

76
2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

CONTROL DE FORMA DE LAS
INCLUSIONES EN ACERO TIPO S-5

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

PRESENTADA POR:

ROMUALDO OLVERA CORREA



MEXICO, D.F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Fidel Reyes Carmona.

Vocal: Dr. José Antonio Barrera Godínez.

Secretario: M. en C. Alberto Ingalls Cruz.

1er Suplente: M. en C. Antonio Huerta Cerdán.

2do Suplente: Dra. Rosa Elva Rivera Santillán.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Altos Hornos de México, S.A., Monclova, Coahuila y

Departamento de Metalurgia, Facultad de Química, U.N.A.M.

Asesor del tema:



Dr. Fidel Reyes Carmona.

Sustentante:



Romualdo Olvera Correa.

DEDICATORIAS

A mis Padres:

El Dr. Romualdo Olvera Castillo y la Enf. Hildelisa Correa García

Por su amor, sacrificio y respaldo. Para iluminarme el camino a la meta.

A mis Hermanos:

Eduardo, Tonantzi, Zazil, Yoloxochitl, Canek, Itayetzi, Balam, Hildelisa y Raxal.

Por compartir conmigo ratos felices, así como momentos de locura y amargura.

A mis amigos:

Santiago, Ulises, Elizabeth, Carlos, Marco, Ricardo, Ismael, Tere, Leti, Rodolfo, Gina, Ericka, Juan, Luis, Familiares, Profesores y Compañeros.

Por su apoyo brindado y por compartir conmigo la vida universitaria.

Agradezco profundamente a todo el personal de Altos Hornos de México S.A. y al Dr. Luis G. Ochoterena B. que hicieron posible la ejecución del trabajo en la planta, así como también al Dr. Fidel Reyes C. por su valiosa colaboración a lo largo de la realización del trabajo.

CONTENIDO :

I.- Resumen	1
II.- Introducción	2
III.- Revisión de la literatura	3
III.i- Influencia de la escoria y Actividad del FeO	3
III.ii- Desoxidación del acero	3
III.iii.- Control de forma de los calcio-aluminatos	4
III.iv.- Termodinámica de la desoxidación	5
III.v.- Termodinámica de inclusiones	12
IV.- Planteamiento del problema	13
IV.i.- Metodología del trabajo	14
V.- Resultados en planta	16
VI.- Discusión de resultados	19
V.- Conclusiones	22
Apéndice I: Termodinámica de la desoxidación	23
Apéndice II: Termodinámica de las inclusiones	24
Apéndice 3: Basicidad	26
Apéndice 4: Tablas y figuras	27
Apéndice V: Base de datos	36
Bibliografía.	40

1.- RESUMEN

Cuando se requiere obtener un acero que soporte altos índices de deformación plástica o insensibilidad a fallas de corrosión, inducidas por la presencia de azufre o hidrógeno, entonces el control de forma de las inclusiones en la matriz del acero es un requisito fundamental que debe satisfacerse.

De aquí que el propósito fundamental de este estudio sea el hacer seguimientos químicos del metal líquido, desde el proceso de desulfuración en el carro torpedo hasta la colada continua, todo ello con la finalidad de controlar tanto la composición del acero de manera eficiente, como establecer condiciones para controlar la forma de los precipitados.

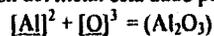
En este trabajo de investigación se evaluaron aceros para tubería y aceros de baja aleación, los cuales tienen en su composición química al calcio, en contenidos desde 0.0005 hasta 0.0050 en por ciento en peso. El plan de trabajo seguido en este estudio, específicamente se basa en la evaluación de la eficiencia de introducción de calcio en el metal líquido.

Para alcanzar tales objetivos, se planteó una metodología de investigación convencional, así como balances de materia y análisis químico del acero, escoria e inclusiones; con el fin de determinar los efectos de la relación escoria/metal.

En base a los resultados encontrados y por medio de la termodinámica se indican los puntos críticos que se deben controlar para hacer que las adiciones de calcio sean eficientes y así se logre apropiadamente el control de forma de los precipitados.

Donde los resultados indican que:

1) A actividad de alúmina igual a 0.1, no obstante que la actividad del CaO sea unitaria, el equilibrio que controla la desoxidación del metal está dado por la relación:



2) La inyección de CaSi en el acero puede inducir la reducción de los óxidos menos estables que la alúmina, o bien la desulfuración, o la desfosforación, al igual que se pierde calcio debido a su alta presión de vapor a la temperatura de trabajo (1600°C aprox.).

