

200  
200



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Práctica del Uso de Titanio en un Horno-Olla  
de un Acero al Boro/Titanio.**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

PRESENTA

**Alberto Guzmán Moreno**

MEXICO, D. F.

1992.

**FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION .....	1
OBJETIVOS .....	2
I. GENERALIDADES .....	3
A. HORNO OLLA .....	3
B. TITANIO .....	5
II. FUNDAMENTOS TEORICOS .....	6
A. TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES .....	6
1. PROCESO DE DESOXIDACION .....	6
2. PROCESO DE DESULFURACION .....	14
3. MODIFICACION DE LAS INCLUSIONES .....	17
B. DINAMICA DEL PROCESO DE REFINACION .....	21
1. FLUJO DE FLUIDOS Y TRANSFERENCIA DE MASA .....	21
2. SEPARACION DE GASES .....	22
III. EQUIPOS PRINCIPALES DE PRODUCCION DE UN ACERO EN LA ACERIA No. 2 DE T.A.M.S.A. ....	23
A. HORNO DE ARCO ELECTRICO .....	24
B. HORNO OLLA .....	25
C. MAQUINA DE COLADA CONTINUA .....	27
IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	29
A. INTRODUCCION .....	29
B. PROCESO OPERACIONAL DE LA REFINACION SECUNDARIA .....	31
C. METODO EXPERIMENTAL APLICADO .....	33

<b>V. RESULTADOS EXPERIMENTALES</b> .....	<b>35</b>
<b>A. TABLAS DE RESULTADOS</b> .....	<b>35</b>
<b>B. GRAFICAS</b> .....	<b>40</b>
<b>C. MARCHA ESTANDAR</b> .....	<b>48</b>
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>52</b>
<b>A N E X O</b> .....	<b>55</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>86</b>

## SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

[ ]	Representa al elemento o compuesto en el metal.
( )	Representa al elemento o compuesto en la escoria.
a	Actividad.
h	Actividad Henriana.
K	Constante de equilibrio.
$f_i$	Coefficiente de actividad.
$e_i^j$	Parámetro de interacción.
L	Coefficiente de repartición de Nernst.
g	Gas.
T	Temperatura.
P	Presión.
% wt	Porcentaje en peso.
ppm	Partes por millón.
T.A.L.	Toneladas de Acero Líquido.
Dist.	Distribuidor.
E.B.T.	Vaciado excéntrico por el fondo.
Obj.	Objetivo.
CL	Carbono analizado por el equipo LECO.
SL	Azufre analizado por el equipo LECO.

### INTRODUCCION

Desde la década pasada ha sido un reto para los aceristas producir aceros cada vez más limpios, con reducidos niveles de inclusiones, bajos contenidos de azufre y de gases, además del uso eficiente de microaleantes (Ti, B, V, Nb, etc.), para aplicaciones específicas. El incremento en el uso de coladas continuas para el colado de aceros no efervescentes (calmados) ha requerido el control de la temperatura del proceso, composición y homogenización de éstos, así como, de la modificación de inclusiones para que el acero pueda ser colado sin obstrucción en las boquillas de las ollas y distribuidores de la máquina de colada continua.

Estos requerimientos toman una dirección hacia el desarrollo de nuevos procesos, los cuales son llevados a cabo en la olla. Los procesos varían desde un simple burbujeo de argón hasta sofisticados hornos de refinación con capacidad de inyección y de vacío. Esta familia de procesos ha sido llamada Metalurgia de Olla.

## OBJETIVOS

En este trabajo se describen las etapas del proceso de la Refinación Secundaria para el acero código 351 norma T.A.M.S.A. para la fabricación de aceros según normas A.P.I. (American Petroleum Institute) fabricados en Tubos de Acero de México, S. A., para la elaboración de tubos sin costura, en los cuales se tienen variaciones en la eficiencia del titanio durante el proceso de refinación.

El objetivo principal de este trabajo será analizar la práctica de adición y la eficiencia del titanio en sus tres tipos de presentación: FeTi en piedra conteniendo 70 % Ti, FeTiAl en piedra conteniendo 40 % Ti y 27 % Al y FeTi encapsulado conteniendo 70 % Ti. Se pretende obtener la mayor eficiencia posible del titanio, dentro del proceso de la refinación secundaria para un acero al boro/titanio en un horno olla.

Además, se pretende establecer una marcha ideal o estándar que garantice resultados óptimos desde el punto de vista de operación (temperaturas, materiales cargados, tiempos de desulfuración, de desoxidación, disolución y homogenización) y de costos (tiempo de refinación, ataque a refractarios, energía eléctrica consumida, etc.).

## C A P I T U L O I

## I. GENERALIDADES

### A. HORNO OLLA

La producción de un acero se realiza por dos procedimientos convencionales, según las materias primas empleadas: metal fundido o chatarra.

Cualesquiera que sean las materias primas, los dos procedimientos tienen una cosa en común: el tratamiento y el acabado del acero se realizan en un mismo horno. No obstante, la creciente tendencia a mejorar la productividad y la calidad, hace que se tienda a dividir y especializar las diversas fases del proceso, las cuales son:

- 1) Fabricación de acero en hornos de arco eléctrico, en hornos de inducción, por los procedimientos LD, algún proceso de soplado con oxígeno, o en hornos Siemens Martín.
- 2) Afino del acero para obtener aceros de alta calidad. Esta operación puede realizarse en un horno olla.

Los hornos olla, han tenido una gran contribución a la reciente reducción de costos en la fabricación de aceros. Al mismo tiempo este proceso ha incrementado la productividad y la calidad del acero.

Cada vez un mayor número de compañías acereras están usando alguno de los procesos de refinación en la olla, por los numerosos beneficios económicos, de calidad y producción que en él se pueden obtener.

El proceso de refinación del acero en el horno olla, incluye los siguientes puntos:

- a) El recalentamiento del acero líquido con arco eléctrico.
- b) La adición de ferroaleaciones.

- c) El burbujeo de argón para la homogenización de la composición química y de la temperatura, así como la remoción de inclusiones y la aceleración de las reacciones metal-escoria.
- d) El uso de escoria sintética para la desulfuración y remoción de inclusiones.
- e) La inyección neumática de aditivos con calcio para la desulfuración y modificación de inclusiones. Así como, la inyección de microaleantes encapsulados.
- f) La desgasificación mediante vacío para la remoción del hidrógeno y para un menor grado de nitrógeno.

El horno olla puede utilizarse para casi cualquier tipo de operación de tratamiento del acero líquido. Además, pueden realizarse adiciones de cantidades relativamente grandes de ferroaleaciones durante este proceso de refinación.

Adicionalmente, éste puede adaptarse a:

- a) Cualquier horno primario: horno de arco eléctrico, horno de inducción, horno Siemens Martin, L.D. , o alguno de los procesos de soplado con oxígeno.
- b) Cualquier tratamiento de: desgasificación, desoxidación, desulfuración, ajuste de la temperatura y de la composición, y descarburización en el vacío.
- c) Cualquier método de colada: colada de lingotes, colada continua, colada bajo presión, piezas coladas.
- d) Casi cualquier tipo de acero: aceros al carbono, aceros resulfurados, aceros microaleados, aceros de alta y baja aleación, aceros de herramienta, aceros inoxidables, etc. .
- e) Diferentes volúmenes de carga (mayores de 15 ton).

## B. TITANIO

Durante algún tiempo, el titanio fue ampliamente usado como constituyente de los aceros, para el control de la segregación del azufre, fue también un desoxidante popular y usado frecuentemente para controlar la acción efervescente y mejorar la calidad del lingote de aceros no efervescentes (calmados).

El titanio ha sido ampliamente suplantado por el aluminio, pero se ha encontrado nuevas aplicaciones en el control de la forma del sulfuro y como un elemento primario en los aceros de alta resistencia y baja aleación (aceros H.S.L.A.).

El titanio se emplea como un estabilizador de carburos de hierro en aceros inoxidables del tipo 321 (austenítico) conteniendo titanio igual a un quinto del contenido de carbono para prevenir la precipitación del carburo de cromo sobre los límites del grano, durante el calentamiento. Este es también valioso en aceros inoxidables del tipo 409 (ferrítico), ampliamente empleado en la manufactura de convertidores catalíticos automotrices.

En la refinación secundaria de aceros al boro, el titanio se emplea como estabilizador de nitruros, disminuyendo la formación de nitruros de boro, para que así el boro ayude a la templabilidad del acero, además actúa como refinador de grano. También, proporciona una gran resistencia al acero de baja aleación para prevenir el agrietamiento transversal.

## C A P I T U L O    I I

## II. FUNDAMENTOS TEORICOS

Para entender el proceso de metalurgia de la olla, es primordial conocer la termodinámica de las reacciones químicas básicas. Esta información ayudará a definir las posibles reacciones de refinación y las limitaciones del proceso. Debe ser enfatizado que la termodinámica sólo nos permite predecir las posibles reacciones. Sin embargo, éstas pueden tener restricciones cinéticas o de transferencia de masa, las cuales pueden evitar que el equilibrio se alcance en un tiempo razonable. De cualquier manera, si la termodinámica indica que una reacción no ocurre, ésta no ocurrirá bajo ninguna condición.

### A. TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES EN LA OLLA

#### 1. PROCESO DE DESOXIDACION

Uno de los procesos más importantes en metalurgia de olla es la desoxidación. Sin embargo, la desoxidación no solo es importante en la producción de aceros limpios con respecto a los óxidos, si no que también es necesaria para la desulfuración y el control de la forma de los precipitados de tipo sulfuro.

