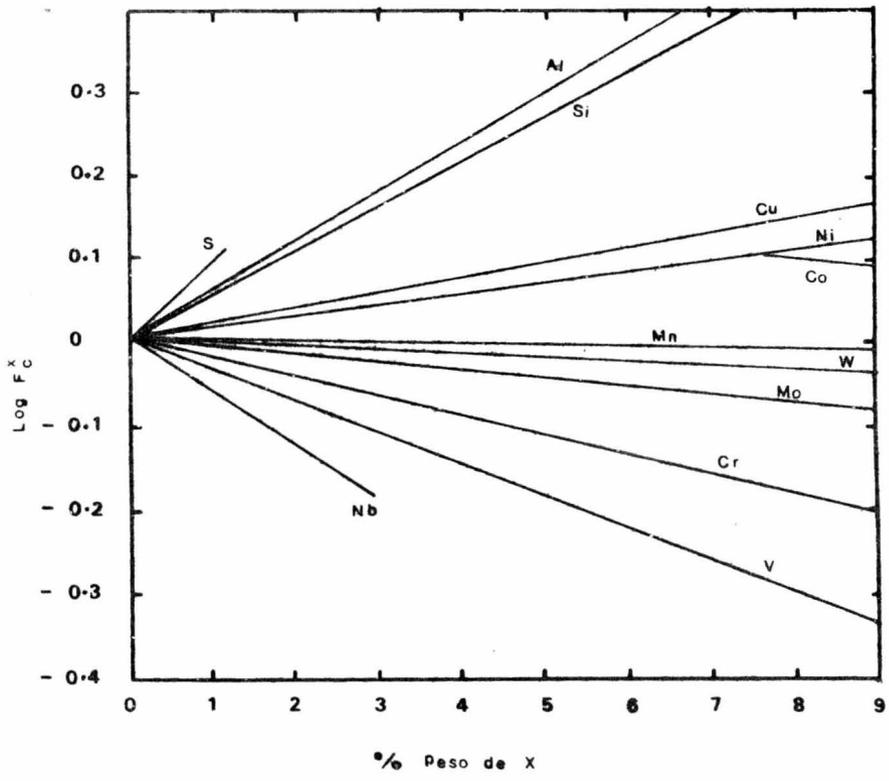
(a) El proceso de nucleación de la burbuja.- El mecanismo de decarburación en este proceso se lleva a cabo como sigue :

- Parte del oxígeno soplado a través de la lanza se va a disolver en el metal directamente.



o indirectamente :





% Peso de X

FIG. 3.3

INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS ALEANTES SOBRE EL  
COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DEL CARBÓN

La decarburación entonces se lleva a cabo según la reacción;



Sin embargo, esto es posible solamente si la nucleación de la burbuja ha comenzado, la cual puede ser homogénea ó heterogénea ;

- i) Nucleación homogénea.- Se lleva a cabo en el núcleo del baño metálico, pero esta limitada porque necesita una presión interior de 50 atmósferas para que se realice lo cual hace prácticamente imposible que se lleve a cabo en el proceso L.D., pero tiene más probabilidades de aparecer en los procesos con soplado por el fondo, ya que el mismo soplo sirve como agente nucleante.
- ii) Nucleación heterogénea.- Este tipo de nucleación consiste en que, el núcleo es formado desde un gas que este atrapado u ocluido en pequeños poros en la superficie del recubrimiento refractario; en inclusiones o bien en burbujas de oxígeno que penetran al baño metálico.

(b) Oxidación directa bajo el impacto del chorro de oxígeno.- La decarburación en estas condiciones podría llevarse a cabo en la interfase gas-metal, la renovación de carbón en esta interfase se lleva a cabo por un proceso rápido de difusión.

(c) Decarburación en la interfase metal escoria.- Una tercera posibilidad para explicar el mecanismo de la decarburación, es la que ocurre en la interfase metal-escoria donde las reacciones ocurren en dos estados.

- i) Oxidación del hierro en la forma de FeO
- ii) Reacción del FeO con el carbón:

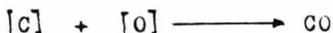


(d) Decarburación en el núcleo de la emulsión.- Finalmente - uno de los procesos con que se puede terminar de explicar la decarburación, es el que se lleva a cabo en la emulsión gas-metal-escoria formada en el convertidor durante la refinación.

El mecanismo por el cual se forma la emulsión es por la presencia de pequeñas esféritas compuestas por metal, gas y escoria originadas por el impacto del chorro de oxígeno, lo cual hace posible que se incremente enormemente el área de contacto para que se realicen las reacciones.

### 3.2.3.- El hervor del carbón.

Durante las practicas de refinación el contenido promedio de oxígeno en el baño metálico siempre se encuentra por encima de - los límites teóricos (fig.3.4), es por tal razón que se hayan desarrollado tratamientos matemáticos más completos para predecir - el nivel de oxígeno en el acero líquido. El tratamiento que más - se aproxima a la realidad es el propuesto por Larsen <sup>(8)</sup> quién asu me lo siguiente:



$$K = \frac{1}{[\%C][\%O]}$$

$$[\%C][\%O] = \frac{1}{K} = \quad \blacksquare \quad (3.16)$$

De esta ecuación se estima que; cuando la reacción carbón - oxígeno es homogénea se está llevando a cabo un "hervor estable" del carbón en el convertidor L.D., y la diferencia entre el contenido de oxígeno en el metal y el contenido en equilibrio con el carbón en solución, ( $\Delta [\%O]$ ), varía en un rango de 0.015% y 0.025% de oxígeno a una atmósfera de presión del CO. Entonces, el valor de "m" será aproximadamente constante para condiciones de "hervor estable".

Conforme se lleva a cabo la práctica de refinación al agregar caliza ( $CaCO_3$ ) y cal ( $CaO$ ), producen un hervor debido a su descomposición, de tal manera que la diferencia ( $\Delta [\%O]$ ) cae a rangos entre 0.009% y 0.015% de oxígeno. Pero en el caso de que se tenga que adicionar mineral de hierro para enfriar y decarburar el baño metálico la diferencia ( $\Delta [\%O]$ ) se ve incrementada en el rango de 0.023% a 0.035% de oxígeno después de alimentar el mineral, pero regresa al rango de "hervor estable" después de 10 a 15 minutos de que los óxidos de mineral han sido totalmente disociados.

Todo esto hace que la reacción del carbón no alcance el equilibrio teórico y tienda a un desequilibrio ya que, el contenido de oxígeno del metal esta siempre en pequeño exceso del nivel del equilibrio teórico carbón - oxígeno (fig. 3.4.).

El hervor del carbón en el acero líquido trae como consecuencia, la eliminación de gradientes térmicos, químicos, ayuda a la remoción de gases disueltos y además es la principal característica en los aceros semicalmados y efervescentes de ahí la importancia que tiene su estudio

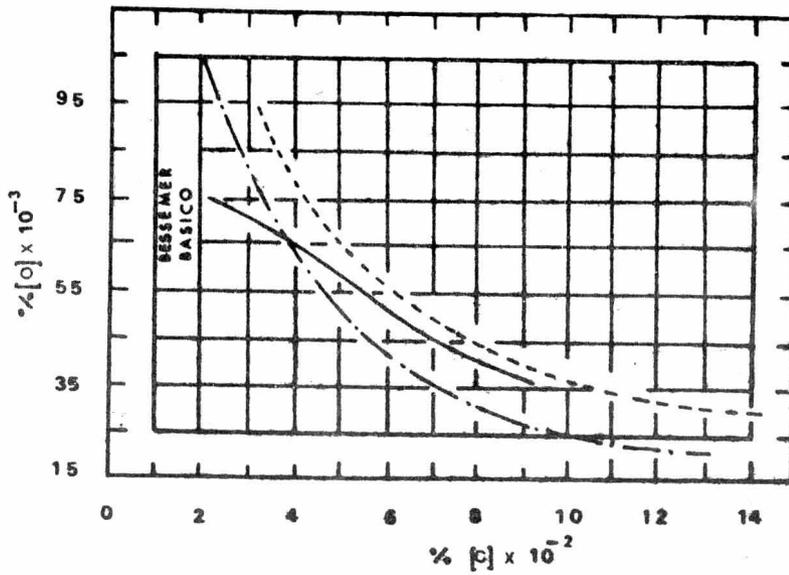


FIG. 3.4

EQUILIBRIO C - O PARA ALGUNOS PROCESOS DE ACERACION A  
1600 °C

- HOGAR ABIERTO
- BOF (LD)
- · - · - VACHER Y HAMILTON

### 3.3.- OXIDACION DE OTROS ELEMENTOS.

Todas las impurezas que son removidas durante la refinación del acero son transformadas a productos sólidos, líquidos o gaseos; así que el porcentaje de oxígeno disuelto en el metal, en equilibrio con cierta concentración de estas impurezas, depende de la actividad del producto de reacción y puede variar en un amplio range. La actividad del producto formado en la reacción es constante cuando es un sólido inmiscible y con composición constante en el metal y la escoria. Este es el caso, por ejemplo, durante el estado último de oxidación del cromo en una carga con alto contenido de este elemento; o bien cuando el silicio es oxidado bajo una escoria silicio saturada. Sin embargo, se encuentra frecuentemente que el producto formado en la reacción es inmiscible con el metal pero es soluble en la escoria; en tal caso la actividad es generalmente más baja en la escoria que en el metal por lo cual la reacción puede nuevamente proceder más fácilmente en la interfase metal-escoria que en el propio metal. Bajo estas condiciones puede producirse nuevamente una reacción de oxidación en la interfase de manera tal, que los cationes metálicos y los aniones oxígeno puedan transferirse cruzando el área de reacción hasta formar el óxido y cuya actividad estará determinada por la composición de la escoria.

NOTA.- La oxidación de elementos particulares de importancia en este estudio fueron referidos en el capítulo anterior.

## C A P I T U L O IV

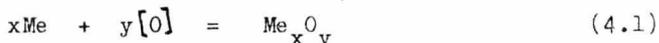
### DESOXIDACION DEL ACERO

Los mecanismos termodinámicos de la desoxidación o refinación secundaria del acero líquido, juegan un papel muy importante ya -- que mediante el conocimiento de estos, es posible intentar establecer un riguroso control en el contenido de oxígeno y elementos aleantes del acero (una vez vaciado del convertidor), con el objeto de proveer de las características físicas y químicas que se deseen en los productos finales.

Fundamentalmente, los distintos aspectos termodinámicos en el estudio de la desoxidación son muy semejantes para los diversos -- elementos desoxidantes (Al, Mn, Si, etc. ), y solamente van a depender del potencial de oxígeno de las reacciones producidas por -- estos elementos por lo que a continuación se procederá a describir los.

#### 4.1.- ASPECTOS TERMODINAMICOS.\*

Los principios termodinámicos en el estudio de la desoxidación son fundamentalmente el potencial de oxígeno para la reacción -- general:



\* (1)(2)(9).

La constante de equilibrio para esta reacción es :

$$K = \frac{a_{Me_xO_y}}{a_{Me}^x \cdot a_{[O]}^y} \quad (4.2)$$

que, junto con la energía libre de formación del óxido ( $\Delta G$ ) van a indicar el sentido en que se desplazará la reacción; es decir, entre más negativo sea el valor de la energía libre, más afinidad -- tendrá el metal por el oxígeno y más estable será el producto formado ( $Me_xO_y$ ).

La figura 4.1 muestra la energía libre de formación para algunos óxidos en función de la temperatura, y entre los cuales se encuentran aquellos formados por las reacciones de desoxidación, -- ( $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , etc.).

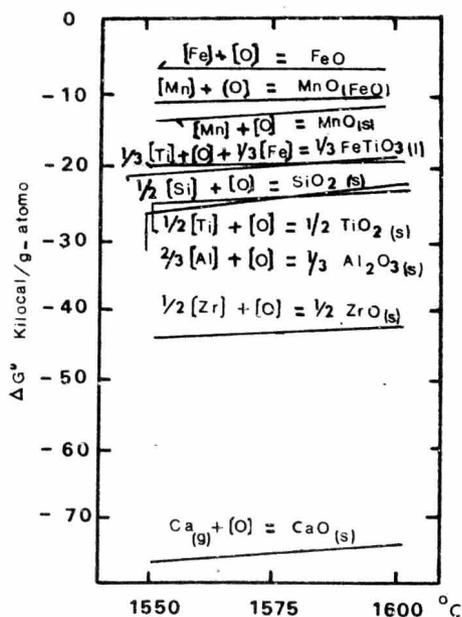


FIG. 4.1

Variación de la energía libre de las reacciones de desoxidación con respecto a la temperatura.

Los elementos que se agregan al acero líquido para desoxidarlo (Al, Mn, Si, etc.), forman una solución diluida, de manera que, los valores de sus actividades obedecen la ley de Henry, por tal razón se expresan de la siguiente manera:

$$h_{Me} = f_{Me} \%wt [Me] \quad (4.3)$$

$$h_O = f_{[O]} \%wt [O] \quad (4.4)$$

Donde: los coeficientes de actividad  $f_{Me}$  y  $f_O$  están en función de los parámetros de interacción, por consiguiente su valor será:

$$\log f_{Me} = \%Me e_{Me}^{Me} + \%Y e_{Me}^Y + \%Z e_{Me}^Z + \dots \quad (*)$$

$$\log f_{[O]} = \%[O] e_O^O + \%Y e_O^Y + \%Z e_O^Z + \dots \quad (**)$$

Hecha esta consideración y asumiendo que la actividad del óxido formado  $Me_xO_y = 1$ , entonces:

$$K' = \frac{1}{K} = (f_{Me} \%wt Me)(f_O \%wt [O]) \quad (4.5)$$

cuyo valor es frecuentemente usado como una medida de la desoxidación. La figura 4.2 muestra el equilibrio de desoxidación para algunos elementos a 1600°C y la tabla 2 del apéndice da los valores de equilibrio en función de la temperatura para algunos elementos desoxidantes.

Estos conceptos se utilizarán particularmente a cada uno de los elementos de interés en la desoxidación del acero líquido, y que a continuación se describen.

---

(\*) Los valores de  $e_i^x$  están tabulados en la tabla No 1 del anéndice.

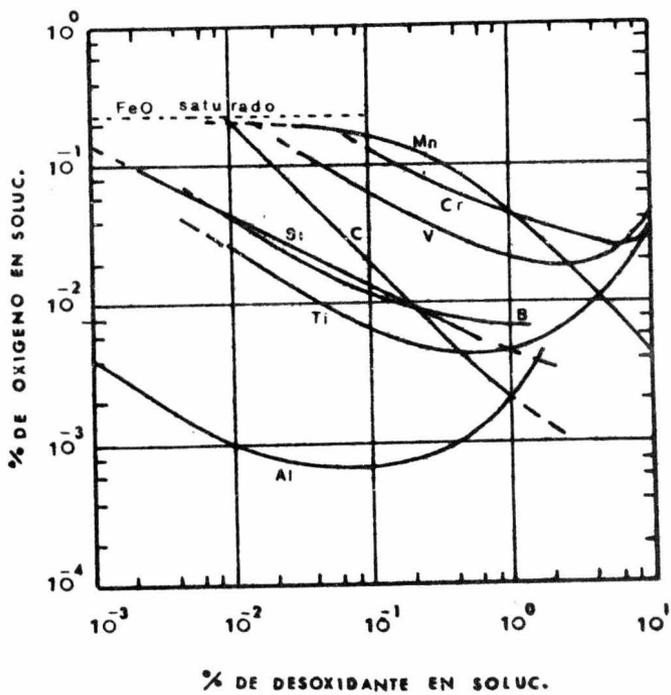


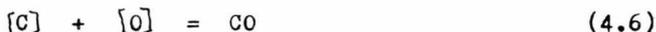
FIG. 4.2

Equilibrio de desoxidación a  
1600 °C

\*

4.2.- DESOXIDACION CON CARBON.

Aunque los mecanismos de decarburación y la curva teórica para el equilibrio carbón-oxígeno en el acero líquido (fig. 3.2) que ya fueron expuestos en el capítulo III, es necesario considerar -- las ecuaciones que muestran las condiciones de equilibrio para la reacción :



$$K = \frac{P_{CO}}{[\%C]x[\%O]} \quad (4.7)$$

Fuwa y Chipman (7) proponen :

$$\log K = \frac{1168}{T} + 2.07 \quad (4.8)$$

La dependencia de la temperatura de la constante de equilibrio (K) para la ecuación 4.8 es válida para alrededor de 1% C . - Los datos aproximados del oxígeno en equilibrio a contenidos elevados de carbón no son apreciablemente útiles porque son demasiado bajos; por otra parte queda en evidencia que a bajas concentraciones de carbón (~ 0.02%) hay una apreciable cantidad de CO<sub>2</sub> en la fase gaseosa y de ahí que el valor de la presión parcial del CO sea más bajo, lo cual disminuye notablemente la constante de equilibrio de la reacción (4.6) .

Como todas las reacciones metalúrgicas ocurren aproximadamente a una atmósfera de presión, la constante de equilibrio puede -- simplificarse a :

$$K' = [C]x[O] = \frac{(2.02 \times 10^{-3}) P}{1 + 0.85 [O]} \quad (4.9)$$

Estos calculos tienen por objeto ajustar la curva de Vacher y Hamilton a las condiciones de operación.

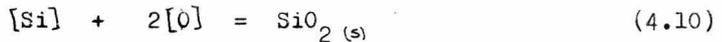
\*

(7)(9).

El carbón no puede ser ampliamente usado como un desoxidante, excepto en muy pocos casos. Las limitaciones que presenta para usarse como tal son: el carbón residual final y los costos de tratamiento a bajas presiones (sistemas de degasificación).

#### 4.3.- DESOXIDACION CON SILICIO.\*

Muchos investigadores<sup>(\*)</sup> han determinado las condiciones de equilibrio de la reacción silicio-oxígeno en el acero líquido y la han expresado de la siguiente manera :



con constante de equilibrio :

$$K = \frac{1}{[\% \text{Si}] \times [\% \text{O}]^2} \quad (4.11)$$

Matoba, Gunji y Kuwana<sup>(13)</sup> proponen que :

$$\log K = \frac{30410}{T} - 11.59 \quad (4.12)$$

Analizando estas ecuaciones puede observarse que, la disolución del silicio incrementará su coeficiente de actividad con el subsecuente decremento del coeficiente de actividad del oxígeno en el acero líquido, lo cual origina que el producto de tales coeficientes ( $f_{\text{Si}} \times f_{\text{O}}^2$ ) se aproxime a la unidad, pudiendose usar la ecuación 4.11 sin introducir errores apreciables.

La capacidad de desoxidación del silicio a diferentes temperaturas puede observarse en la figura 4.3 .

\* (10)(11)(12),

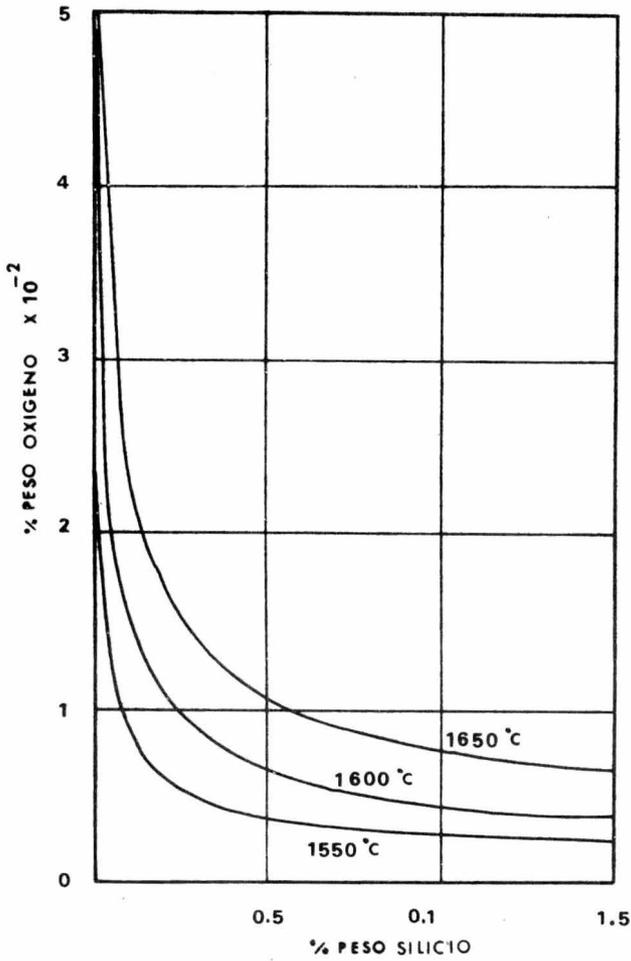
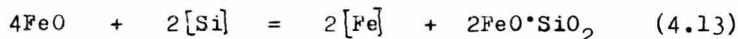


FIG. 4.3

Contenidos de oxígeno y silicio del Fe en equilibrio con SiO<sub>2</sub> - sólido .

Otra observación es que, a concentraciones sobre el 3% de silicio, el producto de los coeficientes de actividad ( $f_{\text{Si}} \times f_{\text{O}}^2$ ) permanece casi constante y, además en este rango de composición K no varía notablemente con el contenido de silicio del metal.

En teoría existe la posibilidad de que se formase silicato de hierro, en aceros libres de manganeso; la reacción sería:



o bien con FeO y SiO<sub>2</sub> para dar FeO·SiO<sub>2</sub>, pero sólo podrían formarse cuando el silicio este arraba de 0.08% por razones estequiométricas. Otra de las limitaciones para la formación de estos compuestos es el alto calor de formación de los silicatos.

Generalmente los productos de desoxidación son SiO<sub>2(s)</sub>, pero cuando se tiene manganeso se puede presentar el silicato de manganeso .

#### 4.4.- DESOXIDACION CON MANGANESO.\*

La constante de equilibrio para la reacción entre el manganeso y el oxígeno puede ser calculada tomando en cuenta las siguientes consideraciones; dado que el manganeso es un débil desoxidante y solamente produce una desoxidación parcial, entonces, el equilibrio del sistema Fe-Mn-O líquido con el compuesto puro FeO-MnO -- líquido de la escoria puede ser representado por las siguientes expresiones :



$$K_1 = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{FeO}} [\% \text{Mn}]} \quad (\text{óxido líq.}) \quad (4.15)$$

\*  
(1)(10) .

$$\log K_1 = \frac{6440}{T} - 2.95 \quad (4.16)$$

Donde; N es la fracción mol del óxido indicado y la concentración de manganeso en por ciento en peso.

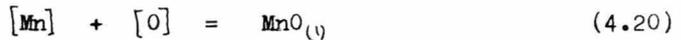
Otra ecuación a ser considerada para la solución de oxígeno - en el hierro líquido es:



$$K_2 = \frac{[\% \text{O}]}{a_{\text{FeO}}} \quad (\text{óxido líq.}) \quad (4.18)$$

$$\log K_2 = -\frac{6372}{T} + 2.73 \quad (4.19)$$

Los datos para la desoxidación con manganeso y la formación - del sistema MnO-FeO en fase líquida (solución ideal) son obtenidas de la suma de las ecuaciones 4.16 y 4.19 .



$$K_3 = \frac{N_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] \times [\% \text{O}]} \quad (\text{óxido líq.}) \quad (4.21)$$

$$\log K_3 = \frac{12810}{T} - 5.68 \quad (4.22)$$

Considerando los valores de entalpia y entropia de fusión para el FeO y el MnO y relacionandolos con los datos de equilibrio - anteriores (MnO, FeO líq.) se obtienen los datos de desoxidación - para el sistema MnO-FeO sólido en solución, entonces :

$$K_4 = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{FeO}} [\% \text{Mn}]} \quad (\text{óxido sólido}) \quad (4.23)$$

$$\log K_4 = \frac{6945}{T} - 2.95 \quad (4.24)$$

y :

$$K_5 = \frac{N_{MnO}}{[\%Mn] \times [\%O]} \quad (\text{óxido sólido}) \quad (4.25)$$

$$\log K_5 = \frac{14950}{T} - 6.68 \quad (4.26)$$

Usando estos datos de equilibrio, la composición de los productos de desoxidación en equilibrio con una concentración dada de manganeso estan graficados en la figura 4.4 . Ahí se muestra lo que realmente sucede bajo condiciones normales, donde los productos de la reacción son soluciones de MnO y FeO, cuya relación molar cambia respecto a la temperatura.

La discontinuidad mostrada en la figura 4.4 por las líneas punteadas corresponde a la transición sólido-líquido de los óxidos.

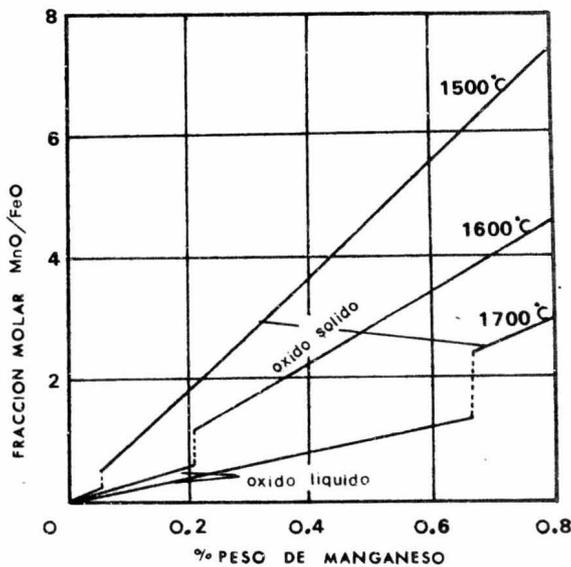


FIG. 4.4

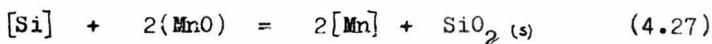
Composición del líquido ó del sólido FeO-MnO en solución en equilibrio con Fe-Mn-O líquido .

#### 4.5.- DESOXIDACION CON SILICIO - MANGANESO.\*

Siempre la desoxidación por silicio es más efectiva que por la de manganeso debido a su potencial de oxígeno más negativo. La desoxidación simultánea por ambos elementos dan mucho más bajo oxígeno residual en solución. Este hecho fué demostrado por Korber y Oelsen<sup>(15)</sup> en su estudio de las reacciones de silicio y manganeso en el sistema hierro líquido - escoria.

El producto de desoxidación por silicio-manganeso es esencialmente silicato de manganeso ( $MnO \cdot SiO_2$ ) en estado líquido.

Las condiciones de equilibrio para esta doble reacción de desoxidación, son considerando la suma de las ecuaciones (4.12) y -- (4.16).



$$K = \frac{[\%Mn]^2}{[\%Si]} \times \frac{a_{SiO_2}}{(a_{MnO})^2} \quad (4.28)$$

$$\log K = \frac{1510}{T} + 1.27 \quad (4.29)$$

Donde:  $a_{SiO_2}$  y  $a_{MnO}$  son las actividades de los óxidos en los productos de desoxidación  $MnO \cdot SiO_2$ .

Abrahamm, Davies y Richardson<sup>(16)</sup> midieron la actividad del MnO en el sistema  $MnO \cdot SiO_2$  líquido, como se observa en las figuras 4.5 y 4.6.

Usando las ecuaciones (4.25) y (4.28) y las figs. 4.5 y 4.6, es posible calcular el contenido de oxígeno en el acero en equilibrio con los productos de desoxidación para concentraciones dadas de silicio y manganeso en un amplio rango de temperaturas.

\* (10)(14).