3) La precipitación de la fase envolvente CaS, así como la de los calcio-aluminatos son una función de las actividades de S, Ca, Al y O presentes en el baño.

4) El arrastre de escoria del convertidor al horno olla es determinante en la eficiencia de introducción de calcio en el baño metálico.

II.- INTRODUCCIÓN

El incremento en la calidad de los productos terminados, el reducir los costos de producción, el aprovechar mejor las materia prima, así como el desarrollo continuo de tecnología que se soporte en investigación continua y actualizada, siempre marcará la pauta para producir aceros de alta calidad y así llegar a ser líder en el mercado del acero.

En el ámbito de la Siderurgia, uno de los caminos que se han seguido para mejorar la calidad de los productos acabados es la reducción de impurezas o precipitados que tienen una enorme influencia nociva sobre sus propiedades mecánicas o su resistencia a la corrosión. Dentro de este marco de desarrollo existe la demanda de acero cada vez más "limpio" (con menos impurezas).

Debido a estas razones se propone la modificación química de los precipitados con la finalidad de disminuir el punto de fusión de éstos; y al mismo tiempo la formación una capa suave en la periferia de los óxidos. Todo esto, con el propósito de hacer que el material sea más conformable y a su vez con mejores propiedades mecánicas.

Enfocando lo anterior al tratamiento de los aceros, a los que por razones de producción, tienen como precipitados partículas duras en una matriz metálica relativamente suave, debe establecerse que, estas partículas se forman por el uso de aluminio en la desoxidación del metal líquido, que provoca puntos de tensión en el material al ser sometido a un trabajo mecánico.

Hoy en día, la competencia nacional como la extranjera, así como el uso adecuado de la nueva tecnología, son y serán cualidades de las empresas que quieran sobrevivir a los fuertes problemas que afronta el país y de los requerimientos de materiales cada vez más avanzados.

En la bibliografía no se encontró ningún estudio acerca de la influencia del arrastre de escoria, ni del efecto de ésta sobre la eficiencia de la introducción de Ca en la olla; de aquí surge la importancia de realizar este estudio. Al igual que puede ser uno de los factores que provoquen el bloqueo de las toberas del distribuidor del metal líquido en la colada continua, debido al alto punto de fusión de la alúmina (mayor a los 2000°C).

III.- REVISIÓN DE LA LITERATURA

III.i.- Influencia de la escoria y Actividad del FeO

La escoria tiene como función, proteger al metal líquido, para evitar el contacto directo con la atmósfera. Por ello, es necesario contar con una escoria de bajo punto de fusión y una alta fluidez. Así también que ayude a eliminar impurezas del baño metálico, como lo son, el P y el S, las cuales se pretende se absorban en el seno de la escoria.^(16,17)

En la metalurgia de olla se recomienda utilizar "fluxes*" a base de CaO y CaF₂, con el fin de tener una mejor eficiencia de los aditivos utilizados en el control de forma.^(16,17) También así, para decrecer el oxígeno en solución al máximo, e impedir una alta actividad del FeO en la escoria. Asimismo, para evitar la reversión** del P y el S, y aumentar las eficiencias en modificación de inclusiones.^(1,3,9,15)

Muchas de las reacciones de refinación en los reactores metalúrgicos se llevan a cabo en la intercara escoria-metal; De aquí, que surja la importancia del control de la composición química de la escoria sobre el baño metálico.^(16,17)

El azufre tiene una actividad termodinámica 5 veces mayor en el arrabio que en el acero, es decir, la reacción de desulfuración es más favorable en el arrabio que en el acero.^(14,15) Posterior a dicho proceso, la eliminación de la escoria de desulfuración debe ser completa; de no ser así, el azufre puede reincorporarse en el baño metálico en los procesos de refinación.^(14,15)

"La escorificación" (remoción de escoria del reactor), debe aplicarse en todos los procesos de fabricación del acero, ya que se observa que el arrastre de escoria "no controlada" afecta los procesos de refinación del acero, esto debido a que la escoria del reactor promueve las reacciones y composición química en el acero contenido.