Las reacciones de desoxidación pueden ser descritas usando la constante de equilibrio de desoxidación. La reacción de desoxidación para un elemento aleante  $[M]$  puede ser representado por:



la constante de desoxidación, suponiendo que se forma  $(MxOy)$  puro. Esta dada por:

$$K = [h_M]^x [h_O]^y \dots\dots\dots (2)$$

Donde  $h_M$  y  $h_O$  son definidas como las actividades henrianas, tales actividades de los componentes es igual a su porcentaje en peso a disolución infinita en el hierro.

$$h_i = f_i [i \%wt] \dots\dots\dots (3)$$

El coeficiente de actividad  $f_i$  puede ser corregido para elementos aleantes, - por el uso del parámetro de iteración  $e_i^j$  (6).

$$e_i^j = \left[ \frac{d \log f_i}{d i \%wt} \right] \dots\dots\dots (4)$$

Para la mayoría de los aceros de baja aleación encontrados en metalurgia de - olla, el coeficiente de actividad puede ser tomado como la unidad y la ecuación - núm. (2) se reduce a:

$$K = [\%M]^x [\%O]^y \dots\dots\dots (5)$$

Para la desoxidación, la solubilidad del oxígeno en hierro líquido a 1600 °C es una función de la concentración de los elementos aleantes, ver fig. 1. En todo caso cada elemento está en equilibrio con el óxido puro respectivo (por ejemplo,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc.). Se puede observar claramente que el aluminio es el elemento más eficiente de los desoxidantes comunes seguido por el titanio.

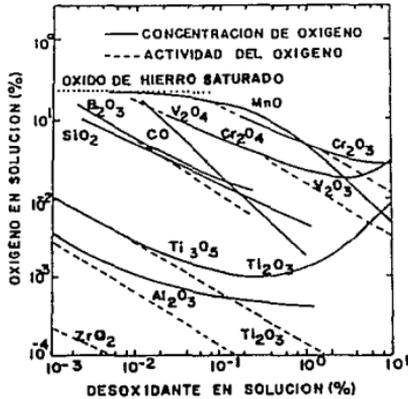


Fig. 1 Equilibrio de desoxidación en aleaciones de hierro líquido a 1600 °C. .... (5)

Es importante hacer la distinción entre el oxígeno total, el oxígeno en solución y la actividad de oxígeno. El contenido de oxígeno total es el valor obtenido del análisis químico, el cual incluye al oxígeno asociado a las inclusiones. El oxígeno soluble o libre, es el oxígeno que está actualmente en solución y no está asociado con inclusiones. Por lo tanto, el oxígeno total es siempre mayor que el oxígeno en solución. Por ejemplo, para el hierro conteniendo 0.01 % Al en equilibrio con  $Al_2O_3$ , el oxígeno soluble es de alrededor de 10 ppm, mientras que el oxígeno total puede ser de 40 ppm. La diferencia de 30 ppm, es el oxígeno asociado con inclusiones de  $Al_2O_3$ . La actividad del oxígeno  $h_O$  es usado en cálculos termodinámicos y es relativo al oxígeno soluble.

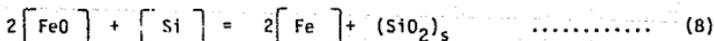
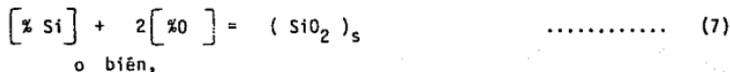
$$h_0 = f_0 \left[ O \text{ \%wt} \right] \dots\dots\dots (6)$$

Para aceros de baja aleación  $f_0$  es aproximadamente igual a uno, por lo tanto, la actividad del oxígeno y el porcentaje de oxígeno soluble son prácticamente del mismo valor.

### 1.1 DESOXIDACION CON Si-Mn

El ejemplo clásico de una desoxidación compleja, es la desoxidación con silicio y manganeso. Cuando estos elementos son usados conjuntamente, el resultado del nivel de oxígeno es mucho menor que para cualquiera de ellos, cuando se usan individualmente.

Las reacciones con el oxígeno se expresan como sigue:



La constante de equilibrio de la reacción núm. (7) y su dependencia de la temperatura, se expresa mediante la ecuación siguiente: (6)

$$K = \left[ a_{\text{Si}} \right] \left[ a_{\text{O}} \right] ; \log K = - \frac{30410}{T} + 11.59 \dots\dots\dots (9)$$

El valor de esta constante de equilibrio a 1600 °C y con una composición mayor de 20 ppm de silicio es  $2.2 \times 10^{-5}$ .

Para el manganeso tenemos que:



La relación de dependencia de la constante de equilibrio de la reacción núm. (10) con la temperatura es la siguiente: (6)

$$K = [a_{Mn}] [a_O] \quad ; \quad \log K = - \frac{14450}{T} + 6.43 \quad \dots\dots\dots (11)$$

El valor de esta constante de equilibrio a 1600 °C y con una composición mayor de 1 % Mn es  $5.1 \times 10^{-2}$ .

El oxígeno soluble en el acero está dado como una función del contenido de manganeso y silicio, representado en la fig. 2. En esta figura se observa que para el caso de 0.1 % Si, cuando no está presente el manganeso, el contenido de oxígeno es de 150 ppm; por el contrario, si el 1.0 % Mn está en el acero, el oxígeno es de 108 ppm. Además, se formará una inclusión líquida que flotará hacia la superficie del acero fácilmente, eliminándose así la obstrucción de las boquillas en colada continua.

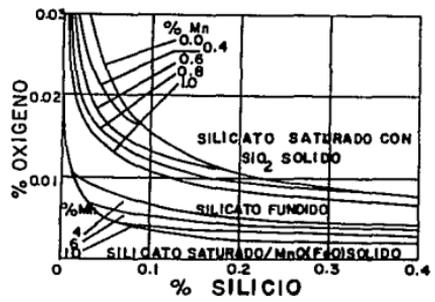


Fig. 2 Equilibrio para la desoxidación de acero simultaneamente con silicio y manganeso a 1600 °C. .... (5)

## 1.2 DESOXIDACION CON Al-Si-Mn

La mayoría de los aceros tratados en la metalurgia de olla contienen Al-Si-Mn. - Diferentes tipos de inclusiones pueden formarse dependiendo de la concentración de los elementos aleantes. El tipo de inclusión primaria depende de los contenidos de aluminio y de silicio, y en un menor grado del contenido de manganeso. En la fig. 3 se muestra el tipo de inclusión formada para un acero Fe-Al-Si-1.0 %Mn. Para otros contenidos de manganeso las curvas son ligeramente diferentes.

Como se representa en la fig. 3 para aceros no efervescentes (calmados) y efervescentes (semicalmados) con contenidos mayores de 0.005 % Al y menores de 1 % Si, la fase en equilibrio es  $Al_2O_3$ . Este es el caso de la mayoría de los aceros tratados en la olla. Por otro lado, a menores niveles de aluminio, una inclusión compleja en estado líquido se formará y para muy bajos niveles de aluminio y porcentajes de silicio mayores del 1 %, el  $SiO_2$  se encuentra en equilibrio.

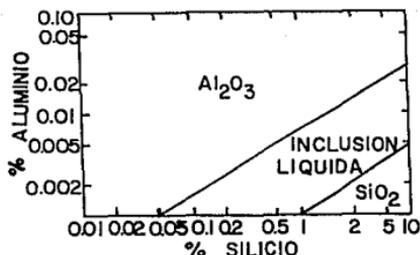


Fig. 3 Equilibrio de inclusiones para un acero Fe-Al-Si-1.0 % Mn a 1600 °C. .... (6)

El aluminio se utiliza para la desoxidación de casi todos los tipos de acero.

Para la reacción siguiente:



La relación de dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura es:

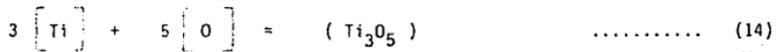
$$K = \frac{[a_{Al}]^2}{[a_O]^3} ; \quad \log K = -\frac{62720}{T} + 20.41 \quad \dots\dots\dots (13)$$

El valor de esta constante de equilibrio a 1600 °C y con una composición mayor de 1 ppm de aluminio es  $4.3 \times 10^{-14}$ . (6)

### 1.3 DESOXIDACION CON TITANIO

Una serie de óxidos se forman por la reacción entre el titanio y el oxígeno, en el hierro líquido, y el equilibrio de desoxidación es más complejo que para los elementos que ya han sido descritos. En el rango de 0.001 a 0.16 % Ti en hierro líquido, el producto de reacción de desoxidación es  $Ti_3O_5$ . Este óxido cambia a  $Ti_2O_3$  entre 0.16 y 2 % Ti y a  $TiO$  cuando el contenido de titanio excede el 2 %. El producto  $TiO_2$  ha sido también identificado con contenidos residuales de titanio en el rango de 0.5 a 1.0 %.

La constante de equilibrio aparente para la formación de  $Ti_3O_5$ , se da como:



y su constante ha sido evaluada mediante la relación siguiente: (6)

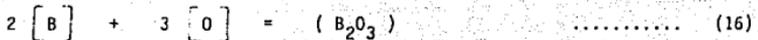
$$K = [a_{Ti}]^3 [a_O]^5 ; \log K = -7.9 \times 10^{-17} \dots\dots\dots (15)$$

El valor de la constante de equilibrio a 1600 °C y con una composición de 0.01 a 0.25 % de titanio es  $7.9 \times 10^{-17}$ .

