

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTROL QUIMICO EN LA FABRICACION DE ACERO POR EL

PROCESO SIEMENS-MARTIN BASICO.

T E S I S

Presentada por

RICARDO WILLIAMSON HARO

Para su Examen Profesional de Químico.

México, D.F.

1 9 4 9 .

6 7 6



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.

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

CONTROL QUIMICO EN LA FABRICACION DE ACERO POR EL

PROCESO SIEMENS-MARTIN BASICO.

TESIS

Presentada por

RICARDO WILLIAMSON HARO

Para su Examen Profesional de Químico.

México, D.F.

1 9 4 9 .

Con mi mayor gratitud y veneración
para mis queridos padres:

Sr. Don Guillermo M. Williamson

y

Sra. María H. de Williamson.

~~~~~

A mis hermanos.

A mis maestros.

Al Sr. Ing. Químico  
Fernando González V., por su valiosa cooperación.

Hago patente mi sincero agradecimiento para la Compañía Altos Hornos de México, S. A., y para su personal técnico por las facilidades brindadas en la realización de este trabajo.

## S U M A R I O .

- 1.- INTRODUCCION.
- 2.- DESCRIPCION DEL HORNO.
- 3.- MATERIAS PRIMAS.
- 4.- CARGA DEL HORNO.
- 5.- CONTROL QUIMICO DEL PROCESO  
SIEMENS-MARTIN BASICO
- 6.- REACCIONES QUIMICAS DEL PRO  
CESO SIEMENS-MARTIN BA-  
SICO.
- 7.- ANALISIS QUIMICOS.
- 8.- CONCLUSIONES.
- 9.- BIBLIOGRAFIA.

## CAPITULO I.

## I N T R O D U C C I O N .

El contenido de esta tesis está basado en la experiencia --- práctica obtenida en la Planta Siderúrgica que la Compañía Altos - Hornos de México, S.A., tiene establecida en la Ciudad de Monclova, Coahuila, y en los conocimientos teóricos adquiridos en los libros de consulta.

El desarrollo de esta tesis es solamente una descripción del procedimiento seguido en esta planta para la fabricación del acero, no pretendiendo introducir nada nuevo en la elaboración de este -- producto, considerándome plenamente satisfecho solo al pensar que pueda ser de alguna utilidad provechosa para mis compañeros de estudio y demás personas que la lean.

La producción de acero reviste gran importancia en la vida - industrial y económica de una nación, ya que la Siderurgia constituye la base en la integración de una poderosa industria pesada. - Actualmente en nuestro país solamente se produce un 50% del acero necesario para satisfacer las demandas.

Por esto es en todos conceptos encomiable el establecimiento en nuestra República de industrias semejantes a la de Altos Hornos de México, S.A., creadoras de fuentes de trabajo y riqueza y que - vengan a significar un adelanto más en la industrialización del -- país y un esfuerzo para lograr la independencia económica de nuestra Patria, la cual deberá llevarse al cabo fundamentalmente con - sus propios recursos.



## CAPITULO II.-

## DESCRIPCION DEL HORNO .

Actualmente el procedimiento Siemens-Martín Básico para la - fabricación de acero ocupa el primer lugar en calidad, en la elabo ración de este producto. En cuanto a la pureza obtenida en este -- proceso su grado tiene un lugar intermedio entre el acero del con vertidor Bessemer que es de calidad inferior y el acero del Horno- Eléctrico cuya calidad aventaja a la del Siemens/Martin.

Además de su pureza, este proceso, presenta otras ventajas - sobre el convertidor, tales como las siguientes: 1).- Hace posible la eliminación del fósforo y del azufre; 2).- La carga usada es -- más numerosa y más barata, resultando económico el procedimiento - de acuerdo con la cantidad de acero producido; 3).- Como el tiempo que se emplea para la purificaciones largo, el control del proce so es más exacto siendo por lo tanto el producto más uniforme y de superior calidad, siendo posible obtener aceros desde 0.03% hasta 1.7% de carbón; 4).- Con el uso de mineral de hierro como agente - oxidante y con la aplicación externa de calor, la temperatura del ba ño es independiente de las reacciones de purificación, teniéndose se un mejor control de la composición y temperatura del baño.

El éxito de este procedimiento no vino a ser posible sino -- hasta 1858, año en que William Siemens descubrió el principio de la regeneración del calor y el cual está basado en el uso de los - gases calientes de la cámara de combustión para el precalentamien to del aire usado en la combustión, a alta temperatura, antes de - ser introducido dentro del horno. Sin este precalentamiento no se ría posible obtener altas temperaturas en la combustión. El piso -

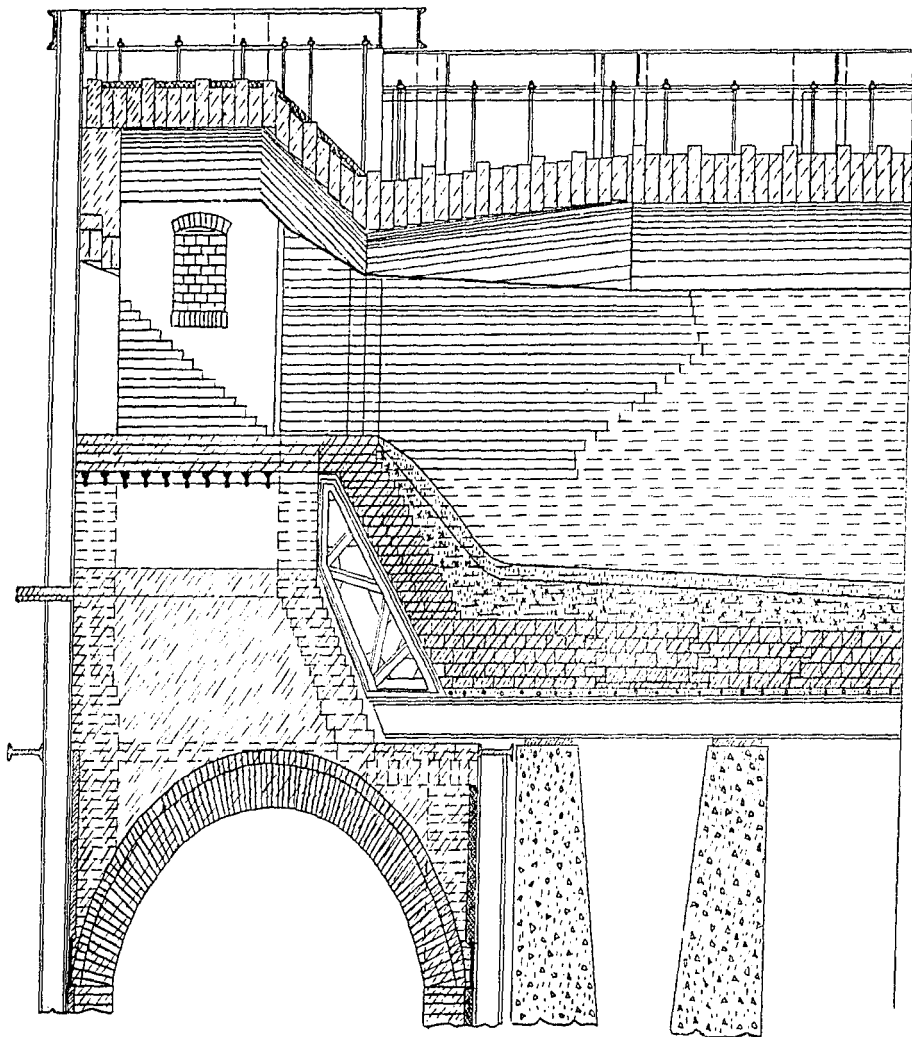
del horno de Siemens era primeramente de ladrillo ácido y arena; posteriormente, y para permitir la carga de piedra caliza en la eliminación del fósforo, el piso se construyó con ladrillos de magnesita y dolomita calcinada. El proceso de carga con lingote y pedacería lo originaron los hermanos Martín, habiendo sufrido con el tiempo varias modificaciones que se conocen con el nombre de procesos de Talbot, de Campbell, de Bertrand-Thiel y de Mo---nell.

El Departamento de Aceración de esta Planta Siderúrgica está constituido por tres Hornos Siemens-Martin básicos (Fig. # 1) -- con una capacidad de 100 toneladas de acero producido en cada carga, cada uno. Desarrollaré el presente trabajo basándome en el estudio de un solo horno, pudiendo aplicarse este para los otros dos.



Fig. # 1.- Vista general de los tres Hornos de Aceración.

El horno es de tipo de reverbero, siendo su construcción --- rectangular, larga y angosta, con el techo arqueado. Sus dimensiones son las siguientes: 9.72 mts. de altura desde los cimientos, teniendo 5.84 mts. sobre el piso; 5.94 mts. de ancho y --- 18.67 mts. de largo. Las figuras 2, 3 y 4 presentan secciones -- longitudinal, transversal y vista superior del horno, respectiva

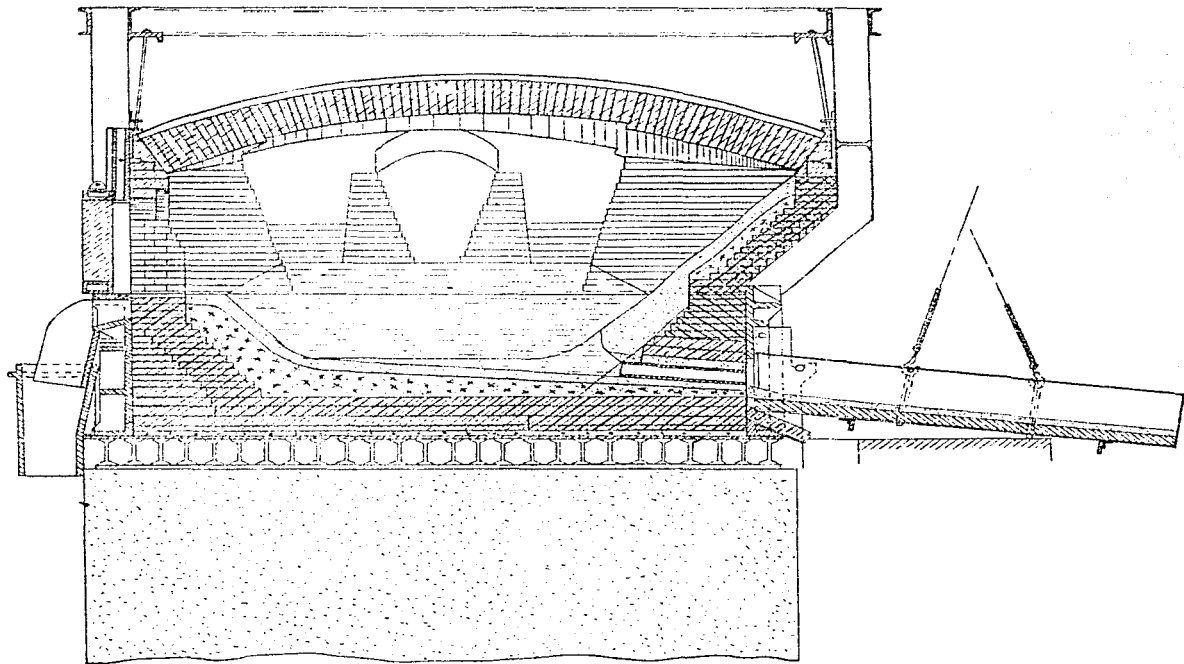


GRAFICA No 1

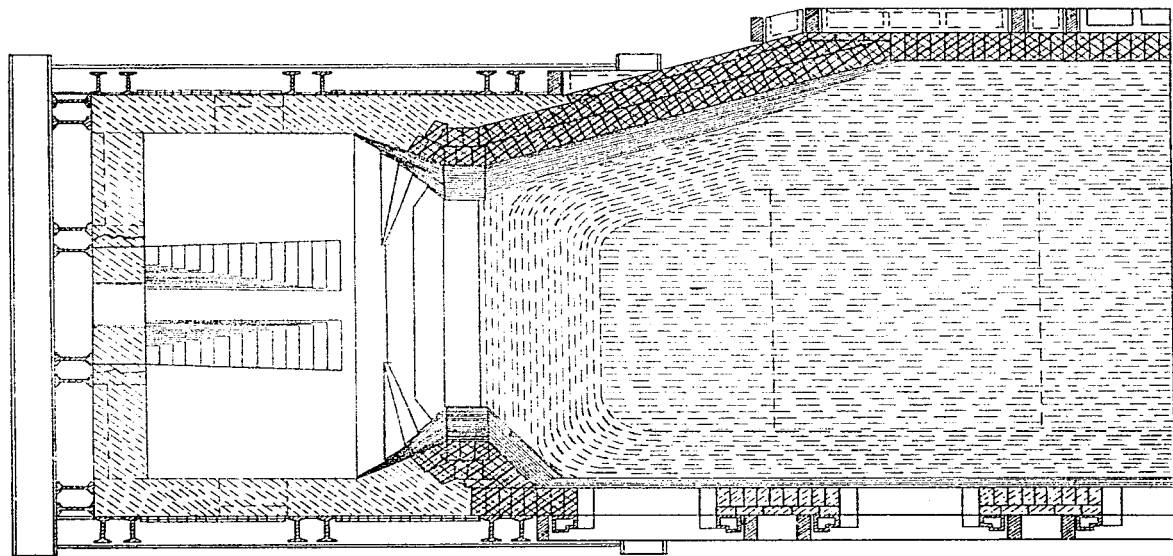
TESIS      E. H. C. Q.

Ricardo Williamson H.

-1949-



|                        |             |
|------------------------|-------------|
| GRAPHIC No. 2          |             |
| TESIS                  | E. N. C. Q. |
| Dionicio Williamson U. |             |
| -1949-                 |             |



- L E Y E N D A -

|                                                                             |                            |
|-----------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| [Hatched pattern: diagonal lines from top-left to bottom-right]             | Ladrillo de cromo          |
| [Hatched pattern: diagonal lines from top-right to bottom-left]             | Ladrillo de níquel         |
| [Hatched pattern: diagonal lines from top-left to bottom-right, denser]     | Ladrillo refractario de Ca |
| [Hatched pattern: diagonal lines from top-left to bottom-right, sparse]     | Ladrillo de cromo          |
| [Hatched pattern: horizontal lines]                                         | Magnesita pulverizada      |
| [Hatched pattern: vertical lines]                                           | Refractario                |
| [Hatched pattern: diagonal lines from top-left to bottom-right, very dense] | Ladrillo aislador          |
| [Hatched pattern: dots]                                                     | Concreto aislador          |

|                       |             |
|-----------------------|-------------|
| GRAFICA N. 3          |             |
| TESIS                 | E. N. C. Q. |
| Ricardo Williamson H. |             |
| -1949-                |             |

mente.

Tanto el piso como las paredes descansan sobre una sólida base de concreto cuya cimentación es independiente a la del resto del edificio, con el objeto de evitar deterioros del horno a causa de la vibración. El crisol comienza con una gruesa plancha -- aisladora de concreto que descansa sobre pesadas vigas I, las -- cuales forman espacios de aire con fines de enfriamiento. El crisol es de tipo monolítico y en su base presenta una delgada capa de concreto aislador; después vienen varias capas de ladrillo refractario de primera de magnesita cuya composición aproximada es la siguiente:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 4.9%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13.3% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8.0%  |
| FeO                            | 3.4%  |
| MgO                            | 54.3% |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16.0% |

Sigue después una capa de ladrillo de cromo de la siguiente composición:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 3.5%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 28.5% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ---   |
| FeO                            | 13.4% |
| MgO                            | 17.5% |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 36.5% |

Le sigue una gruesa capa de "Ramix" que es un material refractario que contiene un 65% aproximadamente de MgO. Y por último presenta el crisol una delgada capa de refractario granulado de magnesita y de composición semejante a la del ladrillo de magnesita.

El ladrillo de magnesita alcanza en las paredes una altura -- un poco más arriba del crisol, sobre este viene una capa de ladrillo de cromo que corresponde a la línea de escoria, y tiene --

la siguiente composición:

|                                |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 3.8%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 22.9% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | --    |
| FeO                            | 11.2% |
| MgO                            | 29.6% |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 31.3% |

El resto de las paredes y la bóveda están construídas de ladrillo de sílice de la siguiente composición:

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 96.7% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.35% |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.40% |
| CaO                                | 2.40% |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | 0.09% |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0.05% |

Las paredes del horno se encuentran fuertemente reforzadas con una estructura de acero.

Al frente del horno, o sea por el lado de carga, se encuentran proporcionalmente distribuídas 5 puertas de 1.22mts. de ancho por 1.26 mts. de largo, colocadas un poco arriba de la línea de escoria. Estas puertas están protegidas por un sistema de enfriamiento de agua y revestidas interiormente con arcilla apisonada de la siguiente composición aproximada:

|                                                                |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|
| SiO <sub>2</sub>                                               | 70.84% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 17.70% |
| CaO                                                            | 1.03%  |
| MgO                                                            | 0.30%  |

Las puertas se manejan con un sistema de motores eléctricos, teniendo cada una en el centro un agujero de 15 cms. de diámetro y que sirve para observar el interior del horno sin necesidad de subir la puerta.

En la parte inferior de la pared posterior, la cual es menos pendiente que la pared anterior, se encuentra el agujero de salida del metal fundido o sangradero. Tiene 15 cms. de diámetro y está construído de manera tal que el fondo del agujero sea tan--

gencial al punto más bajo del crisol. Este sangradero puede ser reparado cada vez que sea necesario, colocando un tubo nuevo de acero. Siguiendo el curso del sangradero y en la parte posterior y afuera del horno se encuentra la canal por la cual corre el acero fundido para ir a llenar la olla. Esta canal está construida de acero y revestida interiormente con ladrillo y arcilla refractarios, y se haya sostenida por unos ganchos, removiéndose después de cada vaciada por medio de un malacate eléctrico.