El azufre disuelto en el metal líquido debe mantenerse al mínimo, (ya que el azufre en el baño metálico consumiría el calcio adicionado, formando CaS como producto de desulfuración) para lograr la globulización de los óxidos de calcio y aluminio, donde el sulfuro de calcio precipitado es formado con el último paquete de sólido durante la solidificación del metal, cubriendo completamente a los óxidos formados.^(1,2,3,4,5,15)

III.ii.- Desoxidación del acero

Puesto que, los elementos usados para alcanzar el control de forma de los sulfuros tienen mayor afinidad por el oxígeno que por el azufre, se debe abatir el potencial de oxígeno en el

*fluxes: Llamada así a la escoria líquida.

**reversión: La resolución de elementos de la escoria a el baño metálico.

metal líquido mediante la utilización de un elemento muy ávido por éste. La reacción que representa a este fenómeno es la siguiente.^(1,3)



M: Metal

O: Oxígeno disuelto en el baño

Debe entenderse al fenómeno de desoxidación como el decremento del oxígeno total en el metal líquido. Ya sea, tanto en solución como la remoción de los óxidos del baño metálico.^(1,3)

El transporte de los óxidos desde el seno del metal hacia escoria es lento, por ello es necesario un burbujeo de gas inerte, como lo es el argón, el cual se realiza desde la parte basal del horno olla, y ayuda a la flotación de los óxidos sólidos.⁽³⁾ Las corrientes convectivas inducidas por el flujo de argón ayudan en la eliminación de tales fases. Así también, la insuflación de Ar en el baño provoca un flujo convectivo forzado, el cual homogeneiza química y térmicamente al metal líquido.⁽³⁾

Un flujo turbulento provocado por una mala práctica de inyección de Ar, tendría como consecuencia el atrapamiento de escoria en el acero líquido, y dispersión de la escoria protectora en la superficie del horno olla. Con lo cual, el metal queda desprotegido. Esto puede causar la pérdida de los elementos aleantes al reaccionar éstos con el oxígeno de la atmósfera y por la absorción de gases en el metal líquido.^(3,16,17)

Un acero más limpio; esto es, con un menor contenido de inclusiones, menores contenidos de azufre, de oxígeno, y sulfoinclusiones globulizadas, dan como resultados un material menos susceptible a los problemas asociados con fallas inducidas por la presencia de el hidrógeno, como son fracturas y baja ductilidad. También así como problemas de corrosión en el material.⁽¹⁵⁾

III.iii.- Control de forma de los calcio-aluminatos

El proceso llamado comúnmente control de forma, es parte esencial de la refinación secundaria del acero en el horno olla, la cual logra la modificación química y morfológica de las inclusiones precipitadas,^(1,2,3) debe entenderse que el control de forma, es la precipitación de calcio-aluminatos de bajo punto de fusión en conjunto con la precipitación de CaS en la periferia de éstos. Los óxidos formados serán aquellos los cuales guarden la relación estequiométrica de CaO a Al₂O₃ de 1 a 1 ó de 12 a 7, además que éstos deberán contener la fase envolvente de CaS.^(1,3,4,5)

Para lograr dicha modificación, es necesario adicionar calcio al acero líquido contenido en el horno olla, con el fin de modificar a las inclusiones de alúmina formadas en el seno del metal. Los precipitados de óxido de aluminio tienen un alto punto de fusión y una alta

capacidad de sinterización. De aquí que, la alúmina formada precipita en las toberas* del distribuidor del metal líquido (en la colada continua) provocando su taponamiento.^(4,5)

Las inclusiones evolucionan cambiando su composición de $Al_2O_3(s) \rightarrow CaO \cdot 6Al_2O_3(s) \rightarrow CaO \cdot 2Al_2O_3(s) \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3(s) \rightarrow CaO \cdot Al_2O_3(l) \rightarrow 12CaO \cdot 7Al_2O_3(l)$. La fase CaS sólo aparece cuando son precipitadas estas tres últimas.^(1,2,3,5,11)

La precipitación de las fases $CaO \cdot Al_2O_3(s)$, $CaO \cdot Al_2O_3(l)$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3(l)$, también es conocida como la "ventana composicional", con la cual se espera que exista un flujo continuo de metal líquido en las busas del distribuidor de metal en la colada continua, al asegurar que estas fases no precipitarán sino hasta la solidificación del acero.^(1,4,5)

III.iv.- Termodinámica de la desoxidación

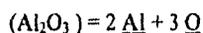
La desoxidación del acero es muy importante para las propiedades del material, ya que el oxígeno disuelto en el baño provoca efectos dañinos al acero (como la aparición de óxidos y gases atrapados, los cuales provocan puntos de concentración de esfuerzos al momento del maquinado); esto se evita con la adición de algún o algunos elementos afines al oxígeno, que al oxidarse forman compuestos de baja densidad que flotan en la olla y pueden ser removidos mecánicamente.