#### 1.4 DESOXIDACION CON BORO

El boro es un elemento desoxidante débil pero éste se adiciona en aceros no efervescientes (calmados) para mejorar la templabilidad de los mismos.

Para la reacción siguiente:



ha sido definida la constante de equilibrio como: (6)

$$K = [a_B]^2 [a_O]^3 ; \log K = -1.3 \times 10^{-8} \dots\dots\dots (17)$$

El valor de la constante de equilibrio a 1600 °C es  $1.3 \times 10^{-8}$ .

## 2. PROCESO DE DESULFURACION

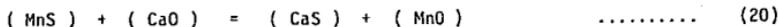
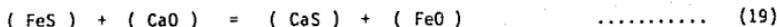
Otra reacción principal en la refinación secundaria del acero mediante la metalurgia de la olla es la reacción de desulfuración. En realidad, la desulfuración es una de las principales reacciones del proceso de interés desde la década pasada. Los dos principales aditivos al acero para la desulfuración en la olla son:  $\text{CaO}$  y  $\text{CaC}_2$ .

El sulfuro de hierro es soluble tanto en el acero como en la escoria. El azufre se reparte entre la escoria y el acero de acuerdo con la ley de repartición de Kernst (1).

$$L = \frac{( \text{FeS} )}{[ \text{FeS} ]} \dots\dots\dots (18)$$

que en condiciones de equilibrio depende de la composición de la escoria y de la temperatura.

En el inicio del proceso reductor se tienen en la escoria las reacciones siguientes: (1)



Y la constante de equilibrio para la reacción número (19) es :

$$K = \frac{( \text{CaS} ) ( \text{FeO} )}{[ \text{FeO} ] ( \text{CaO} )} ; \log K = \frac{-6042}{T} + 1.79 \dots\dots\dots (21)$$

De acuerdo con el log K de la ecuación núm. (21), con el aumento de la temperatura la constante K aumenta, teniéndose un valor aproximado de 0.037 a 1600°C y 0.024 a 1500 °C.

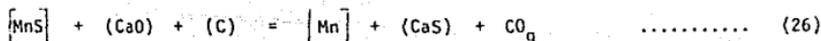
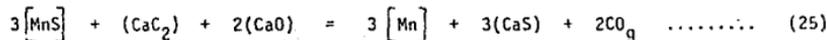
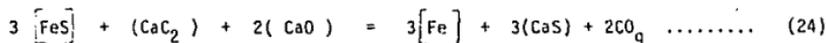
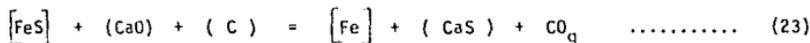
Como se vé, éstas reacciones son reversibles y la eliminación del azufre se lleva a cabo de izquierda a derecha. Cuando hay un alto contenido de FeO en la escoria, la reacción puede tener lugar de derecha a izquierda.

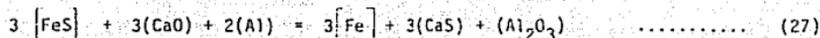
La expresión de la constante de equilibrio muestra que el segundo factor debe aumentar si disminuye el primero:

$$K = \frac{(FeO)}{(CaO)} \cdot \frac{(CaS)}{[FeS]} \quad \dots\dots\dots (22)$$

De esta manera el coeficiente de repartición del azufre entre la escoria y el acero, aumenta si se disminuye en la escoria la relación del FeO con respecto al CaO. (1)

En el horno olla hay una atmósfera reductora y la escoria se desoxida continuamente con carbono, carburo de calcio y aluminio en grano. En estas condiciones, - las reacciones de desulfuración se expresan como sigue:





Estas ecuaciones no son reversibles en la práctica debido a que en las 4 primeras reacciones se desprende CO y en la quinta reacción tenemos  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se combina con el CaO para formar aluminato cálcico. Así que en la olla de refinación se tienen condiciones adecuadas para la desulfuración. Además, el contenido de CaO generalmente alcanza un 60 % y el FeO en la escoria desciende hasta 0.5 %.

Es importante en el proceso de refinación de los aceros, tener una temperatura elevada sobre la reacción de desulfuración, por qué permite aumentar la solubilidad del CaS en la escoria. Es decir, la temperatura elevada facilita la difusión del FeS del acero a la escoria.

Para acelerar la difusión de los componentes hacia la escoria, durante el proceso de refinación, la dinámica del baño líquido tiene una gran importancia. Esta condición se cumple si se agita vigorosamente con argón, durante los procesos de desoxidación y desulfuración.

Por lo que, las condiciones necesarias para una buena desulfuración son:

- a) Alta basicidad de la escoria.
- b) Escoria fluida.
- c) Bajo contenido de FeO en la escoria.
- d) Interacción escoria-acero líquido.
- e) Temperatura alta.
- f) Cantidad suficiente de escoria.

### 3. MODIFICACION DE LAS INCLUSIONES

#### 3.1 CONTROL DE LA FORMA DEL SULFURO

Las inclusiones de MnS tienen un bajo punto de fusión y se deforman en dirección del laminado. Estas inclusiones reducen grandemente las propiedades mecánicas transversales del acero y también causan que el acero sea más susceptible al hidrógeno induciendo el agrietamiento; por lo que, para aplicaciones críticas, estas inclusiones deben ser eliminadas.

Hay dos métodos comunes de obtener el control de la forma de los sulfuros: la adición de calcio o la adición de tierras raras. En ambos casos es necesario desulfurar el acero hasta contenidos de 0.006 %. Cuando el calcio es adicionado en aceros no efervescentes, éste primero convierte las inclusiones de alúmina en aluminatos cálcicos. Si el aluminato de calcio que se forme es mayor en contenido de CaO, la inclusión tiene una elevada capacidad para remover cantidades significativas de azufre. Como se representa en la fig. 4, la concentración de azufre en equilibrio con inclusiones ricas en CaO, se puede remover el azufre remanente después de la desulfuración. La solubilidad del azufre en la inclusión decrece y el CaS se precipita, resultando una inclusión duplex, en la que un anillo de CaS rodea a un aluminato cálcico, como se presenta en la fig. 5.

Una pequeña concentración de calcio (ppm) puede estar en solución. Este calcio puede reaccionar con el azufre de la superficie del aluminato cálcico formado en una inclusión tipo duplex. De cualquier manera, la solubilidad de calcio en aceros conteniendo oxígeno y azufre es muy baja. Este tipo de inclusiones es esférica y tiene un punto de fusión alto. Por lo que, éste precipitado se deformará sólo durante el laminado en caliente.

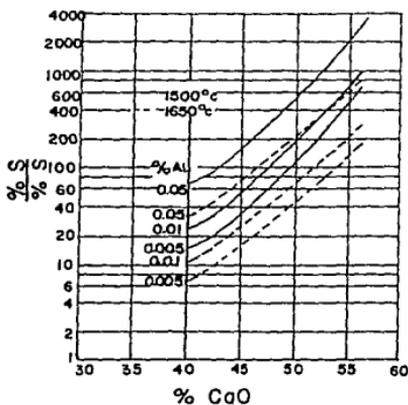


Fig. 4 Relación de azufre entre la escoria y el metal para una aleación Fe-Al en equilibrio con escorias  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . ..... (6)

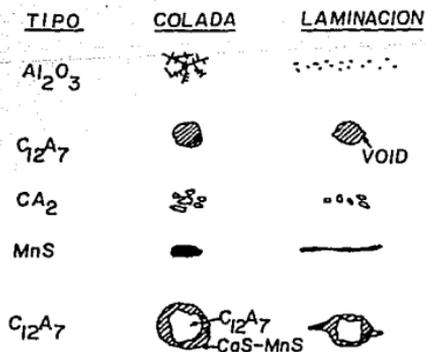


Fig. 5 Diagrama esquemático de las inclusiones en aceros tratados con aluminio. .... (6)

### 3.2 CONTROL DE LA FORMA DEL OXIDO

Frecuentemente se desea modificar a los óxidos, por lo que, las inclusiones de alúmina se transforman en aluminatos de calcio para permitir al acero continuar - la colada sin obstrucción en las boquillas del distribuidor de la colada continua. Los variados tipos de inclusiones que pueden estar presentes en aceros tratados - aluminio, están representados en la fig. 5. Si la alúmina esta presente durante - durante un laminado, las dendritas se dividirían dando una inclusión alargada, la cuál sería un serio defecto superficial, entonces, la formación de aluminatos de calcio son preferidos para su calidad superficial.

La alúmina es un sólido a la temperatura de colada continua. Esta alúmina puede acumularse en las boquillas del distribuidor causando obstrucción; sin embargo, - se ha encontrado que si un aluminato de calcio líquido se forma, el acero puede ser colado sin obstrucción (6). Esto es, se prefiere que se forme un aluminato de calcio, que es un líquido a la temperatura de colada. Estas inclusiones son ricas en CaO y se forman más rápidamente.

### 3.3 REACCIONES DE CALCIO EN EL ACERO

Cuando el calcio es adicionado en aceros no efervescentes (calmados), éste puede reaccionar con el oxígeno, azufre y modificar las inclusiones.

En tanto que, para un acero no efervescente el calcio modificará primero a los óxidos, Para determinar si se forma CaS o  $C_{12}A_7$  ( $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ ), se debe considerar el equilibrio siguiente: (6)



El nivel de azufre en donde el CaS es más estable depende del contenido de aluminio. En la fig. 6 se representan las condiciones para formar CaS,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (CA) o  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ), a 1550 °C. La estabilidad de estas especies se establece en función del contenido de aluminio y azufre.