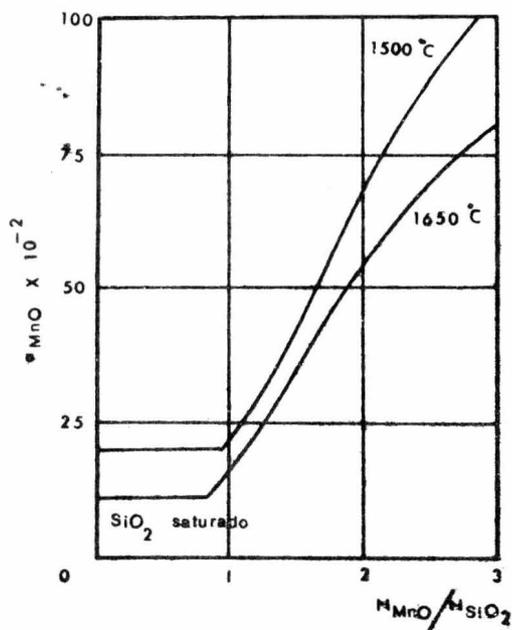


FIG. 4.5

Relaciones de actividad para sistemas  $\text{MnO-SiO}_2$  líquidos - con respecto a los estados estándar de los óxidos sólidos.

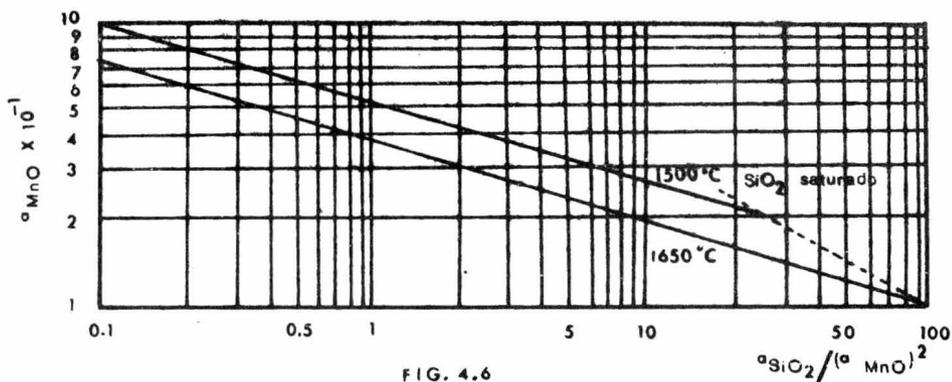


FIG. 4.6

Relaciones de actividad para el sistema  $\text{MnO-SiO}_2$  líquido con respecto a los óxidos sólidos en el estado estándar (escala log.) .

La importancia del desoxidante Si-Mn es que al ser agregado - alcanza un nivel específico de desoxidación, ya que es función del contenido de manganeso, porque al aumentar su contenido aumenta la efectividad de desoxidación, como se observa en la figura 4.7 .

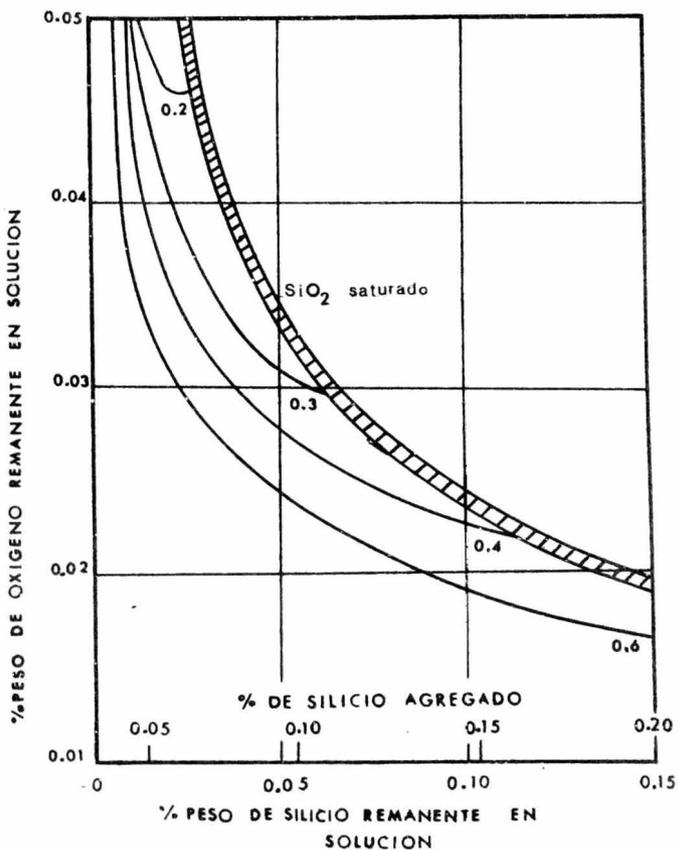


FIG. 4.7

Contenidos de oxígeno y silicio residual después de la desoxidación de acero con 0.10% O inicial a  $1650^{\circ}\text{C}$  con varios contenidos residuales de manganeso.

También debe hacerse notar que existen contenidos críticos de silicio y manganeso los que van a influir en la naturaleza física y química del producto de desoxidación, ya que esta es en función directa de la temperatura como se observa en la figura 4.8 .

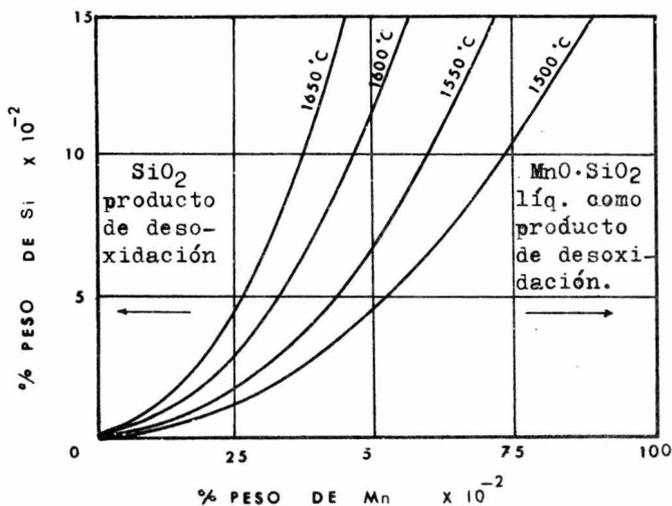


FIG. 4.8

Contenidos críticos de Si y Mn en el acero en equilibrio con SiO<sub>2</sub> y silicato de manganeso líquido como productos de desoxidación.

Si para alguna temperatura en particular la composición del metal cae por encima de la curva, entonces, el manganeso no se hace participar en la reacción de desoxidación, y en su lugar se forma SiO<sub>2</sub> sólido, mientras que por debajo de la curva el producto de

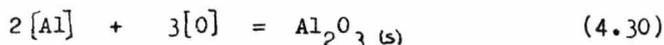
desoxidación es silicato de manganeso líquido, con lo cual se concluye que existe una composición que está determinada por la relación  $[\%Si]/[\%Mn]$  que influye directamente en la constante de equilibrio .

En las ferroaleaciones comerciales, se encuentran otros elementos como impurezas que originan un sistema complejo de desoxidación; por ejemplo, el ferrosilicio puede contener hasta 1000 ppm de aluminio y arriba de 50 ppm de calcio. Estos tienen una influencia muy marcada en el producto de desoxidación y el equilibrio químico final .

#### 4.6.- DESOXIDACION CON ALUMINIO.\*

Debido al valor extremadamente negativo del potencial de oxígeno de la reacción aluminio-oxígeno hace posible que el aluminio sea un fuerte desoxidante, teniendo casi siempre  $Al_2O_3$  como producto de la desoxidación, pero cuando el aluminio en la solución no se encuentra en cantidad estequiométrica con la cantidad de oxígeno disuelto, entonces pasa a formar el espinel  $FeO \cdot Al_2O_3$  .

La reacción de desoxidación con aluminio en el acero líquido está representada por :



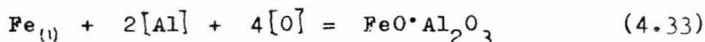
la constante de equilibrio para esta reacción es :

$$K = \frac{a_{Al_2O_3}}{[a_{Al}]^2 \times [a_{O}]^3} \quad (4.31)$$

$$\log K = \frac{62870}{T} - 19.53 \quad (4.32)$$

\* (1)(17)(18) .

y para la formación del espinel según la reacción :



A. Mc. Lean y R.G. Ward<sup>(17)</sup> proponen :

$$\log K = - \frac{71730}{T} + 23.25 \quad (4.34)$$

La figura 4.9 muestra el diagrama de desoxidación que ha sido construido en base a los datos de las constantes de equilibrio anteriores, el cual ilustra la relación entre actividades del aluminio y el oxígeno disuelto en el acero líquido, cuando el líquido está en equilibrio con la alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) o bien con la hercinita ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) para una temperatura dada. Esta relación puede ser representada por dos líneas, una correspondiente a un equilibrio entre el líquido y la alumina y la otra al equilibrio entre el líquido y la hercinita.

El punto en que cada par de líneas se intersecta da el valor para la actividad del oxígeno en un líquido que está en equilibrio con la hercinita ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) .

Por otra parte, Chipman<sup>(18)</sup> ha sugerido la existencia de zonas con concentraciones diversas de elementos en el acero líquido; algunas regiones ricas en desoxidantes y otras en oxígeno. Bajo estas condiciones, podría esperarse que la alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) fuera formada en las regiones ricas en desoxidantes y la hercinita ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) en la región rica en oxígeno .

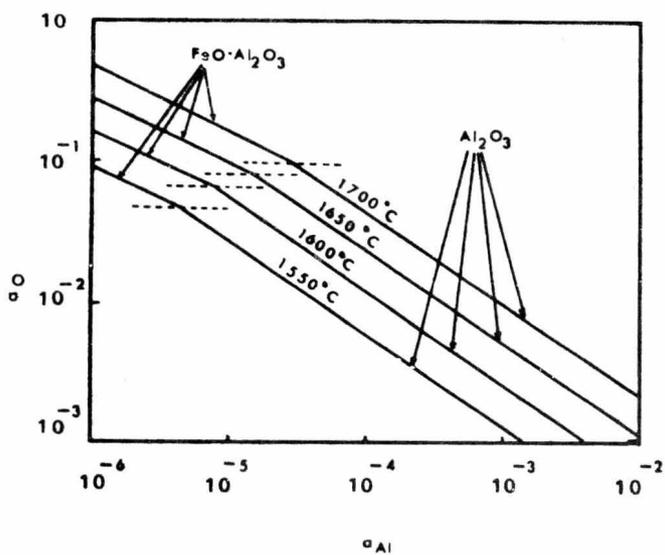
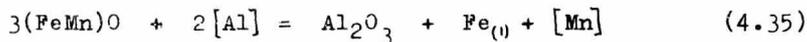


FIG. 4.9

Diagrama para la desoxidación de acero con aluminio (las -- líneas punteadas indican la formación de la  $FeO \cdot Al_2O_3$ ).

#### 4.7.- DESOXIDACION CON ALUMINIO Y MANGANESO.

En la práctica de desoxidación con estos elementos generalmente se agrega primero el manganeso con el objeto de que se forme -- algo de  $\text{FeO}\cdot\text{MnO}$ . Cuando el aluminio es agregado reacciona con este compuesto según la reacción:



Pero frecuentemente la alumina forma una capa que origina que la reacción sea marcadamente lenta. También existe la posibilidad de formarse  $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  que puede bajar el contenido de oxígeno de manera similar al sistema  $\text{MnO}\text{-SiO}_2$ . Esto se muestra en la figura - 4.10 .

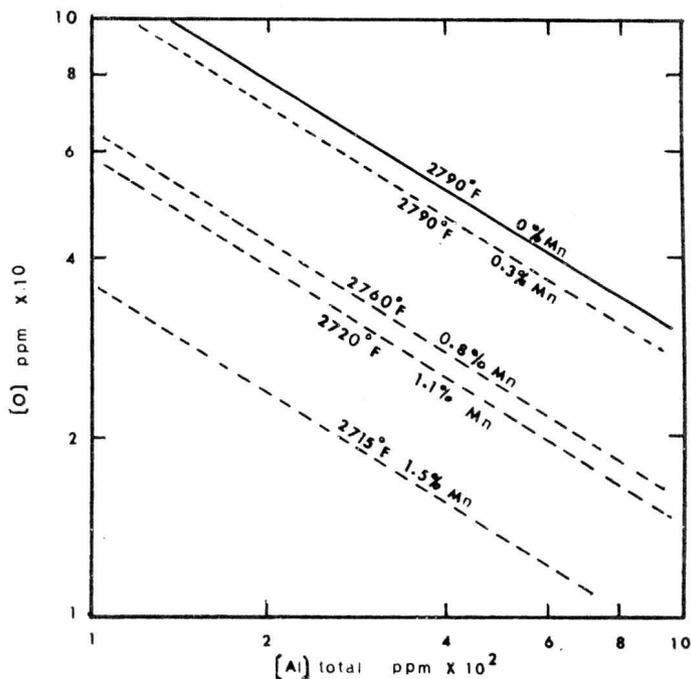


FIG. 4.10

Niveles de oxígeno disuelto en aceros caldos a temperaturas de liquidus como función de los contenidos de Mn y Al .

Las inclusiones de  $MnO \cdot Al_2O_3$  contienen alrededor de 60%  $Al_2O_3$  y 40%  $MnO$  y después de nuclearse llegan a crecer hasta un tamaño mayor de 100  $m\mu$ . La reacción entre las inclusiones originales y el aluminio es muy rápida ya que se completa alrededor de 25 seg.- Debido al gran tamaño de estas inclusiones se separan rápidamente del baño metálico .

#### 4.8.- DESOXIDANTES COMPLEJOS.\*

Para un gran número de aplicaciones ha sido necesario desoxidar el acero a bajos niveles de oxígeno residual, en tales casos - se han usado desoxidantes complejos conteniendo elementos alcalino terreos. En casos especiales cuando el azufre y el oxígeno deben ser mantenidos a bajos niveles se usan como desoxidantes elementos de las tierras raras o bien en aleación con otros desoxidantes, como ejemplo de ellos se pueden citar la criolita ( $AlF_3 \cdot 3NaF$ ) y tierras raras-silicio, o bien mezclas comerciales como Alsimin que es una aleación compleja de aluminio-silicio; Hipercal que contiene - calcio, bario, aluminio y silicio, y Lamceramp el cual consiste de: cerio (48 - 50%), neodimio (13 - 14%), lantano (32 - 34%), praseodimio (4 - 5%) y otros lantánidos (0.6 - 1.6%) .

El uso de estos desoxidantes para eliminar el oxígeno residual del acero satisfactoriamente deben cumplir las tres condiciones siguientes :

(a) La vaporización del elemento desoxidante en el acero debe decrecer conforme se solubiliza.

(b) Que los productos de desoxidación sean líquidos y que fluidicen las inclusiones de óxidos refractarios, es decir que sean - escorificantes en el baño de acero líquido.

\* (14) .

(c) Que los desoxidantes en el acero se encuentren en bajas - cantidades.

Por ejemplo, aunque el calcio tiene una gran afinidad por el oxígeno y el azufre, el acero líquido no puede ser desoxidado eficientemente con calcio metálico ya que tiene relativamente un punto de ebullición bajo y una presión de vapor mayor de una atmósfera para las temperaturas de fabricación de acero, además que la solubilidad del calcio en hierro líquido es del orden de 0.03% a 1600°C y una atmósfera de presión. Sin embargo con la presencia de 10% de silicio la solubilidad de este elemento se incrementa alrededor de 0.35% y disminuye la pérdida por evaporación durante la disolución.

Los productos de desoxidación por calcio-silicio forman generalmente silicatos de calcio líquidos que pasan rápidamente a la escoria.

Se ha visto también que el boro es un buen desoxidante. Aunque el óxido bórico ( $B_2O_3$ ) formado es un buen fluidificante de las inclusiones de óxidos refractarios en el acero, su uso tiene limitaciones en los desoxidantes complejos porque queda como alto elemento residual en el acero .

#### 4.9.- OTROS ELEMENTOS DESOXIDANTES.\*

El uso de vanadio, titanio, zirconio y niobio como desoxidantes, esta restringido ya que la presencia de otros elementos causan la formación de compuestos complejos en el baño metálico, más que desoxidantes son usados como elementos de aleación para conferir de determinadas propiedades al acero.

\* (1) .

## C A P I T U L O V

### CINETICA DE LA DESOXIDACION \*

El objetivo que se persigue con el estudio de la cinética de la desoxidación comprende principalmente, la formación de una segunda fase en el medio metálico líquido la cual depende de cuatro mecanismos consecutivos como lo son: la disolución de los desoxidantes empleados de la cual depende su eficiencia, la nucleación de los productos de reacción, el crecimiento, y la fletación de las nuevas fases formadas que van a afectar directamente en el contenido final de inclusiones en el acero.

La descripción general de estos cuatro mecanismos se hará a continuación.

#### 5.1.- DISOLUCION DEL DESOXIDANTE.

Generalmente todos los desoxidantes son usados en estado sólido y toman un determinado tiempo para su disolución en el baño metálico. Cuando los desoxidantes son agregados a la olla durante el vaciado, existe una considerable turbulencia que hace una distribución relativamente uniforme desde el principio hasta el final de la vaciada del convertidor.

\*  
(14)(19)(20)(21)

Cuando los desoxidantes son agregados como partículas pequeñas durante el transcurso de la vaciada se disuelven más rápidamente que las partículas de mayor tamaño, o bien cuando se agregan en estado líquido su disolución se hace más homogénea.

Las películas de óxido que cubren las partículas de desoxidantes retardan la disolución de estos, pero sin embargo, actúan como agentes nucleantes para el producto de desoxidación.

## 5.2.- NUCLEACION DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

Una vez disuelto el elemento desoxidante empieza a formar pequeños núcleos de reacción en el seno del baño metálico. Esta nucleación puede llevarse a cabo de dos formas:

### 5.2.1.- Nucleación homogénea.

El grado de formación de núcleos en una solución homogénea ideal de acero líquido esta dada por la expresión.

$$I = A_0 e^{-\Delta G_0 / kT} \quad (5.1)$$

Donde:  $A_0$  es una constante ( $\sim 10^{21}$  núcleos/cm<sup>3</sup> seg.) y  $\Delta G_0$  es la energía libre de activación dada por:

$$\Delta G_0 = \frac{16 \pi \sigma^3}{3(\Delta G)^2} = \text{erg/núcleo} \quad (5.2)$$

Donde:  $\sigma$  es la energía interfacial del metal - óxido y  $\Delta G$  es el cambio de energía libre que acompaña el proceso de nucleación.

La extensión de la supersaturación del líquido con reactivos necesarios para la nucleación homogénea de los productos de reacción esta representada por la siguiente expresión:

$$\frac{K_S}{K_0} = e^{\Delta G / kT} \quad (5.3)$$

Donde;  $K_0$  es el producto de solubilidad de desoxidación (en términos de actividades),  $K_s$  es el producto correspondiente para los componentes actuales en la solución supersaturada y  $\Delta G$  es el cambio de energía libre debido a la nucleación.

La relación de supersaturación puede también calcularse de la siguiente forma:

$$\frac{K_s}{K_0} = \frac{([\%Me]^x [\%O]^y)_s}{([\%Me]^x [\%O]^y)_e} \quad (5.4)$$

Donde: El subscrito s, indica los reactantes en solución antes de la reacción de desoxidación.

La relación de supersaturación para las condiciones de fabricación de acero está normalmente abajo de 50 de ahí que no sea --suficiente para una rápida nucleación de partículas de óxido.

La velocidad de nucleación va a depender directamente de la temperatura.

### 5.2.2.- Nucleación heterogénea.

Existen numerosas fuentes para que se efectúe la nucleación heterogénea del producto de desoxidación en el líquido; tales son: partículas de refractario suspendidas, películas de óxido de los desoxidantes, impurezas de los desoxidantes, etc. .

Como en el caso de la nucleación homogénea, la heterogénea --también va a depender de la energía libre, aunque está será menor que para la homogénea, y además presenta la propiedad que las inclusiones crecen más rápidamente y en tamaños bastante grandes.

### 5.3.- CRECIMIENTO DEL NUCLEO.

Los mecanismos principales para el crecimiento de las inclusiones como producto de la desoxidación son los siguientes:

#### 5.3.1.- Movimiento Browniano.

El crecimiento por este mecanismo es insignificante, pero Smuluchowski derivó una expresión para el decrecimiento de partículas en el medio fluido como resultado de tal mecanismo, así a un determinado tiempo el número de partículas ( $Z$ ) es :

$$Z = \frac{3\eta}{8KTt} \quad (5.5)$$

Donde:  $K$  es la constante de Boltzmann y  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad del medio fluido.

#### 5.3.2.- Crecimiento de Ostwald.

Este mecanismo es similar al anterior ya que también propone el crecimiento de las partículas grandes a expensas de las partículas pequeñas, que efectivamente también es un proceso lento.

Wagner<sup>(22)</sup> derivó una ecuación en la cual estima que el tamaño de partículas promedio en el líquido podría ser alrededor de 1.5  $\mu$  después de 15 minutos.

La dependencia del tiempo del radio medio de un conglomerado de partículas ( $\bar{r}$ ), está dado por:

$$\bar{r} = \left( \frac{8\sqrt{DCV^2}}{9RT} \right)^{1/3} t^{1/3} \quad (5.6)$$

Donde:  $D$  es la difusividad,  $C$  es el volumen de concentración de las especies, y  $V$  es el volumen molar de los óxidos por mol de difusores.

### 5.3.3.- Difusión.

El mecanismo propone que los núcleos formados por la adición de desoxidantes se distribuyen uniformemente en el líquido, los cuales forman centros de zonas de difusión esferoidal.

Turkdogan y colaboradores<sup>(14)</sup> encontraron que el radio de la zona de difusión  $r_0$  es del orden de  $0.62 Z^{1/3}$ , y el radio de la inclusión creciente  $r_i$  al tiempo  $t$  está dado por :

$$r_i = r_0 \left( \frac{C_0 - C_m}{C_s} \right)^{1/3} \quad (5.7)$$

Donde:  $C_0$  es la concentración inicial de oxígeno,  $C_m$  es la concentración media de oxígeno en solución que depende del tiempo y  $C_s$  es la concentración de oxígeno en inclusiones.

El gran número de núcleos y el tiempo son esenciales para que se complete la difusión controlada de la reacción de desoxidación.

### 5.3.4.- Colisiones.

Esta teoría ha sido desarrollada en base a las colisiones -- que sufren las inclusiones entre ellas mismas y que ha mostrado un razonable acuerdo con los resultados experimentales<sup>(20)</sup>.

Fisicamente la unión de dos inclusiones no puede ser a menos que se encuentren en un medio líquido. Esto ha sido demostrado en el caso de los conglomerados de alumina, en los que algunas ramificaciones son originadas en un sólo punto, de lo cual se deduce que los conglomerados fueron formados por fuerzas superficiales -- que permanecen junto a las dendritas y no por colisión.

En el caso de inclusiones líquidas, en momento de la colisión se reduce su superficie por la unión de partículas y además su energía libre.

El control de la unión de inclusiones, esta dado por el ángulo de contacto entre el acero y la inclusión, para  $Al_2O_3 \sim 140^\circ$  lo cual indica que se pueden encontrar grandes conglomerados de alumina. Otra razón para la unión de las ramas de alumina es la alta energía interfacial que tiene con el acero.

Cuando las inclusiones se unen y su tamaño empieza a ser más grande entonces su flotación es más marcada. Aún en la actualidad se tiene un gran número de controversias al respecto.

#### 5.4.- FLOTACION DE LOS PRODUCTOS DE LA DESOXIDACION.

La flotación de los productos de desoxidación en el acero líquido esta íntimamente asociada con el crecimiento de las partículas de segunda fase formadas ya que, a mayor tamaño de partícula, más rápidamente es su velocidad de flotación, pudiéndose determinar está con la ley de Stokes :

$$v = \frac{2 g r^2 \Delta \rho}{9 \eta} \quad (5.8)$$

Donde:  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $\Delta \rho$  es la diferencia de densidades del acero e inclusiones.

Cuando las inclusiones ascienden el crecimiento de ellas continúa hasta que el equilibrio es alcanzado con el medio o hasta que su crecimiento llegue al límite tope.

El acero líquido en la olla de vaciado esta progresivamente llenandose de inclusiones desde el fondo hasta el tope. Para las condiciones ideales consideradas, la velocidad de crecimiento y flotación de inclusiones para un determinado instante son independientes de su posición en el líquido. Una observación importante en el mecanismo propuesto, es la relación de supersaturación que cuando es insuficiente la reacción de desoxidación cesa antes de

alcanzar el equilibrio final.

En base a estas observaciones, se han realizado modelos en líquidos estáticos, en los cuales se compara el oxígeno promedio total del acero contra el número de núcleos en función del tiempo, como se observa en la figura 5.1 .

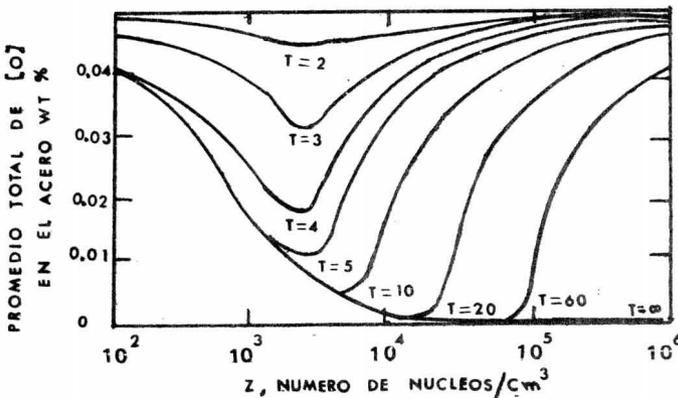


FIG. 5.1

Contenido de oxígeno promedio total en el acero en función del número de núcleos/ $\text{cm}^3$  en el líquido quieto - con un espesor de  $l_0 = 2 \text{ m}$ .

El valor crítico de  $Z$ , corresponde al punto mínimo sobre la curva,  $Z_m$ , para un tiempo de reacción dado y tiene un significado particular.

Si el número de núcleos  $Z$ , es más bajo que el valor crítico,  $Z_m$ , las inclusiones relativamente grandes flotan fuera del líquido rápidamente dejando atrás alto oxígeno residual en solución -- que no reaccionó. Dentro de esta región, un incremento en el tiempo de reacción alrededor de cinco minutos no tiene efecto sobre el contenido final de oxígeno del acero, porque la reacción de --

desoxidación no puede proseguir en ausencia de núcleos.

Si el número de núcleos  $Z$  es más grande que  $Z_m$ , las inclusiones alcanzan su máximo crecimiento en un tiempo relativamente corto, y el oxígeno residual en solución se aproxima al valor de --- equilibrio en un tiempo corto. Bajo estas condiciones, las inclusiones son pequeñas en tamaño y de ahí que su separación del líquido toma un largo tiempo.

El tiempo para la flotación de las inclusiones de óxidos, -- puede observarse en la figura 5.2, que está en función de  $Z$ , el tamaño de partícula y del espesor del líquido.

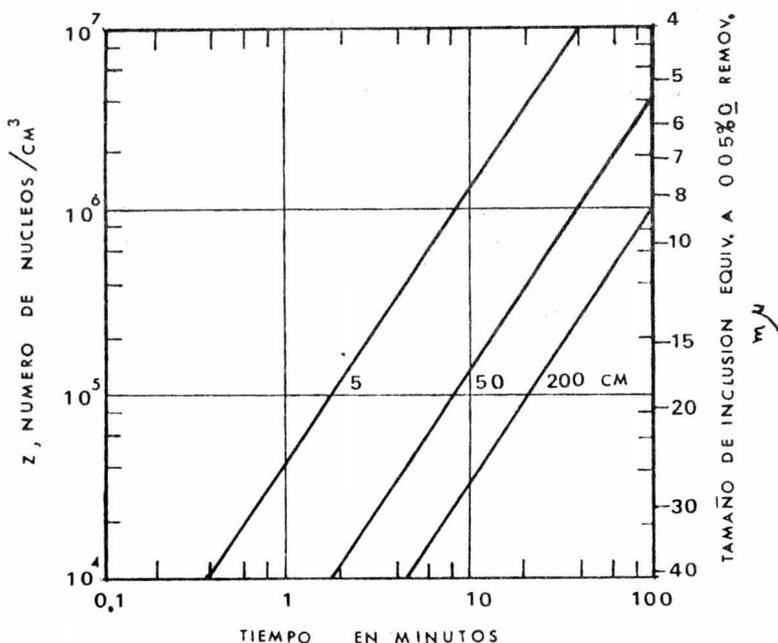


FIG 5.2

Tiempo requerido para una completa separación de inclusiones, calculado para un líquido estático a 5, 50 y 200 cm de profundidad como una función de la distribución del número de núcleos/cm³.