Los elementos desoxidantes más utilizados en la industria acerera son: aluminio, calcio y silicio. A continuación se presentan las ecuaciones que representan a los equilibrios con el oxígeno y el compuesto formado a las temperaturas de trabajo, tanto en el proceso "cobox" (convertidor básico al oxígeno, llamado también BOF), como en el horno olla. El desarrollo de las ecuaciones de desoxidación del acero con estos compuestos se presentan en el apéndice I.

El acero, que es objeto de éste estudio tiene una composición típica de un HSLA (aceros de alta resistencia de baja aleación), esto es:

(% peso)	C	Mn	P	S	Si	Cb	Al(l)	Al(s)
Mínimo	.15	1.1			.15	.018	.03	.02
Máximo	.19	1.3	.03	.015	.30	.023	.06	.05
Residual	.05		.018	.01				

Aluminio/ Alúmina



Desarrollando las ecuaciones y usando los datos de los contenidos de elementos en el metal llegamos a la ecuación correspondiente a 1600°C y una actividad de alúmina igual a 1. Donde "wt %" indica por ciento en peso, esta notación es usada en la literatura.

*toberas: también conocidas como busas o boquillas del distribuidor.

$$-13.1811 = 2 \log \text{wt}\% \text{ Al} + 3 \log \text{wt}\% \text{ O} - 11.61 \text{ wt}\% \text{ Al} - 13.9 \text{wt}\% \text{ O} - 0.10996$$

Considerando una actividad de alúmina en la escoria de 0.1 y una temperatura de 1660°C, encontramos:

$$-13.026 = 2 \log \text{wt}\% \text{ Al} + 3 \log \text{wt}\% \text{ O} - 11.61 \text{ wt}\% \text{ Al} - 13.9 \text{wt}\% \text{ O} - 0.10996$$

Para una actividad de alúmina en la escoria de 0.1 y una temperatura de 1575°C, encontramos:

$$-14.5266 = 2 \log \text{wt}\% \text{ Al} + 3 \log \text{wt}\% \text{ O} - 11.61 \text{ wt}\% \text{ Al} - 13.9 \text{wt}\% \text{ O} - 0.10996$$

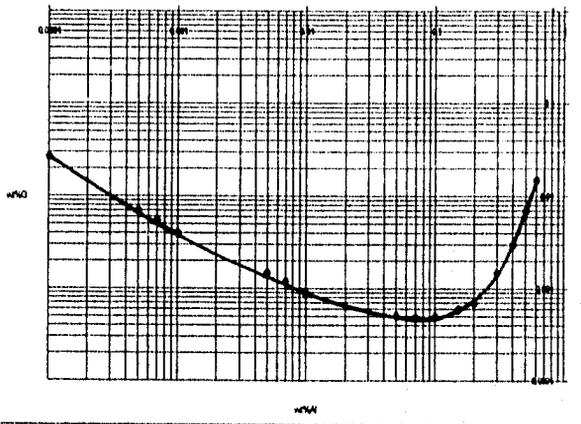
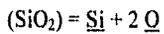


Figura 1
Se muestra la influencia del aluminio en la desoxidación del acero tratado en este trabajo, con una actividad de alúmina igual a 1 y 1600°C.

Para el caso donde la desoxidación del baño metálico es llevada a cabo con el silicio, tenemos:

Silicio/ Sílice



Desarrollando las ecuaciones y usando los datos de los contenidos de elementos en el acero, se llega a las ecuaciones.