Debe notarse que los equilibrios se alcanzan con una actividad unitaria de CaS. Sin embargo, si el CaS se forma en conjunto con MnS, su actividad es menor. Por lo que, las inclusiones de CaS-MnS se formarían a niveles bajos de aluminio y azufre, como se observa en la fig. 6.

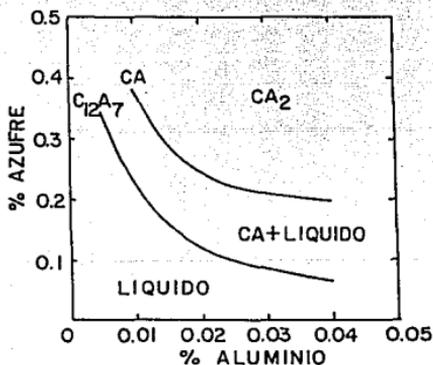


Fig. 6 Equilibrio de inclusiones formadas en aceros tratados con calcio como una función del contenido de aluminio y azufre a 1550 °C. .... (6)

## B. DINAMICA DEL PROCESO DE REFINACION

### 1. FLUJO DEL FLUIDO Y TRANSFERENCIA DE MASA

Se utiliza la agitación con argón en los procesos de refinación en las ollas para homogenizar la temperatura y la composición química del acero, para la flotación de inclusiones, y para la interacción acero-escoria. Guthrie (6) considera que, en ollas agitadas con gas, la velocidad de circulación del fluido es proporcional al flujo gaseoso, profundidad del acero y al radio de la olla, esto es:

$$V \propto (\text{flujo gaseoso})^{1/3} (\text{profundidad del acero})^{1/4} (\text{radio de olla})^{-1/3} \dots \quad (29)$$

Tradicionalmente, se ha preferido un flujo moderado para la agitación y remoción de inclusiones. Si el flujo gaseoso es demasiado elevado causará una gran interacción acero-escoria, la cual puede incrementar el número de inclusiones en el producto final. Sin embargo, cuando se usa un flujo gaseoso alto se obtiene una mayor transferencia de masa.

En general, es mejor usar inicialmente un flujo alto para coadyuvar a las reacciones químicas seguido de un flujo bajo (agitación suave) para hacer flotar los productos de reacción y no absorber gases atmosféricos.

## 2. SEPARACION DE GASES

Los gases hidrógeno y nitrógeno, son indeseables en el acero debido a que son la causa de diversos defectos en él. La solubilidad de estos gases en el acero - esta influenciada por la presión y la temperatura. Sieverts (1) expresa dicha solubilidad por medio de la fórmula:

$$\% N = k_1 \sqrt{P_{N_2}} \quad ; \quad \% H = k_2 \sqrt{P_{H_2}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

en donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes de solubilidad.  $P_{N_2}$  y  $P_{H_2}$  son las presiones parciales del nitrógeno y del hidrógeno, respectivamente.

Así a una temperatura dada, la solubilidad de los gases es proporcional a su presión parcial.

El hidrógeno causa la fragilidad del acero y es la causa principal de la formación de burbujas.

La fuente de hidrógeno en el acero, es la herrumbre (hidróxido de hierro), la humedad de los materiales de carga, la humedad de la cal expuesta al aire y a la humedad del aire.

El hidrógeno se forma a partir del vapor de agua, en presencia de hierro.

El acero absorbe nitrógeno por su exposición a la atmósfera. De lo anterior, se deduce la importancia de la eliminación de éstos gases, durante los procesos de fusión y colada. La forma más simple y económica de eliminación se presenta - durante el período oxidante de la colada, es decir en el horno de arco eléctrico mediante el burbujeo intenso del baño.

El mecanismo de eliminación del hidrógeno y del nitrógeno se lleva acabo por la salida de las burbujas del CO que se obtienen de la oxidación del exceso de carbono.

### C A P I T U L O    I I I

### III. EQUIPOS PRINCIPALES DE PRODUCCION DE ACERO EN LA ACERIA No. 2 DE T.A.M.S.A.

Desde 1987 T.A.M.S.A. comenzo a trabajar con nuevos desarrollos tecnológicos en la fabricación de acero con el arranque de la acería No. 2, por la ruta Horno de Arco Eléctrico (E.B.T.) — Horno Olla — Colada Continua (Redondos).

Con estos nuevos desarrollos se han disminuido los parámetros operativos, tales como: tiempos de vaciado a vaciado, consumo de energía eléctrica, de electrodos y de refractarios, así como las ventajas metalúrgicas inherentes a un vaciado libre de escoria hacia el horno olla.

Además, al utilizar este proceso se disminuye grandemente el porcentaje de rechazo, la carga al mil y se eliminan las operaciones del método convencional de colado en lingoteras.

El objetivo básico de esta nueva tecnología es producir más toneladas por hora/hombre, a un menor costo, con mejores rendimientos y de mayor calidad del acero.

## A. UN HORNO DE ARCO ELECTRICO

Durante la década de los 70's, varias técnicas se desarrollaron para mejorar la eficiencia y la productividad del horno de arco eléctrico. Lo más importante de esto son:

- Paredes y bóvedas enfriadas por agua.
- Mejoramiento de los materiales refractarios en el crisol.
- Los transformadores del horno con altos voltajes secundarios permitiendo el uso de arcos largos.
- Control automático del horno.
- Sistema de extracción de humos enfriado por agua.
- Vaciados libres de escoria.

En la acería No. 2, el horno de arco eléctrico es operado exclusivamente como una unidad de fusión de chatarra y hierro esponja, en donde se lleva a cabo principalmente la desfosforización, descarburización, desgasificación y el aumento a la temperatura de vaciado requerida.

A continuación se dan a conocer los datos técnicos principales del horno de arco eléctrico:

Marca	Demag
Diámetro del crisol	7 m
Tipo de refractario	Básico
Paneles enfriados por agua	Si
Bóveda enfriada por agua	Si
Capacidad nominal	170 T.A.L.
Potencia del transformador	80 MVA
Voltaje secundario	770 V

Corriente secundario	77 KA/Fase
Diámetro del electrodo	610 mm
Diámetro del círculo de los electrodos	1350 mm
Extracción de humos enfriada por agua	Si
Vaciado por el fondo excéntrico (E.B.T.)	Si
Tiempo de fusión estándar	90 min
Movimientos del horno	Hidráulicos

#### B. UN HORNO OLLA

La aplicación tecnológica del horno olla para la refinación secundaria del acero es vital para incrementar la productividad, mejorar la calidad y limpieza de los aceros.

La decisión de instalar el horno olla para refinar el acero y utilizar el horno de arco eléctrico sólo como unidad de fusión deriva de las siguientes limitaciones que presenta el horno convencional en la fabricación del acero:

- 1) Después del período de oxidación no es posible cambiar rápida y totalmente a - a condiciones reductoras.
- 2) Las reacciones entre el acero líquido y la escoria ocurren a velocidades bajas debido a que el área de contacto de la interfase metal-escoria es pequeña y la agitación del baño es mínima.
- 3) No es posible tener un control estrecho de la composición química debido al - bajo rendimiento de las ferroaleaciones y el limitado nivel de desoxidación - alcanzado.
- 4) Las temperaturas de trabajo son elevadas con lo que se tiene un mayor consumo de energía eléctrica, electrodos y refractarios del horno.

- 5) Al hacer el ajuste de la composición química del acero, el tiempo de vaciado a vaciado (tap to tap) se incrementa considerablemente, lo que significa menor T.A.L./h .

Las velocidades de refinación del acero y la eficiencia de éste depende fundamentalmente del grado de contacto alcanzado entre la escoria y el acero líquido, que es básicamente la ventaja que nos ofrece el horno olla sobre los procesos convencionales.

Las operaciones que se pueden llevar a cabo en el horno olla como unidad de refinación del acero, son las siguientes:

- 1) Calentamiento del acero por arco eléctrico.
- 2) Agitación intensa del acero por inyección de argón.
- 3) Adición de escorias sintéticas para desoxidar y desulfurar.
- 4) Inyección de materiales encapsulados para modificar inclusiones y mejorar la colabilidad del acero.
- 5) Ajuste preciso de la composición química del acero con la adición de ferroleaciones.
- 6) Flotación de inclusiones por el prolongado tiempo de agitación con argón.

A continuación se dan a conocer los datos técnicos principales del horno olla:

Marca	Demag
Tipo	Olla con arco eléctrico
Tipo de refractario	Básico
Diámetro de la olla	4 m
Capacidad nominal	150 T.A.L.
Bóveda enfriada por agua	Sí
Potencia del transformador	10 MVA

Voltaje del secundario	100 - 240 v
Corriente del secundario	24 KA/Fase
Diámetro del electrodo	355 mm
Diámetro del círculo de los electrodos	950 mm
Extracción de humos enfriado por agua	Si
Agitación	Con argón a través de 2 tapones porosos por el fondo de la olla.
Tiempo de afinación estándar	50 min.
Sistema de alimentación de ferroaleaciones	De 11 tolvas y un sistema de bandas.
Carro eléctrico porta-olla	Con capacidad nominal de 260 ton M.

### C. UNA MAQUINA DE COLADA CONTINUA

El propósito fundamental de la colada continua es pasar del proceso convencional de vaciado en lingoteras, a vaciar en forma continua y que se obtenga un producto que puede ser transferido directamente al proceso de acabado, además de que al utilizar éste procedimiento, se incrementa el rendimiento y también se mejora tanto la calidad superficial como interna del producto.