Los fenómenos inmediatos que afectan a la flotación, son los de naturaleza interfacial y las superficies de las especies activas que pueden estar presentes en el líquido. En particular la -- tensión superficial es de gran importancia en el mecanismo, y la muy diferente velocidad de separación de los productos de desoxidación.

Por ejemplo, considerando la alumina, silicato de manganeso y sílice se encuentra que la velocidad de separación es elevada -- con alta energía interfacial, mientras que las inclusiones líquidas se separan más rápido que las sólidas con energía interfacial similar.

La agitación del acero en la olla y el molde tiene un importante efecto en la flotación de inclusiones, ya que la turbulencia origina que crezcan inclusiones más grandes y se separen más rápidamente del líquido.

En conclusión, el contenido final de inclusiones va a depender del oxígeno inicial en solución, de como se separen los productos de desoxidación, del contenido de carbón en el acero y de la práctica de desoxidación que se siga.

Algunos investigadores han estimado el número de inclusiones en el acero, como puede observarse en la tabla 5.1 del apéndice.

## C A P I T U L O VI

### CELIDAS GALVANICAS PARA LA MEDICION DE OXIGENO EN EL ACERO.\*

Entre la gran cantidad de factores físicos y químicos que gobiernan el control de la refinación de acero, se encuentra como de vital importancia la graduación del contenido de oxígeno en el baño metálico, lo cual ha hecho que se hayan dejado atrás los antiguos métodos de determinación de oxígeno y dar paso al método de la celda galvánica, el cual depende de la actividad de oxígeno en el acero.

Es de resaltarse que el método electroquímico es el único que proporciona medidas válidas de la actividad de oxígeno en el acero líquido, lo cual proporciona un valor más exacto de la concentración de oxígeno para seguir mejores prácticas de desoxidación, ya que el contenido de oxígeno disuelto es el mayor parámetro que gobierna la estructura del acero solidificado y la calidad de los productos obtenidos .

\*

(23)(24)(25)(26)(27)(28)(29).

## 6.1.- FUNDAMENTOS ELECTROQUIMICOS.

La base fundamental de la medición de oxígeno en el acero -- está en el uso de un electrolito sólido en un celda electroquímica la cual mide la fuerza electromotriz que se genera en los la dos opuestos de dicho electrolito cuando esta en contacto con fases que poseen potenciales químicos diferentes, por ejemplo, cuando las presiones parciales de oxígeno no son las mismas.

El principio básico está ilustrado esquemáticamente en la -- figura 6.1, el cual generalmente esta compuesto de una media celda que está unida al electrolito sólido en un tubo de cuarzo, -- mientras que la otra media celda es el baño metálico compuesto de hierro y oxígeno en solución, así se provee de un medio para la -- transferencia de iones oxígeno a través del electrolito la cual -- esta regida por las presiones parciales en ambos lados del electrolito .

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P'_O}{P_O} \quad (6.1)$$

Esta es la ecuación de Nernst que rige el sistema.

Donde:

R = constante del gas ideal = 1.987 cal mol<sup>-1</sup> °K

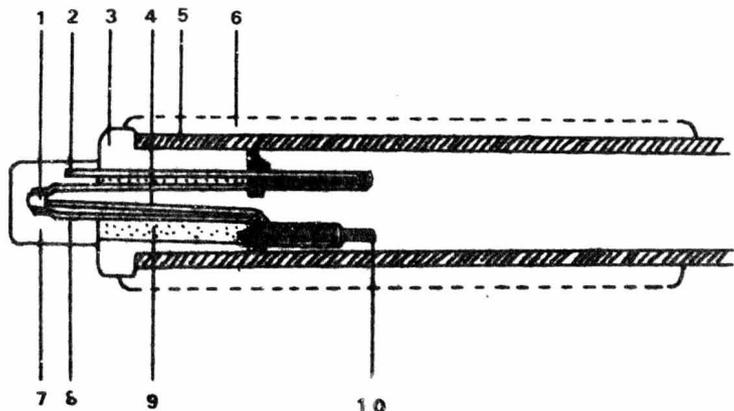
T = temperatura absoluta °K

n = número de cargas equivalentes

F = constante de Faraday = 23,066 cal mol<sup>-1</sup> volt<sup>-1</sup>

P'\_O y P\_O = presiones parciales de oxígeno del baño y medio de referencia.

El acero líquido que es una de las fases que esta en contacto con el electrolito sólido, cuya presión parcial de oxígeno esta determinada por la actividad del oxígeno en el baño. Por otra parte, si la presión parcial de oxígeno en el otro lado del electrolito es mantenida constante y si se tiene un valor definido --



- |                                   |                            |
|-----------------------------------|----------------------------|
| 1.- Electrolito $ZrO_2 \cdot CaO$ | 6.- Recubrimiento cerámico |
| 2.- Conductor de Mo               | 7.- Protector de acero     |
| 3.- Borde cerámico                | 8.- Tube de cuarzo         |
| 4.- Conductor de Pt               | 9.- Cemento de $Al_2O_3$   |
| 5.- Baina de papel                | 10.- Conector              |

FIG. 6.1

Diagrama esquemático de las partes de una celda galvánica.

(referencia) se obtiene una simple relación entre la fuerza electromotriz medida, temperatura, y actividad del oxígeno, como se observa en la figura 6.2.

## 6.2.- ESTRUCTURA DEL ELECTROLITO.

Entre las propiedades de ciertos óxidos que pueden servir para el uso de electrolitos sólidos a altas temperaturas se encuentran, la conductividad iónica, el ser refractarios, resistencia a choques térmicos y corrosión en el baño.

Uno de los electrolitos más ampliamente usados es el compuesto por  $ZrO_2$  estabilizado por  $CaO$  ó  $MgO$ .

En el estado puro el  $ZrO_2$  existe en la forma monoclinica a bajas temperaturas, pero durante un calentamiento se transforma a una estructura tetragonal que a los  $1000^{\circ}C$  tiende a ser reversible y con un cambio en volumen del 7%. Sin embargo, con pequeñas adiciones de  $CaO$  ó  $MgO$  la estructura del  $ZrO_2$  es llevada a una estructura cúbica simple estable. La mezcla resultante se expande uniformemente con el incremento de temperatura hasta el punto de fusión a  $2593^{\circ}C$ .

El hecho de adicionar  $MgO$  ó  $CaO$  no sólo es el de estabilizar la estructura cúbica simple del  $ZrO_2$  sino, que también el producir una concentración de defectos o deficiencia de iones oxígeno en la red, debido a la substitución del Zr tetravalente por  $CaO$  ó  $MgO$  bivalente. Este efecto imparte una propiedad al  $ZrO_2$  para que tenga la habilidad para conducir iones oxígeno a través de sus paredes con facilidad, al mismo tiempo este material es impermeable a gases, incluyendo oxígeno y al metal líquido. Estas interesantes propiedades son responsables del amplio uso de electrolitos sólidos para varios propósitos.

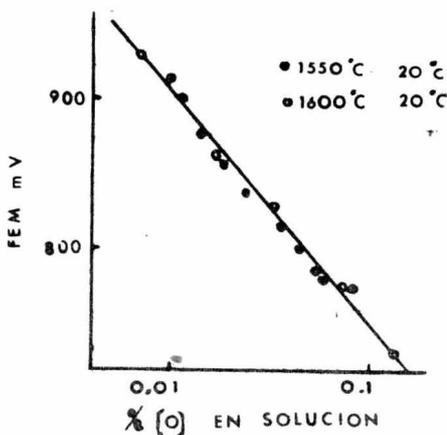


FIG. 6.2

Relación entre la fuerza electromotriz medida (FEM) y el contenido de oxígeno analizado en el acero .

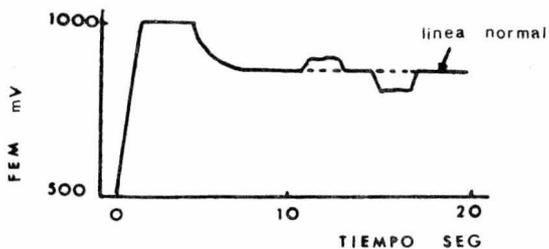


FIG. 6.3

Influencia de la escoria sobre los valores de la fuerza electromotriz (FEM).

### 6.3.- LIMITACIONES DEL ELECTROLITO.

En el diseño de las celdas galvánicas se encuentran algunas limitaciones con los materiales empleados debido a las temperaturas de operación, entre ellas se encuentran:

(a) Resistencia al choque térmico del electrolito.- Se ha encontrado que compactando el electrolito en forma cilíndrica y colocandolo en la parte inferior de un tubo de cuarzo tiene muy buena resistencia al choque térmico.

(b) El efecto de la temperatura.- Se manifiesta en la celda de las siguientes dos formas.

- i) La influencia de la diferencia de temperatura dentro y fuera del electrolito.
- ii) Influencia de las inclusiones de óxido con tenidas en el acero.

Estas influencias originan que haya un decremento en el número de transferencia de iones oxígeno en el electrolito especialmente en el range de bajo oxígeno, que para electrolitos con referencia de gas tiene un efecto más marcado que para referencias sólidas, en el que casi es nulo.

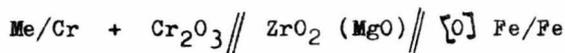
(c) Defectos por capilaridad.- Esto depende de como sea preparado el electrolito, ya que pueden ocurrir ciertos defectos por capilaridad. Estos pequeños capilares permiten que sea atravesado el electrolito causando la falla. El efecto inmediato de este defecto indica que existe más conducción electrónica que el comportamiento ionico que se desea.

(d) Selección de la referencia.- Los medios de referencia pueden agruparse en cuatro clase de la manera siguiente:

- i) Medio sólido de referencia.  
(Mn/MnO, Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mo/MoO<sub>2</sub>, Ni/NiO, etc.)
- ii) Medio líquido.
- iii) Medio gaseoso no reactivo.
- iv) Medio gaseoso reactivo.

La referencia que más ha sido estudiada es la sólida a base de Cr/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la cual presenta una baja inercia térmica que da al sistema un corto tiempo de respuesta.

Con esta referencia la celda galvánica queda construida y es representada como:



El conductor electrónico puede ser Mo o Pt para cerrar el circuito.

Con la referencia de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la actividad del oxígeno en solución puede calcularse en función de la energía libre de formación del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de la ecuación 6.1, dando la siguiente expresión:

$$\log a_{\text{O}} = 4.621 - \frac{13580 - 10.081 \Delta F}{T} \quad (6.2)$$

Que es función de la temperatura (°K).

(e) Cinética de la transferencia de iones que establece el equilibrio y/o un voltaje estable en pocos segundos después de la inmersión.

(f) El efecto termoeléctrico.- Fisher y Ackermann<sup>(30)</sup> indican que existe un efecto termoeléctrico significativo si el gradiente de temperatura dentro y fuera de la celda es apreciable, ya que una diferencia de temperatura de 100°C podría producir un efecto termoeléctrico de 50 mV. Mientras que, con un disco de

electrolito colocado en un tubo de cuarzo formando una unidad pequeña el efecto termoeléctrico es rápidamente vencido, ya que la celda alcanza rápidamente la temperatura del baño metálico.

(g) Interferencia por la escoria.- En el proceso de fabricación de acero L.D., debido a la emulsión metal-escoria que se forma se corre el riesgo que la celda galvánica no llegue al baño metálico y de valores elevados de la FEM y además dando tiempos de respuesta más altos (Fig. 6.3). Por otra parte también se corre el riesgo de que el electrolito sea destruido por la formación de compuestos de bajo punto de fusión.

#### 6.4.- PRECISION Y ESTABILIDAD DE LA CELDA GALVANICA.

Muchos de los estudios en el tiempo de respuesta y precisión de la celda galvánica se han hecho en sistemas Fe-O, mediante métodos comparativos.

Las pruebas han mostrado que alrededor de 6 segundos después de la inmersión en el metal líquido, la fuerza electromotriz alcanza un valor de  $(\pm 2 \text{ mV})$  y permanece estable alrededor de 30 minutos siempre y cuando se mantenga estable la temperatura.

En la figura 6.4 se muestran los resultados de las pruebas de estabilidad del electrolito con respecto al tiempo a temperatura constante. Mientras que el contenido de oxígeno es calculado mediante la fuerza electromotriz medida, y comparado con el analizado por la técnica del neutrón activado<sup>(31)</sup>, se puede observar en la figura 6.5 .

La desviación estándar de la línea de  $45^{\circ}$  de la figura 6.5 es de 15 ppm de oxígeno indicando un alto grado de precisión que puede ser obtenido con estas celdas.

Para efectuar la medida de actividad del oxígeno la celda galvánica se introduce en una lanza permanente la cual se sumerge

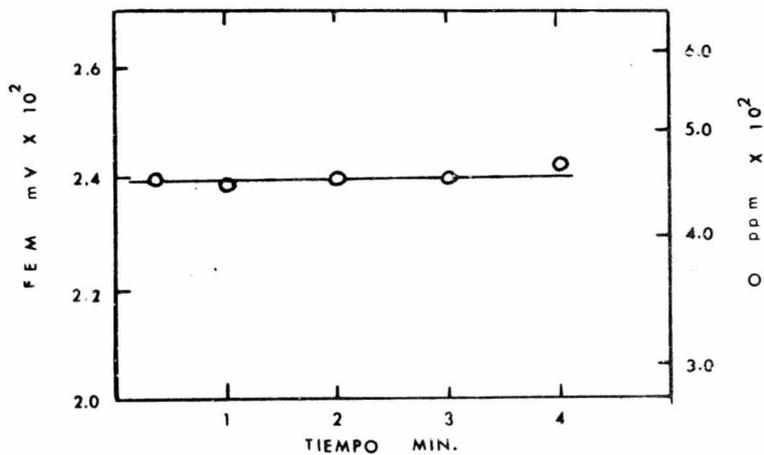


FIG. 6.4

Estabilidad del electrolito con respecto al tiempo a 1600°C .

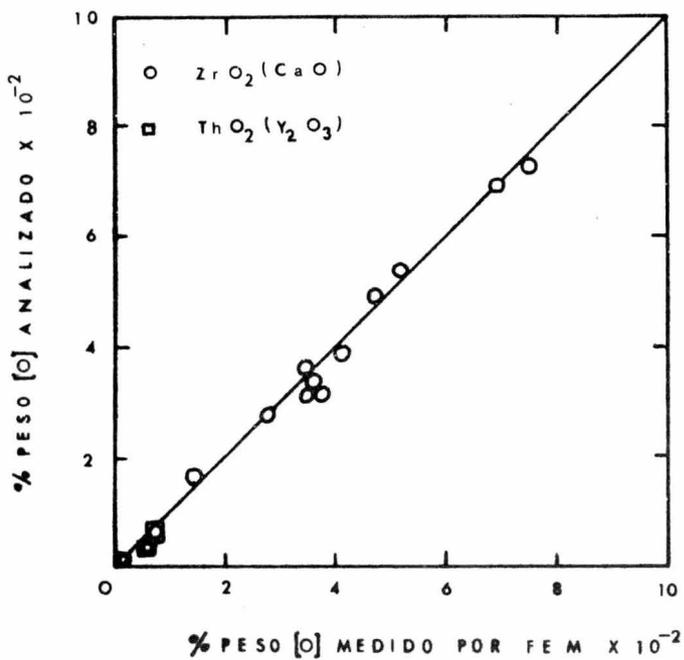


FIG. 6.5

Comparación entre el oxígeno analizado - por la técnica del neutrón activado y el medido con la celda galvánica a 1600 °C .

en el acero líquido teniendo tiempos de respuesta de alrededor de 10 segundos.

Con los electrolitos a base de Zr se pueden medir actividades del orden de 10 ppm de oxígeno ( $P \sim 3 \times 10^{-13}$  atm. a  $1600^{\circ}\text{C}$ ), mientras que con electrolitos a base de Th ( $27\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) es posible medir concentraciones de oxígeno del orden hasta de 0.3 ppm (abajo de  $10^{-16}$  atm de oxígeno a  $1600^{\circ}\text{C}$ ) en hierro no aleado.

#### 6.5.- APLICACION DE LA CELDA GALVANICA EN LA FABRICACION DE ACERO

El uso de la celda galvánica en la última década, no sólo ha sido para trabajos de investigación, sino que ha tenido una repercusión directa en los procesos de aceración, especialmente en el proceso L.D., que a continuación se describirá su empleo.

##### 6.5.1.- Medida de oxígeno en el convertidor.

Al finalizar el período de soplado y justamente antes de vaciar el acero en la olla, es necesario medir la actividad del oxígeno de una manera más exacta por las siguientes razones:

- i) Para determinar la eficiencia de la acción efervescente como una función del producto  $[\text{C}]\cdot[\text{O}]$  y los contenidos de carbón y manganeso para aceros efervescentes.
- ii) Para calcular la cantidad necesaria de desoxidantes a adicionar para obtener un determinado acero ya sea calmado, semicalmado o bien para ajustar la efervescencia en aceros de este tipo.
- iii) El producto  $[\text{C}][\text{O}]$  para un nuevo uso hará posible una rápida determinación del contenido de carbón de aceros que tengan niveles de -

este elemento por debajo de 0.15% .

#### 6.5.2.- Medida de oxígeno en la olla.

Después de haber agregado y finalizado la acción de los desoxidantes en la olla es necesario medir el contenido de oxígeno, para saber que tan eficiente ha sido la acción del desoxidante.

#### 6.5.3.- Medida de oxígeno en las lingeteras.

La medida de oxígeno en esta etapa es interesante por las siguientes razones :

- i) Para el control de la solidificación, por ejemplo, en aceros efervescentes la eficiencia de la acción efervescente durante la solidificación dependerá del contenido de oxígeno, y en aceros semicalmados para controlar el grado de porosidades y sepladuras que se desee.
- ii) Para el control de calidad del metal en general antes de que solidifique y pase a los molinos de laminación.

La determinación del contenido de oxígeno en todos estos casos mediante la celda galvánica se lleva a cabo de una manera bastante confiable.

## C A P I T U L O VII

### GASES EN LOS ACEROS.\*

Los principales gases disueltos en el acero son: nitrógeno, hidrógeno y oxígeno. El contenido de estos gases, depende de las prácticas de operación seguidas durante la refinación, de la solubilidad que tengan a las temperaturas en que se desarrolla el proceso y de las condiciones de vaciado principalmente.

De los contenidos de nitrógeno e hidrógeno dependen algunas propiedades físicas y químicas que afectan el comportamiento del acero durante el trabajado mecánico; mientras que, del contenido de oxígeno dependerá principalmente, el grado de desoxidación que se realice para producir diferentes tipos de acero (calmados, semi calmados y efervescentes) y por lo consiguiente el número de inclusiones que también afectan a las propiedades mecánicas del producto final.

\* (1)(2)(32)(33).

## 7.1.- NITROGENO.

El nitrógeno tiene un efecto directo en el comportamiento físico del acero sólido ya que cuando se encuentra en apreciables concentraciones produce fractura intergranular que puede traer consecuencias desastrosas durante la laminación, pero cuando se encuentra en pequeñas proporciones en aceros calmados o semicalmados con aluminio forma nitruro de aluminio (AlN) que afina el grano -- proporcionando al acero una alta resistencia. De ahí la importancia de su comportamiento en el acero líquido.

### 7.1.1.- Solubilidad.

La solubilidad del nitrógeno en el acero queda determinada por la ley de Sievert y la ley de Henry dado que es una solución diluida de multicomponentes. El efecto de cada uno de los elementos en el contenido de nitrógeno puede observarse en la figura 7.1, mientras que el contenido total de nitrógeno en la aleación puede calcularse según la siguiente expresión.

$$[\%wt N]^{Fe...i} = \frac{\%wt N^{Fe}}{f_N^{Fe...i}} \quad (7.1)$$

Donde:

$[\%wt N]^{Fe...i}$ , es el porcentaje en peso de nitrógeno en la aleación

$$[\%wt N]^{Fe} = K_N P_N \text{ de la ley de Sievert} \quad (7.2)$$

la constante de equilibrio para la disolución del nitrógeno en el acero esta dada por <sup>(2)</sup>:

$$\log K_N = - \frac{188.1}{T} - 1.246 \quad (7.3)$$

$P_N^{1/2}$  = presión parcial del nitrógeno .

$f_N^{Fe...i}$  = coeficientes de actividad de los elementos aleantes.



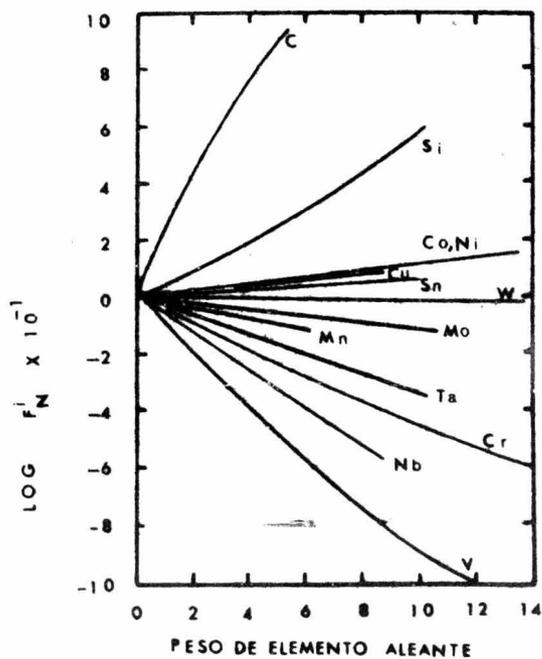


FIG. 7.1

Influencia de los elementos -  
aleantes sobre el coeficiente  
de actividad del nitrógeno en  
el acero líquido a  $1600^{\circ}\text{C}$  .

### 7.1.2.- Contenidos de nitrógeno en operación.

Bajo condiciones prácticas, el contenido de nitrógeno del acero L.D., puede alcanzar valores tan bajos como 6 ppm. En raras ocasiones este valor puede ser mucho más alto.

Mediante análisis de regresión se ha demostrado que la mayoría del nitrógeno proviene del arrabio (0.004% - 0.016%) y algunos contenidos provienen de las ferroaleaciones, como se muestra en la tabla 7.1 del apéndice.

Por otra parte, cuando se usa oxígeno de baja pureza para la refinación, el contenido de nitrógeno del acero dependerá del contenido de nitrógeno del gas. La pureza usada normalmente hoy en día es mayor del 99.5% de oxígeno y el residual generalmente es argón, aunque puede tener 50 ppm de nitrógeno. Sin embargo, también los contenidos de nitrógeno en los aceros varían considerablemente con la práctica de operación. En el proceso L.D., el contenido de nitrógeno se reduce cuando baja el carbón residual de 0.3% a 0.08%. Otros parámetros operacionales que pueden conducir al enriquecimiento de nitrógeno en el acero son: altura de la lanza, presión del chorro de oxígeno y volumen del convertidor.

Los resoplados durante la fabricación de acero L.D., puede incrementar el contenido de nitrógeno en el acero, así como también puede ser atrapado cuando el convertidor se gira para la toma de muestra y temperatura. La baja intensidad del hervor después del soplado solamente ayuda a disolver algo de nitrógeno de la atmósfera del convertidor que algunas veces se incrementa hasta 10 ppm.

### 7.2.- HIDROGENO.

Casi todos los aceros comerciales contienen hidrógeno en proporciones muy pequeñas, del orden de 0.0003% y a veces inferiores. Pero, cuando su concentración es excesivamente alta en el acero, -

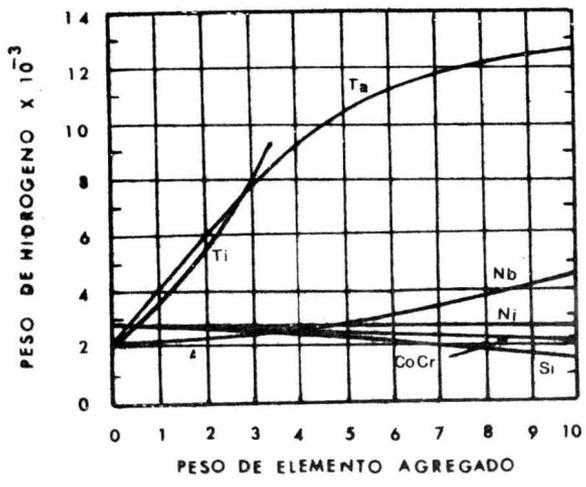


FIG. 7.2

Influencia de los elementos aleantes en la solubilidad del hidrógeno en acero líquido a 1600°C .

se producen fracturas prematuras y agrietamientos durante el trabajo mecánico (ejemplo forjado).

Aunque el hidrógeno es fácilmente removido del acero por difusión durante el recalentamiento de lingotes, es necesario tener un control de su contenido en el acero ya que para grandes lingotes la remoción tarda demasiado tiempo, haciendo incosteable el proceso.

### 7.2.1.- Solubilidad.

La solubilidad del hidrógeno en el acero queda definida por la ley de Henry por ser soluciones diluidas, y por la ley de Sievert. Aunque esta solubilidad se ve disminuida cuando se tengan en solución Nb, Ti y Ta ya que tiende a reaccionar para formar hidruros del tipo  $NbH_2$ , etc. El efecto de cada uno de los elementos en el contenido de hidrógeno combinado o diluido puede observarse en la figura 7.2 y el contenido total de hidrógeno en el acero puede calcularse según la siguiente expresión :

$$[\%wt H]^A = \frac{[\%wt H]^{Fe}}{f_H^A} \quad (7.4)$$

Donde:

$[\%wt H]^A$  = es el porcentaje en peso de hidrógeno en el acero.

$$[\%wt H]^{Fe} = K_H P_H^{1/2} \text{ de la ley de Sievert} \quad (7.5)$$

$K_H$  es la constante de equilibrio para la disolución del hidrógeno en el acero líquido y esta dada por :

$$\log K_H = - \frac{1670}{T} - 1.68 \quad (7.6)$$

$P_H^{1/2}$  = presión parcial del hidrógeno.

$f_H^A$  = coeficiente de actividad de los elementos aleantes.

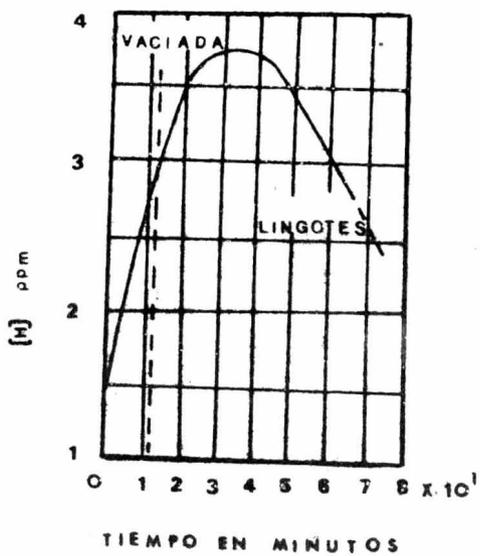


FIG 7,3

Contenido total de hidrógeno en el acero LD.