En cada uno de los extremos del horno se encuentra una puerta en la que están colocados cada uno de los quemadores, los cuales están protegidos por un sistema de enfriamiento de agua. El aceite, que es el combustible usado en esta planta, es atomizado con vapor de agua precalentado antes de entrar al horno, a donde es bombeado desde los tanques de almacenamiento a una presión de 80 lbs./pulg.<sup>2</sup> y a una temperatura de 65° C. a 95° C.

El aire necesario para la combustión es precalentado en las cámaras regeneradoras, las cuales se encuentran situadas en la parte de abajo y al frente del horno. Están construidas de ladrillo sílice de la siguiente composición:

|                                    |       |
|------------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 55.5% |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 39.4% |
| TiO <sub>2</sub>                   | 3.2%  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.9%  |
| CaO                                | 0.2%  |
| MgO                                | 0.2%  |
| Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O | 0.5%  |

Las cámaras descansan sobre una base de concreto y se hayan completamente llenas, excepto los espacios del piso y del techo, con un emparrillado de ladrillos. Los conductos de este empillado tienen una medida aproximada de 22 cms. por 22 cms. Los conductos que llevan el aire a las puertas de los extremos del horno son -



igualmente de ladrillo de sílice. En el fondo de estos conductos se encuentran los depósitos de escoria que se hayan construídos con el objeto de que se depositen en ellos la mayor parte de los sólidos que llevan en suspensión los gases antes de entrar a los regeneradores. Estos sólidos son tales como óxidos de hierro finamente divididos, polvo de cal, partículas de escoria, etc., los cuales si pasáran al regenerador, podrían obstruir el empilado.

El principio regenerativo de Siemens en estos hornos consiste en que los gases ya quemados, al ser enviados a las chimeneas salen por una de las puertas de los extremos del horno y al pasar por el emparrillado este toma gran parte de calor el cual a su vez es absorbido por el aire de combustión que pasa en sentido inverso hacia el horno.

La entrada y salida de los gases y del aire se realiza por medio de válvulas de recambio las cuales se controlan en forma manual, guiándose por la diferencia de temperaturas existente entre ambas cámaras, variando esta de acuerdo con lo avanzado del proceso.

El calentamiento del horno con revestimiento nuevo es una operación que requiere gran cuidado con el objeto de evitar el agrietamiento del material refractario que es sensible a los cambios de temperatura y que puede sufrir algún deterioro. Primeramente hay que secar el horno, siendo esta operación muy lenta, colocando para esto sobre el piso dos o tres leños que se encienden poniendo la palanca o volante que abre las válvulas en su posición media y requiriendo esto unas 24 horas. Después la temperatura se va elevando gradualmente renovando y aumentando la cantidad de leña durante otras 20 horas. Cuando el revestimiento es

tá completamente seco, entonces se substituye la leña por carbón de coke, dejando ascender lentamente la temperatura. Ya que el - horno se encuentre casi completamente a una temperatura al rojo, se deja el paso de los gases de combustión a una sola cámara por tres o cuatro horas, cambiándose luego al lado opuesto, siendo - necesario para esto otras 24 horas más.

Después se efectúan los cambios con intervalos de cerca de - una hora al principio, sucediéndose luego más seguido para calentar las cámaras suave y uniformemente hasta alcanzar una temperatura en el interior del horno de 900°C. a 1000°C.

Al ir ascendiendo la temperatura del horno y de las cámaras, hay que procurar ir aflojando los tirantes respectivos para evitar rupturas. Cuando se ha alcanzado una temperatura de 1400°C.- a 1500°C., entonces se procede al arreglo de la solera. Primeramente se le agrega magnesita pulverizada al piso para tapar los intersticios entre los ladrillos de magnesita; después que ha -- fundido, lo cual tarda unas doce horas, se comienza a arreglar - el piso. Una mezcla de magnesita calcinada (75%) y escoria rica en óxidos básicos (25%) es esparcida por todo el fondo y lados - de la solera hasta alcanzar un espesor de uno a dos centímetros, dejándose por lo menos 3 horas para que funda. El aceite se corta y se vuelve a poner otra capa semejante a la anterior, continuándose esta operación hasta que los bancos y piso hayan alcanzado - el espesor conveniente, el cual es de cerca de 28 cms., para lo - cual se requiere un tiempo de 10 días o más. Después es cortado - el sangradero por la parte de afuera hasta terminar en el fondo, llenándose luego con dolomita calcinada y una capa de arcilla -- refractaria por el lado de afuera. El horno se enfría ahora has-

ta 1090°C. y se vuelve a calentar. Se cargan de 10 a 20 toneladas de escoria rica en óxidos básicos y se funde. Ya que ha fundido se vacía. Y por último se acumula dolomita calcinada sobre los bancos, lo más alto que sea posible, quedando el horno listo para recibir su primera carga.

### CAPITULO III.

#### M A T E R I A S P R I M A S .

La obtención de una buena calidad de acero depende fundamentalmente de la selección de las materias primas usadas en su elaboración y en su grado de pureza.

Las materias primas las podemos clasificar en: 1).- Carga -- metálica; 2).- Materiales oxidantes; 3).- Fundentes; 4).- Aleaciones; y 5).- Desoxidantes.

**CARGA METALICA.**- Entre las materias primas incluidas dentro de la carga metálica tenemos la pedacería de acero y la pedacería de hierro, las cuales se clasifican juntas en pedacería número uno y pedacería número dos, basándose esta división únicamente en el tamaño de las piezas. Después tenemos el metal caliente del Alto Horno y por último los desperdicios de distinta procedencia tales como los de la Laminadora en Caliente, desperdicios de la Laminadora en Frío, desperdicios de la Fosa de Aceración, etc., etc., pudiéndose incluir todo esto dentro de la denominación de pedacería.

En la pedacería en general tiene importancia tanto su forma física como su composición química. La forma física afecta a la carga, al tiempo que tarda en fundir y a su poder oxidante el cual aumenta a medida que disminuye el tamaño de las piezas. La

composición química afecta la composición del baño metálico y -- la de la escoria.

Pedacería de Acero.- Los elementos presentes en la pedacería de acero con excepción del carbono, pueden ser clasificados en cuatro grupos de acuerdo con sus propiedades reaccionantes, siendo estos los siguientes:

Grupo 1.- Aquellos elementos que son oxidados y que reaccionan casi completamente con la escoria, siendo estos: Si, Al, Ti, Zc, B y V.

Grupo 2.- Elementos distribuidos entre la escoria y el baño: Mn, P, S y Cr.

Grupo 3.- Elementos casi en solución completa en el acero: - Cu, Ni, Sn, Mo, Co, As, Sb y W.

Grupo 4.- Elementos eliminados de la escoria y del baño: Zn, Cd y Pb.

Con excepción del azufre, la distribución de varios elementos entre la escoria y el metal, depende directamente de la estabilidad de sus óxidos e inversamente de sus presiones de oxígeno. En la Tabla # 1 aparecen las presiones de disociación de varios óxidos los cuales están ordenados de mayor a menor estabilidad. Por lo general, los metales superiores de la lista reducen a los óxidos de los metales inferiores.

Los elementos con la presión de oxígeno más baja se oxidan más fácilmente y por lo tanto pasan a la escoria, estos pertenecen al grupo # 1. Los óxidos con una presión de oxígeno intermedia entre los del grupo 1 y el FeO están incluidos en el grupo 2. Los elementos con una presión de oxígeno mayor que la del FeO no se oxidan en cantidad apreciable en presencia del hierro, son

los elementos incluidos en el grupo 3.

Tabla # 1.- Presión de disociación de óxidos a 727°C.

| Substancia.                    | Presión de disociación. |
|--------------------------------|-------------------------|
| CaO                            | 1.6 x 10 <sup>-23</sup> |
| BeO                            | 2.1 x 10 <sup>-27</sup> |
| MgO                            | 5.7 x 10 <sup>-27</sup> |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.5 x 10 <sup>-24</sup> |
| ZrO <sub>2</sub>               | 6.0 x 10 <sup>-24</sup> |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.0 x 10 <sup>-21</sup> |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.2 x 10 <sup>-20</sup> |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.0 x 10 <sup>-18</sup> |
| V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 1.0 x 10 <sup>-17</sup> |
| MnO                            | 3.1 x 10 <sup>-16</sup> |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7.0 x 10 <sup>-16</sup> |
| ZnO                            | 1.5 x 10 <sup>-14</sup> |
| CO                             | 3.0 x 10 <sup>-11</sup> |
| FeO                            | 3.8 x 10 <sup>-11</sup> |
| MoO <sub>2</sub>               | 5.6 x 10 <sup>-11</sup> |
| CO <sub>2</sub>                | 6.0 x 10 <sup>-11</sup> |
| H <sub>2</sub> O               | 8.5 x 10 <sup>-11</sup> |
| SnO <sub>2</sub>               | 1.0 x 10 <sup>-10</sup> |
| WO <sub>2</sub>                | 1.1 x 10 <sup>-10</sup> |
| CoO                            | 3.0 x 10 <sup>-9</sup>  |
| NiO                            | 1.7 x 10 <sup>-8</sup>  |
| Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.8 x 10 <sup>-8</sup>  |
| PbO                            | 4.6 x 10 <sup>-7</sup>  |
| Cu <sub>2</sub> O              | 1.8 x 10 <sup>-6</sup>  |

Los elementos del grupo 1 no afectan directamente la composición del baño, y que sus óxidos permanecen en la escoria. Un porcentaje alto de silicio en la pedacería (más de 0.50%) no es conveniente a causa de la acción fundente que tiene esta escoria en el piso y en los bancos.

El efecto de los elementos de los grupos 2 y 3 depende del grado de acero, producido. El manganeso casi siempre se desea, excepto en los de baja especificación. El fósforo casi nunca es conveniente, igualmente que el azufre, arsénico, antimonio y estaño. El efecto del cromo, cobre, níquel, molibdeno, carbono y tungsteno se puede considerar como deseable o indeseable, dependiendo del grado de acero.

Los elementos del grupo 4 no tienen ningún efecto en la escoria y en el baño, ya que estos son eliminados durante el período de refinamiento, pero pueden ser perjudiciales para el horno y para el equipo auxiliar. El zinc se volatiliza durante el período de fusión y se elimina del horno junto con los gases. El ZnO puede depositarse en el empilado, obstruyendo los conductos. --- Cuando existe un exceso de zinc se puede acortar la duración del ladrillo de sílice del techo y de los extremos del horno. El plomo puede volatizarse o también cuando se encuentra en forma de "Babbit" sucede a veces que funde fuera de la carga antes de alcanzar la temperatura de volatilización, corriendo por los intersticios del piso del horno, llegando a atravesar las distintas capas y quedando debajo del horno en la forma de estalactitas.

La pedacería de acero en general puede especificarse aproximadamente dentro de la siguiente composición:

| Elemento.  | Porcentaje. |   |        |
|------------|-------------|---|--------|
| Carbono.   | 0.08%       | a | 0.20%  |
| Manganeso. | 0.30%       | a | 0.50%  |
| Fósforo.   | 0.010%      | a | 0.030% |