A continuación se dan a conocer los datos técnicos principales de la colada continua:

Tipo de máquina	Arco de circunferencia con molde curvo
-----------------	--

Radio de colada	13 m
Núm. de líneas de producción	5
Capacidad de producción	450 T.A.L./Anuales
Tipo de producto	Barras redondas de diámetros: 215 mm, 270 mm, 310 mm .
Longitudes del producto	De 7.75 m hasta 15 m .
Velocidad estándar de colada	215 ----- 1.5 m/min 270 ----- 1.02 m/min 310 ----- 0.77 m/min
Tiempo de colada estándar	70 min
Capacidad del distribuidor	27 T.A.L.
Torreta	Giratoria (360°) con capacidad de 500 ton M .

## C A P I T U L O   I V

#### IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

##### A. INTRODUCCION

Esta parte que corresponde al desarrollo experimental se presenta la práctica de la adición del titanio en sus tres tipos de presentación dentro del proceso de la refinación secundaria para un acero al boro/titanio en un horno olla. Realizandose 30 coladas del acero código 351.

Se tomarón 3 y en algunos casos 4 muestras de acero por colada influenciadas por diferentes variables, como son: el tiempo, la temperatura, la desulfuración, la composición química, etc. .

Debido a lo repetitivo que sería el presentar la historia completa de cada una de las coladas, sólo se resumirá en una hoja de colada los puntos y factores más importantes que intervinieron en ellas y que en un momento dado pueden fácilmente ser interpretadas como son: materiales cargados, composición química, tiempos, temperaturas, etc. . Estas hojas de colada pueden ser consultadas en el Anexo.

Todo esto con el fin de encontrar por medio del estudio de la refinación secundaria, los parámetros claves que determinen la eficiencia máxima del titanio, así como optimar la refinación del acero.

Antes de la descripción operacional se dará una breve información del tipo de acero estudiado.

Acero código T.A.M.S.A.:	351
Acero al Boro:	C-75 T-2, N-80, L-80 T-1, C-95 P105.
Usos:	Tubería de Revestimiento (Casíng) Tubería de Producción (Tubíng)
Tratamiento térmico:	Templado y Revenido

PROPIEDADES MECANICAS SEGUN ESPECIFICACIONES DEL A.P.I.

Grado	Limite de Fluencia		Resistencia de Tensión			
	Mínimo	Máximo	Mínimo			
	PSI	Kg/cm <sup>2</sup>	PSI	Kg/cm <sup>2</sup>	PSI	Kg/cm <sup>2</sup>
C - 75	75000	52.7	90000	63.3	95000	66.8
L - 80	80000	56.2	95000	66.8	95000	66.8
N - 80	80000	56.2	110000	77.3	100000	70.3
C - 95	95000	66.8	110000	77.3	105000	73.8

Alargamiento

Dureza

% Mín. en 2"

Rc.

16.0

-----

16.0

23 Máx.

16.0

-----

16.0

25.4 Máx.

Todas estas especificaciones son dadas por las normas del A.P.I. (American Petroleum Institute).

## ANALISIS QUIMICO ESPECIFICADO DEL ACERO

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Mín. (%)	0.20	1.15	0.20	-----	-----	-----	-----	-----	-----
Máx. (%)	0.24	1.30	0.35	0.020	0.010	0.10	0.10	0.10	0.25
Obj. (%)	0.21	1.20	0.25	-----	-----	-----	-----	-----	-----
	Sn	Al	B	Ti					
	-----	0.020	0.0010	0.020					
	0.020	0.035	0.0020	0.035					
	-----	0.030	0.0015	0.030					

## B. PROCESO OPERACIONAL DE LA REFINACION SECUNDARIA

A manera de ejemplo, se describe una historia de la refinación secundaria tomada de la práctica, donde se muestran los pormenores de la colada número 75727 del acero código 351. El análisis químico del acero en el transcurso de esta colada, así como la cantidad de materiales cargados y otros detalles, deben ser consultados en la hoja de colada correspondiente, encontrándose en el Anexo. Esto con el objeto de ejemplificar la interpretación de observaciones, los resultados y las adiciones hechas durante el proceso.

## 1.- Recepción de la olla de vaciado: (06:45 h).

- Se tara la olla.
- Se colocan las mangueras para el flujo de argón y para el flujo de aire a los resortes de la válvula deslizante.

- 2.- Olla de vaciado cargada en el fondo con Al en panes y grafito: (06:53).
- 3.- Olla posicionada debajo del E.B.T. : (06:55 h).
- 4.- Inicio del vaciado del horno: (06:57 h).
  - Inyección del flujo de argón.
- 5.- Adición de FeSiMn y CaO a la olla: (06:58 h).
- 6.- Fin de vaciado del horno: (07:00).
- 7.- Olla en la unidad de refinación e inicio de la refinación del acero: (07:01).
- 8.- Aspecto de la escoria: fluída y homogénea.
- 9.- 1º preliminar de acero a las 07:02 h. (T = 1628 °C).
- 10- Envío de la muestra al laboratorio químico.
- 11- Recepción del análisis químico: (07:07 h).
- 12- Ajuste de los elementos aleantes (con FeSiMn, FeMn, Al en donas, grafito) Y la mezcla reductora (con CaC<sub>2</sub>, CaO, Al en grano): (07:08 h).
- 13- Aspecto de la escoria: semifluída y homogénea.
- 14- 2º preliminar de acero a las 07:22 h. (T = 1599 °C).
- 15- Envío de la muestra al laboratorio químico.
- 16- Recepción del análisis químico: (07:27 h).
- 17- Ajuste de los elementos aleantes (con FeMn, grafito, FeTiAl) y CaO: (07:28).
- 18- Aspecto de la escoria: espumosa y homogénea, (T = 1597 °C).
- 19- 3º y última preliminar a las 07:48 h, (T = 1589 °C).
- 20- Envío de la muestra al laboratorio químico.
- 21- Recepción del análisis químico: (07:53 h).
- 22- Temperatura antes de la inyección de CaSi: 1585 °C.
- 23- Inicio de la inyección de CaSi: (07:56 h).
- 24- Fin de la inyección de CaSi: (07:58 h).
- 25- Cierre del flujo de argón: (08:00 h).
- 26- Fin de la refinación del acero y envío de la colada a colada continua: (08:02 h).

### C. METODO EXPERIMENTAL APLICADO

La adición del titanio en el horno olla para el acero código 351 fué de la siguiente manera:

- 1) La adición de FeTiAl (40 % Ti, 27 % Al, con granulometría de +1/2" el 88.04 % y -1/2" el 11.95 %), se llevo a cabo en el último ajuste de elementos aleantes, previamente desoxidado y desulfurado el acero, dejándolo caer sobre el flujo de argón. Dándole un tiempo de 4 min para su disolución y homogenización, posteriormente se tomó la muestra de acero para checar el rendimiento y que el % de titanio se encontrara dentro del rango de la composición química.
- 2) Se adiciono FeTi (70 % Ti, 4 % Al; con granulometría entre 1" a 2.5"), en el último ajuste de elementos aleantes, previamente desoxidado y desulfurado el acero, dejándolo caer sobre el flujo de argón. Dándole un tiempo de 4 min para su disolución y homogenización, posteriormente se tomó la muestra de acero para checar el rendimiento del titanio y la composición química del acero.
- 3) La inyección de FeTi encapsulado (70 % Ti), es inyectado neumáticamente a un lado del flujo de argón a una velocidad de 170 m/min . Previamente desoxidado y desulfurado el acero y en el último ajuste de elementos aleantes Después de 2 min de disolución y homogenización, es tomada la muestra de acero, para checar el rendimiento del titanio y la composición química del acero.

Cada muestra tomada es enviada inmediatamente al laboratorio químico, donde el carbono, azufre y nitrógeno son analizados por los equipos LECO y los demás elementos son analizados por el Espectrometro de Emisión.

El control del flujo de argón es controlada por la presión, que normalmente fluctua de 2 a 5 Kg/cm<sup>2</sup> y la cuál depende de la vida del tapón poroso y de la agitación requerida.

La alimentación de cal se lleva a cabo en forma intermitente hasta formar una escoria de 4 a 5 cm de espesor. La cantidad de cal que se adiciona es de aproximadamente de 6 a 8 Kg/T.A.L. , dependiendo tambien de la fluidez de la escoria y del contenido de azufre.

## C A P I T U L O V

## V. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La mejor manera de entender los resultados obtenidos en cualquier estudio realizado, es graficándolos para saber rápidamente la tendencia o comportamiento de los mismos.

Por lo que, se presentarán en este capítulo las tablas generales del análisis químico y el porcentaje de eficiencia del titanio, así como otros datos de la colada, al igual que la serie de gráficas que se desarrollan a partir de los resultados obtenidos en el estudio de la adición del titanio y de la refiración del acero código 351. Además, se explicará brevemente los resultados obtenidos.

Finalmente, a partir de las 30 coladas estudiadas y de muchas otras que se observaron del mismo tipo de acero, se establece una marcha ideal o estándar que garantiza resultados óptimos desde el punto de vista de operación (temperaturas, materiales cargados, tiempo de disolución, homogenización, etc.) y de costos (tiempo de refinación, energía eléctrica consumida, ataque a refractarios, etc.).

### A. TABLAS DE RESULTADOS

A continuación se muestran las tablas generales del análisis químico de la composición final del acero código 351 y los rendimientos obtenidos en cada colada.