A 1600°C y una actividad de SiO₂ en la escoria de 1.0, obtenemos.

$$-4.522 = \log \text{wt\% Si} + 2 \log \text{wt\% O} - 0.152 \text{ wt\% Si} - 0.63 \text{ wt\% O} - 0.4241$$

A una temperatura de 1660°C y una actividad de SiO₂ en la escoria de 10⁻⁵, tenemos.

$$-8.5901 = \log \text{wt\% Si} + 2 \log \text{wt\% O} - 0.152 \text{ wt\% Si} - 0.63 \text{ wt\% O}$$

A una temperatura de 1575°C y una actividad de SiO₂ en la escoria de 10⁻⁵, tenemos.

$$-9.3196 = \log \text{wt\% Si} + 2 \log \text{wt\% O} - 0.152 \text{ wt\% Si} - 0.63 \text{ wt\% O}$$

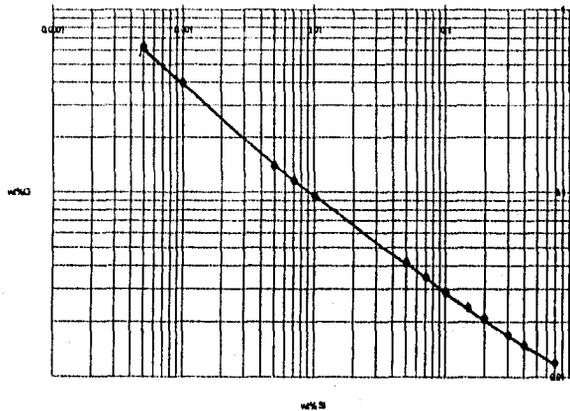
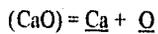


Figura 2

Figura donde se observa la influencia del silicio en los contenidos finales del oxígeno en el baño, con una actividad de sílice igual a 1 y una temperatura de 1600°C.

Para el caso de la desoxidación del acero con calcio, tenemos.

Calcio/ Cal



Donde también usaremos los últimos datos obtenidos de la formación de CaO, para contenidos de 20 a 170 ppm de acuerdo con las últimas investigaciones.⁽⁶⁾

$$K(\text{CaO}) = 1.6 \cdot 10^{-6}$$

$$e^{\text{Ca}}_{\text{O}} = -62$$

Donde desarrollando las ecuaciones y usando los datos de los contenidos de elementos en el metal llegamos a las ecuaciones:

A 1600°C y una actividad de CaO en la escoria de 1.0, tenemos.

$$-22.048 = \log \text{wt\% Ca} + \log \text{wt\% O} - 62.002 \text{ wt\% Ca} - 24.2 \text{ wt\% O} - 0.38.79$$

Para contenidos de 0.0007 a 0.026 % en peso Ca, el log de K = -22.0482, se encontró una constante de 1E-5 % en peso de O, por lo que se desarrollaron las ecuaciones sólo para el caso siguiente:

Para 1600°C y la actividad de CaO en la escoria de 1.0, con los datos más recientes, se tiene el equilibrio.

$$-5.7958 = \log \text{wt\% Ca} + \log \text{wt\% O} - 62.002 \text{ wt\% Ca} - 24.2 \text{ wt\% O} - 0.38.79$$

A una temperatura de 1660°C y una actividad de 1.0 se tiene:

$$-5.2510 = \log \text{wt\% Ca} + \log \text{wt\% O} - 62.002 \text{ wt\% Ca} - 24.2 \text{ wt\% O}$$

A una temperatura de 1575°C y una actividad de 1.0 se tiene:

$$-5.465 = \log \text{wt\% Ca} + \log \text{wt\% O} - 62.002 \text{ wt\% Ca} - 24.2 \text{ wt\% O}$$

Esta ecuación presenta la particularidad de tener un valor de los parámetros de interacción muy altos y que pocas bases de datos los reportan.

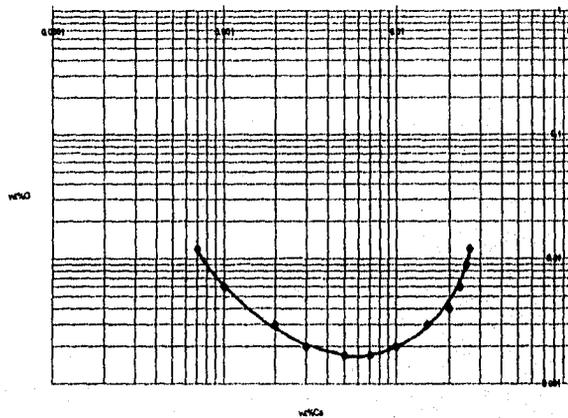


Figura 3
Representación de la desoxidación del acero con el uso de calcio a 1600°K y $a_{\text{CaO}} = 1$.

