



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**“DESULFURACION DE HIERRO BASE DE CUBILOTE  
PARA LA OBTENCION DE HIERRO NODULAR”**

**HORACIO OJEDA BERNAL**

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**1 9 7 8**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

Todo el material contenido en esta tesis 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 1978  
ABO. H.T. ~~315~~ 309  
FECHA \_\_\_\_\_  
PROC. \_\_\_\_\_  
# \_\_\_\_\_



JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA:

PRESIDENTE: Kurt Nadler Gundeniseimer \_\_\_\_\_

VOCAL: Ma. Eugenia Noguez Amaya \_\_\_\_\_

SECRETARIO: Enrique Curiel Reyna \_\_\_\_\_

1er. SUPLENTE: Humberto Malagón Romero \_\_\_\_\_

2do. SUPLENTE: Marco A. Chamorro Díaz \_\_\_\_\_

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

Laboratorio de Fundidora Panamericana, S.A.

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUSTENTANTE:

H. Ojeda Bf  
Hóracio Ojeda Bernal

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL ASESOR DEL TEMA:

Ma Eugenia Noguez Amaya  
M. en C. Ma. Eugenia Noguez Amaya

NOMBRE COMPLETO Y FIRMA DEL SUPERVISOR TECNICO:

Esteban Fuchs Friedman  
Ing. Esteban Fuchs Friedman



Con un profundo agradecimiento a todas las personas que hicieron posible este trabajo, por su estímulo, colaboración y precioso tiempo, especialmente a Don Esteban Fuchs F. y a la Maestra María Eugenia Noguez A.

Gracias a Otilia por la ardua labor desarrollada y a Luis Gerardo por su colaboración.

A mis padres con todo cariño,  
a mis hermanos y al Pueblo.

## I N D I C E

<u>CAPITULO:</u>	<u>PAGINA:</u>
I. Introducción	2
II. Antecedentes	4
Métodos de Desulfuración	7
III. Planeación del Experimento.	14
Métodos Experimentales	19
IV. Resultados	22
V. Discusión	26
Consideraciones Económicas	30
VI. Conclusión	32
Trabajos Posteriores	34
- Apéndice I	36
- Apéndice II	39
- Apéndice III	44
- Apéndice IV	49

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

En nuestro país, debido a la falta de estadísticas se estimó que la producción de hierro nodular era de 7,000 ton. en 1972 y aumentó a 20,000 ton. en 1975, tendencia que se ha mantenido hasta la fecha.

Las aplicaciones de este tipo de material ha hecho que sustituya otro tipo de aleaciones con grandes ventajas. En general, sus propiedades como la ductilidad y alta resistencia mecánica, resistencia al impacto, comportamiento en medios corrosivos, aunado a una relativa facilidad de obtención en una fundición, ésto es, que no requiere equipo muy sofisticado ni tratamientos especiales, explica lo señalado anteriormente.

En esta tesis se tratará específicamente de un aspecto del proceso de producción de esta aleación. Este estudio se realizó en una fundición mexicana de mediana producción (aproximadamente 1200 ton. al año.)

El objetivo de la tesis fue el encontrar el proceso de desulfuración más conveniente en las condiciones particulares de esta fundición, ésto requirió hacer una serie de ensayos

experimentales dentro de la planta, siguiendo los fundamentos indicados en la literatura, así como evaluar los resultados y finalmente implantar la rutina a seguir y su control.

En los siguientes capítulos se encontrarán las generalidades de los fundamentos del proceso de desulfuración, así como una detallada descripción experimental y una evaluación de la misma. Esto último condujo al resultado que se expresa en las conclusiones y en el apéndice IV.

## CAPITULO II

### ANTECEDENTES:

El proceso de producción de hierro nodular determina el mantener el contenido de azufre bajo, ¿Qué tan bajo?.. ésto dependerá de los niveles de azufre que se requieran antes de afectar la nodularización.

Se puede nodularizar el hierro desde valores de 0.09% de azufre por los métodos "Sandwich", Campana de Inmersión, etc., con el grave inconveniente de consumir casi todo el elemento nodularizante en desulfurar el hierro. Pero si se quiere nodularizar el hierro dentro del molde, es forzoso obtener valores menores de 0.010% de azufre (1) ya que dentro del molde se colocará una pequeñísima cantidad de ferroaleación de FeSiMg (Si de 45-50% y Mg de 4 a 4.5%) el cual se consumirá en su mayoría efectuando su función de elemento nodularizante. Para obtener estos valores tan bajos de azufre es necesario efectuar métodos de desulfuración externa, algunos de los cuales serán descritos más adelante.

Se cree que el azufre no es necesario para la nodularización del grafito y que el hierro con un menor contenido de azufre es mejor, aunque ésto ha sido objeto de muchas controversias, sobre todo en la práctica industrial (2) donde

persisten las opiniones de que el bajar de ciertos valores el contenido de azufre (por ejemplo 0.008% de S) antes del tratamiento con magnesio es peligroso, ya que ésta es la razón de que se formen carburos nocivos al hierro nodular. A pesar de que se creyó que este fenómeno era debido al exceso en el contenido de magnesio por varios investigadores (3) (el magnesio promueve la formación de carburos), ellos mismos encontraron evidencias de que un decremento en el contenido de magnesio hasta niveles donde la estructura grafitica ya no es completamente esferoidal, tampoco elimina los carburos. Si ésto es aceptado como hecho, una mínima cantidad de azufre, probablemente como MgS, podría acelerar tanto la nucleación como el crecimiento de los nódulos de grafito. Otra explicación es que residuos de calcio metálico del desulfurante  $\text{CaC}_2$  (carburo de calcio) son absorbidos por la fusión y actúan similarmente al Magnesio, aumentando la tendencia a formar carburos.

Desde el punto de vista de la calidad es más recomendable obtener en hierro nodular con todo su carbono en forma de grafito esferoidal (sin carburos) ya que éste es el principal responsable de la ductilidad. Las variaciones en resistencia a la tracción y dureza están más íntimamente ligadas a la estructura de la matriz, ya que incluso ésta podrá ser modificada por medio de tratamientos térmicos.

...

Aunque raramente se pide un hierro nodular por su composición química, ésta quedará implícitamente subordinada a las especificaciones deseadas para cumplir con ciertas propiedades mecánicas y éstas a la microestructura provocada en su procesamiento.



### METODOS DE DESULFURACION:

Desulfurar a valores menores de 0.02% de contenido de azufre es una de las necesidades básicas para nodularizar el hierro. Ya que el magnesio y todos los otros elementos nodularizantes conocidos se combinan rápidamente con el azufre para formar compuestos que son más estables que el sulfuro de manganeso (MnS), ésto es comprobable a partir de la figura 1 donde pueden apreciarse que las energías libres de formación de los sulfuros de cerio y magnesio son menores que los de MnS, por lo cual se deduce que el agente nodularizante también puede ser usado como desulfurante y, a menudo lo es.

Cuando el contenido de azufre del hierro base es alto, un pretratamiento de desulfuración es recomendable. El costo de una desulfuración con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (carbonato de sodio) o  $\text{CaC}_2$  es al menos la mitad que una con coke impregnado con magnesio (mag-coke) o Mg metálico; así que la desulfuración anterior al tratamiento con magnesio puede ser ventajosa porque se dá más tiempo para que las pequeñas partículas de sulfuros suspendidas en el hierro líquido floten en la superficie de la fusión y pasen a formar parte de la escoria.

El límite máximo de contenido de azufre por debajo del cual no es indicado usar desulfurantes, es 0.04% (4). Esto coloca al cubilote de revestimiento ácido como el único horno de fusión de hierro que requiere desulfuración.