| Azufre.    | 0.030%      | a | 0.060% |
| Silicio.   | 0.005%      | a | 0.030% |

Toda esta pedacería de acero puede proceder de los Hornos -- Siemens-Martin, del Convertidor de Bessemer o de los Hornos Eléctricos.

Pedacería de Hierro.- Dentro de esta denominación está incluido todo el material fabricado ya sea en el Alto Horno o en el Horno de Cubilete y en su composición encontramos un porcentaje más elevado de carbono, y generalmente más fósforo, azufre y silicio, que en la pedacería de acero. Su composición aproximada es la siguiente:

| Elemento. | Porcentaje. |          |
|-----------|-------------|----------|
| Carbono.  | 1.70 %      | a 4.30%  |
| Manganeso | 0.50 %      | a 2.00%  |
| Fósforo   | 0.100%      | a 0.900% |
| Azufre,   | 0.030%      | a 0.100% |
| Silicio   | 0.50 %      | a 3.00 % |

Metal Caliente y Lingote.- El hierro colado del Alto Horno - se usa en la carga de los Hornos de Aceración ya sea en estado líquido como metal caliente o sólido en forma de lingote.

Exceptuando el carbono y el nitrógeno, todos los demás elementos que intervienen en la composición del hierro del Alto Horno, pueden ser controlados dentro de ciertos límites, haciendo una adecuada selección de las materias primas.

El Metal Caliente viene directamente del Alto Horno a los Hornos de Aceración en las ollas de colada, llegando a una temperatura de 1230°C. a 1315°C. Los lingotes son hechos en la máquina-lingotera.

El análisis aproximado del hierro colado del Alto Horno es el siguiente:

| Elemento.  | Porcentaje. |          |
|------------|-------------|----------|
| Carbono.   | 3.00 %      | a 4.00 % |
| Manganeso. | 1.25 %      | a 2.75 % |
| Fósforo.   | 0.50 %      | a 0.70 % |
| Azufre.    | 0.015%      | a 0.080% |
| Silicio.   | 0.80 %      | a 1.50 % |

El contenido total de carbono disminuye casi siempre que el silicio aumenta. La eliminación del fósforo no presenta problema cuando se produce acero de bajo carbono, menos de 0.10%. El contenido de azufre debe conservarse lo más bajo posible por las dificultades que se presentan para reducirlo en el Horno Siemens--Martin. El porcentaje de silicio aumenta con la temperatura den-

tro del Alto Horno, disminuyendo al mismo tiempo el contenido de azufre. No es conveniente que el silicio esté alto pues la escoria del acero será ácida, teniendo que consumirse más cal quemada para conservar una basicidad correcta. Cuando el manganeso se encuentra alto, el metal caliente pierde gran cantidad de azufre por la formación de MnS.

FUNDENTES.- Como materias primas fundentes podemos considerar la piedra caliza, la cal quemada, la dolomita y el espatoflúor.

La piedra caliza y la cal quemada son fuentes de CaO el cual es un componente esencial en la escoria de los Hornos Siemens-Martin. Las cantidades de estas materias que se utilizan varían con la clase de carga que se emplea.

PIEDRA CALIZA.- La piedra caliza es de origen sedimentario, a veces formado de restos calcáreos orgánicos. Otras veces sucede que no tienen trazas de materia orgánica, pero en muchos casos aún se conservan intactas las conchas o fragmentos de ellas que son suficientes para reconocer su origen.

La piedra caliza utilizada en estos hornos proviene de yacimientos que se encuentran en los alrededores de esta ciudad. Tiene un color blanco grisáceo, y su composición aproximada es la siguiente:

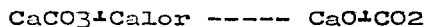
|                                                                |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|
| CaO                                                            | 54.63% |
| MgO                                                            | 0.46%  |
| SiO <sub>2</sub>                                               | 3.22%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.94%  |
| CO <sub>2</sub>                                                | 40.15% |
| Basicidad aprovechable                                         | 47.04% |

Esta piedra caliza se carga en tamaños que varían de 8cms. a 20 cms. Una de las funciones de la piedra caliza es la acción a



gitadora que produce durante el periodo de fusión de la carga.

CAL QUEMADA.- La cal quemada se obtiene de la calcinación de la piedra caliza. Esta descomposición por medio del calor se verifica de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción tiene lugar a una temperatura próxima a los -- 815°C., a presión normal, en la que comienza lentamente y aumenta de una manera rápida a más altas temperaturas; 100 kgs. de piedra caliza producen aproximadamente 56 kgs. de CaO y 44 kgs. de CO<sub>2</sub>.

La composición aproximada de la cal quemada es la siguiente:

|                                                                |         |
|----------------------------------------------------------------|---------|
| CaO                                                            | 96.00 % |
| SiO <sub>2</sub>                                               | 0.50 %  |
| MgO                                                            | 1.00 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.20 %  |
| S                                                              | 0.021%  |
| Pérdida por ignición                                           | 1.25 %  |

DOLOMITA.- Otra de las fuentes de CaO son la dolomita y la dolomita calcinada que se utilizan para tapar las puertas y para reparación de los bancos y del material refractario, respectivamente. También, estas dos clases de dolomita, son fuentes de la mayor parte de MgO que se encuentran en la escoria.

La dolomita se usa en pequeños pedazos de 1 cm. de tamaño, - aproximadamente. Los yacimientos de esta materia prima se encuentran igualmente en esta región.

Los análisis aproximados de la dolomita y de la dolomita calcinada son los siguientes:

Dolomita.

|                                                                |         |
|----------------------------------------------------------------|---------|
| CaO                                                            | 36.72 % |
| MgO                                                            | 17.60 % |
| SiO <sub>2</sub>                                               | 0.76 %  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.06 %  |
| Pérdida por ignición                                           | 45.20 % |

## Dolomita calcinada.

|                                                                |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|
| CaO                                                            | 45.36% |
| MgO                                                            | 36.70% |
| SiO <sub>2</sub>                                               | 2.36%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12.44% |
| Pérdida por ignición                                           | 3.00%  |

ESPATOFLUOR.- El espatoflúor también lo podemos considerar - como fundente, pues se utiliza para desintegrar los fragmentos - de CaO que se encuentran en la escoria y así darle más fluidez a ésta. Cuando se le agrega al baño se descompone en calcio y flúor, escapándose este último como gas. La composición aproximada del espatoflúor es la siguiente:

|                                                                |        |
|----------------------------------------------------------------|--------|
| CaF <sub>2</sub>                                               | 78.16% |
| CaCO <sub>3</sub>                                              | 11.03% |
| SiO <sub>2</sub>                                               | 9.20%  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.68%  |

Se utiliza en forma granular en fragmentos de 3 cms. aproximadamente. Esta materia prima también se encuentra en la región.

## MATERIAS PRIMAS OXIDANTES.-

MINERAL DE HIERRO.- Como materia prima oxidante se utiliza - principalmente el mineral de hierro constituido casi completamente por hemetita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y cuyo análisis aproximado es el siguiente:

|                                |        |
|--------------------------------|--------|
| Fe                             | 61.3 % |
| Mn                             | 0.072% |
| SiO <sub>2</sub>               | 2.84 % |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.50 % |
| S                              | 0.026% |
| P.                             | 0.84 % |

Se utiliza junto con la carga del horno o también cuando se está trabajando la carga para reducir el porcentaje de carbono en el acero. En algunos casos el mineral de hierro actúa igualmente como fundente ayudando a solubilizar la cal.

El mineral de hierro es duro, tosco y bajo en humedad, proviniendo principalmente del Cerro del Mercado, Durango, y de yacimientos cercanos a ésta Ciudad.

ALEACIONES.- Estas aleaciones se utilizan en la fabricación de acero para obtener la composición química deseada o para eliminar o disminuir el efecto de los óxidos y de otras impurezas.- Se pueden agregar en la carga, en el baño metálico, en la olla ó en los moldes.

Se agregan en forma de aleaciones de hierro. Las más usadas en esta planta son las siguientes: El ferro-manganeso, con un 85% aproximadamente de manganeso; se puede usar como desoxidante y desulfurante o como aleación para producir un grano fino y aumentar la resistencia y ductilidad del acero; generalmente se usa esta aleación en pequeños fragmentos de unos 5 cms., agregándose a la olla en donde su eficiencia es de 75% al 80%; en el horno la eficiencia es de 70%. Funde a una temperatura de 1250°C. a 1275°C. El ferromanganeso se produce en el Alto Horno y en los Hornos Eléctricos.

El ferrosilicio es otra de las aleaciones que se emplean. Se usa principalmente como desoxidante. Se produce principalmente en el Alto Horno y en los Hornos Eléctricos. Los grados más comunes son el de 15% de silicio, que tiene una eficiencia de 40% en el horno; y el de 75% de silicio con una eficiencia de 70% en la olla. La primera aleación funde a una temperatura de 1195°C. y la segunda de 1175°C.

También se emplea, pero muy raramente, el ferrofósforo con un 25% de fósforo. Se le agrega a la olla cuando se quiere aumentar el contenido de fósforo en el acero. Tiene una eficiencia de

60%

DESOXIDANTES.- Como principal desoxidante se emplea el aluminio de un 85% a un 100%. Se utiliza en la olla en forma de barras con un peso de un kilogramo cada una, o en los moldes en forma de perdigones. Funde a una temperatura que varía entre los 650°C. y los 660°C.

GRAFITO.- El grafito se utiliza para elevar el contenido de carbono en el acero. La adición se efectúa en la olla.

COMBUSTIBLES.- El combustible utilizado en esta planta es el aceite, siendo el del País el que más se acostumbra, a pesar del alto porcentaje de azufre que contiene. También en ciertas ocasiones se usa el aceite norteamericano que tiene un contenido de azufre mucho más bajo, pero su alto costo hace que se emplee solamente cuando se necesita un acero muy bajo en azufre.

Los análisis de ambos aceites son los siguientes:

Aceite del País.

|                     |          |
|---------------------|----------|
| Gravedad específica | 0.960    |
| Viscosidad a 180°C. | 241/seg. |
| Punto de ignición.  | 150°C.   |
| Sedimento           | 6.00%    |
| Azufre              | 3.38%    |

Aceite Norteamericano.

|                     |         |
|---------------------|---------|
| Gravedad específica | 0.908   |
| Viscosidad a 180°C. | 49/seg. |
| Punto de ignición   | 110°C.  |
| Sedimento           | 7.20%   |
| Azufre              | 0.70%   |