### 7.2.2.- Contenido de hidrógeno en operación.

Generalmente el hidrógeno no es problema en aceros al carbón ya que se tienen bajos niveles y son razonablemente constantes. Un típico contenido de hidrógeno en el acero L.D., es de 3 ppm con  $\pm 1$  ppm que cubre todas las variaciones que pueden ocurrir. Las maneras más comunes de introducir hidrógeno en el acero son mediante los elementos aleantes, por la humedad de los refractarios de la olla o bien por la humedad y el tipo de recubrimientos que tengan las lingoteras. El contenido total de hidrógeno en un lingote puede observarse en la figura 7.3 .

### 7.3.- OXIGENO.

El contenido de oxígeno en el acero depende de: contenido de carbón como se discutió en el capítulo III; de la temperatura, el grado de desoxidación que se haya llevado a cabo para producir un determinado lingote y de las condiciones de vaciado principalmente.

#### 7.3.1.- Oxígeno en el acero via convertidores L.D.

Durante la vaciada del convertidor el oxígeno contenido en el metal se encuentra sobre el equilibrio con el líquido, pero esta por debajo del equilibrio con la escoria. Contenidos típicos de oxígeno se muestran en la figura 3.4 en el proceso L.D., donde el oxígeno se acerca más al equilibrio que en otros procesos de fabricación de acero, ya que existe una reacción violenta de oxidación que depende de las condiciones de soñado.

Los contenidos residuales de desoxidantes en el convertidor influyen drásticamente en el contenido de oxígeno. El principal elemento desoxidante en el proceso L.D., es el manganeso ya que el silicio es prácticamente removido del baño. El efecto del manganeso en el líquido ocasiona una desviación de la relación  $[C]-[O]$ . -

Cuando el manganeso se encuentra a bajos niveles (menor de 0.13%) la actividad del oxígeno en la escoria se eleva.

### 7.3.2.- Tipos de acero dependiendo del contenido de oxígeno.

Los diferentes tipos de lingotes producidos como lo son: calmados, semicalmados, capados y efervescentes, cuyas características dependen del grado en que el acero sea "calmado", es decir, la eliminación de oxígeno por algún elemento desoxidante para evitar la reacción carbón - oxígeno.

La figura 7.4, muestra ocho condiciones típicas de lingotes comerciales colados con idénticos moldes en relación al grado de supresión del desprendimiento de gas, la línea punteada indica el límite en que el molde fue llenado originalmente.

Los lingotes 1,2,5 y 7 de la figura 7.4 son los que más se producen en la actualidad. El número 1 es un acero totalmente calmado, es decir el contenido de oxígeno en solución y como  $FeO$  casi fue eliminado en su totalidad, el número 2 es un acero semicalmado, el cual requiere de un estricto control de la reacción  $[C]-[O]$ , el número 5 es un acero capado donde se evita un excesivo desprendimiento de gases por la solidificación prematura de la cabeza del lingote mediante métodos mecánicos y/o químicos, y el número 7 representa un típico acero efervescente en el cual sólo se controla la efervescencia con elementos desoxidantes para que no se tenga un violento desprendimiento de gases como en el lingote número 8 .

A bajos niveles de carbón (menor de 0.10%) se ha encontrado que el equilibrio carbón-oxígeno corresponde a una presión parcial de  $CO$  aproximadamente de 2 atmósferas que podrían indicar una considerable presión del movimiento de los gases a través del sistema.

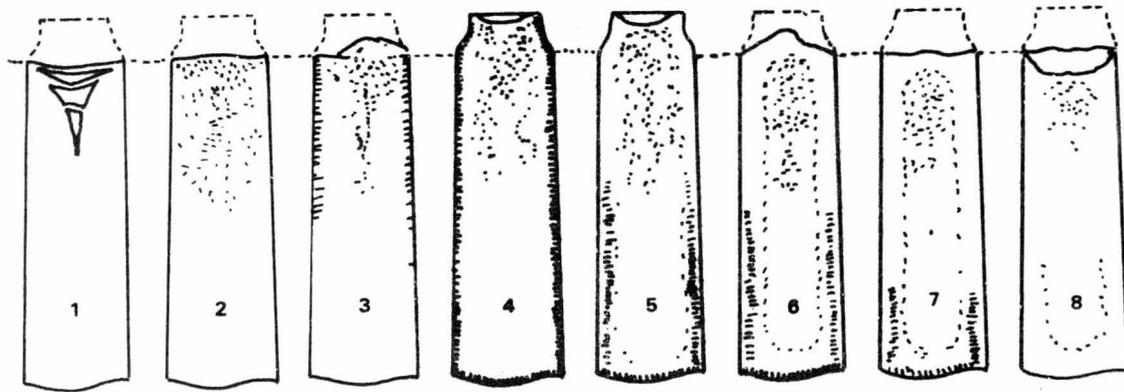


FIG 7.4

DIFERENTES TIPOS DE LINGOTES  
DE ACERO PRODUCIDOS

#### 7.4.- VARIACIONES EN LOS CONTENIDOS DE NITRÓGENO, HIDROGENO Y OXIGENO ENTRE LA COLADA Y LA VACIADA DEL ACERO.

Cuando el acero es vaciado del convertidor a la olla atrapa y absorbe una considerable cantidad de aire incrementando los contenidos de nitrógeno, hidrógeno y oxígeno.\*

En aceros calmados con aluminio el contenido de nitrógeno se incrementa por  $36 \pm 10$  ppm desde la colada hasta los productos -- terminados, en los aceros efervescentes no muestran un incremento debido al desprendimiento de gases durante la colada y la -- vaciada, mientras que un acero semicalmado, se presenta en una ma-- nera intermedia a los dos tipos de acero de acero anteriormente -- mencionados, este acero muestra un contenido de nitrógeno del or-- den de  $15 \pm 10$  ppm.

En el caso del oxígeno, causará una considerable reoxidación del acero de tal manera que se puede llegar a producir de 3 a 9 Kg. extras de óxido per tonelada de acero. Mientras que el contenido -- de hidrógeno absorbido del aire dependerá exclusivamente del grado de humedad que posea.

## C A P I T U L O VIII

### DEGASIFICACION.\*

El vacío cada día es más empleado en la siderurgia para la -- producción de aceros de muy alta calidad. Con la aplicación del vacío se logran los siguientes objetivos :

(a) Eliminación de gases e impurezas metálicas volátiles.- La eliminación se logra porque al bajar la presión de trabajo, baja la solubilidad de los gases disueltos. Según Sievert esta disminución es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial del gas disuelto<sup>(9)</sup> :

$$D_g = K P_g^{1/2}$$

Donde: K es la constante de equilibrio del gas disuelto.

También se eliminan ciertos metales que a la temperatura que se encuentra el baño tienen una presión parcial mayor que la presión de la cámara de vacío.

(b) Desoxidación del acero.- La desoxidación se consigue desplazando el equilibrio de algunas reacciones químicas, en las cuales uno de los constituyentes es volátil, como por ejemplo, en las

\* (34)(35)(36)(37)(38).

que intervienen el carbono o un óxido de algún metal volátil.

(c) Protección de la oxidación de ciertos metales de aleación. El vacío ejerce una acción protectora debido a la ausencia de aire impidiendo la pérdida de metales de aleación muy oxidables, como el Ti, Cr y el Al, lo que permite también controlar exactamente el porcentaje de la aleación entre límites muy estrechos de  $\pm 12\%$  mientras que en el aire el margen de error es de  $\pm 0.25\%$ .

Existe una gran variedad de métodos de degasificación, pero sólo se tratará de una manera breve los más importantes en la actualidad.

#### 8.1.- DEGASIFICACION POR VACIO EN CHORRO.

Este procedimiento consiste en degasificar el metal cuando se lleva de la olla de colada a otra olla en una cámara de vacío o bien a lingoteras en pequeñas gotas de 10 mm de diámetro aproximadamente, que son expuestas a baja presión.

La principal ventaja de este método es la remoción de hidrógeno, y que no se requieren altos niveles de vacío pudiéndose procesar arriba de 10 ton/min de metal, (figura 8.1).

#### 8.2.- PROCESO D.H. (DORTMUND - HORDE).

La degasificación por este procedimiento se realiza aspirando en un recipiente con presión reducida parte del acero de la olla. Pasado el tiempo necesario para que se degasifique el acero, se vierte nuevamente a la olla, quedando en el total de la masa un contenido medio de gas. Esta operación se repite las veces necesarias para bajar el contenido de gases del acero hasta el límite que se juzgue suficiente.

El método tiene la ventaja de que la degasificación llega sin obstáculos a la totalidad de la masa del metal sin que la escoria

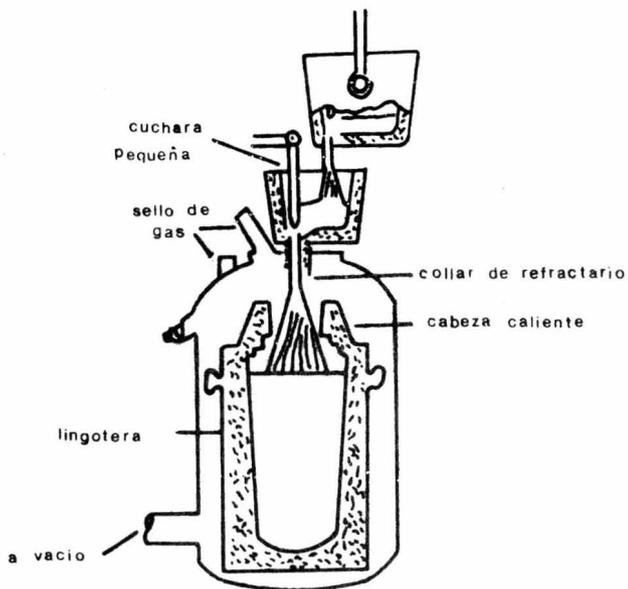


FIG. 8.1

Degasificación por vacío en chorro.

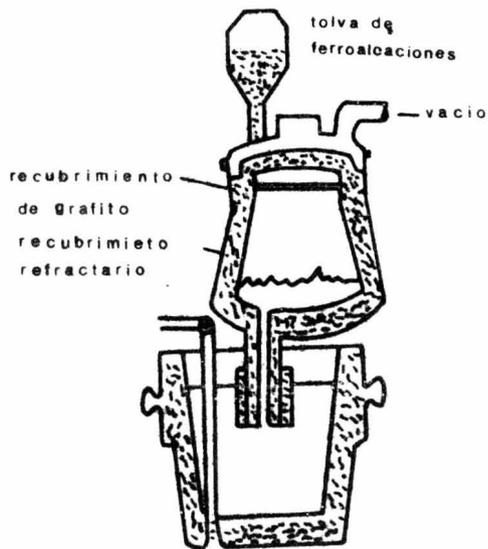


FIG. 8.2

PROCESO DORTMUND - HORDE

entorpezca la operación. El inconveniente que presenta es con respecto a las pérdidas térmicas que son alrededor de  $50^{\circ}\text{C}$  para 80 toneladas de acero, (figura 8.2) .

### 8.3.- PROCESO R.H.

Procedimiento denominado Ruhrtahl - Heraens. Se realiza la degasificación mediante vacío que actúa sobre una corriente continua de acero a través de una cámara de vacío.

El acero es aspirado a la cámara de vacío, por tubos introducidos en la cuchara colada. La circulación de metal se establece impulsándolo mediante una corriente de argón que se inyecta en uno de los conductos. Tanto la cámara como los conductos están recubiertos con refractario que sufre importantes desgastes.

La pérdida de temperatura se ha estimado en  $30^{\circ}\text{C}$  después de 15 minutos de tratamiento, (figura 8.3) .

### 8.4.- PROCESO FINKL - MOHR .

El principal objetivo de este procedimiento es la eliminación de azufre e hidrógeno alcanzando presiones de vacío hasta de 1 mm Hg con lo cual se logran bajos niveles de :

Azufre	menor 0.01 %	Nitrógeno	8 ppm
Oxígeno	10.0 ppm	Hidrógeno	1 ppm

El proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío con una tapadera con electrodos de grafito para calentar el metal e inyectar argón al baño para agitarlo, (figura 8.4) .

### 8.5.- PROCESO ASEA - SKF.

La técnica de degasificación que sigue el proceso ASEA - SKF se realiza mediante agitación inductiva y recalentamiento con arco eléctrico en una olla, las ventajas que presenta este proceso son:

(a) Las operaciones que se pueden llevar a cabo son agitación, degasificación, calentamiento y refinación del acero.

(b) Cada una de estas operaciones puede llevarse a cabo separadamente en cualquier orden con dos o más pasos combinados.

(c) Tiene gran flexibilidad para el control de la temperatura y composición del baño metálico.

Este procedimiento tiene gran eficiencia debido a la agitación, que puede ser mantenida a través de todos los pasos de refinación secundaria, ya que ayuda a la homogenización de los elementos aleantes, degasificación, desulfuración y flotación de los productos de desoxidación. En la actualidad se aplica solamente a aceros de alta calidad, (figura 8.5).

#### 8.6.- AGITACION CON ARGON.

La agitación con argón del acero líquido, generalmente se realiza en la olla de vaciado mediante la inyección de este gas a través de tapones pesados colocados en el fondo de la olla o bien mediante lanzas de grafito que se introducen a través de la superficie metálica.

El burbujeo con argón del acero líquido, es un factor de considerable importancia ya que es un medio que sirve para reducir el contenido de gases o simplemente para conseguir una homogenización de la temperatura y composición del baño metálico o con el propósito de contribuir a la flotación de las inclusiones para producir aceros más limpios y de mejor calidad.

La limitación principal que presenta el proceso es la pérdida de calor del baño, de ahí que se tengan que fijar el flujo y el tiempo de inyección de argón como función del tamaño de la olla.

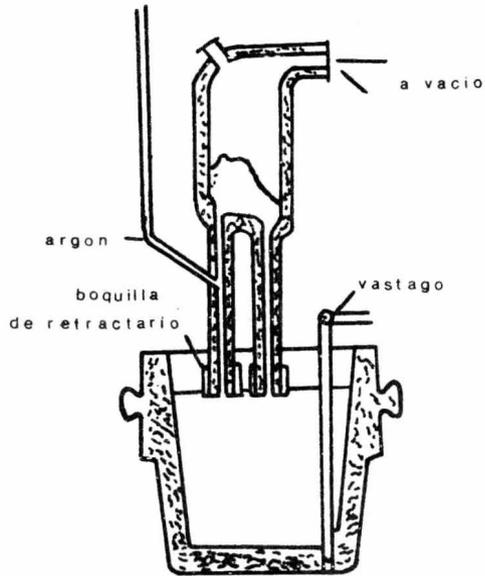


FIG. 8.3

PROCESO RUHRTAHL - HERAENS .

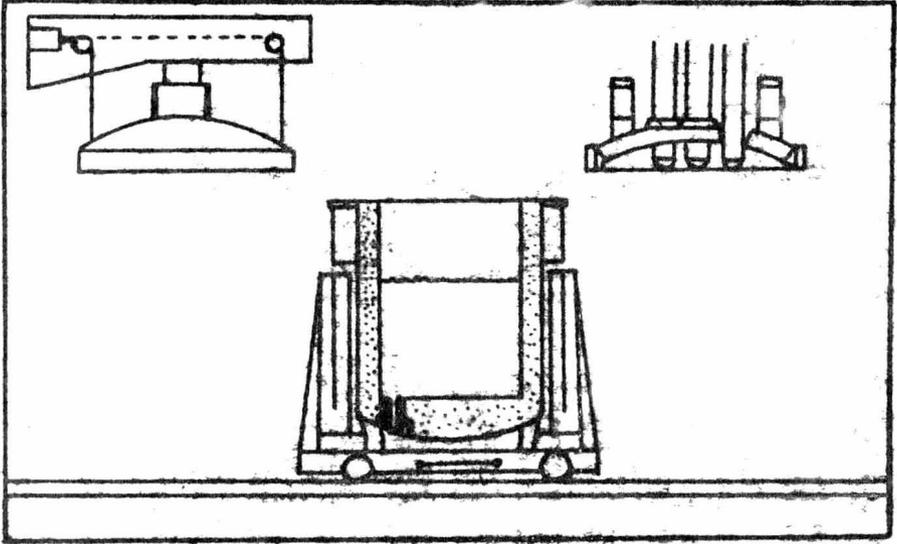


FIG. 8.5

PROCESSO ASEA - SKF

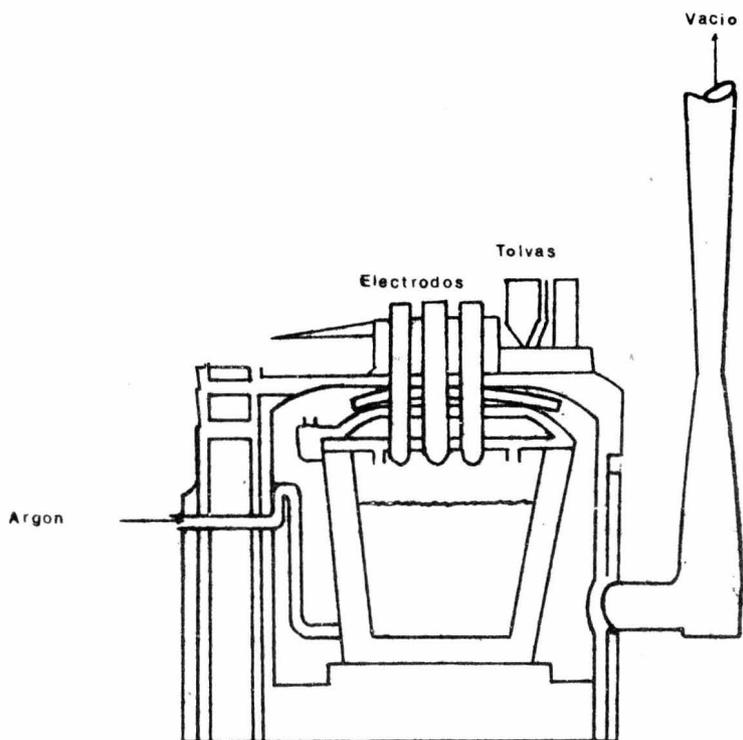


FIG. 8.4

PROCESO FINKL - MOHR

## C A P I T U L O IX

### SOLIDIFICACION Y SEGREGACION.\*

En la actualidad la mayor parte del acero producido es solidificado a formas intermedias que se conocen con el nombre de lingotes, los cuales mediante trabajado mecánico son transformados al producto final requerido. Muchas de las propiedades físicas y químicas así como la formación de defectos en el acero están determinados, en gran parte, por los procesos de solidificación y segregación; por consiguiente, es necesario analizar los factores implicados con estos fenómenos durante la transformación desde el líquido hasta el sólido, en los que algunos de los mecanismos de desoxidación juegan un papel muy importante.

#### 9.1.- SOLIDIFICACION.

Una vez que el acero es vaciado en los moldes, la solidificación empieza inmediatamente llevándose a cabo en tres fases, en las que cada una de ellas tiene una disposición característica en tamaño y forma cristalina (figura 9.1) .

\* (14)(39)(40)(41)(42)(43)(44).

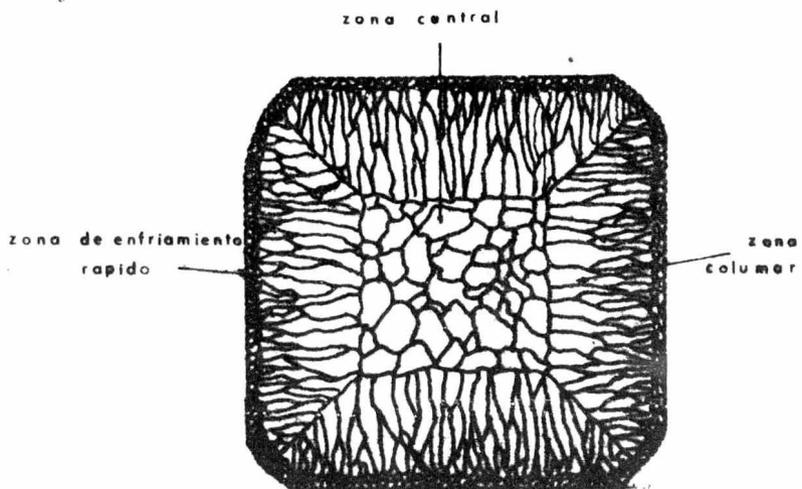


FIG. 9.1

Sección transversal de un -  
lingote mostrando las tres  
zonas básicas .

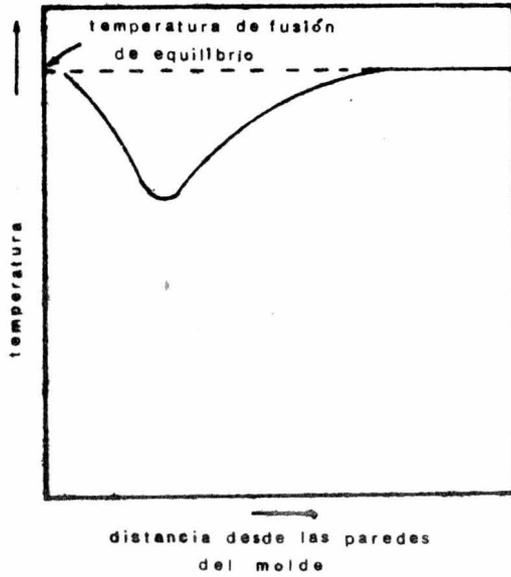


FIG. 9.2

Distribución esquemática de la temperatura en el líquido después de la nucleación en la zona de enfriamiento rápido .

(a) Primera fase.- En el contorno del molde se encuentra la zona de enfriamiento rápido o comunmente llamada "zona chill", la cual da origen a pequeños cristales de forma equiaxial, que se nuclean rapidamente tanto en las paredes del molde como en el líquido. Tan pronto como empieza la solidificación en esta zona, comienza nuevamente a elevarse la temperatura en esta región hacia la temperatura de solidificación de equilibrio, la causa es debida al desprendimiento de calor latente de fusión, (figura 9.2) .

(b) Segunda fase.- Después de la zona chill aparecen cristales columnares que crecen en forma dendritica en dirección paralela al flujo de calor.

Al inicio de la solidificación dendritica los cristales de la interfaz que poseen una dirección de crecimiento dendritico rápido casi normal a ella, proyectaran, en general, sus puntas con mayor rapidez que sus vecinos menos favorablemente orientados. El crecimiento de estos últimos es afectado adversamente también por el calor de fusión liberado por el crecimiento más rápido de los cristales y por las características del molde. De esta manera, se eliminan ciertos cristales mientras que otros continuan creciendo, con el resultado final de que sobreviven solamente aquellos cristales que tienen una orientación más favorable. También es de observarse que según crecen en longitud los granos columnares, hay también un aumento en su espesor que es debido a la eliminación de los cristales menos favorablemente orientados .

(c) Tercera fase.- La zona equiaxica central del lingote, es debido, al hecho que, se desarrolla en esta región un sobreenfriamiento constitucional hasta el punto donde puede ocurrir la nucleación en el líquido. En consecuencia la cristalización en esta zona ocurre mediante la aparición y crecimiento de nuevos cristales.

Existe una teoría respecto a la formación de la zona central, la cual indica que, cuando se forman núcleos en esta región, el calor de fusión que liberan eleva la temperatura de los alrededores del núcleo, lo cual ocasiona una inversión de la temperatura y como resultado da origen a un crecimiento dendrítico. Sin embargo, como se forman libremente en el líquido y están rodeados por una inversión de la temperatura, los brazos dendríticos se proyectan en todas direcciones del crecimiento.

El crecimiento dendrítico en la zona central continúa solamente hasta que el calor de fusión remueve al sobreenfriamiento constitucional y cuando esto sucede se completa la solidificación por llenado de los espacios entre los brazos dendríticos y entre los cristales vecinos.

## 9.2.- SEGREGACION.

Se denominan segregaciones a las inhomogeneidades de la composición química que existen en los lingotes. Estas segregaciones se manifiestan en sus dos formas: la microsegregación, que origina -- gradientes de composición química dentro de cada grano que componen el lingote, y la macrosegregación, que es la más importante ya que establece gradientes de composición química entre las diversas zonas del lingote que afectan a las propiedades físicas del acero y pueden traer consecuencias durante su trabajo mecánico. De aquí la importancia de analizar los mecanismos de segregación de la manera siguiente :

Si se observa un diagrama de fases se encuentra una diferencia de concentración entre las líneas de sólido y líquido, como se muestra en la figura 9.3, para un sistema binario.

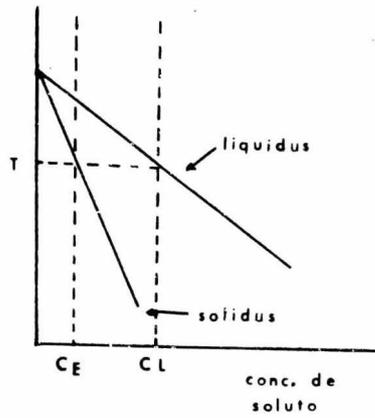


FIG. 9.3

Diagrama de fases para un sistema binario .

A una temperatura T, el sólido de composición  $C_E$  y el líquido de composición  $C_L$ , definen la relación :

$$\frac{C_E}{C_L} = K_0 \quad (9.1)$$

que da el coeficiente de distribución de equilibrio  $K_0$  .

Un estado de equilibrio implica que el sólido y el líquido -- son homogéneos, es decir, el proceso de difusión ha tenido el suficiente tiempo para la homogenización de la composición. Esta homogenización puede considerarse que se lleva a cabo rápidamente por agitación mecánica .

Las condiciones que prevalecen durante la solidificación de lingotes de acero no pueden considerarse como condiciones en equilibrio y el estar arriba de  $K_0$  no es estrictamente aplicable .

Un coeficiente de distribución efectivo  $K_e$  ha sido definido en función de  $K_0$  y los parámetros de solidificación<sup>(45)</sup> . Trabajos experimentales han mostrado que  $K_e$  se aproxima bastante al caso -- real (+) .

Los fenómenos de macro y microsegregación que pueden ocurrir durante la solidificación han sido clasificados como sigue :

#### 9.2.1.- Segregación sin la formación de nuevas fases.

(a) Difusión solamente.- Considerando que un líquido de composición  $C_L$  solidifica, y que el primer sólido que se forma tendrá una composición  $C_E = K_0 C_L$  , el cual se difunde en el líquido. Como la difusión en el sólido es demasiado lenta esta puede despre--ciarse. El proceso de difusión no es instantáneo y las concentraciones interfaciales serán incrementadas; esto implica que el líquido se enriquecerá en el frente de solidificación, hasta que el

-----  
(+) (10)(40)(41)(42) .

sólido formado tenga la composición similar al resto del líquido, entonces habrá un gradiente de composición estático adelante del sólido, equivalente a la cantidad de soluto rechazada y difundida fuera de la capa enriquecida en algún período de tiempo. Este estado se alcanza rápidamente en la primera fase de solidificación y cubre solamente una distancia del orden de un milímetro, mientras que hacia el final de la solidificación la transferencia de material ocurrirá sobre un rango corto donde los campos de difusión se superponen incrementando rápidamente el contenido de soluto, dando una muy alta concentración de este en el líquido final a solidificar, como se muestra en la figura 9.4 .

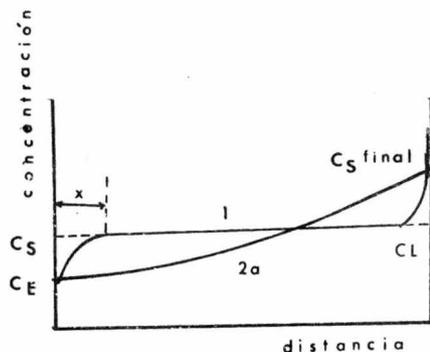


FIG. 9.4

Concentración en el sólido.

(b) Mezcla completa.- Al igual que en el caso de difusión, -- los primeros cristales solidificados tendran una composición ---  $C_E = K_0 C_L$  y la misma cantidad de soluto rechazada como el caso anterior descrito.