	<u>T</u> (°C)	<u>-ΔG°</u> (Kcal/mol S <sub>2</sub> )
Mns	1300°C	77
	1500°C	71
Mgs	1300°C	122.5
	1500°C	106
Cas	1300°C	181
	1500°C	170
Ces	1300°C	207.5
	1500°C	192.5

Energías libres de formación de Sulfuros Metálicos

Fig. 1

	<u>T</u> (°C)	<u>-ΔG°</u> (Kcal/mol O <sub>2</sub> )
CaO	1300°C	226
	1500°C	218

Energía libre de Oxidación de Oxidos Metálicos

Fig. 2

Nota: Estos datos fueron obtenidos (Págs. 146 y 141) de  
Extraction Metallurgy - J. D. Gilchrist  
Pergamon Press - 1969

Una vez desulfurado el hierro, a contenidos bajos de azufre, se procede al tratamiento con magnesio.

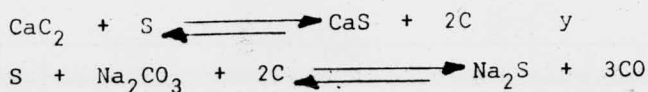
El agente desulfurante tradicional es el CaO, el cual reacciona con el azufre y el carbono de la siguiente manera:



El óxido de calcio no puede ser usado, sin embargo, como un desulfurante auxiliar ya que el CaO es un compuesto más estable que el CaS, ésto es fácil de comprobar al comparar las energías libres de formación de ambos compuestos en las figuras 1 y 2 y se puede apreciar que en el rango de temperaturas entre 1,200 y 1,450°C es más estable el CaO por su menor valor de energía libre de formación y por consiguiente la reacción anterior sólo se efectuará hacia la derecha cuando grandes cantidades de CaO estén presentes por un largo período de tiempo. Esto sólo se consigue en el caso de cubilotes de revestimiento básico o cuando la fusión está bajo una capa de escoria básica.

Los otros desulfurantes comunmente usados son el carburo de calcio CaC<sub>2</sub> y el carbonato de sodio (soda-ash, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) las reacciones químicas de desulfuración pueden ser descritas:

...



Debido a los efectos ambientales nocivos, el uso de soda-ash (carbonato de sodio) es poco común. Según cálculos estequiométricos, para remover 0.1% de azufre es necesario solamente 0.2% de  $\text{CaC}_2$ . Debido a que parte de  $\text{CaC}_2$  desintegrado formará  $\text{CaO}$  en lugar de  $\text{CaS}$  y se disolverá en la escoria, deberán usarse de 5 a 10 veces de la cantidad teórica, es decir, de 1/a 2% de  $\text{CaC}_2$  (5).

El problema fundamental en la desulfuración de hierro de cubilote de revestimiento ácido es que el agente desulfurante debe ser mantenido separado de la escoria lo más que sea posible. La escoria es formada principalmente por la piedra caliza que se emplea como fundente y también en parte por el  $\text{CaC}_2$  que fue agregado o inyectado al flujo de hierro en la boca del horno. Es necesario quitar, continua o intermitentemente la escoria, porque la reacción es reversible y el caldo puede absorber azufre de la capa de escoria.

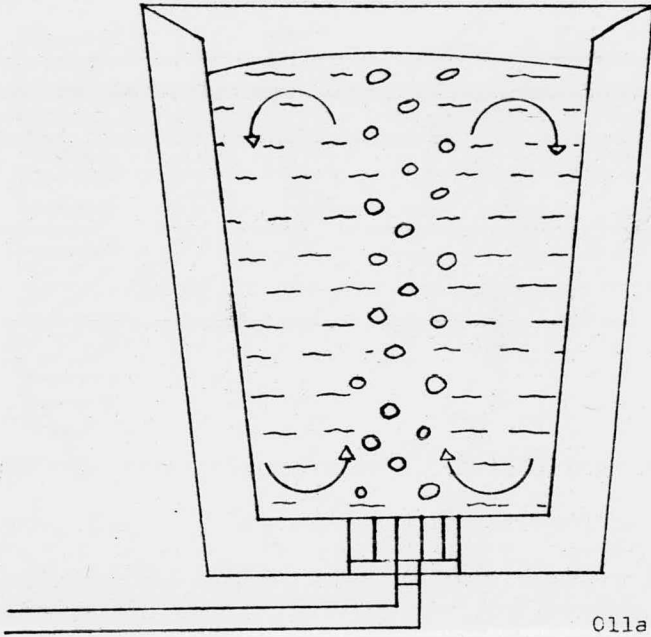
Otra alternativa de este método es tener un recipiente donde se reciba el hierro, el cual estará provisto de un tapón poroso en el fondo por donde se inyectará  $\text{CaC}_2$  acarreado por  $\text{N}_2$  que al burbujear dentro del líquido agitará la mezcla y hará posible una mejor desulfuración. El hierro vaciado en el

...

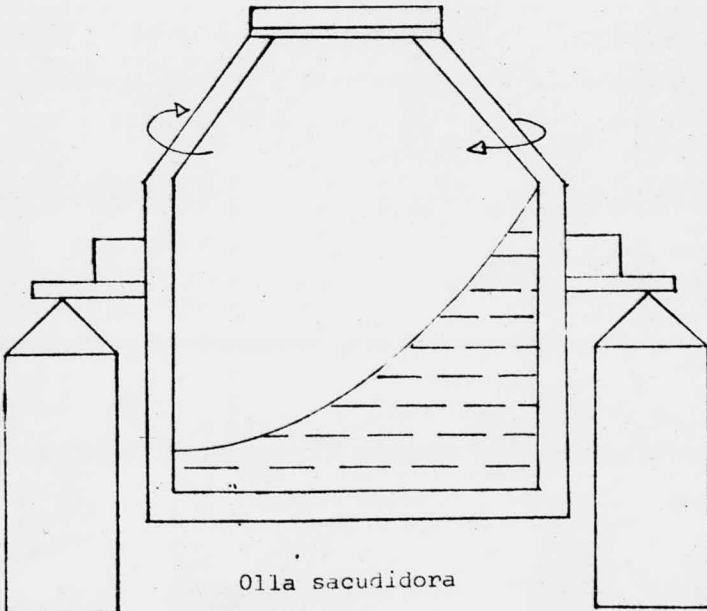
recipiente deberá estar libre de escoria ácida y la escoria generada en él deberá ser removida continua o periódicamente. En la desulfuración externa; primero debe ser removida la escoria ácida y después deberá ser agregado el desulfurante, el cual será agitado por una o más de las diferentes maneras para aumentar el contacto con el hierro líquido.

La agitación por medio de tapón poroso es un método, otros son las agitaciones mecánicas con una pieza refractaria de movimiento masivo sumergida en el hierro líquido (agitador Rheinstahl o bomba Ostberg) o agitado al colocar la olla recibidora en una plataforma, la cual gira alrededor de un eje vertical excéntrico del eje de la cuchara, ya sea en una sola dirección (cuchara sacudidora) o cambiando dirección, con una frecuencia apropiada para crear la máxima turbulencia en el líquido. Ninguna de estas ollas es vaciadora con lo cual hay pérdidas de temperatura entre los 28 y 100°C al trasegar el caldo, dependiendo del tamaño de la olla y de la duración del tratamiento, Figura 3. El tiempo total para la desulfuración es menor para el método de tapón poroso (de 2 a 5 min.) y es mayor para la cuchara sacudidora (de 8 a 12 min.). Los otros métodos conocidos de tratamiento toman tiempos comprendidos entre 2 y 12 minutos.

...



Olla con sistema de tapón poroso



Olla sacudidora

Como regla, los desulfurantes deben usarse en tamaños menores de 20 mallas para proveer mayor superficie de contacto.

La eficiencia de la desulfuración se incrementa al aumentar la temperatura, con los inconvenientes de mayor oxidación de Si y Fe y de un mayor consumo de refractarios.

### CAPITULO III

#### PLANEACION DEL EXPERIMENTO:

El problema básico a resolver es desulfurar el hierro base de cubilote para mejorar el proceso de nodularización e implantar un proceso más ventajoso para una fundición específica.

#### DATOS SOBRE LA FUNDICION:

La Fundición cuenta con dos cubilotes de revestimiento ácido, cuyas cargas son de 425 Kg. operados con intervalos de sangrado entre 9 y 20 minutos, dependiendo del tiempo transcurrido desde el inicio de su operación de la relación coque/peso de carga metálica y del volúmen de  $O_2$  inyectado por las toberas.