## ANALISIS QUIMICO FINAL (%) EN DISTRIBUICION DEL ACERO CODIGO 351.

No. COLADA	C	S	Mn	Si	P	Mo	Cr	Ni	Cu	Sn	Al	Ti	B	Ca	N
1- 75719	.208	.007	1.27	.26	.008	.02	.03	.06	.09	.007	.029	.033	.0014	.0012	.0098
2- 75720	.199	.008	1.24	.24	.008	.03	.05	.07	.11	.008	.033	.034	.0017	.0013	.0097
3- 75723	.215	.006	1.20	.25	.013	.02	.05	.06	.08	.006	.025	.026	.0015	.0011	.0090
4- 75724	.203	.006	1.21	.23	.011	.04	.06	.06	.09	.007	.023	.025	.0014	.0011	.0085
5- 75726	.213	.005	1.20	.25	.009	.03	.05	.06	.09	.008	.025	.025	.0012	.0014	.0101
6- 75727	.216	.005	1.21	.25	.009	.03	.05	.08	.10	.009	.026	.026	.0015	.0013	.0106
7- 75728	.207	.008	1.20	.26	.008	.05	.05	.07	.11	.009	.037	.027	.0014	.0018	.0093
8- 75731	.210	.009	1.26	.26	.010	.02	.04	.06	.11	.009	.032	.025	.0015	.0013	.0100
9- 75732	.208	.009	1.18	.24	.009	.02	.03	.07	.09	.009	.032	.026	.0014	.0015	.0088
10- 75739	.209	.005	1.23	.25	.008	.03	.05	.07	.11	.008	.018	.027	.0016	.0008	.0096
11- 75847	.217	.010	1.22	.27	.009	.05	.09	.07	.10	.006	.020	.025	.0013	.0018	.0087
12- 75849	.223	.009	1.20	.25	.008	.05	.06	.08	.10	.007	.025	.025	.0015	.0016	.0092
13- 75852	.206	.010	1.25	.25	.010	.04	.07	.06	.12	.006	.022	.026	.0014	.0018	.0068
14- 75855	.210	.006	1.19	.29	.009	.05	.11	.06	.10	.007	.027	.024	.0013	.0017	.0064
15- 75857	.233	.006	1.25	.27	.010	.04	.07	.05	.10	.006	.023	.024	.0013	.0016	.0082
16- 75858	.221	.007	1.22	.25	.009	.04	.05	.05	.10	.006	.020	.021	.0013	.0016	.0084
17- 75859	.213	.005	1.23	.25	.009	.03	.04	.05	.08	.006	.025	.024	.0012	.0015	.0069
18- 75862	.220	.005	1.27	.26	.008	.05	.07	.08	.15	.008	.021	.024	.0014	.0015	.0069
19- 75863	.210	.002	1.22	.26	.007	.04	.04	.05	.10	.006	.021	.025	.0016	.0016	.0071
20- 75866	.210	.009	1.23	.26	.012	.04	.06	.08	.09	.006	.026	.024	.0014	.0015	.0060

21- 76764	.225	.006	1.23	.27	.008	.02	.05	.06	.17	.010	.026	.027	.0017	.0014	.0080
22- 76770	.234	.005	1.26	.30	.012	.02	.05	.08	.18	.015	.021	.026	.0020	.0014	.0088
23- 76771	.215	.009	1.21	.27	.009	.03	.07	.07	.18	.013	.032	.029	.0016	.0016	.0080
24- 76772	.212	.009	1.21	.27	.008	.04	.06	.08	.19	.014	.033	.027	.0017	.0014	.0082
25- 76775	.211	.005	1.22	.27	.007	.02	.05	.05	.12	.008	.029	.029	.0014	.0015	.0072
26- 76779	.224	.004	1.23	.27	.007	.02	.06	.09	.16	.012	.027	.027	.0015	.0016	.0078
27- 76780	.228	.007	1.20	.27	.008	.02	.06	.07	.17	.012	.025	.026	.0015	.0014	.0076
28- 76782	.214	.008	1.23	.27	.011	.04	.08	.07	.21	.013	.025	.027	.0016	.0018	.0100
29- 76783	.208	.005	1.22	.27	.010	.01	.08	.04	.08	.019	.027	.024	.0017	.0012	.0055
30- 76787	.206	.005	1.21	.26	.008	.02	.04	.05	.16	.012	.030	.028	.0015	.0015	.0066

RENDIMIENTOS OBTENIDOS AL ADICIONAR FeTiAl EN PIEDRA

( 40 % Ti y 27 % Al )

No.	COLADA	Ti Rend. (%)	B Rend. (%)	S Desulf. (%)	Ti/N
1-	75719	58.07	62.69	61.12	3.37
2-	75720	59.65	75.89	50.00	3.50
3-	75723	58.89	65.22	66.67	2.89
4-	75724	56.96	60.87	62.50	2.94
5-	75726	57.83	52.98	73.69	2.47
6-	75727	61.23	71.60	70.59	2.45
7-	75728	61.06	68.46	50.00	2.90
8-	75731	60.09	68.77	62.50	2.50
9-	75732	61.90	60.03	60.84	2.95
10-	75739	60.81	72.99	70.58	2.81
	x	59.65	65.95		
	$\bar{G}_n$	1.57	6.59		

$$(\%) \text{ Rend.} = \frac{(\%) \text{ Real}}{(\%) \text{ Teorico}} \times 100$$

El (%) de desulfuración corresponde de la primera muestra de acero a la muestra del distribuidor.

RENDIMIENTOS OBTENIDOS AL ADICIONAR FeTi EN PIEDRA  
( 70 % Ti )

No.	COLADA	Ti	B	S	Ti/N
		Rend. (%)	Rend. (%)	Desulf. (%)	
11-	75847	67.09	61.90	56.52	2.87
12-	75849	67.57	71.19	55.00	2.72
13-	75852	68.42	65.36	56.52	3.82
14-	75855	65.93	63.32	72.73	3.75
15-	75857	66.66	63.91	64.70	2.92
16-	75858	65.97	64.35	58.82	2.50
17-	75859	66.66	61.49	58.33	3.29
18-	75862	66.21	68.48	66.66	3.48
19-	75863	68.53	77.78	80.00	3.52
20-	75866	68.16	62.68	52.63	4.00
	$\bar{x}$	67.12	66.05		
	$\sigma_n$	0.94	4.84		

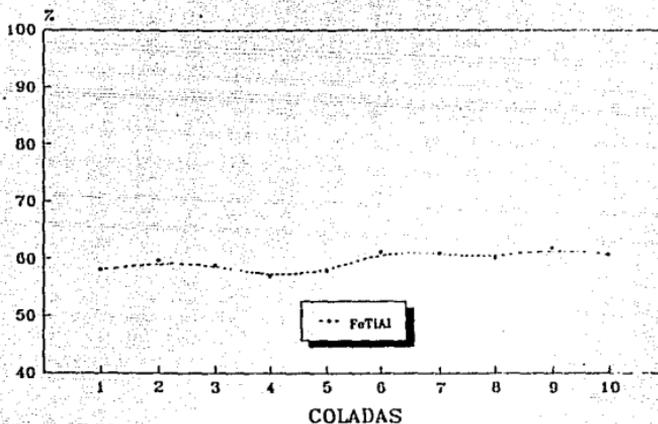
RENDIMIENTOS OBTENIDOS AL ADICIONAR FeTi ENCAPSULADO  
( 70 % Ti )

No.	COLADA	Ti Rend. (%)	B Rend. (%)	S Desulf. (%)	Ti/N
21-	76764	83.00	68.68	64.70	3.35
22-	76770	79.48	80.32	70.59	2.95
23-	76771	85.56	72.49	57.14	3.62
24-	76772	85.98	78.34	52.63	3.29
25-	76775	87.77	62.36	73.68	4.03
26-	76779	80.89	66.14	77.77	3.46
27-	76780	80.28	68.18	68.18	3.42
28-	76782	79.48	65.36	77.77	2.70
29-	76783	87.48	66.07	64.28	4.36
30-	76786	87.35	66.90	66.66	4.24
	$\bar{x}$	83.73	69.48		
	$\sigma_n$	3.29	5.52		

B. GRAFICAS.

A continuación se presentan las gráficas desarrolladas.

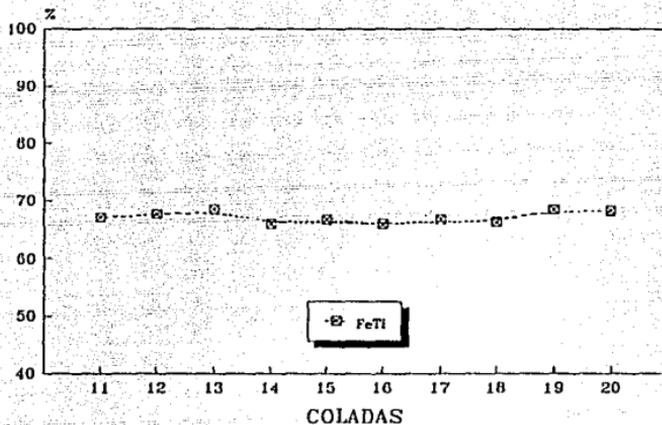
RENDIMIENTO DEL TITANIO EN 10 COLADAS  
CON FeTiAl EN PIEDRA



Gráfica A.