Considerando un líquido inhomogéneo, después de la primera solidificación contendrá  $(C_L + SC_L)$  de soluto. El próximo sólido a formarse tendrá una composición :

$$C_L = K_0 (C_L + SC_L) \quad (9.2)$$

Como este proceso continua, el contenido de soluto del líquido se incrementa continuamente y además la composición del sólido se incrementa desde  $C_E$  a un valor final de  $C_S > C_L K_0$ .

La situación local en el frente de solidificación puede observarse en la figura 9.5 .

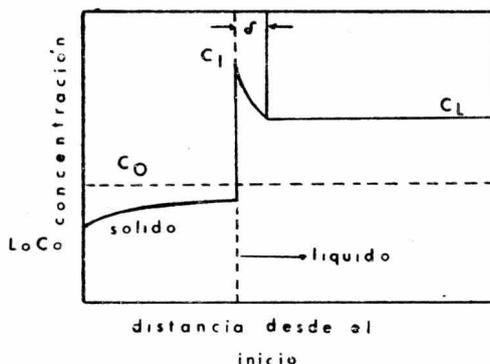


FIG. 9.5

Solidificación con agitación - imperfecta .

(c) Mezcla parcial.- En condiciones reales la situación que prevalece es intermediaria a los casos anteriormente mencionados .

Una capa limite empuja al frente de la zona solidificada. Un espesor  $\delta$ , de la capa limite, depende de la intensidad de agitación en el lingote y considerando que estas capas no tienen corrientes convectivas, el transporte de materiales es solamente por difusión. Por esta razón se forma una zona de concentración sobre la capa limite de manera similar al caso (a). Puesto que esta capa es más delgada que en el caso de difusión, solamente una parte del soluto es llevada al interior del líquido, de esta forma se va enriqueciendo gradualmente de soluto .

Un enriquecimiento considerable puede ocurrir en el centro del lingote por este mecanismo y es mostrado en la curva 2a. de la figura 9.4 .

Matemáticamente la mejor expresión para la composición del sólido esta dada por Scheil y Pfann<sup>(46)</sup> :

$$C_E = K_e C_L (1 - g)^{K_o - 1} \quad (9.3)$$

Donde;  $g$  es la fracción solidificada.

Usando esta expresión y la tabla 9.1 del apéndice es posible calcular el enriquecimiento de algún elemento en la solidificación de un lingote .

El enriquecimiento en solutos del acero líquido puede observarse en la figura 9.6 .

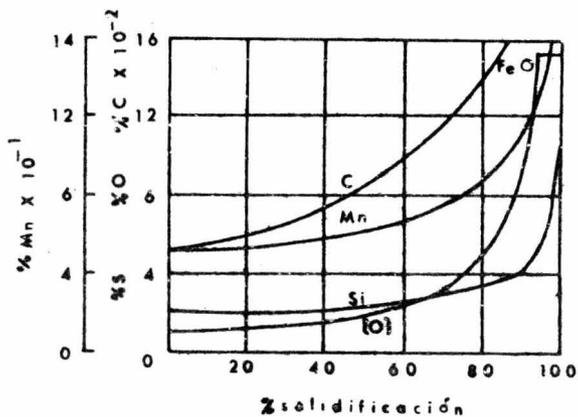


FIG. 9.6

Enriquecimiento de solute -  
durante la solidificación -  
del acero sin reacción en-  
tre los solutes .

### 9.2.2.- Segregación con formación de nuevas fases.

Durante la solidificación pueden formarse nuevas fases que -- pueden ser sólidas, líquidas o gaseosas que van a depender del -- equilibrio local que exista.

(a) Sulfuros.- Las inclusiones de sulfuros son formadas en el líquido interdendritico durante la solidificación, estas pueden -- ser oxisulfuros o bién sulfuro de manganeso (MnS).

Las inclusiones de oxisulfuro de hierro se forman en fase líquida que esta atrapada entre las dendritas, para tal formación se requiere poca supersaturación de oxígeno y azufre. Esquemáticamente el proceso puede ser visualizado con la ayuda de la figura 9.7 del sistema Fe-FeO-FeS en donde el rango dado por los puntos P y M indican la aparición de inclusiones líquidas de oxisulfuro de hierro, que precipitan de acuerdo a su contenido de azufre; es decir, las de mayor contenido precipitan primero y quedan atrapadas entre los brazos dendriticos en forma de pequeñas gotas separadas.

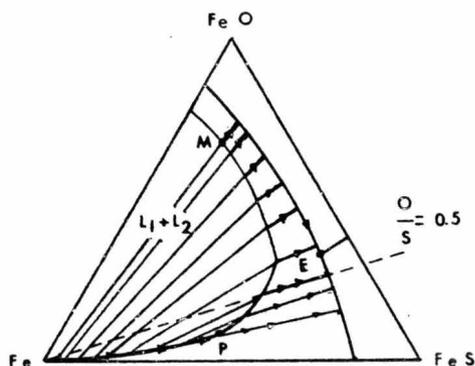


FIG. 9.7

Ilustración esquemática del sistema Fe-FeO-FeS mostrando el trayecto de la solidificación de una aleación de Fe .

La figura 9.8 muestra la gráfica del producto  $MnS$  contra el porcentaje de solidificación, en la cual se observa que alrededor del 90% comienza la precipitación del sulfuro de manganeso  $MnS$  y conforme progresa la solidificación se reduce el contenido de manganeso local .

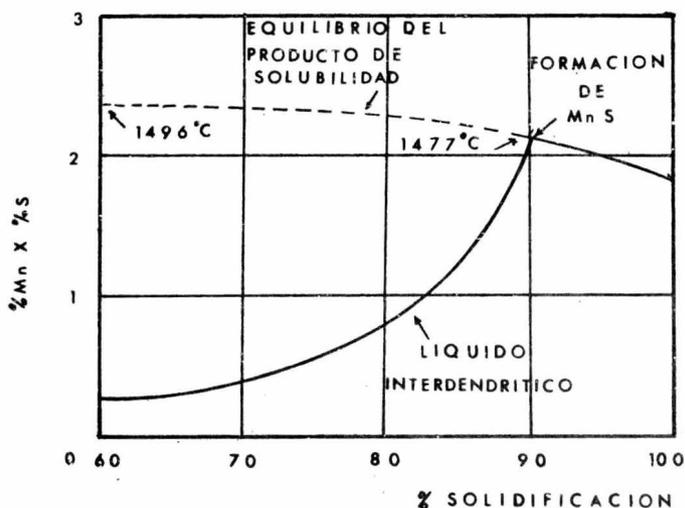


FIG. 9.8

Formación del  $MnS$  durante la solidificación dendrítica del acero con 1% Mn , -- 0.25% C , 0.05% S .

La segregación del azufre también depende de la práctica de desoxidación llevada a cabo. Considerando la figura 9.9, la cual muestra la distribución de azufre en 9 lingotes, es claro que el incremento en la adición de desoxidantes incrementa el tamaño del rechupe y la concentración de azufre en el fondo de este, y desde luego con un muy bajo desprendimiento de gases.

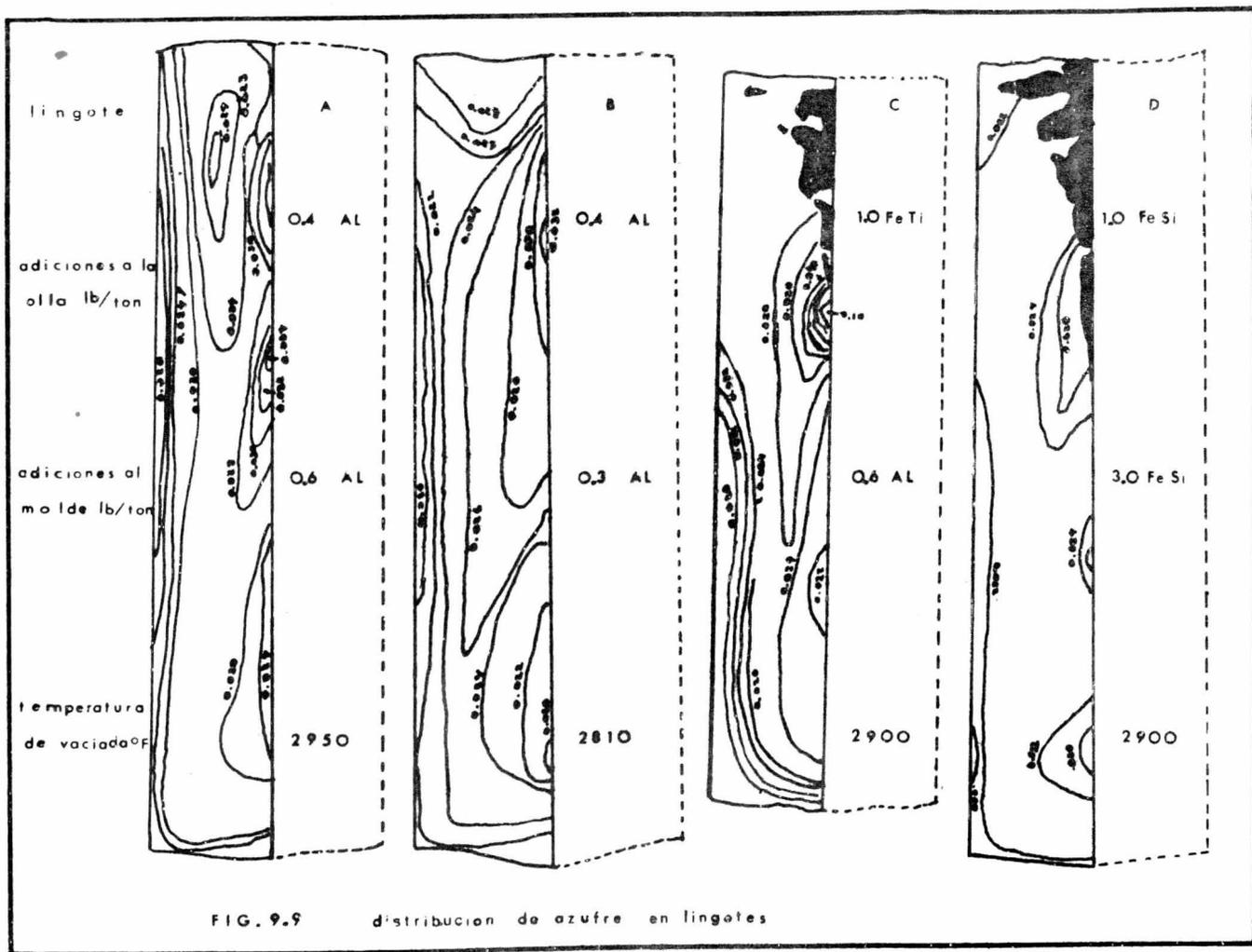


FIG. 9.9 distribución de azufre en lingotes

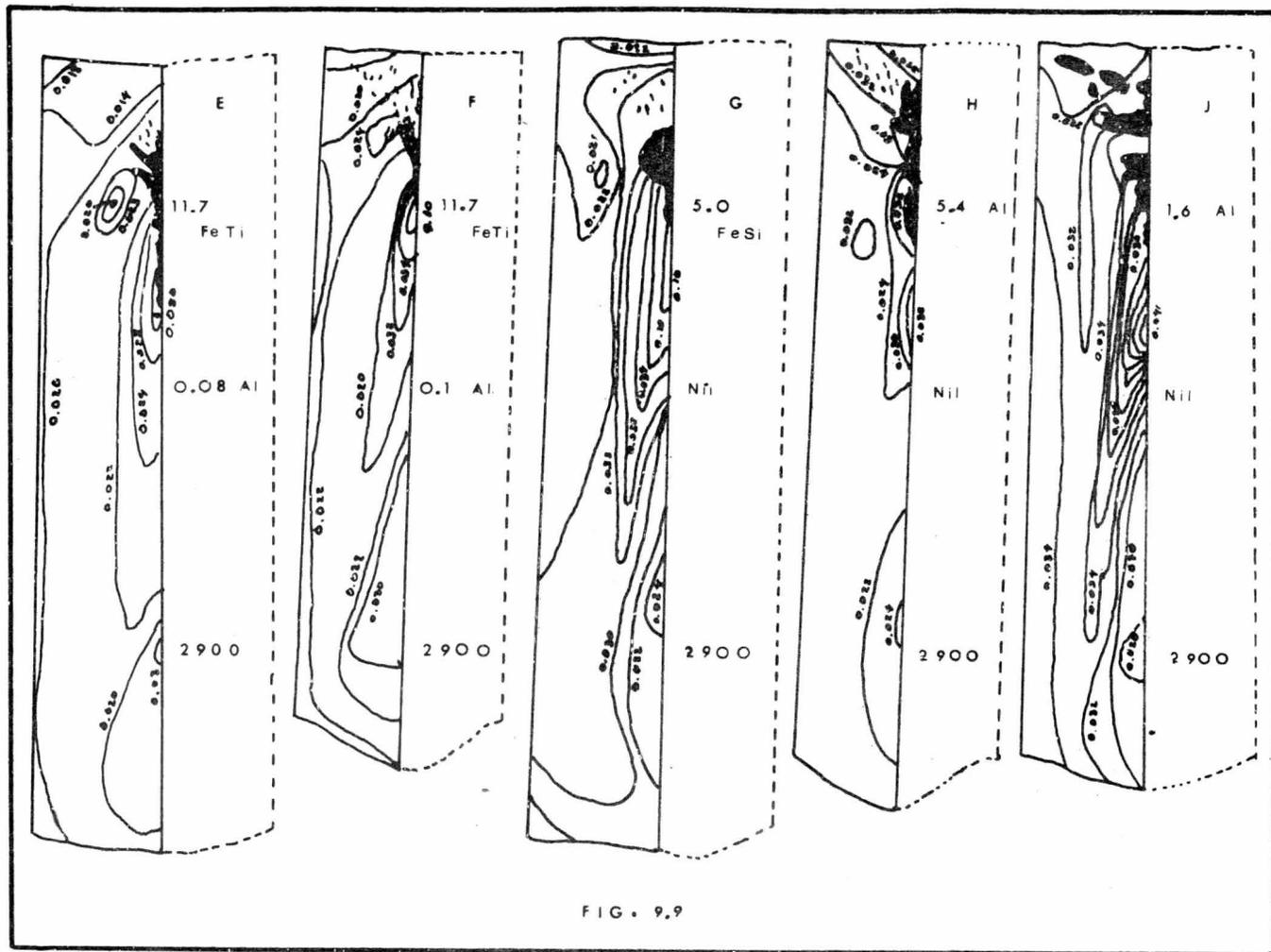


FIG. 9.9

(b) Oxidos y silicatos.- El enriquecimiento de oxígeno durante la solidificación del acero, es de gran importancia ya que puede reaccionar con elementos desoxidantes en solución. Considerando una nucleación heterogénea de la fase óxido en la interfase líquido - sólido se lleva a cabo fácilmente con sólo una pequeña cantidad de supersaturación, la formulación siguiente puede ser derivada por la reacción de desoxidación durante la solidificación :

- Reacción con manganeso.- Cuando las concentraciones de manganeso y oxígeno son suficientemente altas a un cierto grado de solidificación, ellos reaccionan formando  $MnO-FeO$  sólido en solución, lo cual indica que la concentración de oxígeno es mucho más baja que la de manganeso. La concentración de ambos decrecerá hasta que el equilibrio sea establecido con el óxido .

Sobre la nueva solidificación, un incremento en el contenido de manganeso del líquido será acompañado por un nuevo decremento en el contenido de oxígeno del líquido remanente. Usando la curva de la figura 9.6, para el enriquecimiento de manganeso, el equilibrio del oxígeno contenido en el líquido para algún estado de solidificación es calculado para una temperatura de enfriamiento constante .

La figura 9.10 muestra el contenido de oxígeno del líquido -- que es controlado por la reacción de desoxidación durante la solidificación a  $1525^{\circ}C$  .

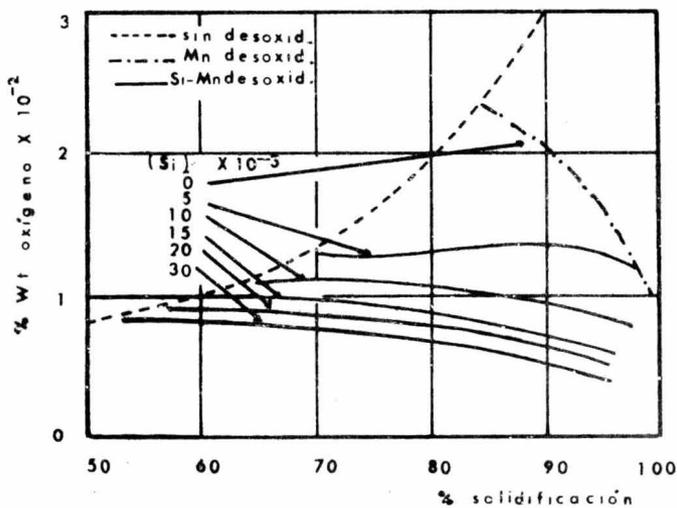


FIG. 9.10

Cambio en el contenido de oxígeno en el líquido durante la solidificación del acero; 0.004% [O], 0.50% [Mn].

- Reacción con silicio-manganeso.- Considerando una fracción solidificada ( $g'$ ), la fase líquida remanente contiene una concentración  $C'_o$  que corresponde a:  $C'_o = \%[O]$ ,  $C'_{Si} = \%[Si]$  y  $C'_{Mn} = \%[Mn]$  en equilibrio con el silicato de manganeso como producto de desoxidación. En otra fracción solidificada ( $g''$ ) la concentración de solutos puede ser controlada con el uso apropiado de las ecuaciones:

$$C''_L = \frac{C'_o}{(1 - g'')^{1/3}} \quad (9.4)$$

$$C''_L = \frac{C'_o}{1 - g''} \quad \text{cuando } K_o \approx 0 \quad (9.5)$$

Donde:  $C''_L$  corresponde a ;  $C''_o = \%[O]$  ,  $C''_{Si} = \%[Si]$  y  $C''_{Mn} = \%[Mn]$ .

Entonces, debido al enriquecimiento de solutos las nuevas concentraciones de silicio y manganeso están por encima de las concentraciones iniciales que dan origen a la reacción de desoxidación  $[Si/Mn] - [O]$ , por consiguiente reaccionarán formando más silicato de manganeso. El balance de masa de los solutos consumidos está dada por las siguientes expresiones :

$$C_o = \frac{32}{28.09} \Delta C_{Si} + \frac{16}{54.94} \Delta C_{Mn} \quad (9.6)$$

Donde:  $\Delta C$  significa las cantidades usadas .

$$\Delta C_o = C''_o - C_o$$

$$\Delta C_{Si} = C''_{Si} - C_{Si}$$

$$\Delta C_{Mn} = C''_{Mn} - C_{Mn}$$

Donde:  $C$  sin la prima representa las concentraciones en equilibrio de los solutos después de la desoxidación durante la solidificación

ón para la fracción  $g''$  .

Por otra parte :

$$r = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{SiO}_2}} \quad (9.7)$$

representa la composición del silicato formado, entonces los requerimientos estequiométricos están dados por :

$$C_{\text{Mn}} = \frac{54.94}{28.09} r \Delta C_{\text{Si}} \quad (9.8)$$

Por combinación de las ecuaciones anteriores se obtiene la siguiente expresión :

$$C_{\text{O}}'' - C_{\text{O}} = 0.57 (2 - r) (C_{\text{Si}}'' - C_{\text{Si}}) \quad (9.9)$$

El término de la concentración hipotética  $C''$  en  $g''$  , puede estar dado en términos de la concentración de equilibrio  $C'$  en el estado previo de solidificación  $g'$  usando las ecuaciones 9.4 y 9.5, - entonces :

$$C_{\text{O}}'' = C_{\text{O}}' \frac{1 - g'}{1 - g''} \quad (9.10)$$

$$C_{\text{Si}}'' = C_{\text{Si}}' \left( \frac{1 - g'}{1 - g''} \right)^{1/3} \quad (9.11)$$

$$C_{\text{Mn}}'' = C_{\text{Mn}}' \left( \frac{1 - g'}{1 - g''} \right)^{1/3} \quad (9.12)$$

Además, tales concentraciones.  $C_{\text{O}}$ ,  $C_{\text{Si}}$  y  $C_{\text{Mn}}$  están en equilibrio con un producto particular de desoxidación dado por la relación  $r$  de la ecuación 9.7 .

Las constantes de equilibrio dadas por las ecuaciones :

$$K_4 = \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{FeO}} (\% \text{Mn})} \quad (\text{óxido sólido}) \quad (4.23)$$

$$K = \frac{[\% \text{Mn}]^2}{\% \text{Si}} \times \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[a_{\text{MnO}}]^2} \quad (4.28)$$

pueden incorporarse para obtener :

$$C'_0 \frac{1 - g'}{1 - g''} - \frac{a_{\text{MnO}}}{K_4 C_{\text{Mn}}} = 0.57 \left[ 2 + \frac{N_{\text{MnO}}}{N_{\text{SiO}_2}} \right] \left[ C'_{\text{Si}} \left( \frac{1 - g'}{1 - g''} \right)^{1/3} - \frac{[C_{\text{Mn}}]^2}{K} \frac{a_{\text{SiO}_2}}{(a_{\text{MnO}})^2} \right] \quad (9.13)$$

Donde:  $K_4$  es la constante de equilibrio para la reacción Mn-O y  $K$  es la constante de equilibrio para la reacción Si/Mn-O

Por simplicidad, un pequeño cambio en el contenido de manganeso puede omitirse para altas concentraciones de manganeso, o sea,  $C_{\text{Mn}} = C''_{\text{Mn}}$ . Para valores dados de  $C'_0$ ,  $C'_{\text{Mn}}$  y  $C'_{\text{Si}}$  en la solidificación fraccional  $g'$  y para valores conocidos de las constantes de equilibrio  $K_4$  y  $K$  a la temperatura de enfriamiento de  $1525^\circ\text{C}$ , la ecuación 9.13 puede resolverse por el método de ensayo y error para  $a_{\text{MnO}}$ ,  $a_{\text{SiO}_2}$  y  $N_{\text{MnO}}/N_{\text{SiO}_2}$  del producto de desoxidación formado en la fracción solidificada  $g''$ , para estos cálculos el dato termodinámico dado por las figuras 4.5 y 4.6 puede ser usado. Después del cálculo la composición del silicato de manganeso así formado en la fracción solidificada  $g''$  como concentración de solute en equilibrio es rápidamente calculado de la manera usual.

Los cálculos son llevados de la misma manera para algunos incrementos sucesivos de la solidificación arriba de  $g = 0.95$ . Los resultados de los cálculos están dados en la figura 9.10.

Debido a la alta concentración inicial de manganeso (0.5%), - el silicato de manganeso formado se empieza a enriquecer en manganeso con el progreso de la solidificación de tal manera que todas las curvas de desoxidación por silicio-manganeso en la figura 9.10 se aproximan a la curva de desoxidación por manganeso .

Por otra parte, cuando el contenido inicial del silicio del metal se incrementa, la reacción de desoxidación empieza en los estados intermedios de la solidificación. El estado crítico de la solidificación en que la reacción de desoxidación empieza, es calculado por la expresión :

$$(1 - g)^{2/3} = \frac{K_4 [C_{Co}]_o [C_{Mn}]_o}{\alpha_{MnO}} \quad (9.14)$$

Donde: El subscrito, o, indica la composición inicial del acero.- Puesto que la misma relación de distribución  $K = 2/3$  es tomada para silicio y manganeso, la relación  $C_{Si} / [C_{Mn}]^2$  no cambia durante el enriquecimiento del líquido posterior a la desoxidación y es la misma para  $g = 0$  . De esta relación el valor de  $\alpha_{SiO_2} / (\alpha_{MnO})^2$ , tal que  $\alpha_{MnO}$  es calculada por la ecuación 4.28 y la figura 4.6 - y usando la ecuación 9.13 se puede calcular  $g$  cuando la reacción desoxidación empieza .

Cuando la relación  $[\%Si] / [\%Mn]$  esta arriba de la crítica se formará solamente  $SiO_2$  , para  $1525^\circ C$  es 0.27, entonces solamente - el silicio será considerado en el cálculo del oxígeno residual en el líquido en algún estado de solidificación. Entonces la expresión para calcular el oxígeno residual está dado por :

$$\left[ \frac{1 - g'}{1 - g''} C_{Co} - \frac{32}{28.09} \left( \frac{1 - g'}{1 - g''} \right)^{1/3} C_{Si} \right] (Co)^2 - (Co)^3 = \frac{32}{28.09} \frac{1}{K_3} \quad (9.15)$$

Donde:  $K_3$  es la constante de equilibrio para la reacción  $[\text{Si}] - [\text{O}]$ , las concentraciones  $C_0$  y  $C_{\text{Si}}$  son aquellas en la solidificación  $g'$  y  $C_0$  es el oxígeno residual en solución en la solidificación  $g''$  en equilibrio con  $\text{SiO}_2$ . Si en esta etapa de la solidificación y bajo estas condiciones se efectúa un enfriamiento rápido se tendrá un tamaño de partículas muy pequeño como se observa en la figura 9.11, quedando atrapadas entre los brazos dendríticos. Pero, si se tiene el suficiente manganeso, y con el progreso de la solidificación la relación  $\% \text{Si} / [\% \text{Mn}]^2$  en el líquido decrece y cuando el valor crítico de 0.27 es alcanzado en el subsecuente estado de solidificación se formará silicato de manganeso líquido como producto de desoxidación.

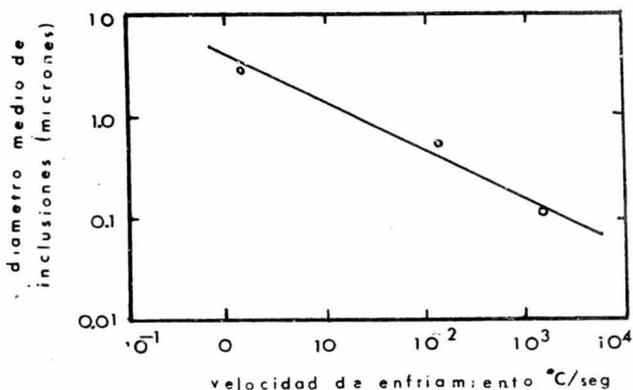


FIG. 9.11

Díametro medio de las inclusiones - de  $\text{SiO}_2$  contra la velocidad de enfriamiento .

(c) Productos gaseosos.- El principal producto durante la solidificación es el monóxido de carbón que puede generarse cuando el oxígeno esta arriba del nivel de equilibrio con el carbón, cuando esto sucede el producto de la reacción generalmente se nuclea en las soldaduras y crece más rápido que el movimiento del frente de solidificación, lo cual tiene como limitación que ocurra un mínimo en la generación de monóxido de carbón por unidad de volumen para que continúe el crecimiento de la burbuja .

La figura 9.12 muestra los niveles de equilibrio oxígeno-carbón como una función del porcentaje de solidificación. Pero el nivel de oxígeno en equilibrio con el carbón y el monóxido de carbón no es necesariamente el mismo como el equilibrio con desoxidantes.

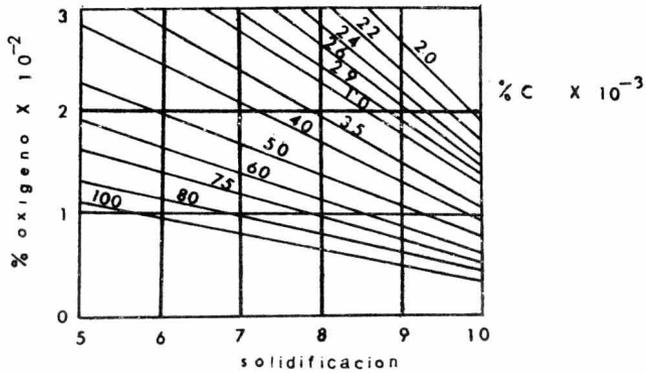


FIG. 9.12

Equilibrio del contenido de oxígeno del acero para la reacción C-O a 1525°C y una atmósfera de presión de CO en función del porcentaje de solidificación .