La carga normal para la obtención de hierro base que será tratado con magnesio para nodularizarlo posteriormente será:

De 90 a 110 Kg. de lingote de hierro de la fusión con las siguientes especificaciones:

		%	
C	3.1	-	3.4
Mn	0.50	-	0.70
S	0.026	-	0.028
P	0.04	-	0.16
Si	1.18	-	1.30



De 200 a 280 Kg. de retornos de hierro nodular con un análisis aproximado.

	%	
C	3.2	- 3.6
Mn	0.22	- 0.30
S	0.007	- 0.012
P	0.08	- 0.12
Si	2.6	- 3.1

De 50 a 75 Kg. de acero con un análisis aproximado

	%	
C	0.10	- 0.12
Mn	0.20	- 0.80
S	0.02	- 0.06
P	0.03	- 0.10
Si	0.05	- 0.075

PRACTICA NORMAL DE LA PLANTA PARA LA OBTENCION DE HIERRO NODULAR  
ANTES DEL EXPERIMENTO:

Se funden primero 4 cargas, cuando menos, de hierro al bajo fósforo (P 0.10%) antes de las de hierro base para nodular.

Se sangra el horno y el hierro es recibido en una olla de las siguientes dimensiones: 1.10m. de largo por 0.5m. de diámetro, la cual ha sido recubierta previamente de refractario básico (magnesita) y precalentada a aproximadamente 800°C para minimizar hasta cierto punto el choque térmico.

...

Posteriormente, en esta misma olla se llevará a cabo el tratamiento de nodularización por el método de la campana de inmersión, que también se precalienta.

En el canal de sangrado se agregaban 1.5kg. de soda ash (carbonato de sodio) para reducir el contenido de azufre. A continuación, se sumergía la campana de inmersión con el mag-coke en el hierro líquido, a fin de efectuar el tratamiento que provocará la nodularización. Ver descripción y fundamento del método en el apéndice I. Al término de la reacción entre 2 y 3 minutos se retiraba la campana, se removía la escoria y se procedía al vaciado de las piezas de producción normal del día.

Los valores de azufre se estimaban antes del tratamiento con magnesio, entre 0.07 y 0.09% de S y después del tratamiento, aproximadamente a 0.01%.

El proceso descrito anteriormente se mantuvo invariable, a excepción de la desulfuración en el chorro de hierro fundido, que es el objeto de este trabajo.

#### PLANEACION DE LA EXPERIMENTACION PARA DETERMINAR EL PROCESO DE DESULFURACION:

Cualquier experimento planteado debe someterse a las condiciones rutinarias de producción; por lo que las posibilidades

de experimentación se ven limitadas.

Antes del desarrollo de los experimentos se establecieron varios parámetros de control; éstos fueron:

a) El análisis químico del contenido de azufre antes y después del tratamiento de desulfuración y en la pieza terminada. Ver método de análisis empleado en el apéndice II.

b) Estructura metalográfica y grado de nodularización de la pieza, lo cual es obtenido por análisis microscópico. ver método de análisis metalográfico empleado en el apéndice III.

En resumen se seleccionaron los siguientes métodos de desulfuración:

- I.- Con soda-ash ya implantado en la planta, variando las cantidades.
- II.- Con carburo de calcio variando las cantidades.
- III.- Combinaciones de los dos desulfurantes anteriores, es decir, mezclas de soda ash y carburo de calcio, variando las proporciones de cada uno de ellos con respecto al otro.
- IV. El método número III pero agregando agitación

con  $N_2$ .

- V.- Introduciendo en el horno una cierta cantidad de carburo de calcio por cada carga de hierro, desulfurando después con  $Na_2CO_3$  y  $CaC_2$ .

MATERIALES USADOS:

- ° CARBONATO DE SODIO (Soda ash)  
(Pureza: 99%, Presentación: Polvo, Malla: 300  
Proveedor: Básicos Siderúrgicos, S.A.
  
- ° CARBURO DE CALCIO  
(Pureza: 50%, Granulación  $2/3$  (De 2 a 3 mm.)  
Proveedor: Metaloides, S.A. (INFRA)

Dos experimentos que se anotan en el capítulo siguiente se hicieron usando  $CaC_2$  de granulación  $7/15$  (De 7 a 15 mm.)

CLASIFICACION DE LOS METODOS EXPERIMENTALES:

Cada método experimental se designa con un número romano; los números arábigos se usan en cada método para designar variaciones de los mismos, ya sea en cantidades agregadas o tiempos de agitación.

Las cantidades de material desulfurante están dadas para una carga de 425Kg. de hierro base.

METODO I. CARBONATO DE SODIO:

- I.1 1.50Kg. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- I.2 2.25Kg. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- I.3 2.50Kg. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$
- I.4 3.0 Kg. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$

METODO II. CARBURO DE CALCIO:

- II.1 1.48Kg. de  $\text{CaC}_2$
- II.2 2.10Kg. de  $\text{CaC}_2$
- II.3 2.50Kg. de  $\text{CaC}_2$
- II.4 3.00Kg. de  $\text{CaC}_2$
- II.5 1.75Kg. de  $\text{CaC}_2$

METODO III.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaC}_2$  PARA DESULFURAR CADA CARGA DE 425Kg.

		<u>% <math>\text{CaC}_2</math> en la mezcla</u> <u>(Cálculo Estequiométrico)</u>
III.1	0.7 Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.5Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	50%
III.2	0.35Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.750Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	25%

...

III. 3	1.05Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.250Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III. 4	0.56Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.60 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	40%
III. 5	0.84Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.40 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	60%
III. 6	1.19Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.15 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	85%
III. 7	0.42Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.70 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	30%
III. 8	0.28Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.8 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	20%
III. 9	1.255Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.315Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III.10	1.575Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.375Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III.11	1.150Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.275Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III.12	2.1 Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.5 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III.13	2.0 Kg. de $\text{CaC}_2$ + 1.0 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	57%
III.14	2.25Kg. de $\text{CaC}_2$ + 0.75 Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	75%
III.15	" "	"
III.16	" "	"
III.17	" "	"
III.18	" "	"
III.19	" "	"
III.20	" "	"

METODO IV. METODO DE AGITACION CON  $\text{N}_2$  A CARGAS DESULFURADAS CON MEZCLAS DE  $\text{CaC}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

Tiempo de Agitación:

- IV.1 = III.1 60 segundos
- IV.2 = III.2 60 segundos
- IV.3 = III.3 75 segundos

IV. 4 = III.4	75 segundos
IV. 5 = III.5	60 segundos
IV. 6 = III.6	75 segundos
IV. 7 = III.7	60 segundos
IV. 8 = III.8	60 segundos

METODO V. CON 8.5 KG. DE  $\text{CaC}_2$  DENTRO DEL HORNO Y DESULFURADO  
CON MEZCLAS DE  $\text{CaC}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

V. 1	2	Kg. $\text{CaC}_2$ + 1	Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$	57% $\text{CaC}_2$
V. 2		"	"	"
V. 3		"	"	"
V. 4		"	"	"
V. 5		"	"	"
V. 6		"	"	"
V. 7		1.05Kg. $\text{CaC}_2$ + 0.25Kg. $\text{Na}_2\text{CO}_3$		75% $\text{CaC}_2$
V. 8		"	"	"
V. 9		"	"	"
V.10		"	"	"
V.11		"	"	"

CAPITULO IV

RESULTADOS DE LA EXPERIMENTACION:

La nomenclatura que se va a utilizar para las diferentes probetas que fueran necesarias para evaluar cada experimento, es la siguiente:

Las probetas A son las obtenidas al chorro del horno tal y cual sale el hierro de él.

Las probetas B fueron las obtenidas después de agregar el o los desulfurantes.

Las probetas C fueron las obtenidas después de agitar el hierro con  $N_2$ , por eso en varios experimentos esta probeta no aparece, debido a que no en todas las experiencias se llevó a cabo la agitación.