En la práctica, la selección de las materias primas está determinada por el costo, por el contenido de carbono al fundir y por el análisis de acero especificado.

## CAPITULO IV.

## CARGA DEL HORNO.

Para empezar a cargar el horno es necesario que este se encuentre en buenas condiciones. Se comienza lo más pronto posible después de que ha sido vaciada la carga anterior. Generalmente se requiere un lapso de 45 minutos para limpiar y arreglar el piso del horno, para tapar el sangradero y para hacer las reparaciones de rutina a los bancos.

Existen cinco tipos fundamentales de carga metálica, que son los siguientes:

Tipo 1.- Solamente metal caliente del Alto Horno.

Tipo 2.- Metal caliente del Alto Horno y metal del convertidor de Bessemer.

Tipo 3.- Metal caliente del Alto Horno y pedacería.

Tipo 4.- Lingote del Alto Horno y pedacería.

Tipo 5.- Solamente pedacería.

El tipo de carga más comunmente usado en esta planta es el número 3 (metal caliente del Alto Horno y pedacería); también se usa el tipo 4 (lingote del Alto Horno y pedacería) pero en contadas ocasiones, y únicamente cuando existe algún desperfecto en el Alto Horno.

La cantidad de hierro que se carga debe de ser proporcional a la cantidad y al tipo de pedacería de acero que se usa, para poder controlar el contenido de carbono en la carga.

En el tipo 3 se acostumbra agregar mineral de hierro, permitiendo esto aumentar la proporción de metal caliente que puede ser cargado. Una característica fundamental de este procedimien-

to Siemens-Martin es tener un determinado porcentaje de carbono en el acero cuando la carga ha sido fundida y la piedra caliza se ha calcinado subiendo la cal quemada a la superficie del baño.

El porcentaje de carbono en este período es controlado por la cantidad que existe en la carga y por la cantidad de FeO que se encuentra disponible para oxidar este carbono.

Las fuentes de FeO pueden ser las siguientes:

- 1.- La pedacería oxidada.
- 2.- La oxidación de la pedacería durante el período de fusión.
- 3.- Oxidación de la escoria fundida.
- 4.- Oxidación del baño metálico por el CO<sub>2</sub> de la -- piedra caliza.
- 5.- Mineral de hierro, cuando es agregado junto con la carga.

Este FeO no es completamente disponible durante este período para la oxidación de carbono, porque el silicio, y parte de manganeso, cromo y fósforo que se encuentra en la carga son igualmente oxidados. Por lo tanto solamente el excedente de FeO que se utiliza para oxidar estos elementos es aprovechable para la oxidación del carbono.

Igualmente importante en el balanceo de la carga son los elementos que van a formar parte de la escoria. La cantidad y composición de la escoria afecta el grado de refinamiento y de oxidación del acero antes y durante el período de desoxidación. Si el silicio en la carga es alto, la escoria será demasiado ácida, -- siendo necesario agregar grandes cantidades de cal quemada para-

producir una correcta escoria básica. Un por ciento de silicio bajo produce una escoria que tiende a retardar el tiempo de la vaciada.

La carga, con excepción del metal caliente, se lleva al horno en las cajas de carga las cuales son transportadas en pequeños carros sobre rieles y arrastrados por una pequeña locomotora.

Cada carro tiene una capacidad para tres cajas. Estas cajas son vaciadas en el interior del horno por medio de la máquina cargadora. En la fig. # 5 aparece el momento de estar cargando un horno.



Fig. # 5.- Cargando el horno con la máquina cargadora.

Los pesos aproximados de distintos materiales que llevan cada una de estas cajas, son los siguientes:

|                         |          |
|-------------------------|----------|
| Piedra caliza.          | 900 kgs. |
| Cal quemada.            | 600 "    |
| Mineral de hierro.      | 1000 "   |
| Lingote del Alto Horno. | 2000 "   |
| Pedacería ligera.       | 1000 "   |
| Pedacería pesada.       | 2000 "   |

**CARGA DE LA PIEDRA CALIZA Y DE LA CAL QUEMADA.**- Las cantidades de estas materias están determinadas por las características de cada carga en particular.

La piedra caliza se carga, primero, ya sea directamente sobre el piso del horno, o también, como se acostumbra generalmente sobre una delgada capa de pedacería con el objeto de evitar que la piedra caliza se adhiera al piso; esta práctica se realiza principalmente cuando el piso se encuentra en buenas condiciones o cuando el piso está alto; cuando el piso está bajo, la piedra caliza se carga directamente como protección.

En general, la piedra caliza, no se extiende uniformemente sobre todo el piso del horno, sino que de preferencia se carga por las puertas número 2 y número 4. Esto se hace así para aprovechar las partes más calientes del horno que se encuentran precisamente en estos sitios, dependiendo de la dirección de la flama. Como el baño está más caliente en estas partes que en los extremos del horno, la piedra se calcina y asciende la cal quemada a la superficie más rápidamente.

La cal quemada raramente se acostumbra junto con la carga, más bien se utiliza durante el período de refinamiento del metal para controlar el contenido de azufre y de fósforo, y para darle basicidad a la escoria.

**CARGA DEL MINERAL DE HIERRO.**- Cuando el mineral de hierro se carga junto con los demás materiales, entonces se acostumbra extenderlo sobre la piedra caliza. Cuando no se utiliza en la carga el mineral de hierro, se agrega al horno durante el período de refinamiento, como oxidante para disminuir el contenido de carbono en el acero. Este mineral de hierro debe de ser de la mejor calidad y con un alto contenido de hierro.

**CARGA DE LA PEDACERÍA.**- La pedacería se carga directamente -



sobre la piedra caliza, excepto en aquellos casos en que se utiliza mineral de hierro en la carga. La pedacería no se puede cargar en una forma continua, siendo necesario interrumpir la operación por intervalos de 30 minutos a una hora. Este sistema es -- necesario a causa de la dificultad que presenta el tener toda la pedacería completamente lista para cargarla, y además que el volumen que ocupa dentro del horno es demasiado grande, teniendo -- que esperar a que funda primeramente la que está dentro, para -- volver a cargar otra porción. También para que la pedacería lle- <sup>evitar</sup>gue a gran altura pudiendo desviar la flama hacia el techo o hacia las paredes y dañar el material refractario.

Las características físicas de la pedacería influyen en el tiempo que tarda en fundir y en el grado de oxidación durante el período de fusión. La pedacería ligera requiere más hierro de alto carbono o menos mineral en la carga que la pedacería pesada.-- El grado de oxidación también depende del tiempo desde que se -- comienza a cargar hasta que el metal está completamente cubierto por la escoria. Mientras mayor sea el tiempo que la pedacería eg té expuesta a la flama, más se oxidará.

**CARGA DEL LINGOTE.**-- La porción de lingote se carga después -- de que la pedacería ha fundido parcialmente. El lingote se carga en cajas de la misma manera que la pedacería.

También se le agrega lingote al horno durante el período de refinamiento con el objeto de elevar el contenido de carbono en el acero.

**CARGA DEL METAL CALIENTE.**-- El metal caliente se vacía dentro del horno generalmente cuando ha sido terminada toda la demás --

carga. Se trae directamente del Alto Horno en una olla, la cual se sube al piso de carga por medio de una grúa, se ata un cable en el fondo de la olla y se inclina hasta vaciar todo su contenido dentro del horno. En una de las puertas del horno, generalmente la número 2 o la número 4, se coloca una especie de canal o conducto por el cual corre el metal caliente hacia el interior del horno. Esta canal se encuentra revestida de material refractario. La figura # 6 presenta el momento de cargar el metal caliente.



Fig. # 6.- Vaciano el metal caliente dentro del horno.

#### CAPITULO V.-

##### CONTROL QUIMICO DEL PROCESO SIEMENS-MARTIN BASICO.-

Las distintas clases de acero fabricadas en esta planta se encuentran comprendidas dentro de las siguientes especificaciones establecidas de acuerdo con el uso para el cual está destinado este producto.

Tabla # 2.- ESPECIFICACIONES QUIMICAS PARA ACERO.

|                                                           | C                          | Mn                      | P                    | S                     | Si        |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|-----------|
| Lámina.                                                   | 0.050-0.090<br>0.070-0.090 | 0.30-0.45<br>0.30-0.40  | 0.020 máx<br>0.015 " | 0.042 máx.<br>0.035 " |           |
| Plancha Ordinaria.                                        | 0.050-0.090                | 0.30-0.45               | 0.040 "              | 0.060 "               |           |
| Hoja para barras.                                         | 0.050-0.090                | 0.25-0.40               | 0.060-0.090          | 0.050"                | 0.050 máx |
| Tanques de almacena-<br>miento.                           | 0.10-0.15                  | 0.35-0.50               | 0.040 máx.           | 0.050"                | 0.050 "   |
| ASTM 10-39                                                | 0.14-0.18                  | 0.40-0.50               | 0.040 "              | 0.050"                | 0.050 "   |
| Caja de fue-<br>gos (hogares)                             | 0.10-0.15                  | 0.35-0.50               | 0.040 "              | 0.040"                | 0.050 "   |
| Puentes de<br>acero sol-<br>dados.                        | 0.15-0.20                  | 0.40-0.60<br>(0.030 Al) | 0.040 "              | 0.050"                | 0.050 "   |
| PEMEX.                                                    | 0.10-0.15                  | 0.30-0.45               | 0.040 "              | 0.060"                | 0.050 "   |
| Tanques<br>de alta<br>presión.                            | 0.12-0.20                  | 0.40-0.50               | 0.040 "              | 0.050"                | 0.10 "    |
| ASTM 7-42<br>Para lámi-<br>na 3/8" o<br>más livia-<br>na. | 0.18-0.22                  | 0.40-0.50<br>(0.030 Al) | 0.040 "              | 0.050"                | 0.10-0.15 |
| Para lámi-<br>na más pe-<br>sada de -<br>3/8".            | 0.22-0.28                  | 0.40-0.50               | 0.040 "              | 0.050"                | 0.10-0.15 |

Con el objeto de hacer una descripción del control químico - que se lleva en la fabricación de acero, escogí una colada con - Las siguientes especificaciones químicas:

0.050-0.090%C 0.30-0.45%Mn 0.020%P máx. 0.042%S máx. 0.050%Si máx.

El peso pedido de acero fueron 100 toneladas.

El horno principi6 a cargarse a las 17:35 hrs., con 7,500kgs. de piedra caliza por las puertas número 2 y número 4, habiéndose extendido antes una delgada capa de pedacería con el objeto de evitar que la piedra caliza se adhiriera al piso. A las 18:10 se empezaron a cargar 38,800 kgs. de pedacería y 23,200 kgs. también de pedacería, pero proveniente ésta última de los desperdicios de la fosa de este Departamento de Aceración, y repartiéndose se por todas las puertas, principalmente por las número 2 y número 4. Antes de terminar de cargar completamente esta pedacería, se cargaron 4,700 kgs. de lingote del Alto Horno. A las 21:20 se cargaron 35,500 kgs. de metal caliente del Alto Horno, por la puerta número 4, habiéndose tardado 10 minutos en vaciarlo completamente dentro del horno. A la hora en que se vació este metal caliente aún no se terminaba de cargar toda la pedacería, la cual se vino terminando a las 22:15, hora en que el horno quedó completamente cargado. La carga metálica total fueron 102,200kgs.