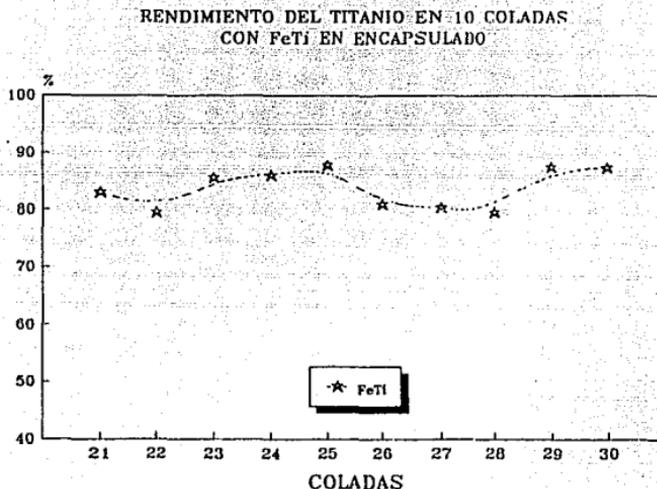
La gráfica nos muestra que en la adición de FeTiAl en piedra, se obtuvo un rendimiento promedio de 59.65 % Ti con una desviación estándar de 1.57. Siendo un rendimiento bajo en el cuál influye la baja densidad de la ferroaleación, provocando la flotación y ésto hace una fácil oxidación, por una escoria no completamente desoxidada. Además, el aluminio presente en la ferroaleación protege muy poco al titanio de la reacción con el oxígeno en el acero líquido.

### RENDIMIENTO DEL TITANIO EN 10 COLADAS CON FeTi EN PIEDRA



Gráfica B.

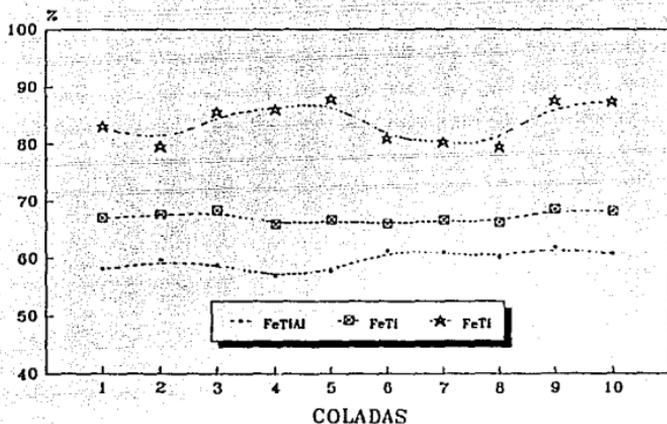
El rendimiento promedio del titanio cuando se adiciona FeTi en piedra fué de 67.12 % con una desviación estándar de 0.95. Siendo también un bajo rendimiento - influenciado por la baja densidad, por una menor área superficial y una menor velocidad de disolución de la ferroaleación, comparada con el FeTi encapsulado que es un polvo dentro del alambre.



Gráfica C.

Con el FeTi encapsulado se alcanzó un rendimiento promedio de 83.73 % Ti con una desviación estándar de 3.29. Siendo posible por la mayor penetración del encapsulado dentro del acero, además una mayor área superficial, mayor velocidad de disolución y no está en contacto con la escoria. Esta eficiencia puede ser aumentada y bajar la desviación estándar con un mayor control en los parámetros operativos.

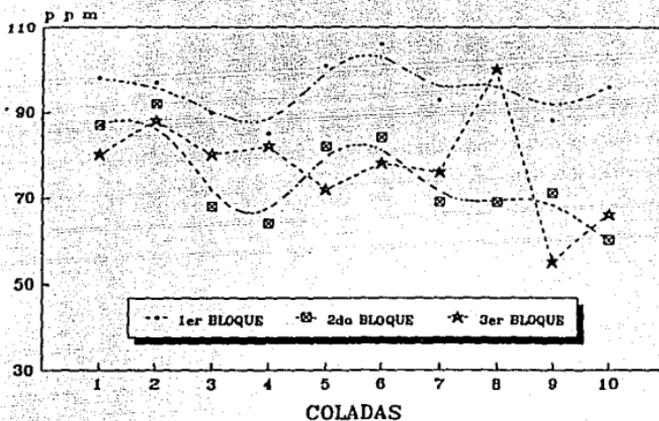
RENDIMIENTO DEL TITANIO EN 30 COLADAS  
CON LOS TRES TIPOS DE PRESENTACION



Gráfica D.

Como es de observarse en la gráfica, la ferroaleación que mayor beneficio--rendimiento nos da, es el FeTi encapsulado, seguido por el FeTi y el FeTiAl ambos en forma de piedra. Teniendose que la inyección de FeTi encapsulado penetra dentro del acero y no esta en contacto con la escoria, por qué éste es inyectado a una velocidad de 170 m/s y se disuelve más rápidamente, siendo el más práctico y más preciso.

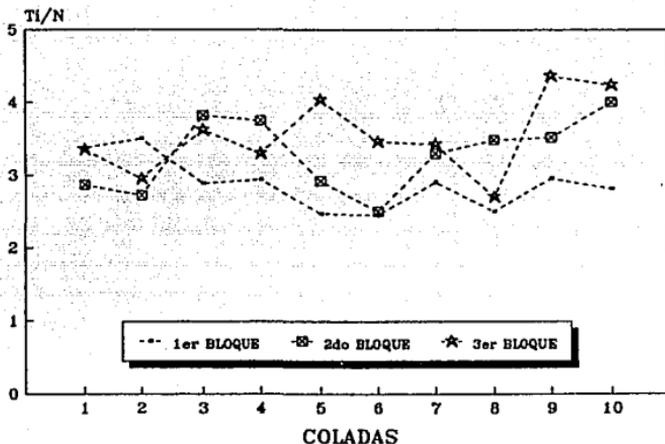
CONTENIDO DE NITROGENO EN DISTRIBUIDOR  
EN 30 COLADAS



Gráfica E.

Existe una gran diferencia de nitrógeno final en el distribuidor de cada colada, puesto que cada colada es diferente y además hay un incremento, tanto en el horno olla como en colada continua. Por lo que es recomendable que en el horno de fusión el contenido de nitrógeno no sea mayor de 70 ppm y que en los siguientes procesos, el acero este lo menos posible expuesto al aire atmosférico, para que al final no se rebase el límite máximo que es de 100 ppm de nitrógeno.

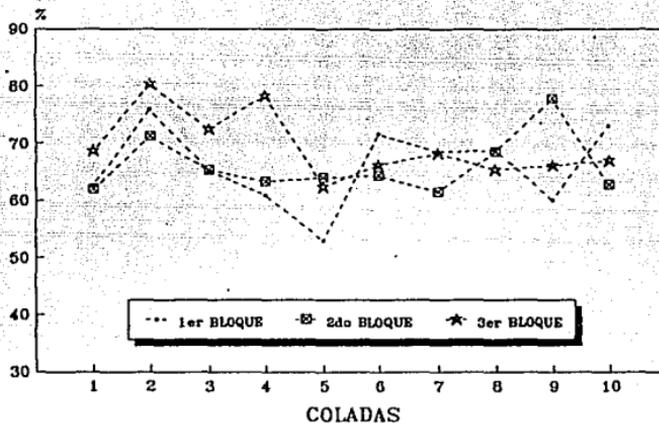
## RELACION TITANIO/NITROGENO EN 30 COLADAS



Grafica F.

La relación Ti/N es muy variable, debido a que en cada colada se obtiene diferente contenido de nitrógeno y diferente rendimiento de titanio. Por lo que para alcanzar niveles alrededor de 4 (9) debemos asegurar contenidos de 0.030 % Ti y nitrógenos menores a 80 ppm.

RENDIMIENTO DEL BORO EN 30 COLADAS  
CON FeB ENCAPSULADO.



Gráfica G.

El comportamiento del FeB es muy variable y se encontro que el mayor rendimiento promedio del boro fué de 69.46 % con una desviación estándar de 5.52, -- cuando tambien se adicione FeTi encapsulado. Esto nos indica que el FeTi encapsulado nos ayuda más a proteger al boro del nitrógeno y del oxígeno en el acero líquido.

### C. MARCHA ESTANDAR

Se ha encontrado a través de la experiencia y del estudio de los puntos que intervienen en el proceso de la refinación del acero en un horno olla, un perfil de afinación satisfactorio y que se muestra a continuación para un acero al boro-titanio (con código T.A.M.S.A.: 349, 351, 359 y 360). Y para un tonelaje promedio de 150 T.A.L. .

#### PRACTICA METALURGICA

Después de la recepción de la olla vacía y posicionada debajo del E.B.T. . La carga estándar de ferroaleaciones y materiales para este tipo de acero, que se alimentara durante el vaciado del horno de fusión a la olla es:

- 2100 Kg de FeSiMn
- 400 Kg de CaO
- 150 Kg de Al en grano
- Grafito (si el % C de vaciado lo justifica)

lo que corresponde a aproximadamente el 80 % del límite mínimo del análisis químico especificado.

HORA:

(min)

00:00 Inicio del vaciado del horno a la olla.

----- Con agitación moderada.

00:01 Adición de FeSiMn, CaO, y Al.

00:03 Fin de vaciado del horno.

00:04 Olla con acero debajo de la bóveda en la estación de afinación.

----- Con agitación vigorosa.