Por último, las probetas D son las correspondientes al hierro después de ser tratado con Mg.



antes de desulfurar

Después de desulfurar

N<sub>2</sub>

Modelizante

% DE REDUCCION DE S DE A a B

% DE EFICIENCIA

<u>PRUEBAS</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>	<u>DE A a B</u>	<u>EFICIENCIA</u>
I. 1	0.095	0.079	-	0.003	21	-
I. 2	0.090	0.081	-	0.008	10	-
I. 3	0.088	0.080	-	0.010	9	-
I. 4	0.085	0.080	-	0.009	6	-
II. 1	0.067	0.063	-	0.004	6	8
II. 2	0.069	0.067	-	0.011	3	3
II. 3	0.072	0.067	-	0.010	7	5
II. 4	0.069	0.062	-	0.009	10	7
II. 5	0.068	0.063	-	0.008	7	8
III. 1	0.069	0.056	-	0.007	19	6
III. 2	0.052	0.047	-	0.003	10	26
III. 3	0.066	0.045	-	0.005	32	66
III. 4*	0.060	0.054	-	0.008	10	34
III. 5*	0.069	0.062	-	0.007	10	23
III. 6	0.072	0.063	-	0.005	13	21
III. 7	0.071	0.064	-	0.010	10	42
III. 8	0.074	0.062	-	0.007	16	38
III. 9	0.082	0.066	-	0.008	20	31
III. 10	0.090	0.067	-	0.010	26	34
III. 11	0.075	0.061	-	0.009	17	27
III. 12	0.084	0.050	-	0.010	40	46
III. 13	0.067	0.049	-	0.006	27	26
III. 14	0.066	0.041	-	0.005	38	39

...

III.15	0.063	0.041	-	0.007	35	35
III.16	0.064	0.042	-	0.010	34	35
III.17	0.071	0.045	-	0.010	37	37
III.18	0.099	0.039	-	0.008	61	76
III.19	0.069	0.036	-	0.008	48	53
III.20	0.045	0.027	-	0.007	40	42

\* Se aumentó el tamaño de la partícula del CaC<sub>2</sub> (Granulación de 7 a 15 mm.)

PRUEBAS	A	B	C	D	% DE REDUCCION DE S	
					(DE A a B)	(DE B a C)
IV. 1	0.069	0.056	0.052	0.088	19	7
IV. 2	0.052	0.047	0.045	0.003	10	4
IV. 3	0.066	0.045	0.034	0.005	32	24
IV. 4	0.060	0.054	0.041	0.008	10	24
IV. 5	0.069	0.062	0.052	0.007	10	16
IV. 6	0.072	0.063	0.047	0.005	13	25
IV. 7	0.071	0.064	0.052	0.010	10	19
IV. 8	0.074	0.062	0.058	0.007	16	6

PRUEBAS	A	B	C	D	% DE REDUCCION S	% DE EFICIENCIA
V. 1	0.099	0.039	-	0.008	61	83
V. 2	0.082	0.065	-	0.010	21	21
V. 3	0.077	0.069	-	0.012	10	10
V. 4	0.068	0.053	-	0.008	22	22
V. 5	0.066	0.046	-	0.009	30	32

V. 6	0.064	0.058	-	0.008	9	9
V. 7	0.049	0.040	-	0.009	18	35
V. 8	0.048	0.040	-	0.008	17	35
V. 9	0.046	0.039	-	0.007	15	35
V.10	0.058	0.048	-	0.010	17	32
V.11	0.067	0.056	-	0.010	16	31

CAPITULO V

DISCUSION:

El criterio usado para seleccionar los métodos efectivos de desulfuración fue que el método es bueno si los desulfurantes disminuyen el contenido de azufre en un 25% del azufre total contenido en el hierro base. Esto sólo se consigue obteniendo eficiencias en la desulfuración por encima del 35%; estos cálculos de eficiencia se llevan a cabo por el uso de la siguiente fórmula:

$$E = \frac{\text{Log } \frac{S_o}{S_f}}{\% \text{ CaC}_2} \dots\dots (10)$$

Donde:

$S_o$  es el contenido de azufre del hierro base.

$S_f$  es el contenido de azufre después de aplicar desulfurantes externos.

$E$  es la eficiencia y

El % de  $\text{CaC}_2$  es la cantidad de carburo de calcio agregado como porcentaje en peso del hierro total que se desea desulfurar.

Como se puede apreciar en los resultados, la

eficiencia en las desulfuraciones con concentraciones de 75% de  $\text{CaC}_2$  en la mezcla de desulfurantes se mantiene siempre por encima del 35%, mientras que las desulfuraciones con soda-ash (carbonato de sodio) o carburo de calcio puros no fueron aceptables, ya que la reducción del % de azufre fue en promedio del 10% y la eficiencia siempre fue menor del 10%.

Al inicio de los experimentos con mezclas de desulfurantes (soda-ash/carburo de calcio) los resultados fueron negativos.

El primer resultado para una desulfuración por encima del 25% en la disminución del azufre, se obtuvo con la probeta III . 3 cuya eficiencia en desulfuración es alta (66%), lo cual ayudó a establecer una base para experimentos posteriores. A lo largo de toda la experiencia esa mezcla de desulfurantes demostró ser la más eficaz (75% de  $\text{CaC}_2$  y 25% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) por ejemplo, se puede señalar que en la probeta III . 10 que contenía 50% de aumento en peso de  $\text{CaC}_2$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en las mismas proporciones ya mencionadas, se logró una desulfuración del 26% y una eficiencia del 35%.

El experimento III . 12 dio un índice de desulfuración del 40% y una eficiencia del 46%, con la misma mezcla pero con el triple de cantidad de desulfurantes en peso que la del experimento III . 3. Debido a ésto, a partir del experimento

III. 14 y hasta el III. 20 se usó esa misma cantidad y proporciones de desulfurantes, logrando índices de desulfuración hasta del 60% y eficiencias del 76% como en el experimento III.18 y valores tan bajos en contenido de azufre como el 0.027% del experimento III. 20 antes de tratar al hierro con Magnesio para obtener el hierro nodular, este valor es el más bajo que se obtuvo a lo largo de toda la experiencia.

Con respecto a los experimentos en los que además de agregar los desulfurantes se agitó con  $N_2$  (Serie IV), se puede observar que en el paso de la probeta B (después de agregar los desulfurantes) a la probeta C (después de agitar), la disminución en el contenido de azufre es en promedio del 15%, lo cual es aceptable ya que se puede decir que ésta es una desulfuración adicional, es decir, la agitación con  $N_2$  aumenta la eficiencia de los desulfurantes agregados en algunos casos hasta en un 49% como en las probetas III.3 y III.4. No fue posible hacer más experimentos agitando con  $N_2$  porque ésta representaba un riesgo para los obreros que la realizaban ya que en las condiciones de la operación había proyecciones de metal líquido. En el siguiente capítulo, en trabajos posteriores, se sugiere el método de agitación por el proceso de tapón poroso, el cual es completamente seguro.

Por último, en los experimentos de la serie V en los

cuales se agregaron 8.5 Kg. de  $\text{CaC}_2$  (2% de la carga del horno), se obtuvieron los valores más bajos de azufre contenido en el hierro base. Esto agregado a que los resultados obtenidos en las desulfuraciones externas también fueron aceptables ya que el promedio de disminución de azufre en estos 11 experimentos fue del 22% y se lograron eficiencias hasta del 83% (aunque el promedio en las eficiencias es del 30%) coloca a este método en buena posición para seguirlo utilizando a fin de optimizarlo en un futuro próximo. Cabe señalar que la calidad del hierro nodular obtenido con estas cargas era superior al de los otros experimentos, ya que la nodularización era más perfecta, el conteo de nódulos más alto y la escoria era más fluída debido a las propiedades que les da el contenido de  $\text{CaC}_2$  en ellas (6) y a la adición de fluorita.