Durante el período en que se está cargando la pedacería hasta que se vacía el metal caliente, se verifican dos reacciones químicas principales: a).- La formación de FeO por la oxidación de la pedacería mientras se está fundiendo, y b).- La calcinación de la piedra caliza. Esta calcinación comenzó a las 21:45 y terminó a las 2:15, caracterizándose este período por la ebullición que produce el CO<sub>2</sub> al desprenderse, y por el desprendimiento de el fondo de la cal quemada en forma de terrones que flotan en la superficie junto con la escoria, en la cual se disuelven.- A los 30 minutos de haber comenzado a descomponerse la piedra --

caliza, se cargaron 7,000 kgs. de pedacería que faltaban. Al variar el metal caliente toda la piedra caliza y parte de la pedacería y de lingote quedaron sumergidos bajo el baño. Las partes que quedan fuera del líquido continúan oxidándose hasta que funde la suficiente cantidad de pedacería para que el nivel del líquido cubra todo el material sólido.

El período de calcinación de la piedra caliza es de gran utilidad en la purificación del baño, pues la agitación hace que se mezclen las partes más calientes del metal, que son las superiores, con las más frías que vienen a ser las inferiores, y también pone en contacto a la escoria con grandes cantidades de metal fundido, ocasionando con esto la absorción de gran parte de las impurezas por la escoria.

Continuando con la descripción de la colada tenemos que a las 0:15 se le agregaron al horno 600 kgs. de cal quemada para disminuir la acción corrosiva de la escoria, la que se encontraba bastante ácida, sobre el refractario básico de los bancos. Esta adición se hizo en forma de piedras de cal, de tamaños diversos, habiéndolo producido una reacción lenta que duró alrededor de 10 minutos.

A las 0:30 se sacó la primera muestra de metal fundido para el laboratorio, obteniéndose los siguientes resultados:

1.50% C    0.20%Mn    0.11%P    0.068% S    0.023% Si

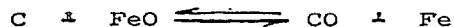
A la 1:05 se obtuvo el siguiente análisis:

1.20% C    0.20% Mn    0.070% P    0.067% S    0.010% Si

A la 1:40 se sacó la siguiente muestra cuya composición fue la siguiente:

1.00% C      0.22% Mn      0.065% P      0.066% S      0.009% Si

A las 2:05 se le agregaron al horno 2,000 kg. de mineral de hierro con el objeto de disminuir el contenido de carbono. Este mineral se le agregó en forma de fragmentos de unos 7 cm. a 25cm. de diámetro los cuales penetraron la capa de escoria y reaccionaron directamente con el metal. Esta reacción fué bastante violenta, produciéndose un fuerte borboteo ocasionado por el desprendimiento de CO, de acuerdo con la siguiente reacción:



Este CO desprendido se quema en el oxígeno de la flama, produciendo CO<sub>2</sub>, el cual produce pequeñas flamas pálidas azuladas - características, que son visibles fácilmente.

El efecto de la ebullición producida por esta reacción ocasionó que se derramara regular cantidad de escoria por la puerta número 3 del horno.

A las 2:15 se sacó la siguiente muestra obteniéndose éste análisis:

0.80% C      0.18% Mn      0.055% P      0.064% S      0.007% Si

A las 2:40 se le agregaron al horno 600 kgs. de cal quemada para darle a la escoria la basicidad necesaria, neutralizando -- los óxidos ácidos presentes tales como SiO<sub>2</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La basicidad de la escoria se puede establecer por medio de la siguiente relación:

$$\text{Basicidad} = \frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2 + \% \text{P}_2\text{O}_5}$$

La viscosidad en la mayoría de los tipos de escoria básica - aumenta si la basicidad aumenta hasta cerca de 2.6 a 2.8. Esto sucede antes de usar espatoflúor. La siguiente gráfica nos mues-

tra esta relación:

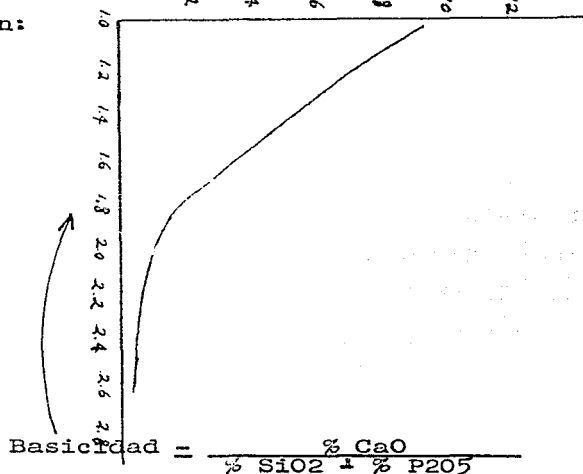


Fig. # 7.- Relación entre la fluidez y la basicidad de la escoria durante el periodo de fusión.

La adición de cal quemada sirve también para eliminar fósforo y azufre. El exceso de CaO produce la formación de ferritas de calcio  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; esta combinación oxida al fósforo en el metal y lo retiene en la escoria, impidiendo que la reacción sea reversible. En general en las coladas que funden al tas en carbono, como esta que se describe, el fósforo no presenta un gran problema, ya que su alto contenido de FeO en la escoria y las adiciones de CaO, bastan para reducir el porcentaje de fósforo hasta en menos de 0.020%.

En lo que se refiere a la eliminación de azufre, la cal quemada no es tan efectiva como en el caso del fósforo, ya que solamente oxida al azufre que puede estar en contacto con la escoria, siendo imposible la oxidación del azufre en el metal, y su paso-

a la escoria como MnS y FeS es demasiado lento; además a altas temperaturas (arriba de 1400°C.) los sulfatos se descomponen para producir SO<sub>2</sub>, que en contacto con el metal es reducido de acuerdo con la siguiente reacción:

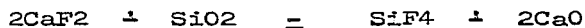


Junto con esta adición, y cinco minutos después, a las 2:45, se le agregaron al horno 1,000 kg. de mineral de hierro con el objeto de que la acción violenta que produce el mineral ayude a disolver a la cal quemada, la cual agregándose sola, tarda bastante en formar solución con la escoria.

Este mineral de hierro también sirvió para reducir el contenido de carbono, como lo indica el siguiente análisis hecho a las 2:50.

0.51% C    0.13% Mn    0.045% P    0.062%    0.004% Si

A las 2:55 se le agregaron al horno 50 kgs. de espatoflúor (CaF<sub>2</sub>) para fluidificar la escoria. El espatoflúor, además de disolver la escoria, aumenta el contenido de CaO, y se combina con el fosfato para formar una especie de apatita. También un poco de CaF<sub>2</sub> reacciona con el SiO<sub>2</sub> de la siguiente manera:



Esta reacción disminuye el porcentaje de SiO<sub>2</sub> en la escoria y aumenta el CaO activo, el cual actúa como agente desulfurante moderado, probablemente convirtiéndolo el MnS y el FeS en la escoria en CaSO<sub>4</sub>, el cual se descompone por la acción del calor desprendiéndose SO<sub>2</sub>, y posiblemente por la acción directa del flúor sobre los sulfuros para formar el compuesto volátil SF<sub>6</sub>, rompiendo el equilibrio entre los sulfuros de la escoria y los sulfuros



del metal.

La adición de  $\text{CaF}_2$  a una escoria de alto porcentaje de azufre puede aumentar momentáneamente el contenido de azufre en el baño. El espatoflúor usado en grandes cantidades ataca los bancos y -- las paredes del horno.

Esta adición se hizo en forma granular, agregándose por todas las puertas del horno y esparciéndose uniformemente sobre la escoria.

A las 3:20 se tomó otra muestra que dió la siguiente composición:

0.24% C    0.11% Mn    0.024% P    0.060% S    0.004% Si

A las 3:55 se analizó la siguiente muestra dando estos resultados:

0.23% C    0.12% Mn    0.023% P    0.054% S    ~~0.006%~~ Si  
22% FeO

A partir de esta hora se comenzaron a sacar muestras de escoria para conocer el porcentaje de FeO.

Con un contenido de carbono arriba de 0.30%, el FeO disuelto en el acero depende principalmente del contenido de carbono, aumentando a medida que el carbono disminuye; pero abajo de 0.15% de carbono, esta relación no existe y el FeO en el metal depende del FeO que contiene la escoria, de la temperatura del baño y de la escoria y de otros elementos residuales en el metal, tales -- como manganeso y fósforo, si estos están altos. Este método de control de FeO ó  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en la escoria para controlar el FeO en el metal, no es muy efectivo, ya que el FeO en la escoria depende -- en gran parte de la composición y viscosidad de esta, pudiendo -- variar considerablemente, hasta 10 puntos por ciento, sin afec--

tar el FeO del metal.

La siguiente curva nos muestra la relación que existe entre el carbono y el FeO en el metal, a diferentes temperaturas.

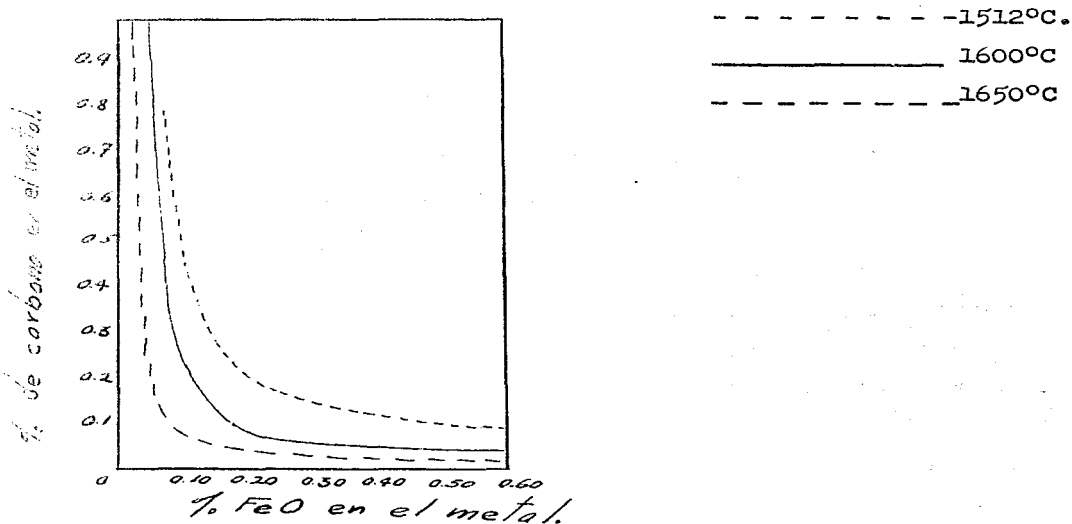


Fig. # 8.- Relación entre el carbono y el FeO en el metal a diferentes temperaturas.

Este FeO reportado es la suma de FeO  $\pm$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A esta misma hora se le agregaron al horno 200 kg. de mineral de hierro, habiéndose hecho esta adición a mano y repartida por todas las puertas, produciendo una ligera reacción.

A las 4:15 se hizo la siguiente adición, habiendo consistido de 600 kg. de cal quemada por la puerta número 2 y número 4, pa-

ra darle a la escoria la composición necesaria. Esta adición casi no produjo reacción visible alguna.

A las 4:20 se tomó otra muestra para el laboratorio cuyo análisis fué el siguiente:

0.12% C      0.12% Mn      0.020% P      0.050% S      0.006% Si      26% FeO

El siguiente análisis se hizo a las 4:55 obteniéndose estos resultados:

0.078% C      0.090% Mn      0.015% P      0.045% S      0.005% Si      26% FeO

A las 5:00 se le agregaron al horno 300 Kg. de lingote del Alto Horno, habiéndose hecho esta adición a mano y distribuida entre todo el baño. Esta adición se hizo con el objeto de conservar un porcentaje conveniente de carbono. El lingote también sirve como desoxidante y al mismo tiempo ayuda a elevar la temperatura produciendo una pequeña ebullición en el baño.

A las 5:25 se sacó la última muestra, habiendo tenido el acero la siguiente composición:

0.066% C      0.084% Mn      0.015% P      0.043% S      0.005% Si      30% FeO

A las 5:30 se le hicieron las últimas adiciones al horno, -- habiendo consistido estas en 600 kg. de cal quemada por las puer<sup>tas</sup> número 2 y número 4 para que tuviera la escoria la basicidad adecuada, ayudando también a reducir un poco el contenido de -- azufre y para evitar la reversibilidad del fósforo a la hora de la vaciada. También se le agregaron 100 kg. de lingote para asegurar el porcentaje de carbono.

Se picó el horno a las 6:00, teniendo el metal una temperatura de 1662.3°C., medida con pirómetro óptico.

A la olla se le agregaron 444 kg. de ferromanganeso. Para -- calcular la cantidad de ferromanganeso que hay que agregar para-

obtener el porciento de manganeso especificado basta con hacer un sencillo cálculo. Tenemos en el último análisis 0.084 porciento de manganeso, para alcanzar 0.38 porciento, que es el promedio de la especificación nos faltan 0.296 puntos. Como este ferromanganeso tiene un 85% de manganeso y una efectividad de 80 porciento en la olla y el tonelaje total son 102,200 kg., entonces tenemos:

$$\frac{0.00296 \times 102,200}{0.85 \times 0.80} = 444 \text{ kg. de Fe-Mn que se deben agregar a la olla}$$

También se agregaron a la olla 24 kg. de aluminio como desoxidante, basándose en el contenido de FeO. Al estar llenando los moldes se agregó igualmente aluminio en forma de perdigones pero en muy escasa cantidad (unos 200 grs.) para completar la desoxidación.

El análisis del acero terminado fué el siguiente:

0.072% C    0.38% Mn    0.042% S    0.014% P    0.008% Si

Tiempo: 12 horas 25 minutos desde el momento de cargar hasta la colada; 7 minutos de colada; 30 minutos de colada en los moldes.

Carga total metálica: 104,987 kg. incluyendo el mineral de hierro (60% de hierro) y las ferroaleaciones usadas. Pedacería: 59.05%, metal caliente: 33.81%; lingote: 4.85%.

Las siguientes gráficas nos representan las variaciones de los distintos elementos en el metal y el FeO en la escoria respectivamente, desde que se comenzaron a sacar muestras hasta la hora de la colada.

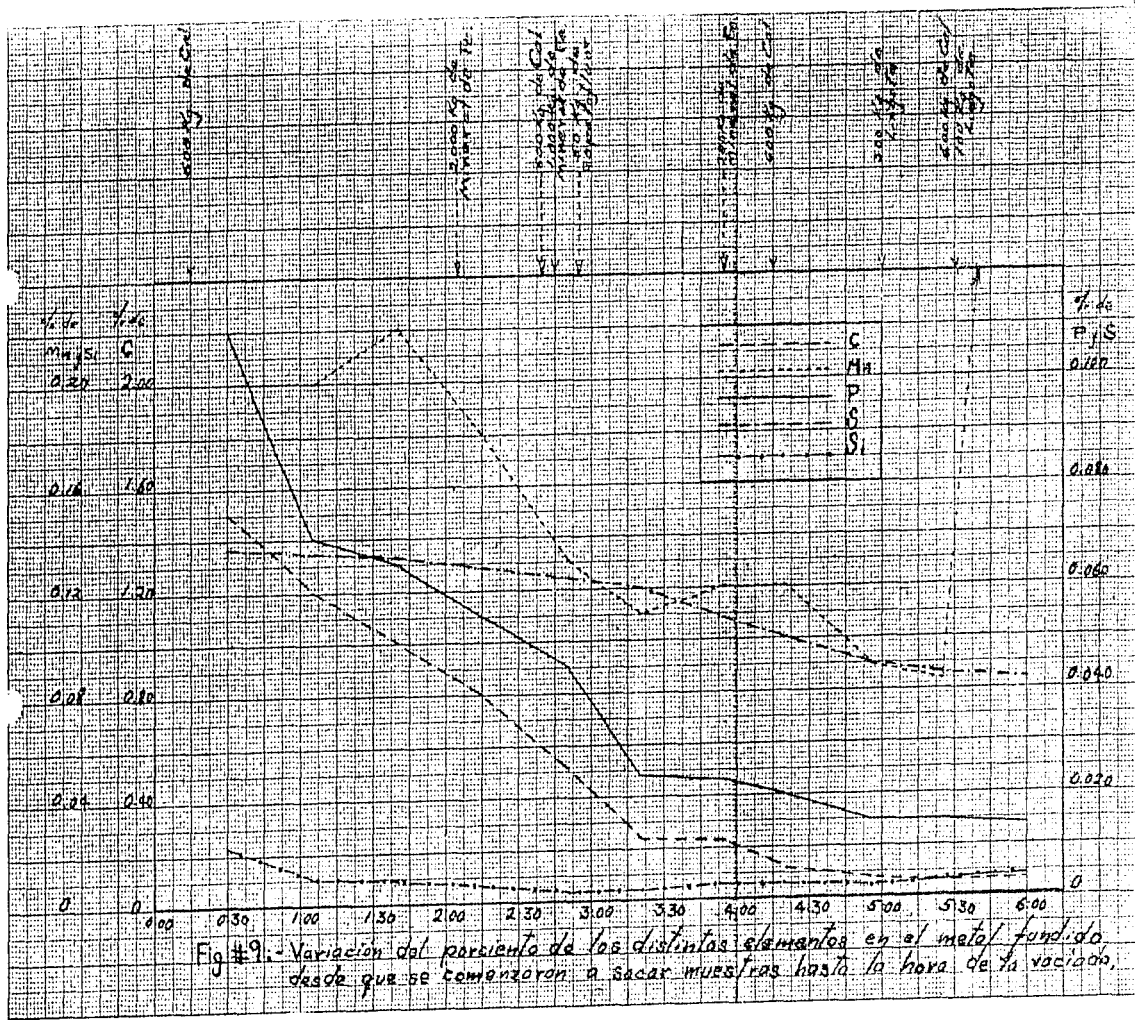