### 9.2.3.- Segregación de gases.

(a) Nitrógeno e hidrógeno.- Debido a la alta difusividad de estos elementos tanto en hierro líquido como en sólido, su enriquecimiento puede estimarse fácilmente.

La relación de equilibrio para nitrógeno es :

$K_0 = 0.38$  la cual da :

$$C_E = \frac{C_L}{1 - 0.62 g} \quad (9.16)$$

$$Y \quad K_1 = \frac{[\%N]}{(P_{N_2})^{1/2}} = 0.045 \text{ a } 1525^\circ\text{C} \quad (9.17)$$

Para el hidrógeno  $K_0 = 0.27$  dando :

$$C_I = \frac{C_L}{1 - 0.73 g} \quad (9.18)$$

$$Y \quad K_2 = \frac{\text{ppm}[H]}{(P_{H_2})^{1/2}} = 25.3 \text{ a } 1525^\circ\text{C} \quad (9.19)$$

Donde:  $K_1$  y  $K_2$  son las constantes de equilibrio para nitrógeno e hidrógeno respectivamente y P es la presión parcial de estos gases en atmósferas .

Usando las ecuaciones 9.16 y 9.18 el enriquecimiento de nitrógeno e hidrógeno durante el enfriamiento del líquido es calculado entre 20 y 50 ppm de [N] y 2 a 5 ppm de [H] y sus correspondientes presiones parciales de equilibrio a  $1525^\circ\text{C}$  están graficadas en la figura 9.13 contra el porcentaje de solidificación .

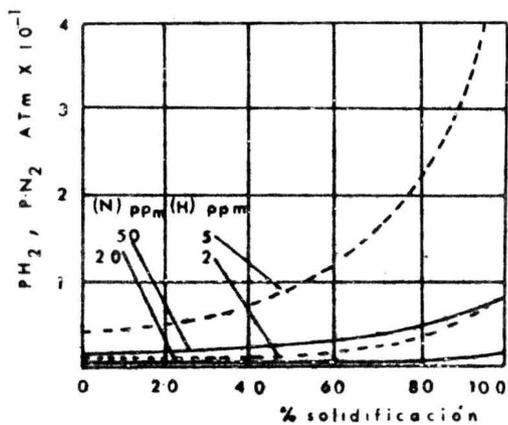


FIG. 9.13

Presiones parciales de hidrógeno y nitrógeno en equilibrio correspondientes a su concentración en el líquido durante la solidificación (para algún estado a  $1525^{\circ}\text{C}$ ).

#### 9.2.4.- Otros tipos de segregación.

(a) Segregación negativa.- Se produce después que el acero se ha vaciado en la lingotera y que empieza la solidificación de la superficie de la cabeza del lingote. Ahí se empiezan a formar soldaduras empujando material segregado alrededor de las estrechas cavidades produciendo la llamada zona de segregación negativa, figura 9.14 .

(b) Segregación positiva.- La principal zona de este tipo de segregación esta dada por la formación de rechupes donde la segregación es muy notoria.

Las segregaciones invertidas V, resultan del tipo de solidificación del lingote y se piensa que se forman en el plano donde los granos columnares intersectan el crecimiento vertical, también es probable que se formen por arrastre del líquido rico en solutos a lo largo de canales o a lo largo del plano de contacto .

La segregación V se forma justamente abajo de la base del rechupe se piensa que es formada por puentes de metal puro donde queda atrapado metal impuro, por lo cual se piensa que los puentes se rompen debido a la presión del metal que esta sobre ellos dando origen a tal tipo de segregación, (figura 9.14) .

El azufre es uno de los elementos que presenta fuerte segregación de este tipo. Aunque el carbón también se segrega en los rechupes pero no tan drásticamente como el azufre.

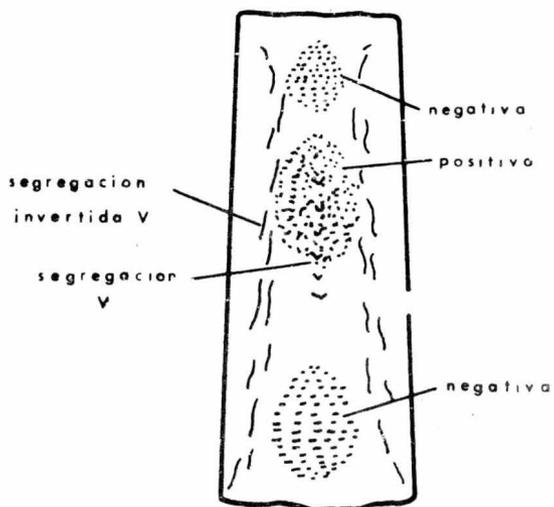


FIG. 9.14

Modelo esquemático de macrosegregación de un acero semicalmado .

## C A P I T U L O X

### FORMACION DE DEFECTOS Y SU CONTROL.\*

La gran mayoría de los defectos se forman durante la solidificación del acero, donde el número y tipo de defectos en los lingotes dependerá del tipo de acero fabricado (calmado, semicalmado ó efervescente), de las prácticas de desoxidación seguidas y las condiciones de vaciada principalmente .

Los defectos se pueden clasificar de la manera siguiente :

#### 10.1.- DEFECTOS DE CARACTER QUIMICO.

Este tipo de defectos se originan por la segregación que sufren los lingotes durante la solidificación, como fué discutido en la sección 9.2, los efectos principales de este tipo de defectos son las grietas y la fragilidad en caliente .

\* (4)(10)(43)(47)(48)(49)(50)(51)(52) .

## 10.2.- DEFECTOS DE CARACTER ESTRUCTURAL.

Los defectos de carácter estructural, no deben tratarse propiamente como tal, sino como una consecuencia de la solidificación en lingoteras para las condiciones de fabricación de acero .

La inhomogeneidad de la estructura cristalina del lingote discutida en el capítulo IX, tiene como efectos principales el agrietamiento de la piel del lingote (zona chill) cuando es muy delgada y las segregaciones a lo largo del lingote que practicamente son - función de la velocidad de enfriamiento .

## 10.3.- DEFECTOS DE CARACTER FISICO.

Los defectos de carácter físico puede decirse que son una consecuencia de los dos tipos anteriores y pueden clasificarse de la manera siguiente :

- 10.3.1.- Rechupes.
- 10.3.2.- Sopladuras y porosidades.
- 10.3.3.- Esponjamientos.
- 10.3.4.- Grietas.
- 10.3.5.- Salpicaduras. Traslapes y Cáscaras.
- 10.3.6.- Pliegues.
- 10.3.7.- Rebabas.
- 10.3.8.- Inclusiones.

### 10.3.1.- Rechupes.

Los rechupes son cavidades que se producen en el centro y parte superior del lingote como se puede apreciar en las figuras 10.1 y 7.4 . Durante la solidificación del acero que empieza por la zona superficial y se va incrementando a costa del metal líquido, -- llega un momento en que la diferencia de volúmenes específicos --

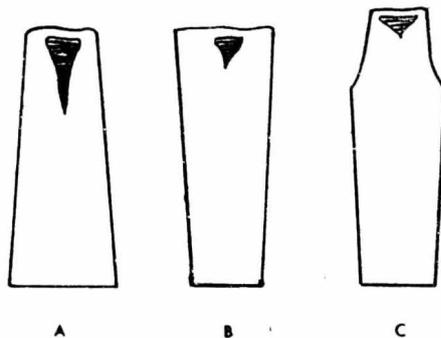


FIG. 10.1

**Rechupes**

- A .- Lingote colado por su base pequeña
- B .- Lingote colado por su base grande
- C .- Lingote colado con mazarota

origina que hacia la parte central superior del lingote se origine el rechupe, alcanzando normalmente un 8% del volúmen total.

Las paredes del rechupe generalmente se oxidan impidiendo que suelden durante la laminación en caliente bajando el rendimiento metálico.

El rechupe puede eliminarse o disminuirse por tres procedimientos :

(a) Colocando con la base grande del lingote hacia arriba (figura 10.1) .

(b) Disminuyendo la velocidad de enfriamiento del lingote por recalentamiento de su parte superior por medio de arco eléctrico o reactivos exotérmicos como  $(Al + Fe_2O_3)$  o mediante mazarotas .

(c) También puede disminuirse y aún suprimirse el rechupe comprimiendo el lingote durante el enfriamiento con una prensa hidráulica con presiones en el rango de 600 a 2000 Kg/cm<sup>2</sup> . Los rechupes son clásicos de los aceros calmados .

### 10.3.2.- Sopladuras y porosidades.

Cuando el contenido de carbón del líquido empieza a ser lo suficientemente alto reaccionará con el oxígeno formando monóxido de carbono entonces habrá un desprendimiento con un subsecuente empuje de líquido hacia las celdas interdendriticas formando sopladuras y porosidades.

Si las concentraciones de silicio, manganeso y otros desoxidantes son suficientemente altas, el oxígeno en solución en el líquido enriquecido será mantenido a un bajo nivel durante la solidificación tal que la reacción  $[C]-[O]$  no podrá llevarse a cabo entonces no se formaran porosidades ni sopladuras (si el hidrógeno y nitrógeno son lo suficientemente bajos) .

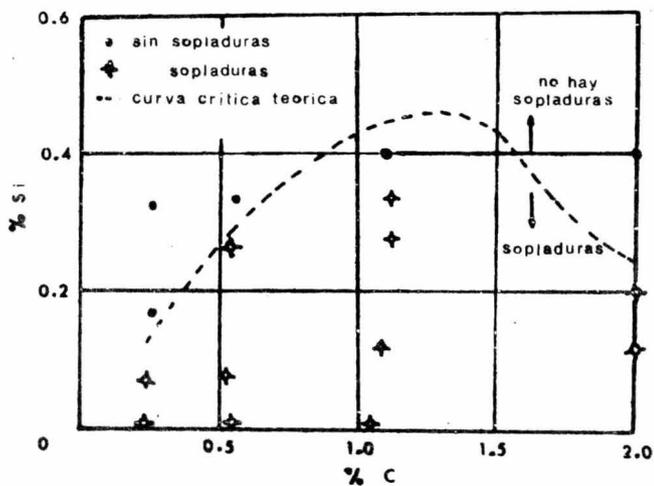


FIG. 10.2

Contenidos críticos de carbón y silicio requeridos para la supresión de sopladuras a una atmósfera de presión de CO para un acero con 0.5% Mn y 25 a 65 ppm de oxígeno .

En una composición de la figura 10.2 se muestran las relaciones críticas para la formación de sopladuras .

Para una dada concentración de oxígeno y manganeso en el acero al principio de la colada, la posición de la curva crítica en la figura 10.2 conduce a la formación o eliminación de sopladuras dependiendo de la presión a la que se forma el CO. Si la presión parcial del CO de la reacción  $[C] - [O]$  resulta más alta o más baja que una atmósfera la posición de la curva será cambiada a niveles más altos o más bajos de carbón como se muestra en la figura 10.3.

Las sopladuras tienen forma de ampollas alargadas con los ejes perpendiculares a las paredes de la lingotera, las cuales se sueldan en forja o laminación en caliente .

Las sopladuras y porosidades siempre se presentan en aceros semicalmados o efervescentes .

### 10.3.3.- Espunjamientos.

Este tipo de defectos generalmente se presentan en la parte superior del lingote el cual se forma por un exceso de gas que se desprende rompiendo la cabeza del lingote y originando un crecimiento esponjoso como se muestra en el lingote número 3 de la figura 7.4 (pag. 87). En algunos casos algo de aire puede entrar por estas porosidades causando una oxidación interna impidiendo que las cavidades se suelden durante la laminación, lo cual causará bajas en el rendimiento metálico .

La manera de controlar este defecto es incrementando la adición de desoxidantes que evitará un violento desprendimiento de gases. Este defecto generalmente se presenta en aceros semicalmados por la dificultad que presenta la práctica y además porque frecuentemente existe una fuerte reoxidación durante la vaciada. Entre los factores que se encuentran para la formación de este defecto -

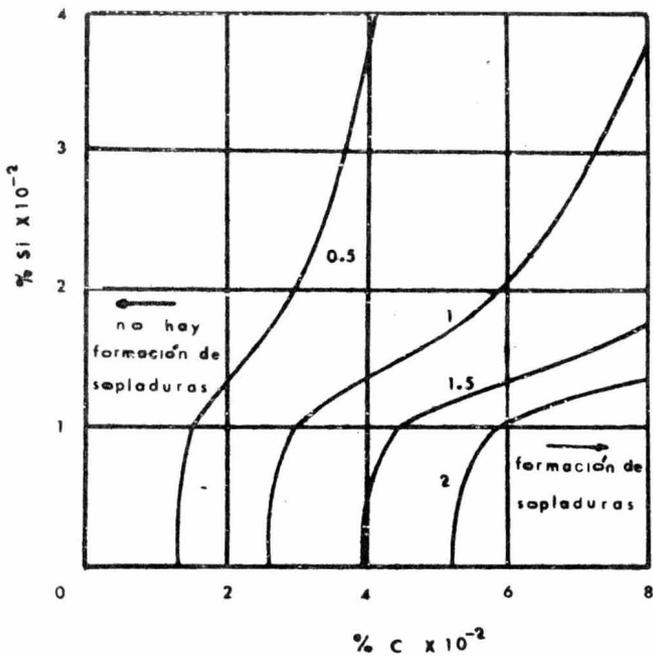


FIG. 10.3

Efecto de la presión parcial del CO (de 0.5 a 2.0 atmósferas) sobre los contenidos críticos de carbón y silicio para la formación de soldaduras en aceros de muy bajo carbón con 0.05% de Mn y 0.010% de oxígeno

son; la velocidad y temperatura de vaciada, ya que de ellos dependerá el contenido y velocidad de absorción de gases en el acero.

#### 10.3.4.- Grietas.

Las grietas se presentan generalmente en aceros calmados y -- con menor frecuencia en aceros semicalmados y muy raras veces en -- los efervescentes.

Entre las causas principales para la formación de grietas se encuentran :

- (a) Enfriamiento irregular y contracción del lingote.
- (b) Contracción mecánica restringida.
- (c) Transformación de esfuerzos.
- (d) Contenido de azufre.
- (e) Temperatura y velocidad de vaciado.

Los tres primeros factores originan elevación de esfuerzos -- tanto en el interior como en la piel del lingote ocasionando grietas superficiales y profundas, que son causa del diseño y condiciones del molde, o bien por efecto térmico.

El efecto del azufre en la formación de grietas se puede ver claramente en la figura 10.4, ya que al incrementarse el contenido de azufre, origina una diferencia de esfuerzos de naturaleza longitudinal propagando grietas en la dirección de los cristales columnares durante la solidificación del lingote. Sin embargo, el contenido de manganeso ayuda a evitar la formación de grietas por el -- producto de reacción (MnS) .

El efecto de la temperatura y velocidad de vaciada tiene una influencia decisiva en la formación de grietas tanto superficiales que se pueden localizar en las caras y esquinas del lingote como --

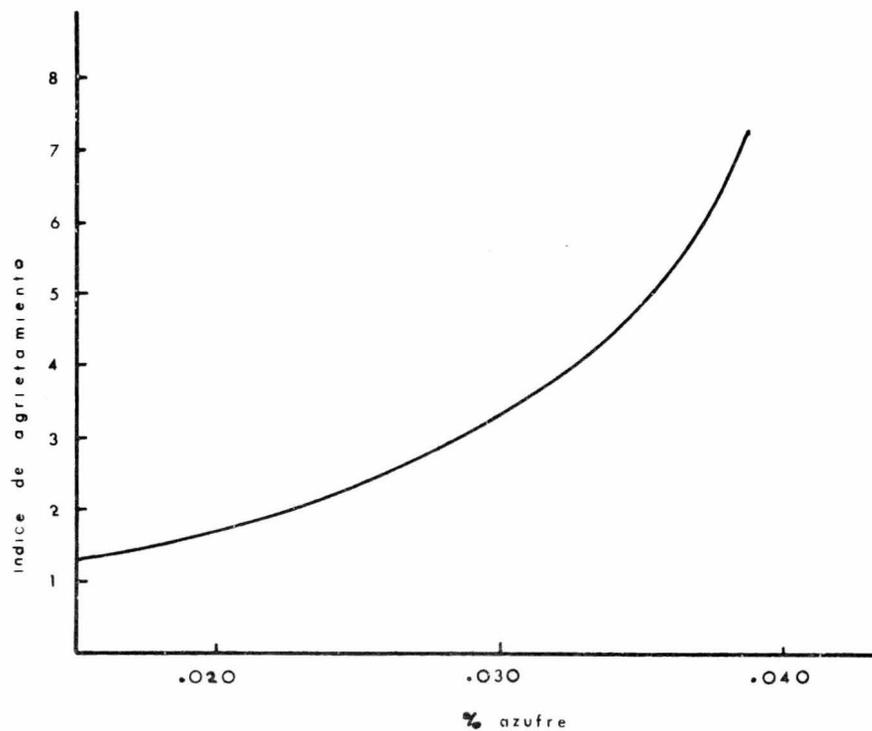


FIG. 10.4

Indice de agrietamiento como función del  
contenido de azufre

profundas que tienden a ir hacia las esquinas mediante los planos de clivaje dendríticos que se encuentran a un determinado ángulo con la esquina del lingote.

Algunos investigadores han clasificado a las grietas que se forman por el efecto de la temperatura y velocidad de vaciada --- como (48) :

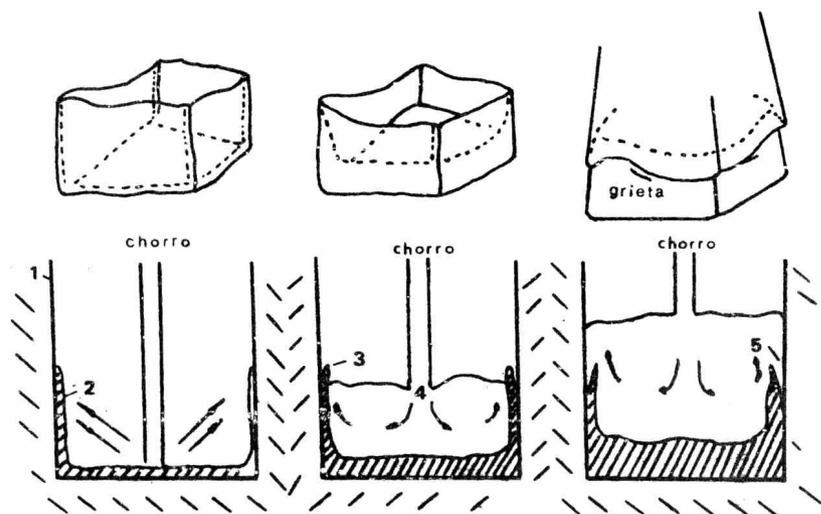
- i) Grietas transversales en caras y esquinas.
- ii) Grietas longitudinales en caras y esquinas.
- iii) Grietas basales.
- iv) Grietas "panel" .

Los aceros con 0.18 a 0.25% de carbón son más propensos a grietas que otros rangos de carbón debido a la transformación peritéctica, la naturaleza de estas grietas aún no ha sido identificada .

#### 10.3.5.- Salpicaduras, Traslapes y Cáscaras.

Las salpicaduras o doble piel, generalmente se encuentran en el fondo de los lingotes y se debe al impacto del chorro de acero y sus subsecuentes salpicaduras hacia las paredes del molde donde solidifica y se oxida rápidamente, formando una especie de caja --- que evita que suelde con el acero líquido y además el contacto con las paredes del molde. Cuando el acero líquido ha sobrepasado el límite de la caja fluye entre ella y la pared del molde. Esta cortina esta frecuentemente asociada con grietas horizontales, la formación de doble piel esta ilustrada en la figura 10.5 .

Los traslapes pueden formarse por chorro interrumpido o por una lenta velocidad de vaciada ya que al ascender el acero líquido en el molde, el menisco puede solidificarse en una considerable extensión originando el traslape. La figura 10.6 muestra la formación de un traslape .



- |  |  |
|--|--|
| 1.- Pared del molde .  | 4.- Acero líquido .  |
| 2.- Salpicadura de acero solidificado .                                      | 5.- Doble piel causada - por el flujo de acero líquido entre la salpicadura solidificada y la pared del molde. |
| 3.- Salpicadura solidificada que se contrae y separa de la pared del molde . |  |

FIG. 10.5

Formación de doble piel .

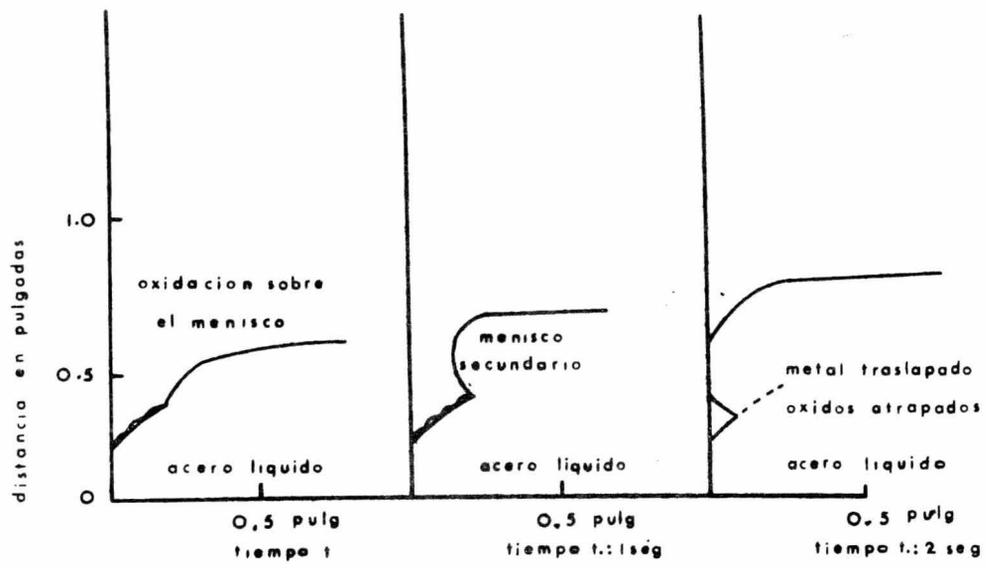


FIG. 10. 6

formación de un traslape

Las cáscaras son casos mucho menos serios de salpicaduras, -- que frecuentemente se encuentran cuando el chorro es muy abanicado, este tipo de defectos se pueden remover por escarfiado.

En general este tipo de defectos puede evitarse con un adecuado control de la temperatura y velocidad de vaciado con un chorro bien centrado y continuo .

#### 10.3.6.- Pliegues.

Los pliegues son causados por un incipiente enfriamiento del menisco de acero cuando este sube por las paredes del molde como - se muestra en la figura 10.7 . Los pliegues frecuentemente se revelan como estrechas bandas horizontales que pueden extenderse sobre la altura total del lingote o pueden ser evidentes solamente en la mitad o tercera parte superior. Los pliegues no pueden ser verdaderamente considerados como un defecto ya que no afectan al rendimiento metálico o en la reducción de calidad, entre más finos sean - estos pliegues son una buena indicación de una buena práctica de - vaciado. La disminución en la velocidad de vaciada o bajas temperaturas causan amplios y más ondulados pliegues .

#### 10.3.7.- Rebabas.

Generalmente se producen tres clases de rebabas; una por la - parte superior del lingote debido al rebose del metal al llenarse la lingotera o por el desprendimiento de los gases, otra en la base del lingote si no es ajustada la lingotera en su base, esta parte es muy susceptible a la formación de grietas basales por las rebabas formadas y la última, la rebaba puede producirse entre la mazota y la lingotera .

Las rebabas son perjudiciales, pues además de la pérdida de - metal impiden la libre contracción del lingote y pueden producir -

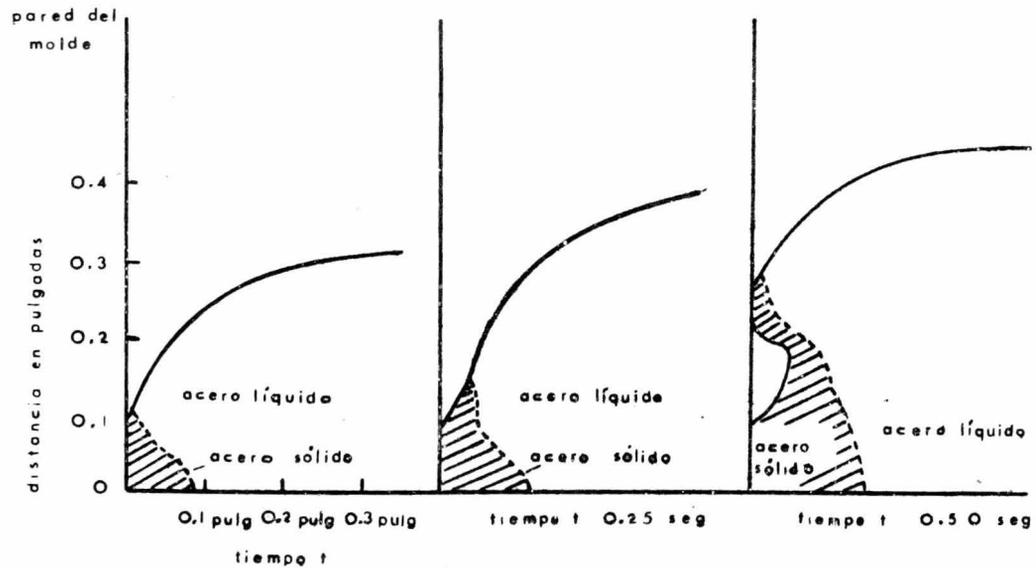


FIG- 10.7

formación de pliegues

grietas .

#### 10.3.8.- Inclusiones.

Las inclusiones contenidas en el acero provienen de etapas diferentes desde su fabricación hasta la solidificación por lo cual se pueden clasificar como sigue.

(a) Inclusiones primarias.- Las inclusiones primarias son -- aquellas que se forman cuando es agregado el desoxidante al acero líquido, cuyo proceso termodinámico y cinético ya fué discutido en los capítulos IV y V .

La morfología de este tipo de inclusiones depende de la energía superficial, cinética interfacial, colisiones y viscosidad de tales inclusiones .

Las inclusiones de  $\text{SiO}_2$  son generalmente esféricas, pero pueden formar conglomerados debido a las colisiones entre ellas a bajas temperaturas justamente al inicio de la solidificación de la fase o del hierro quedando parcialmente unidas.

Las inclusiones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son generalmente más angulares en apariencia que las de  $\text{SiO}_2$  y forman similares conglomerados o grupos de pequeñas partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Recientemente Torsell y Olette<sup>(20)(21)</sup> en sus trabajos han demostrado que todas las partículas tienen puntos de contacto entre ellas, siempre y cuando las partículas en el grupo tengan una determinada dispersión. Ellos concluyeron que las fuerzas interfaciales pueden mantener las inclusiones en contacto después de una colisión.

Las inclusiones primarias pueden tener también una morfología dendrítica o celular cuando su crecimiento esta limitado por difusión del líquido. Tales estructuras se encuentran especialmente a altas velocidades de enfriamiento.

Las inclusiones vidriosas de  $\text{SiO}_2$  forman ramas de inclusiones sin orientación cristalográfica. Otras inclusiones comunes en el acero, tales como,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{MnS}$  forman dendritas cristalográficamente orientadas dependiendo de la cinética interfacial, estas dendritas pueden tener formas redondeadas o agudas.

Las inclusiones primarias pueden aparecer predominantemente en los espacios interdendriticos, esto se debe a que, cuando el acero empieza a solidificarse, el crecimiento de las dendritas empuja a las inclusiones hacia los espacios donde se distribuyen debido a su flotación y a tal empuje que les proporcionan movimiento.