De algo hay plena seguridad, que si se pudiera extender el tiempo de contacto de las partículas desulfurantes con el hierro líquido sin perder tanta temperatura e incrementando la eficiencia de la desulfuración por medio de agitación con  $\text{N}_2$  (Método de tapón poroso), se obtendrían valores de contenido de azufre entre 0.01% o menores con lo cual podría ponerse en práctica el tratamiento con la aleación FeSiMg dentro del molde.

Otro factor que influye grandemente en la eficiencia de la desulfuración es el tamaño de partícula, ya que en los experimentos III.4 y III.5 donde se agregó  $\text{CaC}_2$  en tamaños mayores que los usados durante toda la experiencia granulación <sup>7/15</sup>

las desulfuraciones son del 10% y las eficiencias fueron del 32% y del 23% respectivamente, los cuales son resultados muy por debajo de los considerables aceptables.

CONSIDERACIONES ECONOMICAS:

No se quiere obtener el costo por kilogramo de hierro nodular, sino solamente saber qué tanto sumentará el precio por Kg. al desulfurarlo externamente.

Los precios que se mencionan eran vigentes en agosto de 1976.

Precio del kilogramo de soda-ash: \$2.00  
Precio del kilogramo de Carburo de Calcio: \$8.00

Puesto que los mejores resultados se obtuvieron con la mezcla al 75% de  $\text{CaC}_2$  y 25% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y las cantidades en peso de cada uno de éstos fue de <sup>2.25</sup> 3.15 Kg. de  $\text{CaC}_2$  y 0.75 Kg. de soda-ash, tenemos que para desulfurar una carga de 425 Kg. de hierro base al costo se incrementará:

$$\begin{array}{r} \frac{\$2.00}{\text{Kg}} \times 0.75\text{Kg.} = \$ 1.50 \\ + \\ 8.00 \frac{\$}{\text{Kg}} \times 3.15\text{Kg.} = \frac{25.20}{\$25.70} \end{array}$$

Por consiguiente, el aumento en costo por kg. de



hierro nodular obtenido será de \$0.06.

Ahora, si se considera que se agregan 3.5 Kg. de  $\text{CaC}_2$  dentro del horno, el costo se incrementará:

$$2.00 \frac{\$}{\text{Kg}} \times 0.75\text{Kg.} = \$ 1.50$$

$$8.00 \frac{\$}{\text{Kg}} \times 11.65\text{Kg.} = \frac{93.20}{\$94.70}$$

De esta forma, el aumento en costo por kilogramo de hierro nodular obtenido será de \$0.22

Considerando que la calidad del hierro obtenido de esta manera es superior, ésto podría ser suficiente para tomar una decisión por una desulfuración externa como la que se aplicó durante el experimento.

Ahora bien, hay que considerar que habrá un ahorro en la cantidad de Mg utilizado para nodularizar el hierro, ya que no habrá pérdida de Mg al combinarse con el S.

El precio del Mg metálico o del Mag-coke es muy superior al del carburo de calcio, es decir, en lugar de aumentar el costo al efectuar una desulfuración externa, habrá una economía al optimizarla porque serán necesarias cantidades menores de agente nodularizante.

CAPITULO VI

CONCLUSION:

Para obtener una desulfuración al menos del 25% en las condiciones de operación, se encontró que el método de desulfuración externa más apropiado es: usar mezcla de 75% de  $\text{CaC}_2$  y 25% de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en las cantidades 3.15Kg. de  $\text{CaC}_2$  y 0.75Kg. de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para 425Kg. Agregando a la carga de hierro en el cubilote 8.5Kg. de  $\text{CaC}_2$ , se obtiene una mayor eficiencia en la desulfuración y una mejor nodularización.

La agitación con  $\text{N}_2$  aumenta la eficiencia de la desulfuración debido a que facilita un mayor contacto entre las partículas del desulfurante y el metal.

Las variables que se deben controlar en el proceso de desulfuración son las siguientes:

1) Tamaño de Partícula: El tamaño de la partícula de  $\text{CaC}_2$  que debe mantenerse entre 2 y 3 mm. para lograr los resultados mencionados. En forma general, debe mantenerse entre este mismo rango, quizá aún menor si es posible, para un tratamiento de desulfuración de hierro base más eficiente.

...

2) Tiempo de Contacto y Temperatura: El hecho de no haber obtenido eficiencias más elevadas en los procesos de desulfuración empleados, supuestamente se deben a que el tiempo de contacto entre partículas de desulfurante y hierro líquido quedaba supeditado al tiempo en que era posible mantener la temperatura del hierro por encima de  $1450^{\circ}\text{C}$  antes de tratar con Magnesio.

### TRABAJOS POSTERIORES

Para obtener contenidos de azufre inferiores a los obtenidos en este experimento se recomienda poner en práctica el método de desulfuración por medio de un recipiente con tapón poroso, a través del cual se deben inyectar las partículas de  $\text{CaC}_2$ , las cuales serán acarreadas por nitrógeno, el cual a su vez promoverá un aumento en la superficie de contacto al burbujear en el hierro líquido aumentando la eficiencia de la desulfuración. Se obtendrán mejores resultados de acuerdo a las cantidades de hierro base que se requiera desulfurar, ya que, a mayor cantidad de hierro base, más eficiente será la desulfuración porque la pérdida de temperatura será menor y podrá ser mayor el tiempo de contacto. Para desulfuraciones de cantidades pequeñas de hierro base menores a 1.5 ton. se recomienda mantener a una cierta temperatura el recipiente, ya sea por medio de resistencias eléctricas o a partir de cualquier otro tipo de calentamiento.

Si se desea la implantación del método de nodularización dentro del molde para el cual son necesarios contenidos de azufre menores al 0.010%, el método anterior es altamente recomendable. La desulfuración externa nos economizará la cantidad de agente nodularizante usado, lo cual es benéfico para el costo del proceso (cualquiera que sea) y obteniéndose

un hierro nodular de óptima calidad.

## APENDICE I

El propósito del tratamiento de nodularización es alterar la composición química y las condiciones físicas de tal forma que el grafito de la fusión, después de la inoculación, precipite en forma esferoidal (nodular).

Hay varios elementos capaces de nodularizar el grafito, de éstos, el Mg surge prácticamente como el único comercial, aunque se agrega casi siempre acompañado de otros elementos nodularizantes. Cabe señalar que el tratamiento de nodularización siempre es posterior a la desulfuración.

Existen varios métodos para llevar a cabo la nodularización; los más comunes son el de la cuchara de transferencia, el de la campana de inmersión y el tratamiento por tapón poroso.

El método practicado en la Fundición, es el de la campana de inmersión. Como se muestra en la Figura 4, el coque impregnado de Mg es contenido usualmente en una lata colocada en una campana refractaria o de grafito. La cuchara recibidora del hierro base que será tratado, debe ser llenada de éste entre  $1/2$  y  $2/3$  de su altura total. Una vez lista la cuchara con el hierro, se introduce en ella la campana de inmersión, la cual tiene una cubierta de protección para evitar proyecciones de hierro líquido, hasta que la punta de la campana esté a una

Campana de Inmersión

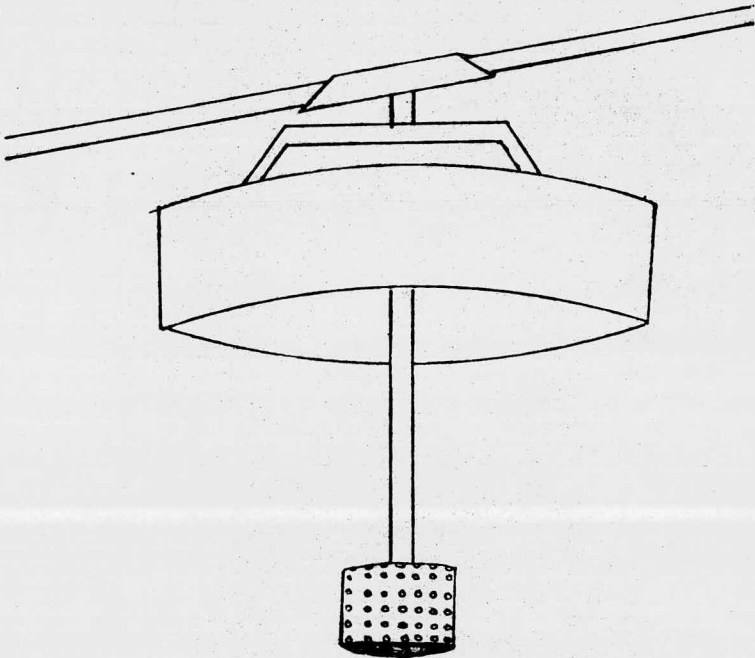


Fig. 4

distancia entre 5 y 7.5 cms. del fondo de la cuchara.