Fig #9.- Variación del porcentaje de los distintos elementos en el metal fundido desde que se comenzaron a sacar muestras hasta la hora de la vaciada.

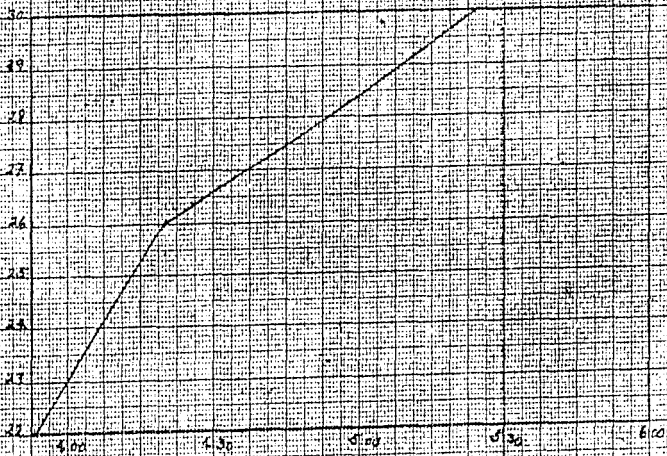


Fig. 10. - Variazion del perciento de FeO en la ascoria.

## CAPITULO VI.-

## REACCIONES QUIMICAS DEL PROCESO SIEMENS-MARTIN BASICO.

Aunque el esquema de las reacciones químicas que se verifican dentro del horno se trata generalmente de unos cuantos procesos de oxidación y reducción, en el curso de cada colada hay que considerar y tratar con una gran cantidad de reacciones químicas que pueden tener lugar entre gases y gases, gases y sólidos, gases y líquidos, líquidos y líquidos, líquidos y sólidos, y sólidos y sólidos, todas a temperaturas que varían entre los 0°C. y los 1700°C.

El hierro sólido existe en dos formas cristalinas diferentes llamadas alfa ( $\alpha$ ) y gama ( $\gamma$ ), siendo la primera la forma ordinaria. Cuando se calienta a una temperatura mayor de 760°C. el metal se vuelve antimagnético y llegando a 910°C., tiene lugar un cambio a la forma cristalina para convertirse en hierro gama. Entre los 760°C. y 910°C. se le llama a veces hierro beta ( $\beta$ ) para distinguirlo del hierro alfa magnético; pero los dos son idénticos en su estructura cristalina. Cuando el hierro gama se calienta arriba de 1400 C. se transforma en hierro delta ( $\delta$ ) que es idéntico al beta o hierro alfa magnético. El hierro puro tiene un punto de fusión de 1535 C. en atmósfera de hidrógeno. Con las impurezas o aleaciones el punto de fusión desciende.

Muchas de las propiedades del hierro sufren cambios considerables a distintas temperaturas. Por ejemplo a la temperatura de 910°C. hay una repentina reducción de volúmen.

El poder disolvente del hierro líquido es bastante elevado, siendo capaz de disolver a la gran mayoría de los otros metales-

y a muchos metaloides. De los metales que a la temperatura de fusión del hierro se encuentran en estado líquido, solamente el -- plomo, la plata y el bismuto no se disuelven en cierto grado. -- Los metaloides se consideran disueltos cuando forman algún com-- puesto con el hierro, por ejemplo el azufre, que se disuelve for-- mando FeS. La siguiente tabla contiene a los elementos más comu-- nes clasificados de acuerdo con su grado de solubilidad en el -- hierro líquido.

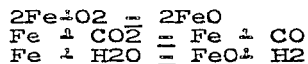
Tabla # 3.- Solubilidades en el hierro líquido a tem-- peraturas de fabricación del acero.

| Metales<br>completamente<br>solubles en el<br>hierro líquido | Metales<br>parcialmente<br>solubles | Metales<br>práctica--<br>mente in--<br>solubles. | Metaloides<br>parcialmen--<br>te solu--<br>bles. | Metales<br>que son<br>gases a<br>la tempe--<br>ratura --<br>de fusión<br>(Se des--<br>conoce --<br>su solubi--<br>lidad en<br>el hierro |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Aluminio                                                     | Cromo                               | Plomo                                            | Carbono                                          | Sodio                                                                                                                                   |
| Cobre                                                        | Vanadio                             | Plata                                            | Azufre                                           | Litio                                                                                                                                   |
| Manganeso                                                    | Molibdeno                           | Bismuto                                          | Fósforo                                          | Magnesio                                                                                                                                |
| Níquel                                                       | Tungsteno                           |                                                  | Oxígeno                                          | Calcio                                                                                                                                  |
| Cobalto                                                      | Estaño                              |                                                  | Hidrógeno                                        | Zinc                                                                                                                                    |
| Silicio                                                      | Platino                             |                                                  | Nitrógeno                                        | Cadmio                                                                                                                                  |
| Antimonio                                                    |                                     |                                                  | Arsénico                                         | Mercurio                                                                                                                                |
| Titanio                                                      |                                     |                                                  | Selenio                                          |                                                                                                                                         |
| Cerio                                                        |                                     |                                                  |                                                  |                                                                                                                                         |

Al principio del proceso la reacción principal es la de la -- flama y de los gases sobre la carga. Al comenzar, la temperatura es baja, y los gases que salen del horno son oxidados. La carga-- permanece prácticamente sin ser afectada hasta que la temperatura del metal ascienda a más de 1000°C., a causa de que el metal está



generalmente cubierto por una costra o herrumbre que lo protege de los gases y también a que se halla expuesto a condiciones ligeramente oxidantes y ligeramente reductoras a medida que se verifican los cambios de la flama. Cuando el combustible contiene un elevado por ciento de azufre y carbono, el metal absorberá azufre en poca cantidad, la cual puede disminuir si se mantiene una combustión completa, suministrando la debida cantidad de oxígeno. A una temperatura superior a 1100°C., el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se transforma en Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, y cuando se alcanzan los 1200°C., el lingote comienza a fundir; y entre los 1300°C. y 1480°C. se funde toda la pedacería. Durante este período de fusión se oxidan varios elementos, resultando el hierro el más afectado, el cual puede ser oxidado por cualesquiera de los gases O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O, de acuerdo con las siguientes reacciones:



Mientras más ligera sea la pedacería más se oxidará.

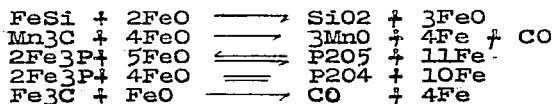
Otros elementos que también son oxidados y que se encuentran presentes son: Carbono, Manganeso, Fósforo, Silicio y el Azufre que se oxida en pequeña cantidad. De los elementos que no se encuentran necesariamente presentes y que también se oxidan, podemos citar los siguientes: Cromo, Vanadio, Aluminio, Molibdeno, Arsénico, Titanio, Tungsteno, Zirconio, etc. De los otros elementos que se encuentran presentes, los siguientes son reducidos por el hierro: Cobre, Níquel, Cobalto, Estaño, etc., permaneciendo por lo tanto en el metal.

Inmediatamente que es agregado el metal caliente, comienzan a reaccionar los óxidos líquidos y sólidos de la carga con el Sili-

cio, Manganeso, Fósforo y Carbono del hierro fundido, siendo estos oxidados.

Como estas reacciones son exotérmicas conservan al hierro en estado líquido y ayudan a fundir la pedacería. El orden exacto de oxidación de estos elementos depende de varios factores a la vez, siendo los principales los siguientes: de como se hayan combinados o formando aleaciones con el hierro, del calor de formación de los compuestos, de la solubilidad de los compuestos en el metal, de la naturaleza química del compuesto, de la temperatura, de la solubilidad del agente oxidante, del estado físico de los productos y de su punto de fusión.

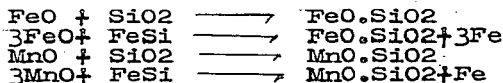
El silicio se encuentra presente en forma de FeSi, también como Fe<sub>2</sub>Si; el manganeso y el carbono en forma de carburos, Fe<sub>3</sub>C y Mn<sub>3</sub>C; y el fósforo en forma de fosfuros. Las siguientes reacciones representan los primeros pasos de oxidación de éstos elementos:



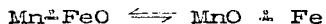
En la segunda reacción, el CO desprendido puede reducir al FeO pero no reduce al MnO:



El FeO y el MnO, que son básicos, neutralizan el SiO<sub>2</sub> que es un ácido fuerte, formando silicatos fusibles. Las reacciones son las siguientes:



La siguiente reacción prácticamente no ocurre nunca:

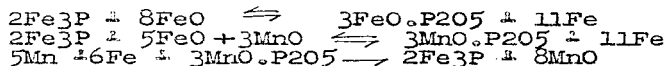


A causa de que el manganeso y el hierro casi nunca alcanzan en el metal las concentraciones necesarias.

El silicio es un desoxidante más poderoso que el manganeso, reaccionando por lo tanto antes que este. El silicio si puede reaccionar directamente con el FeO:

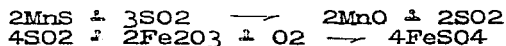


El fósforo reacciona de la siguiente manera, siendo un proceso simultáneo de oxidación y reducción:



Como se puede apreciar en la segunda reacción, el MnO solo puede remover al fósforo, y esto se debe a que al aumentar el manganeso en el metal también aumenta el fósforo.

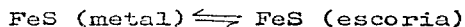
El azufre se encuentra presente en el acero principalmente como MnS, pero en el baño del horno básico se encuentra en forma de FeS, después de la oxidación del manganeso. En ninguno de estos dos compuestos puede ser removido u oxidado con FeO o con MnO. Sin embargo el MnS no es soluble en el acero y tiende a disolverse en los dos óxidos y silicatos, pasando lentamente a la superficie en donde si puede ser oxidado a SO<sub>2</sub> por la acción directa del oxígeno. Este SO<sub>2</sub> también puede oxidarse pasando a SO<sub>3</sub>, por la acción catalítica de los óxidos en la escoria. Las reacciones son las siguientes:



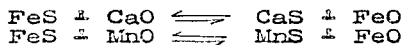
Generalmente, y debido a la deficiencia de oxígeno en la at--

mósfera del horno, ésta última reacción no se verifica en gran -- porción, contribuyendo también a esto el hecho de que los sulfa-- tos se descomponen a temperaturas superiores a los 1400°C., produy-- ciendo SO<sub>2</sub>.

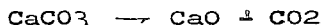
Probablemente el mecanismo de la eliminación del azufre, co-- mienza en una simple reacción de difusión entre el metal y la es-- coria:



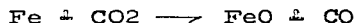
Este FeS que pasa a la escoria se elimina en parte de acuerdo con las siguientes reacciones:



Antes de que se verifiquen todas estas reacciones anteriores de refinación, la piedra caliza se ha descompuesto ya, al alcan-- zar el horno una temperatura de 800°C., comenzando a desprender-- CO<sub>2</sub> de acuerdo con la siguiente reacción:



Esta reacción es exotérmica. El CO<sub>2</sub> desprendido es reducido por el hierro o por los metaloides que se encuentran en el baño:

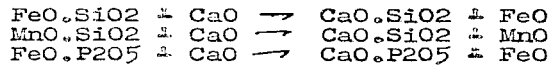


Esta oxidación del metal aumenta también a causa de la efer-- véscencia que tiene lugar en el baño, la cual remueve la escoria dejando grandes áreas de metal expuestas a la acción directa de la flama. Esta agitación ayuda también a eliminar los gases di-- sueltos en el metal tales como el hidrógeno y nitrógeno, e igual-- mente homogeniza la temperatura y la composición química en las diferentes capas del baño.

El FeO es reducido por el manganeso, el cual tiene una gran

afinidad por el oxígeno y también es reducido por el carbono. El MnO es prácticamente insoluble en el acero líquido, pasando la mayor parte a la escoria. Teniendo una concentración suficiente de manganeso residual en el baño, se impide su excesiva oxidación.

El CaO que alcanza la superficie del metal reacciona con los silicatos y fosfatos reemplazando al FeO y al MnO.



Estos FeO y MnO liberados pueden ser nuevamente reducidos por los metaloides del baño, convirtiéndolos en hierro y manganeso metálicos. El manganeso permanece poco tiempo en estado metálico, volviéndose a oxidar inmediatamente.

El CaO oxida al azufre que está en contacto con la escoria; el sulfuro y sulfito de calcio pasan a sulfato de calcio.

Durante el período en que se está trabajando la carga, las principales reacciones químicas que hay que controlar, son la oxidación y neutralización del fósforo y del azufre, y la eliminación del carbono hasta un porcentaje adecuado para obtener un acero con la especificación señalada; y además hay que controlar la temperatura del metal elevándola hasta un grado en que garantice una vaciada correcta. También se necesita un control químico de la escoria.

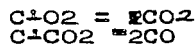
En la olla se efectúan las reacciones de desoxidación del metal y el ajuste final de la composición deseada. Estas reacciones son semejantes a las que se efectúan dentro del horno, difiriendo en las condiciones, la profundidad del baño y la temperatura, que va disminuyendo constantemente.

Las principales inclusiones que se pueden presentar en los moldes, son: el O<sub>2</sub>, el FeO y el S. También cuando se usa un exceso de aluminio en los moldes, esto produce una mayor contracción durante la solidificación del acero, causando mayor rechupe en los lingotes y también se presentan numerosas inclusiones que --alúmina, que fácilmente se emulsionan con el metal y que con dificultad se separan en la escoria. Estas inclusiones producen --agrietamientos y defectos superficiales al forjar, laminar o trbajar el acero.

Durante la combustión también se presentan cambios químicos de interés. Cuando la combustión es completa, los productos que se obtienen a temperaturas menores de 1090°C. son: N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>. Pero en las condiciones del horno hay partes en que la combustión no es completa, y los gases pueden ser una mezcla de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>, con azufre en forma de vapor, y carbono en estado sólido finamente dividido. El azufre resulta de la siguiente reacción que tiene lugar a temperaturas superiores de --1000°C.



Y el carbono es consumido por el O<sub>2</sub> o por el CO<sub>2</sub>.



## CAPITULO VII.--

### ANALISIS QUIMICOS.

Los análisis químicos son de vital importancia en el control de la fabricación de acero, y de su exactitud y rapidez depende muchas veces la buena calidad del producto. Dado los continuos --cambios que se efectúan en la composición química del metal, du--

rante el proceso, el factor tiempo es de suma importancia, ya que los resultados del análisis constituyen la principal guía del fundidor al estar trabajando una carga.

Los análisis químicos para el control del proceso Siemens-Martin básico los podemos considerar de dos clases:

1.- Análisis preliminares.- Son los que se hacen a las muestras de metal que se sacan durante el desarrollo del proceso y que sirven para conocer la composición química de la carga. Se analizan carbono, manganeso, fósforo y azufre en el metal, y el FeO en la escoria. El tiempo máximo que requieren estas determinaciones varía de 20 a 30 minutos, que se cuenta desde el momento de enfriar la muestra hasta el instante de reportar telefónicamente los resultados.

2.- Análisis del producto final.- Estos análisis se le hacen al acero terminado para conocer su composición final, determinándose carbono, manganeso, azufre, fósforo y silicio, corriéndose por duplicado.

La toma de la muestra de acero debe de hacerse con gran cuidado, procurando que la porción de metal sea uniforme y representativo del todo el baño metálico. La muestra se saca con una cuchara de unos 8 cms. de profundidad y con un mango de unos 2 metros, introduciéndose dentro del baño, revistiéndose primeramente con escoria para evitar que se pegue el metal o que se enfríe demasiado aprisa. La muestra se vacía en un pequeño molde formado por dos planchas en forma de escudra, obteniéndose de un tamaño aproximado de cinco centímetros por lado. Dentro del molde, y antes de recibir el metal fundido, se coloca un poco de alambre de aluminio para desoxi

dar. La muestra de la escoria se extrae con la misma cuchara, sacándose de la superficie, y no se vacía en molde alguno, sino que simplemente se deja escurrir un poco de escoria fundida en la pala, en la que se llevan las muestras al laboratorio, el cual se encuentra situado próximo a este Departamento de Aceración.

Las muestras del producto final se toman de la olla, en el momento de estar llenando los moldes, sacándose por duplicado y con un intervalo pequeño de tiempo entre una y otra. A la cuchara, que es semejante a la anterior, se le pone igualmente aluminio, pero en forma de perdigones y se llena de acero fundido colocándola abajo del agujero de salida de la olla y vaciando su contenido en un pequeño molde un poco mayor que el anterior.

Al llegar cualesquiera de estas muestras al laboratorio, inmediatamente se enfrían y se taladran; la muestra de la escoria necesita ser enfriada y molida por concusión antes de ser pulverizada. Cuando se pulveriza, la escoria se oxida más o menos con el oxígeno del aire; la escoria pulverizada que pasa por la malla # 60 se toma por el análisis.

Los principales métodos de análisis son los siguientes:

**DETERMINACION DE CARBONO.**- El carbono en el acero es determinado por el método de combustión directa de la muestra en atmósfera de oxígeno, absorbiendo el CO<sub>2</sub> desprendido con reactivos alcalinos, pesándolo y calculando los resultado en por ciento de carbono.

**Aparatos Necesarios.**-

**PURIFICADOR DE OXIGENO.**- La purificación de oxígeno se efectúa haciéndolo pasar a través de un cilindro que contiene anhídrido en la parte media y también ascarita. Esto es con el fin de qui-



tar la humedad y cualesquier traza de óxido de carbono antes de --- que el gas entre a la combustión.

HORNO Y TUBOS DE COMBUSTION.-- La combustión puede efectuarse en tubos de platino, de porcelano nitrificada, sílice fundida o -- alúmina, siendo estos últimos los que se emplean en este laborato-- rio. Es necesario que estos tubos sean impermeables al paso de los-- gases, para que al mismo tiempo que se evita la salida de CO<sub>2</sub> des-- prendido durante la combustión, tampoco permitan la entrada de com-- puestos carbonosos que puedan contaminar la corriente de oxígeno -- que pasa por ellos. El tubo debe de tener un filtro de lana de vi-- drio para que la corriente pierda calor y salga a la temperatura -- ambiente. Estos hornos alcanzan temperaturas de 1050°C. a 1400°C.,-- la cual debe de revisarse con frecuencia. Los hornos estan calenta-- dos por una resistencia de carborundo.

BARCOS.-- Son pequeños recipientes hechos de platino, níquel, -- alundum o arcilla. El material que sirve de lecho a la muestra pue-- de ser arena o alundum. Antes de utilizar el barco y el alundum es-- necesario calentarlos a altas temperaturas para asegurarse de que -- no contienen materia carbonosa.

BULBOS DE ABSORCION.-- Estos bulbos están hechos de vidrio y -- deberán de ser lo más liviano posible. El bulbo se carga con lana-- de vidrio, perclorato de potasio y ascarita. El bulbo debe de tener el tapón bien lubricado, y una vez listo para usarse no debe de pe-- sar más de 100 grs.; es conveniente contrapesar el bulbo y tener -- mucho cuidado al manejarlo, para no ensuciarlo o humedecerlo con -- las manos. El bulbo siempre va seguido de una torre con ácido sul-- fúrico que sirve como indicador.

PROCEDIMIENTO.-- Se pesa el tubo de absorción y se conecta al --

tren abriéndose sus válvulas. La muestra pesada se pone en un vidrio de reloj, de donde se pasa al lecho de alundum en el barco, procurando que las partículas estén en contacto, pero al mismo tiempo extendidas a lo largo del barco. El peso de la muestra varía con la cantidad de carbono presente. La siguiente tabla pueda tomarse como guía:

| % Carbono presente. |      | Peso de la muestra | Exactitud de los resultados. |
|---------------------|------|--------------------|------------------------------|
| menos de            | 0.04 | 5.454 gr.          | ± 0.002                      |
| 0.04                | 0.15 | 2.272 "            | ± 0.004                      |
| 0.15                | 0.40 | 1.364 "            | ± 0.008                      |
| 0.40                | 1.00 | 1.364 "            | ± 0.01                       |
| 1.00                | 2.50 | 1.364 "            | ± 0.02                       |
| 2.50                | 6.00 | 1.364 "            | ± 0.10                       |
| más de              | 6.00 | 0.500 "            | ± 0.15                       |

Se le agrega al barco un poco de estaño, 0.5 gr. o menos, el cual no contiene cantidades apreciables de carbono y que actúa como acelerador para lograr una completa combustión y liberación de todo el carbono. Se introduce este barco dentro del tubo de combustión y se deja pasar la corriente de oxígeno, controlándola de tal manera que pasen de 300 a 400 c.c. por minuto, durante un lapso de tiempo de 5 minutos. Después que la fusión de la muestra ha sido completa, se cierra el bulbo de absorción, se desconecta y se pesa. El aumento del peso del bulbo se multiplica por 20, 10 o 5, cuando se pesan 1.364, 2.727 o 5.454 gr. respectivamente, y el resultado nos da el porcentaje de carbono en la muestra.

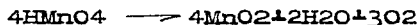
También se lleva el control del carbono por medio de la fractura de una muestra, apreciando el tamaño del grano. Este método requiere mucha práctica.

DETERMINACION DE MANGANESO.- Se emplea el método del bismuta-

to y arsenito de sodio. Se pone un gramo de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 200 c.c. y se le agregan 30 c.c. de HNO<sub>3</sub> diluido ---- (1:2) poniéndose a la ebullición hasta la eliminación de los óxidos de nitrógeno, los cuales si no se han desprendido completamente, -- ocasionan que se obtengan bajos resultados. Se enfría la solución a menos de 40°C y se precipita con bismutato de sodio. La reacción es la siguiente:



Se pone a la parrilla hasta que cambia su coloración a un café oscuro por la formación de MnO<sub>2</sub>, de acuerdo con la siguiente reacción:



Se le agregan unas gotas de solución de nitrito de sodio y se hierve hasta que hayan desaparecido todos los vapores café. La -- reacción que se efectúa con el nitrito de sodio es la siguiente:



Se enfría la solución a menos de 25°C. y se le añade bismutato de sodio. Se filtra por medio de un filtro de vidrio, lavándose con una solución de HNO<sub>3</sub> al 3%, y se titula con una solución de -- arsenito de sodio hasta la aparición de un color permanente amarillo--verdoso claro. Los centímetros cúbicos de arsenito de sodio -- gastados se multiplican por 0.03 y nos dá el porciento de manganeso en la muestra.