(b) Inclusiones secundarias.- Las inclusiones secundarias son aquellas que se forman durante y después de la solidificación de la fase de mayor proporción. Esto es debido a la segregación de los elementos de impureza que forman sistemas del tipo Fe-O-Si para formar inclusiones del tipo  $\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$  (fayalita), Fe-O-S para formar  $\text{FeO}\cdot\text{FeS}$  (oxisulfuro) o bien del tipo  $\text{MnS}$  como fué discutido en el capítulo IX .

La morfología de las inclusiones secundarias también depende de la cinética interfacial y de otras variables de la solidificación.

La formación de sulfuro de manganeso en el acero cuando está solidificado se piensa que se forma por reacción eutéctica, ya que cuando este eutéctico aparece en forma de plaquitas o bien en forma de pequeños cilindros alargados se les ha llamado inclusiones del tipo II, y cuando aparecen en forma de eutéctico divorciado se conocen como inclusiones del tipo III. Las inclusiones del tipo III son menos dañinas que las del tipo II debido a la alta deformabilidad que presentan.

Empíricamente se conoce que el incremento en el contenido de Si, C y Al promueven la formación de inclusiones con morfología de eu-

téctico divorciado más que una estructura del tipo II .

(c) Inclusiones externas.- Las inclusiones externas son aquellas que no provienen de una reacción química como las anteriores, sino que, son introducidas en el acero por erosión de refractarios, tanto del convertidor como de las ollas de vaciado o bien provienen de costras de escoria que quedan adheridas a las paredes de los moldes.

(d) Efecto del contenido de carbón en el número de inclusiones en el acero.- De acuerdo a la relación carbón-oxígeno como se discutió en el capítulo III, que al aumentar el contenido de carbón en el acero disminuye su contenido de oxígeno, entonces la relación oxígeno desoxidante es menor y por lo tanto se produce una menor cantidad de inclusiones en el acero como puede observarse en la figura 10.8 .

(d) Deformabilidad en las inclusiones.- Desde el punto de vista mecánico las inclusiones pueden considerarse como defectos, debido a que tienen una influencia directa en el trabajo mecánico del acero, ya que debido a la diferencia de deformabilidades pueden causar micro y macrogrietas que repercuten en la calidad del producto final.

El comportamiento plástico de diferentes tipos de inclusiones en la matriz de acero con respecto a la temperatura es mostrado en la figura 10.9 .

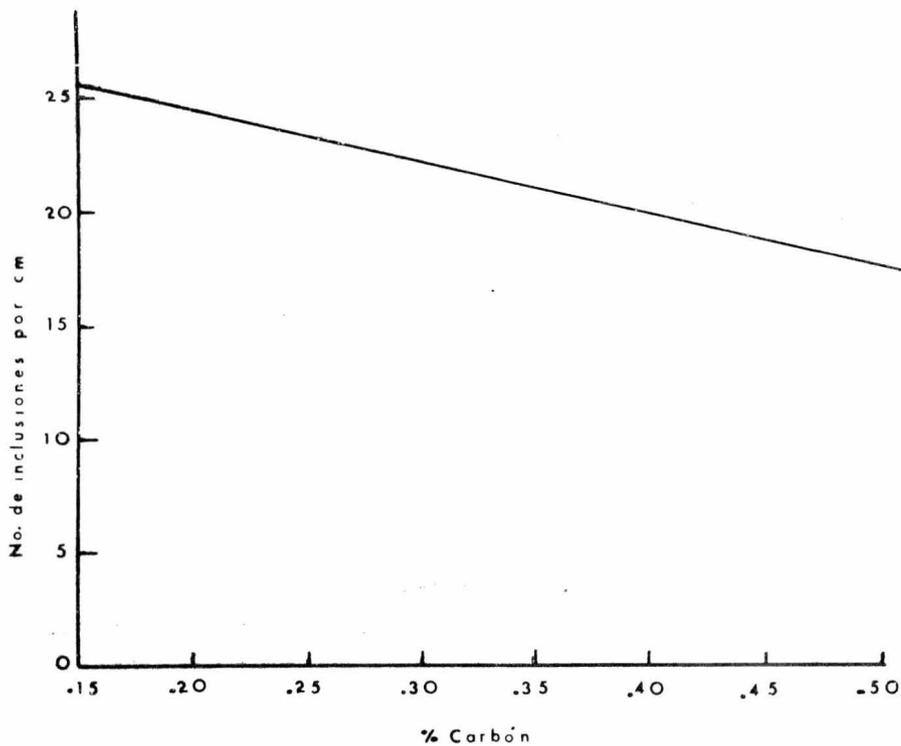


FIG. 10.8

Efecto del contenido de carbón sobre el número de inclusiones del acero .

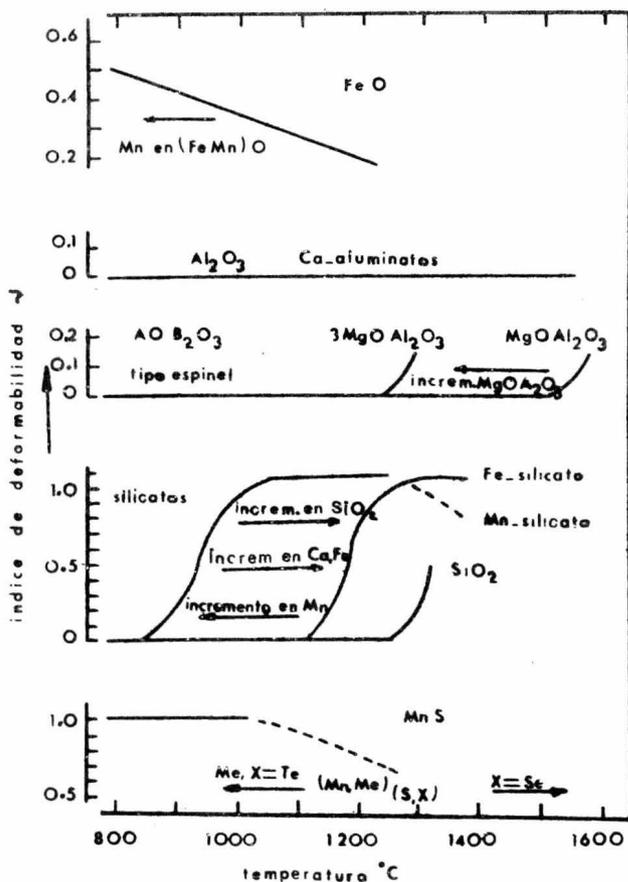


FIG. 10.9

Influencia de la temperatura sobre la -  
deformación plástica de diferentes tipos de inclusiones contenidas en el ace  
re .

## C A P I T U L O X I

### PROBLEMAS RELACIONADOS CON LA PRACTICA DE DESOXIDACION.

#### 11.1.- INTRODUCCION.

Dentro de los factores que influyen directamente en la práctica de desoxidación se encuentran: el contenido de oxígeno residual el cual dependerá principalmente de la práctica de refinación seguida, la composición química del baño metálico, los métodos de adición y eficiencia de los desoxidantes así como también la agitación, reoxidación del acero durante la vaciada y la solidificación, que en conjunto repercuten en la calidad final del acero. En este último capítulo se hará un análisis de cada uno de estos factores que afectan la desoxidación en la práctica, via convertidores L.D.

#### 11.2.- INFLUENCIA DE LAS PRACTICAS DE REFINACION.

Desde el punto de vista desoxidación, el parámetro de mayor interés es el oxígeno residual. Este depende de las condiciones de soplado; es decir, depende de la altura de la lanza, del tiempo de soplado y de las características de operación (si fué un soplado normal o resonado) .

Uno de los factores más importantes para saber el grado de --

oxidación del baño metálico es el contenido de FeO en la escoria, ya que al aumentar se incrementa el oxígeno residual del acero. La gráfica 1A muestra como varía el FeO con respecto al contenido de carbón residual después de un soplado normal. Tales contenidos de FeO son también función de la altura de la lanza y tiempos de soplado como se muestra en las gráficas 2A y 3A .

Cuando se efectúan resoplados, ya sea por temperatura, ajuste de carbón y/o demás elementos, se ha visto que el contenido de oxígeno disuelto en el acero líquido se incrementa proporcionalmente a la nueva temperatura y las concentraciones de carbón y manganeso después del resoplado. Cuando se efectúa un resoplado por temperatura llega un momento en que las concentraciones de carbón y manganeso caen bajo ciertos niveles, entonces el contenido residual de oxígeno del acero se incrementa exponencialmente (desde luego dependiendo del tiempo de resoplado). Bajo estas condiciones se causa una rápida oxidación del hierro dando como resultado un rápido y continuo incremento de FeO en la escoria. La gráfica 4A muestra el contenido de FeO en la escoria contra el carbón residual en coladas resopladas y la tabla 11A ilustra el fenómeno.

Por otra parte, no se han observado apreciables diferencias en los valores de oxígeno disuelto de una colada normalmente soplada y una resoplada si son vaciadas del convertidor a la misma temperatura y composición química.

### 11.3.- METODOS DE ADICION Y EFICIENCIA DE LAS FERROALEACIONES MAS COMUNMENTE USADAS .

Las ferroaleaciones son generalmente agregadas a la olla desde el nivel del piso del convertidor mediante un sistema de tolvas. El carbón es puesto en la olla antes de que el acero sea vertido del convertidor, mientras que las ferroaleaciones son agregadas en el transcurso de la vaciada.

50 % (FeO)

40

30

20

10

0

10

20

30

40

50

60

70

80

90

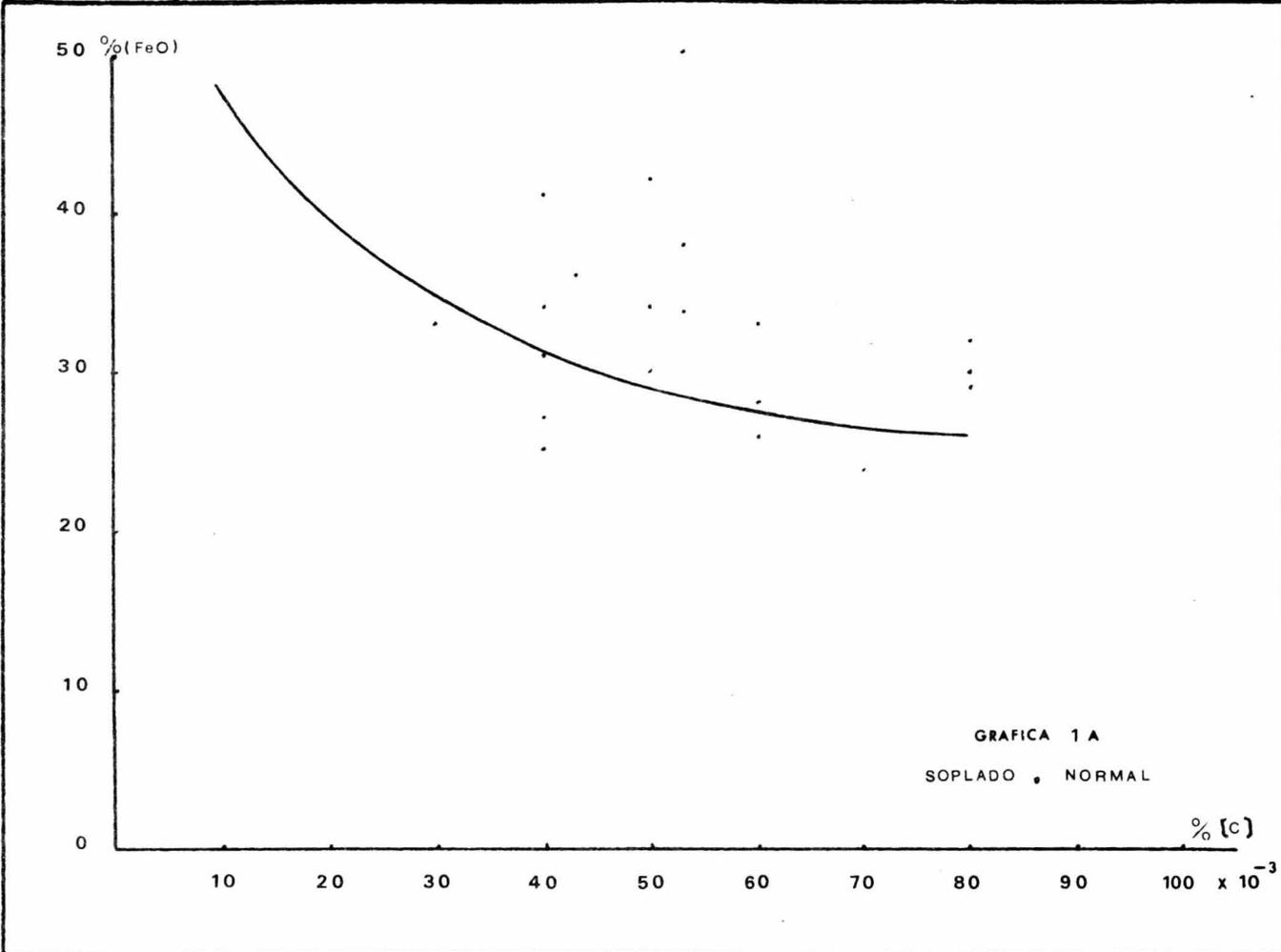
100

$\times 10^{-3}$

% [c]

GRAFICA 1 A

SOPLADO , NORMAL



% (FeO)

50

40

30

20

10

0

1.0

1.1

1.2

1.3

1.4

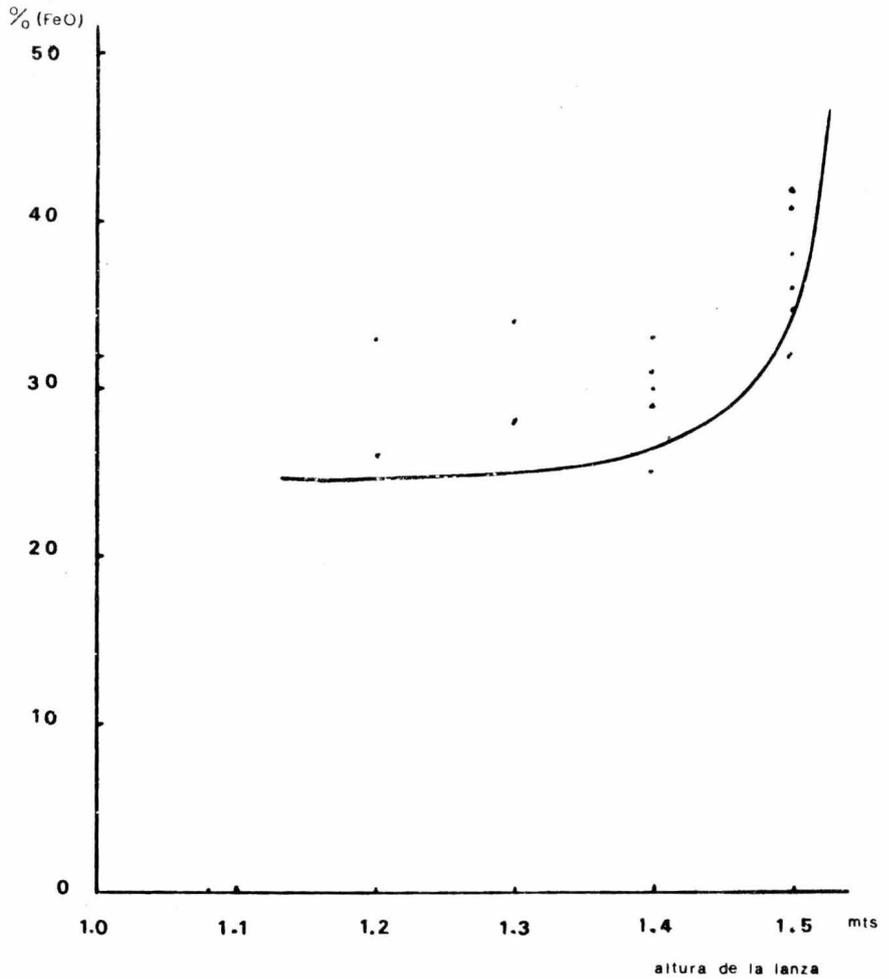
1.5

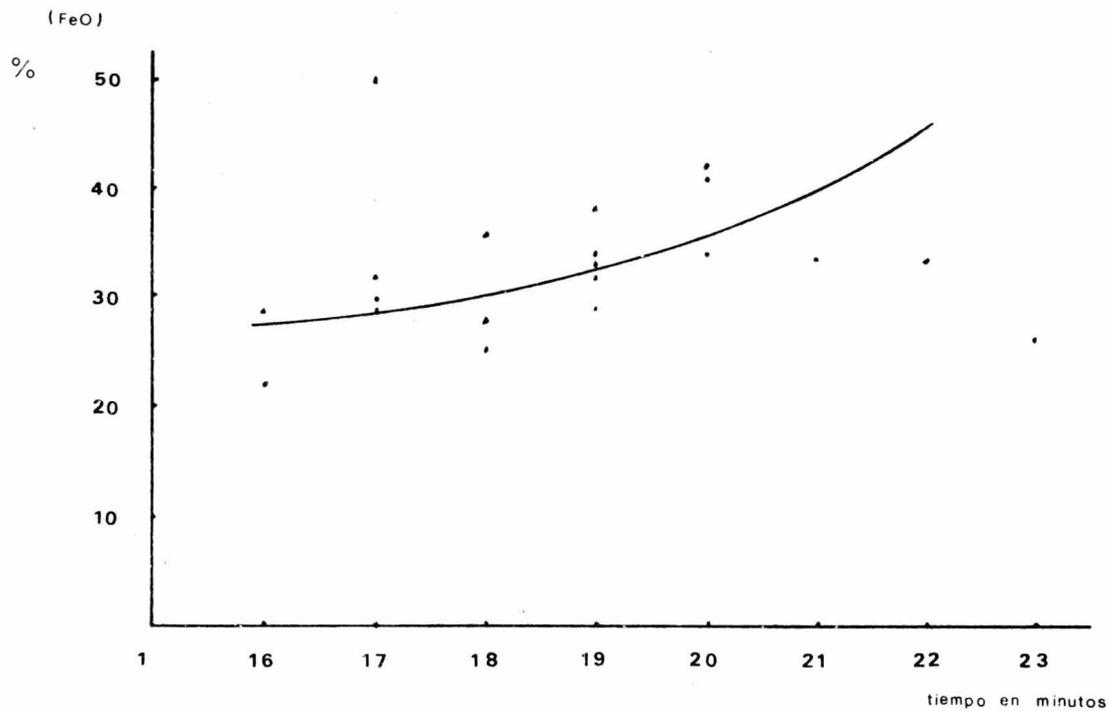
mts

altura de la lanza

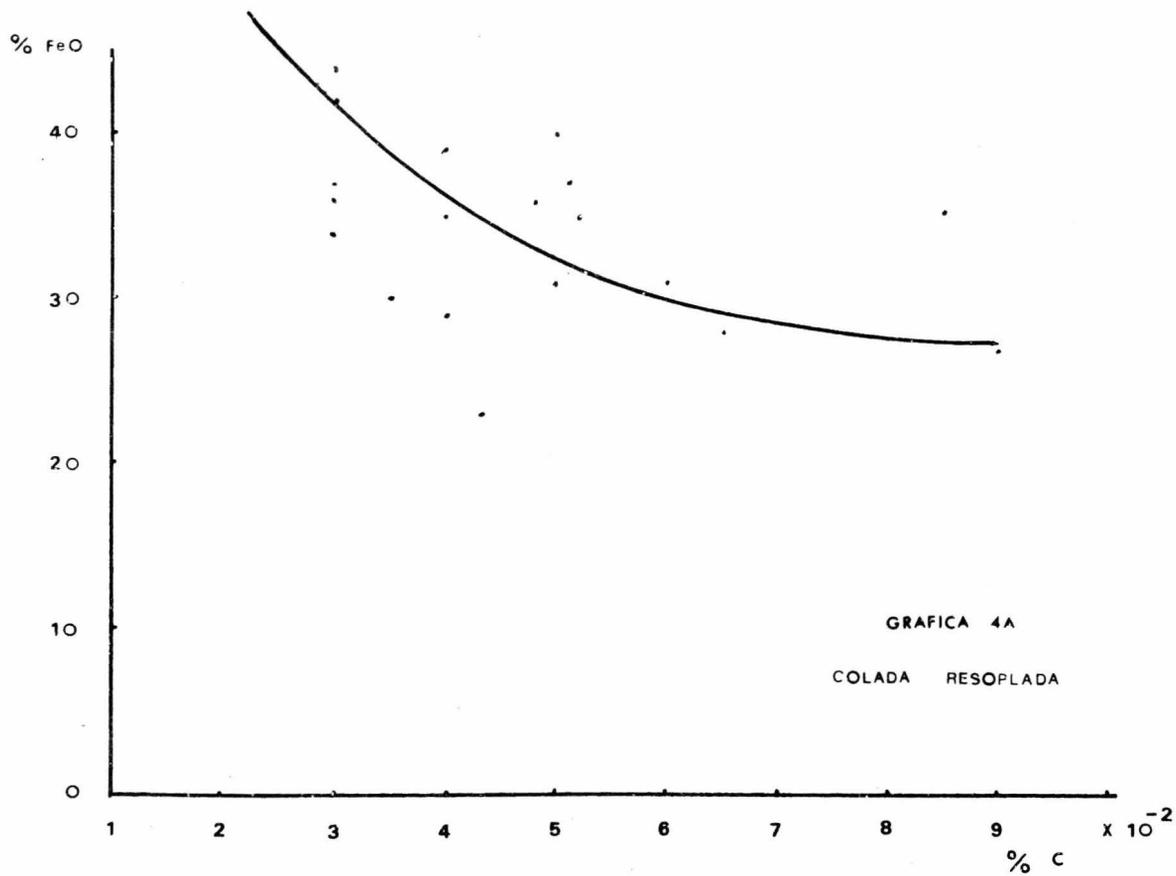
GRAFICA 2A

SOPLADO NORMAL





GRAFICA 3 A  
SOPLADO NORMAL



Dado que los tiempos de colada son demasiado cortos, entonces las adiciones son hechas más o menos simultaneas, teniendo una recuperación que va aproximadamente de acuerdo a una distribución -- normal desde el punto de vista estadístico.

El carbón, ferroniobio y ferrovandio poseen una desviación - estandar en su eficiencia razonablemente baja ya que para el ferromanganeso y aluminio es considerablemente grande .

El ferromanganeso tiene una eficiencia del 77 - 80%, pero va a depender del grado de oxidación del baño y del atrapamiento en la escoria, tal atrapamiento es extremadamente dificultoso de cuantificar ya que es función del tamaño de partícula y propiedades físicas y químicas de la escoria .

También pueden causarse complicaciones en aceros semicalmados con aluminio en el molde ya que reduce el MnO y se forma  $Al_2O_3$ , -- que por lo consiguiente causa variaciones en el contenido final de manganeso .

Otro de los problemas es la reoxidación que sufre el acero durante la vaciada ya que es muy difícil estimar el nivel de oxígeno, que traerá fluctuaciones de composición química del acero. En aceros semicalmados si el nivel de silicio es razonablemente alto --- (~0.010%), controlará el nivel de oxígeno después que el aluminio se haya oxidado, pero si el silicio esta por debajo de este nivel, entonces el oxígeno también estará muy defasado del equilibrio y ocasionará una fuerte reoxidación .

Las adiciones de granalla de aluminio que se efectuan durante la vaciada para semicalmar el acero en el molde, trae consigo errores importantes ya que no existe un valor absoluto en la adición - y por lo consiguiente este método empírico repercutirá en la calidad final del acero .

#### 11.4.- SILICIO RESIDUAL.

Los contenidos de silicio residual tienen gran importancia en aceros calmados y especialmente en aceros semicalmados, ya que para aceros efervescentes es indeseable debido a su propiedad desoxidante que inhibiría la reacción  $C - O$  por lo cual se caracterizan .

En aceros semicalmados se ha encontrado que un cierto nivel de silicio es benéfico ya que mantiene bajo control el oxígeno en solución. Niveles de silicio en el rango de 0.005 a 0.012% en el acero semicalmado mantendrá bastante control en la absorción de oxígeno durante la vaciada .

El silicio residual también tiene efecto en el número de sovaduras en la cabeza del lingote semicalmado, la figura 11.1 ilustra este efecto para aceros de varios contenidos de carbón. Por otra parte también en este tipo de aceros las probabilidades de conseguir laminaciones y debilitamiento de la cabeza del lingote son razonablemente constantes abajo del 0.01% de silicio, pero se incrementan rápidamente a altos niveles de silicio. Un óptimo en el nivel de silicio es alrededor del 0.01% . Este óptimo probablemente variará con el contenido de manganeso, siendo bajo a alto manganeso. En este tipo de aceros particularmente a altos niveles de manganeso el rango de silicio es corto, ya que para 1.5% de Mn en el acero L.D. el rango admisible de silicio es de 0.010% a 0.025% , la adición total de silicio será pequeña y el ferromanganeso podrá llevar más silicio .

La única manera de eliminar laminaciones en aceros semicalmados es eliminando las adiciones de silicio cuando el ferromanganeso posee contenidos mayores del 1% de silicio .

Cuando se usa aluminio como elemento semicalmante, reduce el nivel de oxígeno muy por debajo del equilibrio, esto ocasionará --

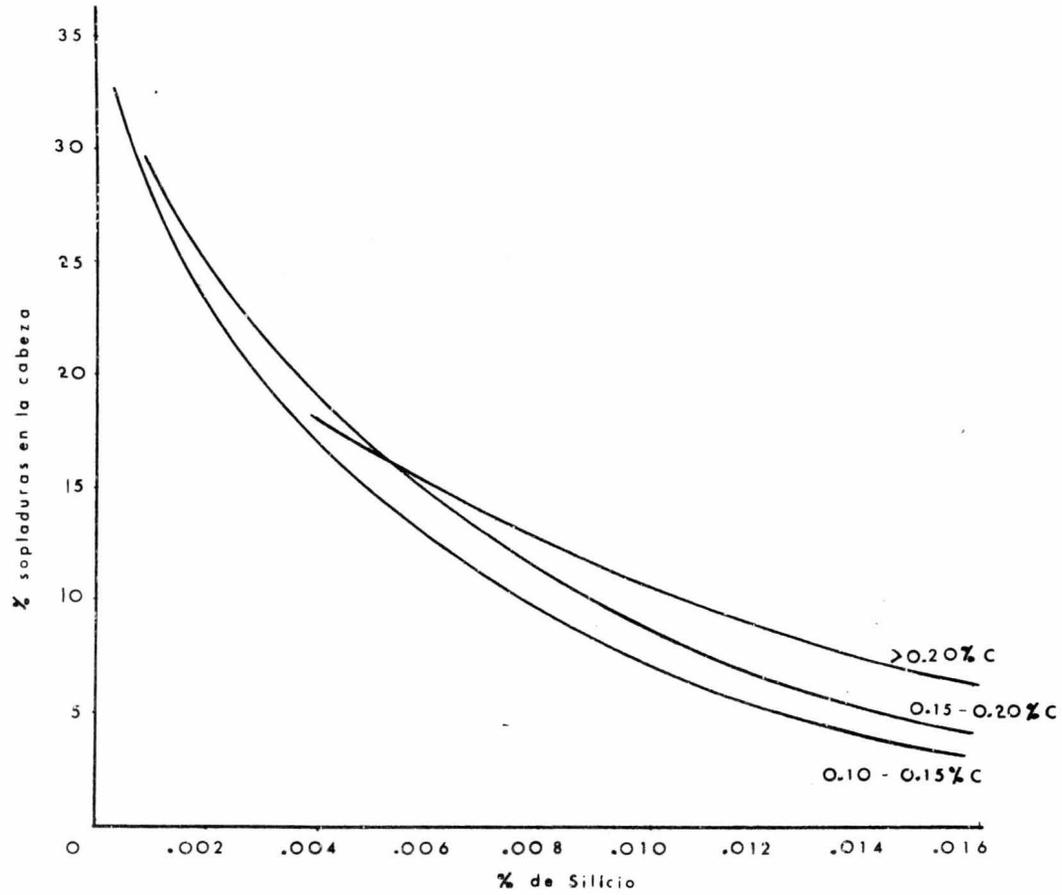


FIG. 11.1

una fuerza directriz para la absorción de oxígeno durante la vaciada, particularmente si el contenido de silicio es bajo. Pero si se incrementa el contenido de silicio el oxígeno que está en equilibrio con el líquido cae hasta que la diferencia de oxígeno actual y el equilibrio sea demasiado pequeña, teniendo de esta forma las condiciones controlantes durante la vaciada .