El coque impregnado de Mg contiene de 40 a 45% de Mg, a ésto se debe su nombre comercial que es Mag-coke.

La campana de inmersión debería mantenerse sumergida en el hierro hasta que todo el magnesio del Mag-coke haya sido vaporizado. Si el contenido de S fuese reducido por una efectiva desulfuración, la cantidad de Mg requerida sería bastante menor y consecuentemente la obtención de hierro de grafito esferoidal sería considerablemente más barata.

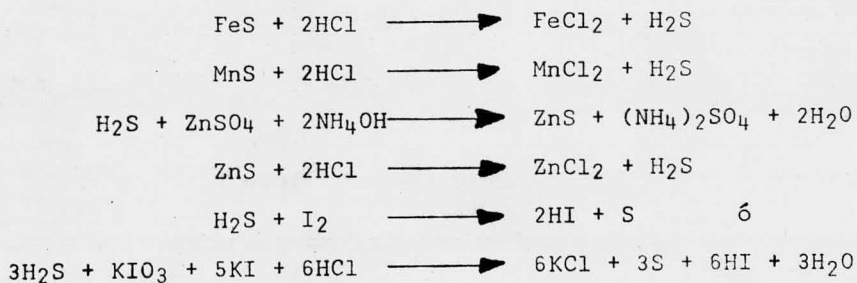
El método de nodularización por medio de campana de inmersión es el más popular a pesar de que ésta es costosa, porque permite a las fundiciones medianamente equipadas participar de un mercado mucho menos competido que el de la fundición de piezas de hierro de grafito laminar, siempre que cuenten con los fundamentos tecnológicos.



APENDICE II

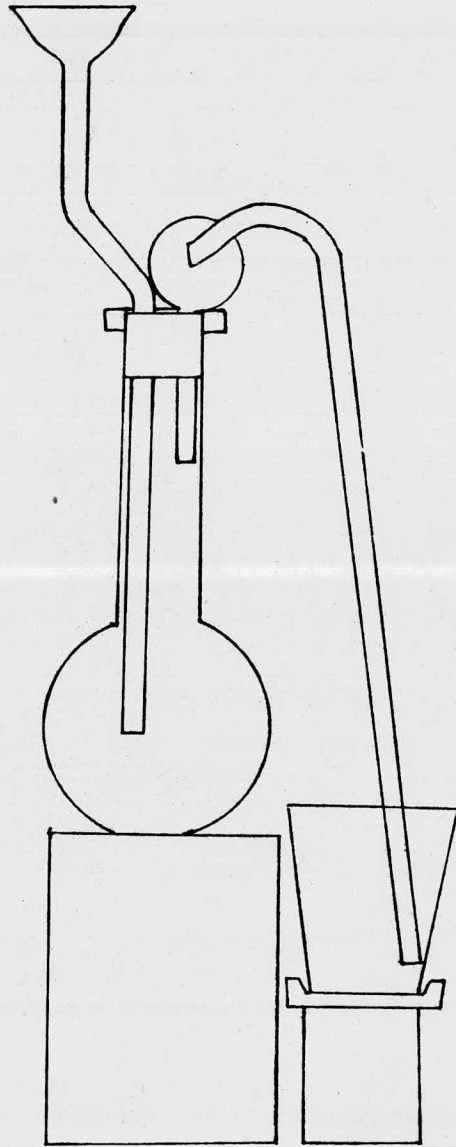
El método de análisis químico usado para determinar el contenido de S de las probetas obtenidas durante la experimentación, fue el de evolución y cuyo fundamento es el siguiente: disolver la muestra de hierro o acero en HCl diluido, absorción del H<sub>2</sub>S en una solución amoniacal de ZnSO<sub>4</sub> ó de CdCl<sub>2</sub> (durante esta experiencia se usó la primera solución porque el ZnS es más soluble en ácido que el CdS y éste último se descompone al ser expuesto a la luz solar) y por último se provocaba la oxidación de H<sub>2</sub>S con una solución estandar de Yodo después que ésta ha sido liberada de nuevo por medio de la adición de Yodo.

Las reacciones llevadas a cabo serán las siguientes:



Es conocido que el método de evolución no es tan exacto como el método gravimétrico de oxidación, ya que el

...



Aparato empleado en la determinación de Azufre por el método de evolución

Fig. 6

primero supone que todo el S es desprendido como H<sub>2</sub>S y éste es solamente el responsable del consumo de Yodo y, aunque el método es rápido y extremadamente sencillo, es usado para trabajos de control de calidad.

El Bureau de Standards se ha avocado al uso de título teórico de S de la solución de Yodo, el cual se obtiene de la siguiente manera: A 300 ml. de H<sub>2</sub>O en un matraz de 600 ml. se agregan 10 ml. de HCl y 1g. de KI, se enfría y se agregan 25ml. de KMnO<sub>4</sub> 0.03N, la cual ha sido estandarizada con una solución estandar de Oxalato de Sodio. Agítela suavemente, tápela y déjela permanecer en la obscuridad por 5 minutos. Titule el Yodo liberando con una solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tiosulfato de Na) 0.03N hasta que casi desaparezca el color; entonces agregue 5ml. de solución de almidón y continúe la titulación hasta que el color azul sea borrado. Repita el experimento en otro matraz con la única diferencia que 25 de solución de KIO<sub>3</sub> (1.17g. de KIO<sub>3</sub> y 12g. de KI en 1000ml. de agua) sean substituídos por la solución estandar de KMnO<sub>4</sub>.

Las reacciones pueden ser expresadas como sigue:



...

La normalidad de la solución de  $\text{KIO}_3$  es encontrada dividiendo el volumen requerido de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  en la segunda titulación entre el volumen requerido en la primera y multiplicando por el factor de normalidad de la solución del  $\text{KMnO}_4$ . Si la solución está diluida de tal manera que la normalidad es 0.0312, 1ml. representa 0.01% de S en una muestra de 5g.

Las probetas se obtenían después de cada paso, las A a la boca del cubilote, las B después de agregar desulfurantes, las C después de agitar con  $\text{N}_2$  y las D después de promover la nodularización con Mg.

A estas probetas se les sacaba rebaba y se pesaban 5g., se disolvían con HCl 1:1 y el  $\text{H}_2\text{S}$  desprendido se recibía en un vaso de pps. con 10ml. de la solución amoniacal de  $\text{ZnSO}_4$  (la cual se preparaba pesando 100g. de  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y disolviéndolos en 500 ml. de agua, por último se agregaban 500 ml. de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dejándose reposar por 24 horas) en 190ml. de agua; a esta solución con el pp de ZnS se le agregaban 40ml. de  $\text{HNO}_3$  1:1 y 5 ml. de la solución de almidón (a 500 ml. de  $\text{H}_2\text{O}$  hirviendo, se agrega una suspensión fría de 5g. de almidón soluble en 25 ml. de agua. Se enfriaba y se agrega una solución fría de 5g. de NaOH en 50 ml. de agua) por último, se agregan 15g. de KI y se agita fuertemente para que se disuelvan. Finalmente, se procedía a titularla con la solución de Yodo.

Además, se comprobaban los resultados con hierros patrones analizados por el método de fusión facilitados a nuestro laboratorio por el laboratorio de F.H.A.S.A.