- 00:05 Registro de la temperatura, la cuál debe estar en rango de 70 a 90 °C arriba de la temperatura de liquidus.
- Adición de 100 Kg de  $\text{CaC}_2$  con 30 Kg de Al en grano.
- Aspecto de la escoria: semihomogénea y oxidada.
- 00:15 Toma de la primera muestra de acero.
- Con temperatura de  $1580 \pm 5$  °C.
- Aspecto de la escoria: semifluida, homogénea y semidesoxidada.
- Con agitación moderada.
- 00:20 Recepción del análisis químico.
- Ajuste de los elementos aleantes con excepción del Ti y B.
- Con agitación vigorosa.
- 00:30 Toma de la segunda muestra de acero.
- Con temperatura de  $1590 \pm 5$  °C.
- Aspecto de la escoria: con tendencia a espumosa, homogénea y desoxidada.
- Con agitación moderada.
- 00:35 Recepción del análisis químico.
- Ajuste de los elementos aleantes. Principalmente Al, asegurando un contenido de 0.035 a 0.038 % antes de adicionar el FeTi y FeB y CaSi.
- Con temperatura de  $1595 \pm 5$  °C.
- Con agitación moderada.
- 00:38 Inyección de 0.47 Kg. de FeTi/T.A.L. en alambre (70 % Ti) a una  $v = 170$  m/s .
- 00:40 Inyección de 0.11 Kg. de FeB/T.A.L. en alambre (19 % B) a una  $v = 140$  m/s .
- 00:43 Toma de la tercera y última muestra de acero para confirmación del análisis químico de la colada.

- Con agitación muy suave.
- 00:48 Recepción del análisis químico.
- Con temperatura final de  $1595 \pm 5$  °C.
- Con agitación suave.
- 00:49 Inyección de 0.350 Kg. de CaSi/T.A.L. en alambre (30 % Ca) a una  $v = 190$  m/s .
- 00:53 Cierre del flujo de argón.
- Adición de 70 Kg. de polvo de cobertura.
- Colocación de la tapa y retiro de las mangueras del flujo de argón.
- 00:55 Envío de la olla a la torreta de la máquina de colada continua.

Si logramos un rendimiento igual o mayor que 90 % de titanio, significa que - tenemos una buena eficiencia y que estamos desoxidando bien, sino, será necesario hacerlo mejor.

Una medición rápida del grado de desoxidación de la escoria desde el punto de vista práctico, es el cambio de color que es paulatino y pasa de negra a gris. Es decir, una escoria negra es significativo de que contiene una gran cantidad de - óxidos y una escoria blanca o gris es una escoria bien desoxidada. Por lo tanto, hay que tener una escoria de color blanca o gris y un contenido de aluminio de 0.030 % y 0.25 % de silicio. Con esto estamos asegurando una buena desoxidación.

Si por alguna razón se ve alterada alguna de las variables, tales como:

- paso de escoria del horno a la olla.
- tiempos reducidos de refinación.
- disparos de temperatura.
- tapones porosos obstruidos.
- elevados contenidos de azufre ( $\geq 0.025$  %).
- problemas en el sistema de alimentación de materias primas (fallas mecánicas y/o eléctricas).

Que en un momento dado pueden desviar el curso normal del proceso de refinación, se tendra que ajustar los parámetros operativos/metalurgicos de la fabricación del acero.

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

## CONCLUSIONES

Apoyandose en la teoría estudiada y en función de los datos obtenidos en el desarrollo práctico, se puede concluir lo siguiente:

- 1.- Los rendimientos promedio del titanio para los tres tipos de presentación fueron: 59.65 % con una desviación estándar de 1.57 para el FeTiAl en piedra conteniendo 40 % Ti y 27 % Al; 67.12 % con una desviación estándar de 0.95 para el FeTi en piedra conteniendo 70 % Ti. Y 83.73 % con una desviación estándar de 3.29 para el FeTi en alambre (polvo de FeTi dentro del alambre) conteniendo 70 % Ti.

Como es de observarse en los resultados, el FeTi en alambre es el de mayor rendimiento. Pero éste rendimiento puede ser aumentado con un mayor control en la desoxidación, flujo de argón y la velocidad de inyección. Por lo que se aumentaría aún más el rendimiento y disminuiría la desviación estándar.

- 2.- El bajo rendimiento del titanio utilizando FeTiAl y FeTi, ambos en forma de piedras, se debe a la baja densidad del material provocando la flotación de las piedras y ésto hace una fácil oxidación por una escoria no completamente desoxidada. Además, se tiene una menor área superficial y una menor velocidad de disolución, comparada con un polvo de FeTi.

Sin embargo, utilizando FeTi en alambre. Este polvo de FeTi dentro del alambre es inyectado a una velocidad que penetra dentro del acero, por lo que, se tiene una mayor área superficial, mayor velocidad de disolución y no está en contacto con la escoria. Todo esto se refleja en un mayor rendimiento del titanio.

3.- La técnica más efectiva y de mayor rendimiento en la adición de titanio para la fabricación de aceros totalmente calmados con aluminio al boro/titanio para colada continua. Es la inyección de FeTi en alambre conteniendo 70 % Ti, por ser más práctico, más preciso y por incrementar la productividad. Por lo tanto, es la ferroaleación ideal y preferida.

4.- Se realizó una estimación de los costos (M/N) y de las cantidades de titanio añadidas como ferroaleación para obtener un porcentaje de 0.030 % Ti en 150 T.A.L.:

	FeTiAl piedra (40 % Ti)	FeTi piedra (70 % Ti)	FeTi alambre (70 % Ti)
Rend. promedio	59.65 %	67.12 %	83.73 %
Kg. ferroal. total	188.60	95.78	76.78
Kg. ferroal./T.A.L.	1.26	0.638	0.512
Costo unitario	\$ 10,782/Kg.	\$ 22,322/Kg.	\$ 23,045/Kg.
Costo efect. total	\$ 2,033,485	\$ 2,138,001	\$ 1,769,395
Costo efect./T.A.L.	\$ 13,585	\$ 14,241	\$ 11,799

La tabla nos refleja que la ferroaleación que nos da menor costo efectivo por T.A.L. y mayor beneficio-rendimiento, es el FeTi en alambre. Por lo tanto, es la ferroaleación idónea para nuestros propósitos de optimación. Siendo la única desventaja el de tener una máquina de inyección neumática para poder introducir el FeTi en alambre dentro del acero.

5.- En el horno olla se tienen rendimientos más eficientes y más uniformes de las ferroaleaciones, aparte de lograr intervalos más estrechos en la composición química. Nos permite añadir cantidades que pueden estar basadas en el límite inferior del rango y se puede tener mayor control en la composición química. Cosa que no es posible en la producción convencional del acero.

6.- La práctica de desoxidación en el horno olla puede ser mejorada con la utilización rutinaria de un medidor del contenido de oxígeno (sensor de oxígeno) en el acero y usado para determinar la desoxidación y la cantidad exacta - adicionada de aluminio.

Este trabajo tiene como fin, contribuir a la actualización y enriquecimiento de los conocimientos del proceso de refinación secundaria del acero en un horno olla, donde cualquier persona del medio industrial y/o estudiantil del área - siderúrgica/metalúrgica podrán encontrar elementos útiles para conocer más de - la metalurgia de olla. Actualmente las industrias siderúrgicas nacionales están optando por contar con un horno olla por los grandes beneficios ya mencionados.

Es importante que se tomen en cuenta todos los criterios de refinación y se les de la importancia que merecen.

Finalmente, se recomienda llevar a cabo más estudios sobre la adición de titanio basada en el contenido de nitrógeno y otras relaciones no consideradas en este trabajo, tales como: eficiencia del boro, mediciones de la actividad de - oxígeno, medición del aluminio soluble, escorias sintéticas, sólo por mencionar algunas.

## ANEXO

**ANEXO.****A. HOJAS DE COLADA.**

A continuación se presentan las hojas de colada correspondientes a la experimentación realizada.





























































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

## BIBLIOGRAFIA.

- ( 1 ) ... M. en C. David Castro Sedano.  
 XIV Curso Panamericano de Metalurgia.  
 Seminario sobre Procesos de Aceración en Hornos Eléctricos.  
 División de Ingeniería Metalúrgica.  
 E.S.I.Q.I.E. - I.P.N. (1979). Págs. 55 - 80.
- ( 2 ) ... C. Bodsworth and H. B. Bell.  
 Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture.  
 Ed. Longran (1972). Págs. 373 - 438.
- ( 3 ) ... P. D. Declay and Kundig H. R. Spendelow Jr.  
 Ferroalloys and Alloying Additives Handbook.  
 Shieldalloy Corporation Metallurgi Alloy Corporation (1981).  
 Págs. 97 - 101.
- ( 4 ) ... Andre L. Gueussier, Edmond V. Vachery, J. L. Tranchant, and  
 Régis Szezesny.  
 In-ladle treatment using a new cored wire technique.  
 Iron and Steel Engineer (October 1983). Págs. 35 - 41.
- ( 5 ) ... R. J. Fruehan.  
 Physical Chemistry and Process Dynamics of Reactions in Ladle  
 Metallurgy.  
 Journal of Metals (March 1985). Págs. 50 - 54.

- ( 6 ) ... R. J. Fruehan.  
Ladle Metallurgy Principles and Practices.  
Iron and Steel Society, Inc. (1985). Pags. 3 - 26, 45 - 49.
- ( 7 ) ... Michael A. Oreshoski and Ronald D. Gray.  
Ladle Refining Processes.  
Iron and Steel Engineer (January 1986). Pags. 40 - 52.
- ( 8 ) ... Alain Thomas, Franck Villette and Francois J. Piton.  
Affival cored-wire injection process for ladle deoxidation and  
trimming.  
Iron and Steel Engineer (February 1986). Pags. 45 - 49.
- ( 9 ) ... Felix A. Pellicani, Regis Szezesny and Franck B. Villette.  
Production of continuously cast boron steel using cored wire  
injection.  
Iron and Steel Engineer (May 1988). Pags. 43 - 46.