#### 11.5.- INHOMOGENEIDAD DEL ACERO EN LA OLLA.

Durante la vaciada del convertidor se produce una turbulencia en la olla que aparentemente produce una homogeneidad química, pero sin embargo existen inhomogeneidades de muchos elementos, esto se debe principalmente al corto tiempo de vaciada y de la manera en que se efectúen las adiciones de las ferroaleaciones. Estas variaciones locales afectaran el nivel de oxígeno en el acero que -- por lo consiguiente tendrá un efecto directo en los lingotes de manera individual. A esto hay que agregar la inhomogeneidad de la -- temperatura de la olla. La única manera de tener un acero más homogéneo químicamente y en temperatura, se logra mediante la agitación, que generalmente se hace con argón, que además ayuda a la remoción de gases disueltos e incrementa la velocidad de crecimiento de las inclusiones que de esta manera flotan más rápido en el líquido dando aceros más limpios y de mejor calidad .

Si se observan los datos de la tabla 11.1 para dos coladas de aceros semicalmados de las cuales se tomaron tres muestras a diferentes alturas de la olla durante la vaciada, se podrá comparar -- químicamente el efecto benéfico de la agitación con argón .

Por otra parte, si se observan las microfotografías No.1 y -- No.2 de la colada No.1 se encontrará que existe una mejor distribución de porosidades, mientras que en la microfotografía No.3 y la No.4 de la colada No.2 existe una mayor inhomogeneidad de las porosidades, esto es debido a los gradientes de concentración de car--



Microfotografía No.1 100 X

Acero semicalmado 1015

Agitado con Ar

Muestra tomada al inicio de  
la vaciada.

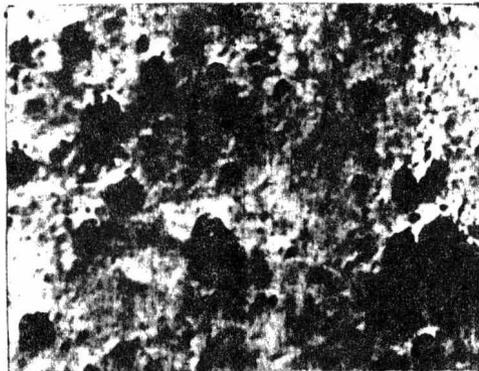


Microfotografía No.2 100 X

Acero semicalmado 1015

Agitado con Ar

Muestra tomada al final de  
la vaciada



Microfotografía No.3 100 X

Acero semicalmado 1015

Sin agitación

Muestra tomada al inicio de  
la vaciada.



Microfotografía No.4 100 X

Acero semicalmado 1015

Sin agitación

Muestra tomada al final de  
la vaciada

bón y oxígeno en el acero.

#### 11.6.- CONDICIONES DE VACIADA.

Entre las condiciones principales de vaciada se encuentran, - orificio de la boquilla de la olla, temperatura y velocidad de vaciada así como temperatura y condiciones del molde. Estas condiciones en conjunto tienen una influencia decisiva en la formación de defectos que repercuten en la calidad final del lingote.

##### 11.6.1.- Temperatura y velocidad de vaciada.

Si se incrementa la velocidad de vaciada se incrementa y adelanta la presión ferrostática de tal forma que este adelanto inhibirá el crecimiento de sopladuras en el cuerpo del lingote si son aceros semicalmados o efervescentes. Pero el principal problema -- con un rápido vaciado es el decremento en el espesor de la piel, - lo cual significa que la probabilidad de agrietamiento se incrementará.

La temperatura de vaciado es de gran importancia ya que tiene un efecto directo en la solidificación y en el equilibrio de gases en solución .

Una alta temperatura de vaciado podría dar un acero más limpio ya que al bajar la viscosidad permitiría que las inclusiones - se separen más rápidamente antes de que el acero solidifique.

El supercalentamiento que se origina a una alta temperatura - de vaciada controla la formación de las primeras capas de cristales y además es obvio que un alto sobrecalentamiento dará una piel delgada que es la responsable del agrietamiento.

De todo esto se puede concluir que que existe una óptima temperatura y velocidad de vaciado en la cual existe un mínimo de defectos y un máximo rendimiento, esto puede observarse en la figura

11.2 dada por Thomas<sup>(53)</sup> .

#### 11.7.- SOLIDIFICACION DE LINGOTES.

Los problemas de solidificación en lingotes varían conforme al tipo de acero, temperatura y velocidad de vaciada principalmente.

En aceros calmados los principales problemas son; el agrietamiento que es función directa de las condiciones de vaciada, del diseño del molde y la formación de un excesivo rechupe con subsecuente oxidación, lo cual baja el rendimiento metálico durante la laminación.

En aceros efervescentes y semicalmados, conforme avanza la solidificación el desprendimiento de gas (CO) contrarresta la contracción, pero si existe un violento desprendimiento puede reventar la cabeza del lingote causando un mal esponjamiento y con oxidación interna.

Otro de los problemas durante la solidificación de cualquier tipo de lingote, es que cuando al contraerse deja un espacio entre él y el molde, que se llena de aire. Este espacio lleno de aire reduce la velocidad de enfriamiento marcadamente, por lo cual se requiere de un largo tiempo de enfriamiento, bajo estas condiciones si el lingote se mueve de la lingotera antes de que se cumpla el tiempo de reposo requerido se incrementará la probabilidad de que aparezcan defectos debido a los esfuerzos transversales que se originan por el centro del lingote todavía líquido.

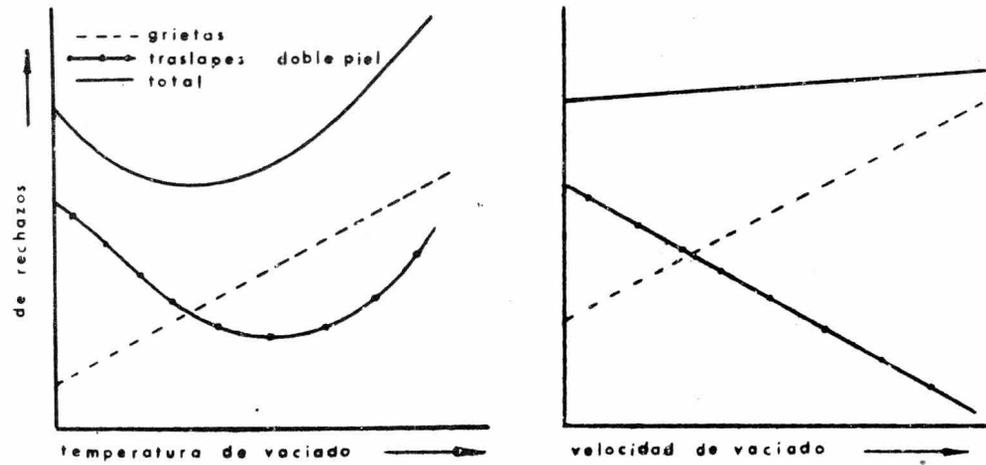


FIG. 11.2

Influencia de la temperatura y velocidad de vaciado en  
la formación de defectos superficiales

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

## CONCLUSIONES.

Como resultado del análisis efectuado desde que el acero es producido en el convertidor L.D. hasta el producto final obtenido durante la vaciada, pasando por todos los mecanismos que fueron -- discutidos en los capítulos de que consta este trabajo, se tienen las siguientes conclusiones :

- 1.- El grado de oxidación que sufre el baño metálico en el con-- vertidor L.D. depende principalmente de la calidad de las mate-- rias primas empleadas para la elaboración de acero (arrabio -- principalmente) .
- 2.- La oxidación del carbón con sus diversos mecanismos de decar-- buración en el baño metálico es sin duda alguna el factor más -- importante durante los procesos de refinación, ya que de ello -- depende el contenido de oxígeno en el acero, él que a su vez de -- termina el grado de desoxidación que se necesite realizar para producir el acero deseado .
- 3.- La medición de oxígeno en el acero líquido, es el aspecto -- principal del control de la desoxidación. Para esto las celdas -- galvánicas proporcionan el valor más exacto del contenido de -- oxígeno durante todo el proceso desde la etapa de colada hasta la vaciada en lingoteras o colada continua .
- 4.- El empleo de métodos de degasificación como mecanismo de de-- oxidación ofrecen como ventajas principalmente: una eficiente -- eliminación de gases e inclusiones contenidos en el acero, una -- mínima contaminación por gases de la atmósfera, y una eficiente -- reacción carbón - oxígeno en el baño metálico ya que disminuye -- notablemente la presión parcial de CO con lo cual se tiene un -- mejor control de la efervescencia en aceros semicalmados y ---

efervescentes.

Desafortunadamente entre las desventajas que presentan estos procesos se encuentran: un excesivo desgaste de refractarios - cuando estos no han sido adecuadamente seleccionados para las - condiciones de operación, los altos costos de equipo y los al - tos costos de operación fundamentalmente .

- 5.- En base al punto anterior, es posible concluir que el método de agitación con argón para producir aceros más limpios y de - una calidad bastante aceptable, es el sistema más conveniente, - ya que ofrece muchas de las ventajas enumeradas para los méto - dos de degasificación al vacío, y a la vez es mucho más económi - co.
  
- 6.- Los problemas que se encuentran durante la solidificación de lingotes de acero son muy variados y complejos. Para fines prác - ticos es de vital importancia considerar los siguientes facto - res: diseño de lingoteras, control de la velocidad de vaciado, - inhomogeneidad química y fluctuaciones de temperatura final del acero líquido. Todos en conjunto, causan la mayoría de defectos que afectan la calidad final del acero.

## RECOMENDACIONES.

Basados en los fundamentos y conclusiones expuestos en este trabajo, se dan las siguientes recomendaciones aplicables a la acería BOF en Altos Hornos de México (AHMSA), tomando en cuenta los datos y las observaciones que se hicieron durante una corta estancia de trabajo en la planta.

1.- Se tiene un gran número de resoplados dada la necesidad de efectuar una acción correctiva para llegar a la temperatura y análisis químico de las especificaciones solicitadas de acero. Esto origina una fuerte oxidación y disolución de oxígeno en el baño metálico, así como un excesivo incremento de FeO en la escoria (comparar resultados de varias coladas en las gráficas 1A y 4A).

Esta gran cantidad de resoplados durante las prácticas de refinación en convertidores L.D., es debido a la falta de consistencia en la calidad de las materias primas empleadas para la elaboración de acero (arrabio principalmente).

El número de resoplados por tal motivo deberá reducirse mediante un estricto control químico del arrabio, haciendo énfasis especialmente en el contenido de azufre (menor de 0.03%), la temperatura con que debe llegar al convertidor (ligeramente mayor de 1300°C) y una buena homogenización que se logra mediante el mezclado efectivo del contenido de varios carros termo.

2.- El grado de control de la oxidación del baño metálico en AHMSA se efectúa de una manera empírica e indirecta cuantificando la cantidad de FeO en la escoria. En las condiciones actuales de producción requerida y calidad del producto esto está pasando ya a un segundo término y resulta inoperante. Por

tal razón, es necesario y primordial el uso de las celdas galvánicas para la medición precisa de oxígeno en el acero lo antes posible.

La medición de oxígeno con la celda galvánica debe hacerse desde el momento en que haya finalizado la refinación en el convertidor hasta que el acero se encuentre en las lingoteras, con lo cual podrán obtenerse las siguientes ventajas en este caso particular :

(a) Un mejor control de oxígeno durante todo el proceso (de vital importancia en aceros semicalmados y efervescentes principalmente) .

(b) Aprovechamiento más eficiente de los elementos desoxidantes empleados (Al, Si, Mn, etc.) .

(c) Ajuste más preciso de la composición química final del acero.

Por otra parte, el empleo de las celdas galvánicas debe permitir realizar un estudio estadístico del contenido de oxígeno en el acero líquido, con el objeto de construir tablas, nomogramas y gráficas que determinen de una manera fácil y rápida la cantidad de ferroaleaciones desoxidantes a usar para obtener el grado de acero que se desee .

3.- De una de las pocas coladas que fueron agitadas con argón resulta evidente que al comparar los datos de la tabla 11.1, existe una mayor uniformidad de la composición química del acero para la colada No. 1 agitada con argón que para la colada No. 2 que no fué agitada. Por tal razón, se hace ya necesario que se efectúe de una manera más frecuente la agitación del acero con este gas, que además ayudará a eliminar gran parte de los gases disueltos, se tendrá una eficiente remoción de los productos de la desoxidación y una temperatura más uniforme del baño metálico.

co, que solventaran muchos de los problemas durante la solidificación y su posterior trabajado mecánico, produciendo aceros más limpios y de una mejor calidad.

4.- Dentro de otras sugerencias que pueden ser de interés se encuentran :

(a) Efectuar un estudio de la granulometría de las ferroaleaciones a las temperaturas de especificación con el objetivo de alcanzar la mayor disolución y eficiencia en el proceso de desoxidación .

(b) Efectuar un análisis de silicio residual contra grietas - en aceros semicalmados, con el objeto de alcanzar el valor óptimo con que debe llegar al producto solidificado.

Ambos estudios podrían ser puramente estadísticos con aplicación inmediata al problema de desoxidación, y tener una repercusión directa en la economía y calidad del producto final .

A P E N D I C E

TABLA No. 1

Elemento (i)	Elemento (j)							
	Al	C	Co	Cr	H	Mn	N	Ni
Al	4.8	11	...	...	(34)	...	(.5)	...
C	(4.8)	22	1.2	-2.4	(72)	...	(11.1)	1.2
Co	...	(6)	...	...	(11)	...	(4.7)	...
Cr	...	(-10)	...	...	(-11)	...	(-16.6)	...
H	1.3	6	.18	-2.2	0	-.14	...	0
Mn	...	...	...	...	(-7.7)	...	(-7.8)	...
N	0.3	13	1.1	-4.5	...	-2	0	1.0
Ni	...	(5.9)	...	...	(0)	...	(4.2)	0
O	-94	-13	.7	-4.1	...	0	(5.7)	0.6
P	...	....	...	...	(34)	...	(11.3)	...
S	5.8	(24)	...	-2.2	(26)	-2.5	(3.0)	0
Si	(6.3)	24	...	...	(76)	0	(9.3)	0.5

Algunos coeficientes de interacción -  
 $e_i^j \times 10^{-2}$  para soluciones diluidas  
de elementos disueltos en hierro lí-  
quido a 1600°C .

-----  
Los valores entre parentesis son calculados a partir de:

$$e_i^j = (M_i / M_j) e_i^i$$

Donde:  $M_i$  y  $M_j$  son las masas atómicas de los elementos corres-  
pondientes .

TABLA No. 1

Elemento (i)	Elemento			
	O	P	S	Si
Al	-160	...	4.9	6
C	(-9.7)	...	9	10
Co	(2.6)	...	...	...
Cr	(-13)	...	(-3.55)	...
H	...	1.1	0.8	2.7
Mn	(0)	...	(-4.3)	(0)
N	5.0	5.1	1.3	4.7
Ni	(2.1)	...	(0)	(1.0)
O	(-20)	7.0	-9.1	-14
P	(13.5)	...	(4.3)	(9.5)
S	(-18)	4.5	-2.8	(6.6)
Si	(-25)	8.6	(5.7)	32

-----  
Continuación .

TABLA No 2

Constante de equilibrio	de K*	rango de composición	K a 1600°C	log K
$[a_{Al}]^2 [a_O]^3$		< 1 ppm Al	$1.1 \times 10^{-15}$	$-\frac{71600}{T} + 23.28$
$[a_{Al}]^2 [a_O]^3$		> 1 ppm Al	$4.3 \times 10^{-14}$	$-\frac{62780}{T} + 20.17$
$[a_B]^2 [a_O]^3$		-	$1.3 \times 10^{-8}$	
$[a_C][a_O]$		> 0.02% C	$2.0 \times 10^{-3}$	$-\frac{1168}{T} - 2.07$
(1 atm CO)				
$[a_{Cr}]^2 [a_O]^4$		< 3% Cr	$4.0 \times 10^{-6}$	$-\frac{50700}{T} + 21.70$
$[a_{Mn}][a_O]$		> 1% Mn	$5.1 \times 10^{-2}$	$-\frac{14450}{T} + 6.43$
$[a_{Cr}]^2 [a_O]^3$		> 3% Cr	$1.1 \times 10^{-4}$	$-\frac{40740}{T} + 17.78$
$[a_{Si}][a_O]^2$		> 20 ppm Si	$2.2 \times 10^{-5}$	$-\frac{30410}{T} + 11.59$
$[a_{Ti}][a_O]^2$		< 0.3% Ti	$2.8 \times 10^{-6}$	
$[a_{Ti}][a_O]$		> 5% Ti	$1.9 \times 10^{-3}$	
$[a_V][a_O]^4$		< 0.1% V	$8.3 \times 10^{-8}$	
$[a_V]^2 [a_O]^3$		> 0.3% V	$3.5 \times 10^{-6}$	

\* Las actividades pueden tomarse como  $a_M = \%M$  y  $a_O = \%O$  cuando  $\%M \rightarrow 0$ .

TABLA No. 5.1

CONTENIDO DE INCLUSIONES EN EL ACERO

Diámetro ( $m\mu$ )	No. de inclusiones por $cm^2$	No. de inclusiones por litro de acero
3 - 10	1,000	$3 \times 10^{11}$
10 - 20	150	$2.5 \times 10^{10}$
20 - 30	30	$2.4 \times 10^9$
30 - 40	7	$4.5 \times 10^8$
40 - 60	3	$10^8$
60 - 80		$10^7$

TABLA No. 7.1

CONTENIDOS DE NITROGENO PROVENIENTE DE LAS FERROALEACIONES

Aluminio	30 - 60 ppm
Ferromanganeso - briquetas de aluminio	210 ppm
Ferromanganeso estandar	410 ppm
Ferromanganeso con bajo silicio	420 ppm
Manganeso metálico	80 ppm
Ferromanganeso con alto nitrógeno	5.13 ‰

TABLA No. 9.1

COEFICIENTES DE EQUILIBRIO EN LA SEGREGACION

Elemento	$K_E$ (10)	$K_E$ (40)	$K_E$ (41)	$K_E$ (42)
O			0.1	0.184
H	0.27			
N	0.38			
C		0.20	0.25	0.29
S			0.002	0.05
Mn		0.90		0.84
Si		0.83	0.70	
P			0.20	0.18
Al			0.60	

TABLA No. 11.1

Acero	Colada No. 1			Colada No. 2		
	Agitada con argón			Sin agitación .		
Muestra	1015			1015		
	1	2	3	1	2	3
Carbón	0.18	0.18	0.18	0.14	0.15	0.15
Manganeso	0.40	0.40	0.40	0.40	0.41	0.43
Silicio	0.060	0.060	0.060	0.048	0.050	0.052
Azufre	0.018	0.018	0.018	0.015	0.015	0.017
Fósforo	0.015	0.015	0.015	0.016	0.018	0.018

B I B L I O G R A F I A

TABLA 11 A

EJEMPLOS TÍPICOS DE COLADAS NORMALMENTE SOPLADAS Y RESOPLADAS

Colada	Temperatura °C	% C	% Mn	Contenido de oxígeno disuelto
Normal	1621	0.06	0.22	680 ppm
Resoplada por C, 30 seg.	1627	0.08	0.31	500 ppm
	1616	0.06	0.25	710 ppm (+)
Resoplada por C y Mn 1.5 min.	1616	0.08	0.41	340 ppm
	1638	0.05	0.32	790 ppm (+)
Normal	1621	0.05	0.25	750 ppm
Resoplada por tem peratura 1 min.	1588	0.06	0.27	480 ppm
	1595	0.05	0.23	620 ppm (+)
Resoplada por tem peratura 1.5 min.	1593	0.04	0.09	675 ppm
	1600	0.04	0.10	980 ppm (+)

(+) Condiciones finales después del resoplado.

B I B L I O G R A F I A :

- (1) C. Bodsworth. Physical chemistry of Iron and  
Steel Manufacture  
Longams 1963
- (2) R. G. Ward. An Introduction to the Physical  
Chemistry of Iron & Steel Making  
Edward Arnold (publishers) LTD  
London 1970 .
- (3) A. Moubon y Seminario sobre el proceso BOF .  
G. Magallon Curso Panamericano de Metalurgia  
México 1975.
- (4) José Ma. Lasheras E. Tecnología del Acero  
Zaragoza 1967.
- (5) P. Nilles and Journal of Metals  
E. M. Denis. July 1969 pp 74-79.
- (6) T. Emi and Metallurgical Trans. of AIME  
W. M. Boorstein Vol. 5 Sept. 1974 pp.1959.
- (7) Tasuku Fuwa and Trans. Met. Soc. of AIME  
John Chipman . Vol. 218 Oct.1960 pp. 887.
- (8) B. M. Larsen Trans. Amer. Inst. of mines &  
Met. Eng.  
Vol. 145 pp. 67

- (9) R. W. Gurry and  
L. S. Darken .  
Physical Chemistry of Metals.  
Mc. Graw - Hill  
1972
- (10) E. T. Turkdogan.  
Trans. Met. Soc. of AIME  
Vol. 233, Dec.1965 pp. 2100 - 2112
- (11) J. Chipman and  
T. C. Pillay .  
Trans. Met. Soc. of AIME  
Vol. 221, 1961 pp. 1277 - 1278
- (12) E. L. Evans and  
H. A. Sloman .  
Journal of The Iron and Steel Inst.  
Nov. 1952, pp. 296 - 300 .
- (13) S. Matoba, K. Gunji  
and T. Kuwana .  
Tetsu to Hagane  
Vol. 55, 1959, pp. 229 - 232 .  
Stahl Eisen 1960  
Vol. 80, pp. 299 - 301 .
- (14) E. T. Turkdogan .  
International Conference on Meta--  
llurgical Chemistry.  
Sheffield England July 1971 .
- (15) F. Korber and  
W. Oelsen .  
Mitt. Kaiser - Wilhem. Inst.  
Eisenforsch Düsseldorf.  
V. 15, 1933, pp. 271 - 305 .
- (16) K. P. Abraham  
M. W. Davies and  
F. D. Richardson .  
Journal of The Iron and Steel Inst.  
Vol. 196, 1960, pp. 82 - 89 .

- (17) A. Mc Lean and R. G. Ward . Journal of Metals  
May 1965, pp. 526 - 528.
- (18) John Chipman . Trans. Met. Soc. of AIME  
Vol. 224, 1962, pp. 1288 .
- (19) E. T. Turkdogan . Journal Iron and Steel Institute.  
Vol. 204, 1966, pp. 914 - 919 .
- (20) U. Lindborg and K. Torsell Trans. Met. Soc. of AIME  
Vol. 242, 1968, pp. 94 - 102
- (21) C. Gatellier and M. Olette . International Symposium on Meta---  
llurgical Chemistry .  
University of Sheffield England.  
July 1971.
- (22) C. Wagner Z. Elektrochem.  
V. 25, 1961, pp. 581 - 591 .
- (23) G. R. Fitterer . Journal of Metals  
Sept. 1967, pp. 92 - 96
- (24) E. Denis and P. Catoul . C. R. M. No 35  
June 1973, pp. 33 - 40
- (25) G. R. Fitterer . Journal of Metals  
Aug. 1966, pp. 961 - 966 .
- (26) M. Ihida and Y. Kawai . Transactions ISIJ .  
Vol. 12, 1972, pp.269 - 275 .

- (27) H. W. den Hartog, Iron and Steel International  
P. J. Keyger and Aug. 1973, pp. 332 - 334 .  
H. Surinx .
- (28) D. A. Dukelow, Journal of Metals  
J. M. Steltzer and Dec. 1971, pp. 22 - 25  
G. F. Koons .
- (29) C. K. Russell, Journal of Metals  
R. J. Fruehan and Nov. 1971, pp. 44 - 47  
R. S. Rittiger .
- (30) W. A. Fischer and Arch. F. d. Eisenhüttenwenden  
W. Ackermann . Part I, V. 36, 1965, No 9, pp. 643.
- (31) R. J. Fruehan, Trans. Met. Soc. of AIME  
L. S. Martonik and Vol. 245, 1969, pp. 1501 - 1505.  
E. T. Turkdogan .
- (32) R. D. Pehlke and Trans. Met. Soc. of AIME  
J. F. Elliot . Vol. 227, 1963, pp. 884
- (33) A. Jackson . Oxygen Steelmaking for Steelmakers  
London 1964
- (34) J. C. C. Leach Iron and Steel  
April 1971, pp. 105 - 114
- (35) William H. Mc Clure Blast Furnace and Steel Plant  
May 1970, pp. 332 - 339 .

- (36) H. Nemoto, T. Kawawa  
N. Sakata & M. Ohkubo  
Nipon Kocan Report Overseas  
Dec. 1970, pp. 15 - 19 .
- (37) E. Amelung .  
Stahl Und Eisen  
V.90, 1970 No 22, pp. 1201 - 1205.
- (38) L. de Dompablo .  
Revista Metalurgica CENIM  
Vol. 8. 1972, No 1, pag. 15 - 21 .
- (39) E. T. Turkdogan  
Journal of Metals  
Junary 1967, pp. 38 - 44 .
- (40) R. Scimar and  
P. Nilles .  
C.N.R.M., Met. Rev.  
1967, No 11, pp. 17
- (41) W. A. Tiller .  
Journal of Iron and Steel Institute  
Vol. 192, 1959, pp. 338 .
- (42) P. Nilles .  
Journal of Iron and Steel Institute  
Vol. 202, 1964, pp. 601 .
- (43) Merton C. Flemings.  
Solidification Processing  
Chap. 5 and 6  
Mc. Graw-Hill  
1974
- (44) Robert E. Reed Hill.  
Principios de Metalurgia Física  
Cap. 14  
CECSA 2a. Edición , 1971 .
- (45) B. Chalmers .  
Principles of solidification  
John Wiley N.Y.

- (46) W. G. Pfann .  
Journal of Metals  
Vol. 4, 1952, pp. 747 - 753.
- (47) F. W. Irwin and  
R. J. Milbourne .  
Open Hearth Proceedings  
Conference Award paper  
1970, pp. 10 - 15 .
- (48) D. R. Thornton .  
Steel Times  
Ingot Technology No 2  
January 1970, pp. 59 - 63 .
- (49) D. R. Thornton .  
Steel Times  
Ingot Technology No 3  
Feb. 1970, pp. 115 - 120 .
- (50) D. R. Thornton .  
Steel Times  
Ingot Technology No 4  
March 1970, pp. 173 - 175 .
- (51) P. E. Waubdy .  
Clean Steel  
Proceedings of the 75 Th  
Steelmaking Conference .  
BISRA, 1970, paper G pp. 71 - 81 .
- (52) A. G. Franklin .  
Clean Steel  
Proceedings of the 75 Th  
Steelmaking Conference .  
BISRA, 1970, paper H, pp. 83 - 93.
- (53) Thomas .  
Centre de Documentation Siderurgie  
(Circulaire & Information Tech. ).  
Vol. 9, 1953, pp. 1421 - 1429 .