APENDICE III

Rutinariamente, en la fundición se lleva a cabo un análisis metalográfico de una sección de una pieza obtenida de cada carga fundida o de alguna de las entradas de cclada, para saber el grado de nodularización (conteo y forma de nódulos) y la estructura cristalina de la matriz de la pieza.

Se analizan las fases presentes y se hace una estimación del porcentaje presente de cada una de ellas, también se hace una comparación del número de nódulos por  $\text{mm}^2$  presentes en la pieza; esta clasificación va desde 25 hasta 300 nódulos por  $\text{mm}^2$ , este conteo de nódulos por unidad de área es el indicador más frecuente para determinar el tamaño del grafito (7) ya que el contenido de grafito no varía significativamente en una muestra libre de carburos, el conteo de nódulos es inversamente proporcional al tamaño de los nódulos. Por eso se anexan al trabajo (figura 5) las fotografías de conteo de nódulos por  $\text{mm}^2$ , las cuales pueden ser usadas en una forma comparativa para aproximarse al conteo de ellos.

Es lógico pensar que entre más pequeño sea el nódulo las propiedades mecánicas serán mejores (mayor resistencia a la fracción, mayor dureza, etc.) a igualdad de matriz.

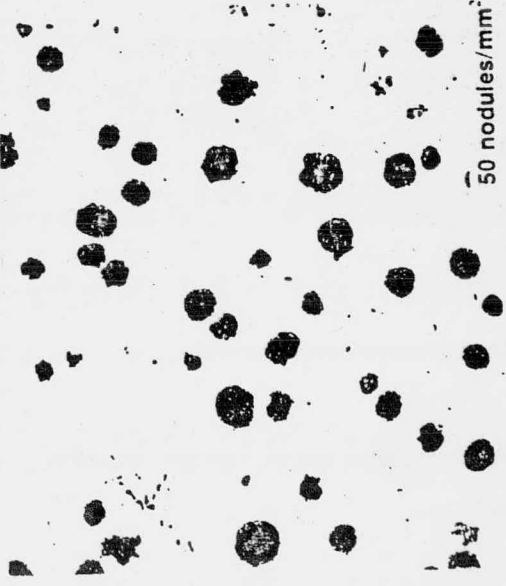
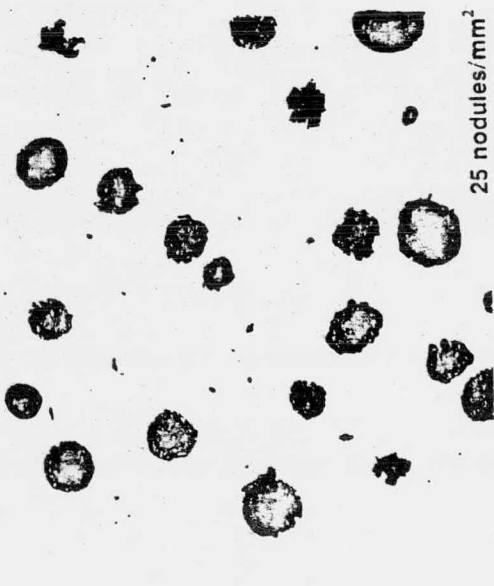
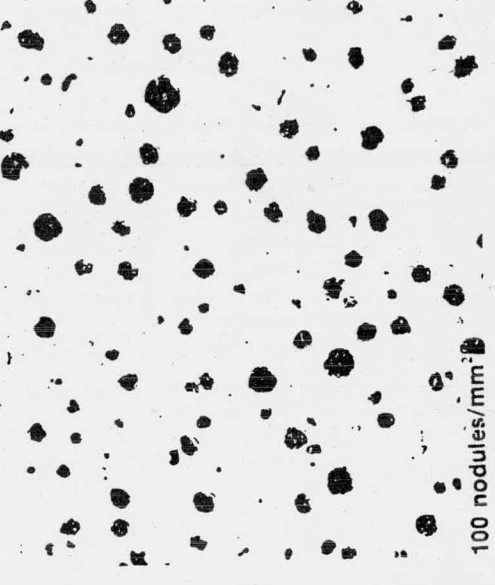
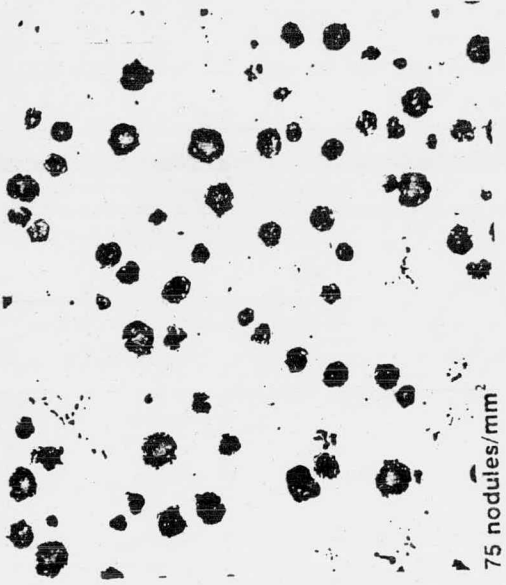


Fig. 5a

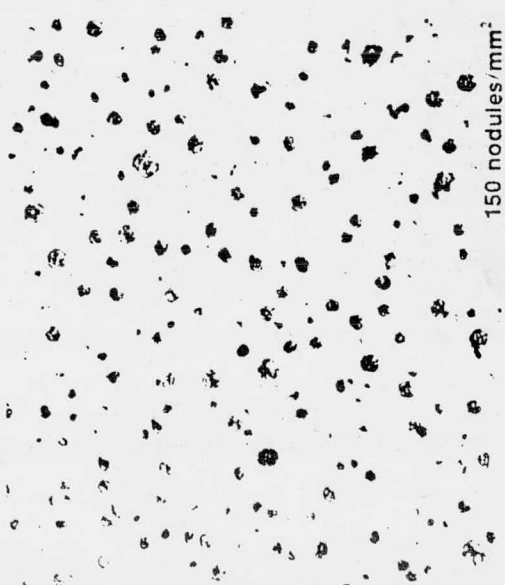
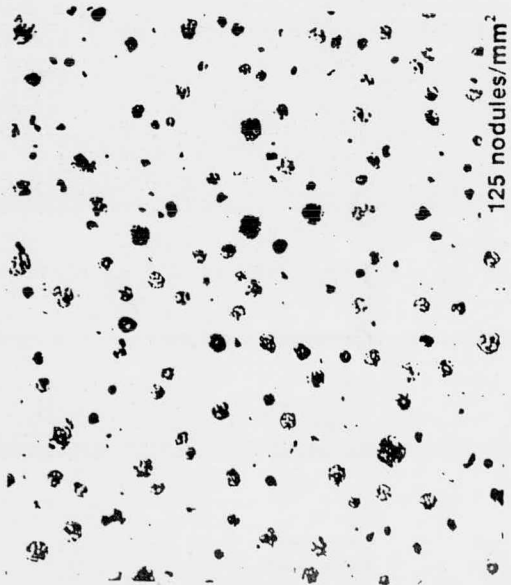
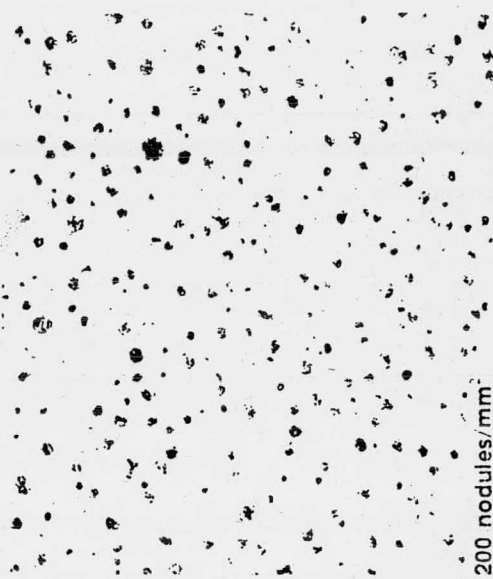
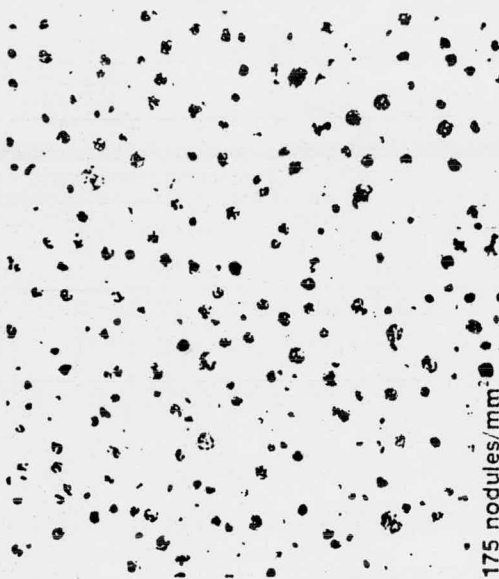