DETERMINACION DE AZUFRE.- Para el análisis del azufre se utiliza el método llamado de evolución, que consiste en disolver la muestra en ácido clorhídrico, absorber el ácido sulfhídrico desprendido en una solución de sulfato de zinc amoniacal donde produce sulfuro-

de zinc. Después se titula el  $H_2S$  con una solución de yodato de potasio usando almidón como indicador. Este es un método rápido y efectivo para el trabajo diario, no necesita mucho cuidado y es bastante exacto. Se ponen cinco gramos de la muestra en un matraz Erlenmeyer de 300 c.c. con un tapón de corcho bihoradado; por uno de los agujeros se introduce un embudo de decantación con llave esmerilada, y por el otro sale un tubo doblado convenientemente que conduce a un vaso de 500 c.c. conteniendo 10 c.c. de solución de sulfato de zinc amoniacal y 200 c.c. de agua destilada. Se añaden 90 c.c. de ácido clorhídrico (1:1) puestos en el embudo de llave, se calienta gradualmente hasta que la muestra se disuelva. Se desconecta el tubo, se le añaden al vaso 3 c.c. de solución de almidón y 90 c.c. de ácido clorhídrico (1:1) y se titula inmediatamente con solución valorada de yodato de potasio hasta la aparición de una coloración azul permanente. El número de centímetros cúbicos gastados, multiplicado por 0.01, nos da el porciento de azufre en la muestra.

**DETERMINACION DE FOSFORO.**— Se emplea el método alcalimétrico que es rápido y exacto, dando muy buenos resultados para bajo contenido de fósforo.

Este método consiste en disolver la muestra en ácido nítrico diluído, hervir para eliminar los óxidos de nitrógeno, exodación de las sustancias orgánicas y la formación cuantitativa de ácido ortofosfórico con un exceso de permanganato de potasio, reducción del exceso de permanganato con ácido clorhídrico, neutralizar el ácido con hidróxido de amonio, disolver los compuestos formados por el hidróxido de amonio con ácido nítrico, precipitar el fósforo como fosfomolibdato de amonio, filtrar para separar el fosfomo-

libdato de amonio de las otras sustancias en la solución, lavar -- hasta que se encuentre libre de hierro y ácidos, titular añadiendo un exceso de solución valorada de hidróxido de sodio y volver a -- titular el exceso de hidróxido de sodio con solución valorada de -- ácido nítrico hasta un color rosado, usando fenolftaleína como in-- dicador.

Se pesan dos gramos de la muestra y se ponen en un matraz -- Erlenmeyer de 300 c.c. agregándosele 45 c.c. de ácido nítrico di-- luído (1:2) para disolver la muestra, se hierve hasta que hayan -- desaparecido los óxidos de nitrógeno añadiéndosele solución de ---  $\text{KMnO}_4$ , y se vuelve a llevar a la ebullición hasta que aparezca un-- color café. Se disuelve el precipitado, que es de  $\text{MnO}_2$ , con ácido-- clorhídrico concentrado, se enfría la solución, y se neutraliza -- todo el ácido con  $\text{NH}_4\text{OH}$ , se disuelve el precipitado con ácido ní-- trico concentrado calentándose a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ ., y se -- le añaden 40 c.c. de solución de  $(\text{NH}_4)_3\text{MoO}_4$  agitando fuertemente -- por lo menos tres minutos. Se deja reposar el fosfomolibdato de -- amonio formado y se estima el contenido de fósforo, si es menos -- de 0.015%. Si es más de esta cantidad, se filtra, lavándose tres -- veces con ácido nítrico diluído y 7 veces con solución al dos por-- ciento de  $\text{KNO}_3$ . El precipitado junto con el filtro pasa a un matraz Erlenmeyer con 75 c.c. de agua destilada, se le añaden 10 gotas -- de fenolftaleína y un exceso de solución de  $\text{NaOH}$ , se agita violen-- tamente hasta que se disgregue el papel, se titula con solución -- valorada de ácido nítrico hasta decoloración y se vuelve a titular con solución valorada de  $\text{NaOH}$  hasta la aparición de un color rosa-- do. La diferencia entre el número de centímetros cúbicos gastados--

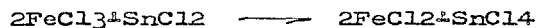
de NaOH, menos los centímetros cúbicos gastados de  $\text{HNO}_3$ , multiplicada por 0.01, nos dá el porciento de fósforo en la muestra.

**DETERMINACION DE SILICIO.**- En la determinación de este elemento se utiliza el procedimiento de ataque, que tiene como base el ácido clorhídrico y el ácido perclórico. Se pesan 4.672 gramos de la muestra y se ponen en una cápsula de porcelana, agregándosele 15 c.c. de  $\text{HClO}_4$  y 30 c.c. de  $\text{HCl}$  para disolverse. Se cubre con un vidrio de reloj para evitar proyecciones al exterior y se hierve durante unos cinco minutos, hasta que se desprendan vapores de ácido perclórico. Se deja enfriar y se le agregan unos 50 c.c. de  $\text{HCl}$  al 5%, llevándose nuevamente a la ebullición, asegurándose de este modo que ya se han disuelto todas las sales solubles. Se deja enfriar y se filtra, lavándose muy bien con agua y ácido clorhídrico al 5%, alternadamente. Se pone el filtro junto con el precipitado en un crisol de platino y se calcina, se enfría en el desecador y luego se pesa como  $\text{SiO}_2$  impuro.- En seguida se humedece el precipitado con unas gotas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , agregándosele luego  $\text{HF}$ . Se calienta hasta el desprendimiento de las últimas trazas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hasta completa evaporación, se vuelve a meter en la mufla, de 3 a 4 minutos, se saca, se enfría y se pesa. El porciento de silicio nos los dá directamente la diferencia del primer peso menos el segundo.

**DETERMINACION DE OXIDO DE HIERRO EN LA ESCORIA.**- Este método es el que usa la compañía norteamericana ARMCO, y consiste en determinar el hierro soluble total y reportarlo como óxido ferroso. Consiste en disolver la muestra con  $\text{HCl}$  diluido, reducir el óxido férrico con  $\text{SnCl}_2$ , enfriar y diluir la solución, remover el --

exceso de cloruro estanoso con cloruro mercúrico, titular el hierro con solución valorada de  $KMnO_4$ , después de haberle añadido la solución tituladora, hasta una coloración rosada, y calcular el resultado como  $FeO$ .

Se pesan 0.5 gr. de la muestra. poniéndose en un vaso de --- 800 c.c. y se le agregan 20 c.c. de agua destilada caliente y 20 c.c. de  $HCl$  (1:1) también caliente, llevándose a la ebullición -- hasta que se disuelva completamente la muestra, tardándose esto - un tiempo aproximado de 2 minutos. Hay veces en que quedan sin -- disolver unas partículas negras que son generalmente de óxido --- crómico, pero continuando la ebullición hasta los 5 minutos, es-- tas partículas también se disuelven. Se le añade  $SnCl_2$  hasta de-- coloración; la reacción es la siguiente:



El  $SnCl_2$  reduce al cloruro férrico, que es de color amarillo, a cloruro ferroso, incoloro, sirviendo esto para saber cuando ha-- sido reducido todo el ión férrico. Un ligero exceso de cloruro -- estanoso es necesario. Se diluye hasta 600 c.c. con agua destila-- da fría. Se le añaden 10 c.c. de solución tituladora y 25 c.c. de solución de  $HgCl_2$ .

Esta solución tituladora se prepara disolviendo 67 gr. de -- sulfato manganeso ( $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ ) en 650 c.c. de agua destilada. Se-- le añaden 80 c.c. de ácido fosfórico concentrado y 130 c.c. de -- ácido sulfúrico concentrado, y se afora hasta un litro con agua - destilada.

La reacción entre el cloruro estanoso y el cloruro mercúrico, es la siguiente:



La solución se deja reposar durante un minuto y se titula -- con solución valorada de  $KMnO_4$  hasta que dé una coloración rosa-- da. Los c.c. gastados nos dá directamente el porciento de  $FeO$  en la muestra.

#### CAPITULO VIII.-

#### C O N C L U S I O N E S .

De acuerdo con el trabajo anterior y con las observaciones -- hechas en la práctica, se han podido obtener las siguientes con-- clusiones:

1.- Debido a las ventajas que presenta este procedimiento -- sobre los otros para la fabricación de acero, este proceso es el más empleado, y aproximadamente el 90% del acero fabricado en todo el mundo es producido en estos hornos de solera abierta.

2.- El principal factor para la obtención de una buena cali-- dad de acero terminado, es la selección adecuada de las materias -- primas. Deben de controlarse rigurosamente los elementos indesea-- bles tales como el fósforo y el azufre, principalmente, los cuales presentan gran dificultad para eliminarlos en los Hornos de Acera-- ción. En esta selección de materias primas también deben de incluig-- se las que se utilizan en el Alto Horno para la obtención de hierro colado, en el cual los elementos más comunes no deben de pasar de ciertos límites. El combustible usado en esta planta constituye -- igualmente un gran problema a causa de su alto contenido de azufre, parte del cual es absorbido por el acero.

3.- El control físico-químico en este proceso Siemens-Martin-- debe de estudiarse por medio de muestras tanto del metal como de -- la escoria. Estas muestras deberán de tomarse cuando menos media --



hora después de que ha fundido completamente la carga, o después de haberse hecho alguna adición al horno.

4.- El control del poder oxidante de la escoria dentro de ciertos límites es muy importante. Esto debe de lograrse con adiciones apropiadas de cal quemada, sílice y espatofluor, basándose en la relación empírica de  $\text{CaO}$  a  $\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ , o por determinaciones de viscosidad.

• El uso de desoxidantes deberá de hacerse guiándose por este poder oxidante de la escoria con el objeto de evitar defectos posteriores en los lingotes.

5.- La temperatura del acero en el momento de la vaciada deberá de ser lo más alta posible, dentro de los límites de resistencia del material refractario, con el objeto de asegurar una buena colada en la olla y una correcta colada en los moldes. Durante el tiempo que estuve practicando en esta planta, pude observar que las temperaturas más convenientes son las que se hayan comprendidas entre los  $1648.8^\circ\text{C}$ . y los  $1671.1^\circ\text{C}$ . para la colada en la olla, y de  $1593.3^\circ\text{C}$ . a los  $1615.50^\circ\text{C}$ . para la colada en molde.

6.- Es necesario que el Laboratorio Químico preste una cooperación adecuada a los fundidores, para que estos lleven un control lo más exacto posible, guiándose por los reportes de las muestras analizadas. Tanto la rapidez como la exactitud de un análisis deberán de ser lo más eficaz posible, predominando la primera pero sin sacrificar la exactitud.

F I N .

mgc.

DIRECTOR GENERAL  
DE LA INDUSTRIA

## B I B L I O G R A F I A .-

The Making, Shaping and Treating of Steel.  
J.M. Camp and C.B. Francis.

Basic Open-Hearth Steel-Making.  
A. I. M. E.

The Manufacture and Fabrication of Steel.  
Ernest J. Teichert.

• Open-Hearth Steelmaking.  
Earnshaw Cook.

El Acero en Acción.  
Charles Parker.

An Introduction to the Metallurgy of Iron and Steel.  
H. M. Boylston.

Enciclopedia de Química Industrial.  
Dr. Fritz Ullmann.

Sampling and Analysis of Carbon and Alloy Steels.  
Chemists of the United States Steel Corp.

Apuntes de Siderurgia.  
Ing. Fernando González Vargas.

Tratado de Química Analítica.  
Dr. F. P. Treadwell.

## TESIS:

Estudio Químico-Metalúrgico de un Horno Siemens-Martin  
para Fabricación de Acero.  
Ing. Fernando González Vargas.

## NOTA.-

Los esquemas del Horno Siemens-Martin son copias de los  
originales que se encuentran en la Cía. Altos Hornos de  
México, S. A., de Monclova, Coahuila.