Fig. 5b



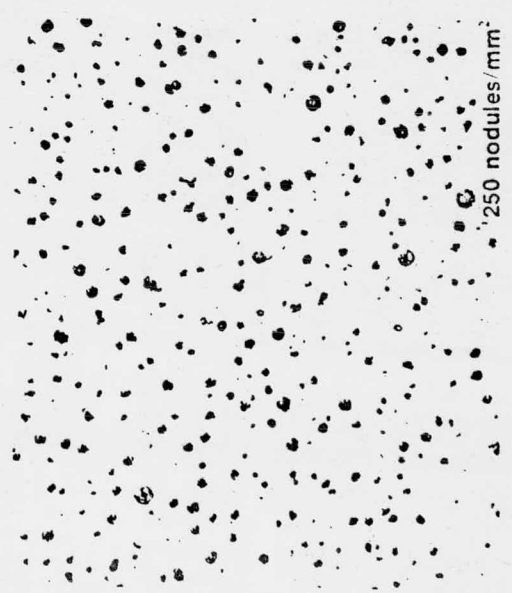
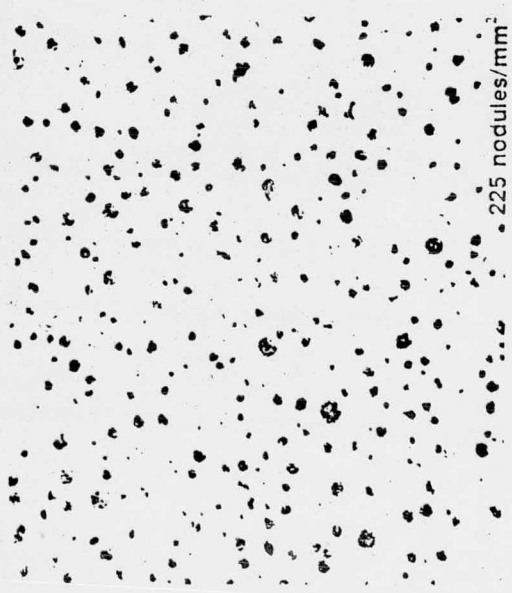
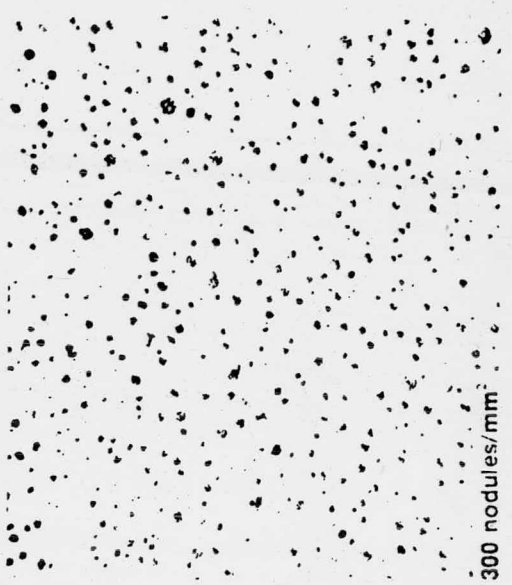
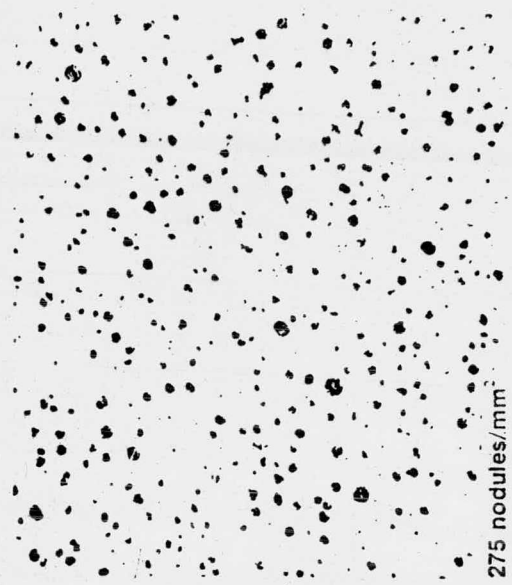


Fig. 5c

El elemento que tiene mayor influencia en la distribución de los nódulos de grafito es el silicio. A mayor contenido de silicio, mayor conteo de nódulos (8).

En pruebas en laboratorio y experiencias industriales se ha encontrado que el efecto del silicio puede ser beneficioso o dañino. Por un lado, aumentar el contenido de silicio aumenta el conteo de nódulos y generalmente produce carbono en forma esferoidal. Mientras que por otro lado, se conoce que al incrementar el contenido de silicio ésto promoverá el grafito en forma irregular, lo cual ocasiona un deterioro en las fundiciones de hierro dúctil (9).

APENDICE IV

ROUTINA ESTABLECIDA EN LA FUNDICION PARA DESULFURAR EL HIERRO  
BASE PARA LA OBTENCION DE HIERRO NODULAR:

Se funden primero cuatro cargas, cuando menos, de hierro al bajo fósforo (P 0.10%) antes de la de hierro base para nodular.

A la carga estandar del horno para la obtención del hierro base deberán agregarse 8.5Kg. de carburo de calcio de granulación 7/15 (de 7 a 15 mm.) para reducir el contenido de azufre en el hierro fundido.

Se sangra el horno y el hierro es recibido en la olla especialmente acondicionada para ello (Ver Capítulo III Págs. 15 y 16)

En el canal de sangrado deberán agregarse 3.15 Kg. de carburo de calcio y 0.75Kg. de soda-ash (carbonato de sodio) para reducir el contenido de azufre.

Si fuese posible, es recomendable una agitación con Nitrógeno durante 75 segundos, si ésto no fuese posible, se procederá a sumergir en el hierro la campana de inmersión con el mag-coke que promoverá la nodularización; posteriormente se procederá al vaciado de los moldes.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS:

- (1) Estudio realizado por Sergio Gallo y Mario Remondino en la FIAT, Italia. (1973) Patente en E.U. Pickands Mather.
- (2) Pág. 23 State of Art - Stephen I. Karsay 1967  
Quebec Iron & Titanium Corporation
- (3) Pág. 23 State of Art - Stephen I. Karsay 1967  
Quebec Iron & Titanium Corporation
- (4) Pág. 52 Ductile Iron Production Practices 1975  
Stephen I. Karsay  
American Foundrymen's Society
- (5) Pág. 53 Ductile Iron Production Practices 1975  
Stephen I. Karsay  
American Foundrymen's Society
- (6) Pág. 1y5 U. S. Patent Nº 2,865,735 Dic. 23, 1958
- (7) Pág. 148 Ductile Iron Production Practices 1975  
Stephen I. Karsay -  
American Foundrymen's Society
- (8) Págs. 50 Ductile Iron Production I 1976  
y 51 State of Art - Stephen I. Karsay  
Quebec Iron & Titanium Corporation
- (9) Pág. 50 Ductile Iron Production I 1976  
Stephen I. Karsay - State of Art  
Quebec Iron & Titanium Corporation
- (10) Pág. 23 State of Art - Stephen I. Karsay 1975  
Quebec Iron & Titanium Corporation