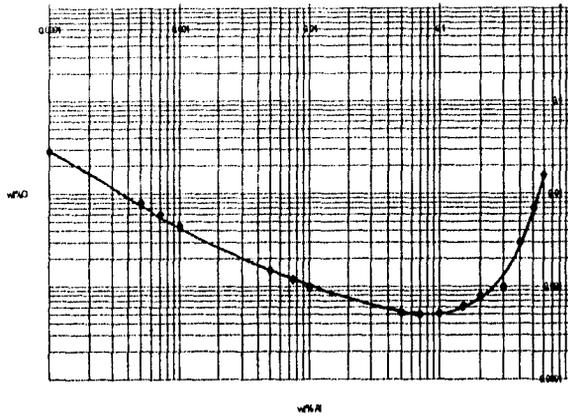


Figura 4
 Representación del equilibrio Al-O-Alumina a 1660° C y a Al₂O₃= 0.1.

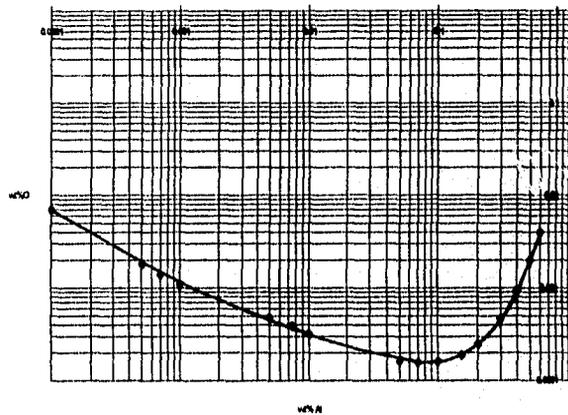


Figura 5
 Representación del equilibrio Al-O-Alumina a 1575° C y a Al₂O₃= 0.1.

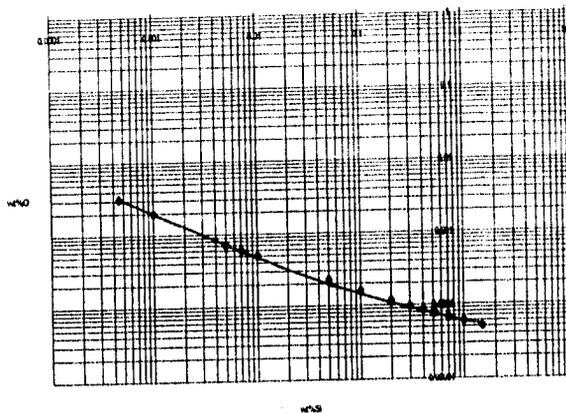


Figura 6
Representación del equilibrio Si-O-SiO₂ a 1660° C y a SiO₂= 10⁻⁵.

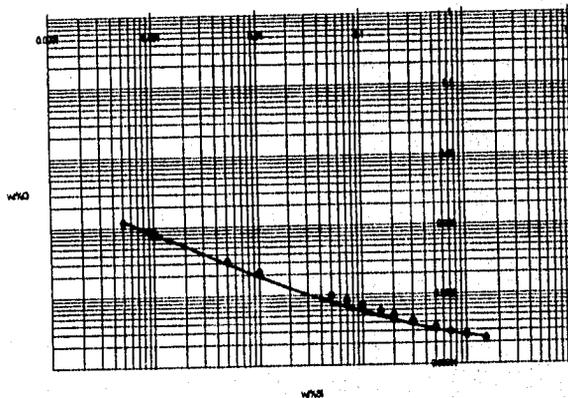


Figura 7
Representación del equilibrio Si-O-SiO₂ a 1575° C y a SiO₂= 10⁻⁵.

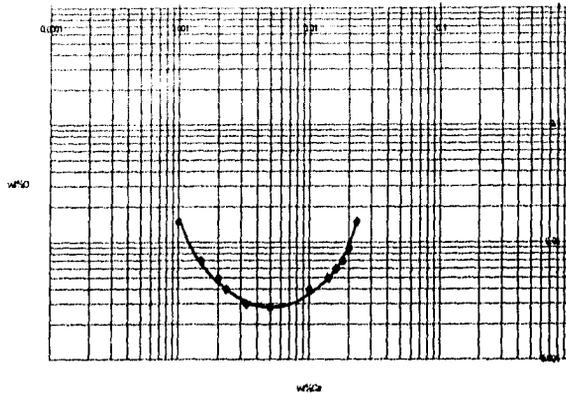


Figura 8
Representación el equilibrio Ca-O-CaO a 1660° C y a CaO= 1.0.

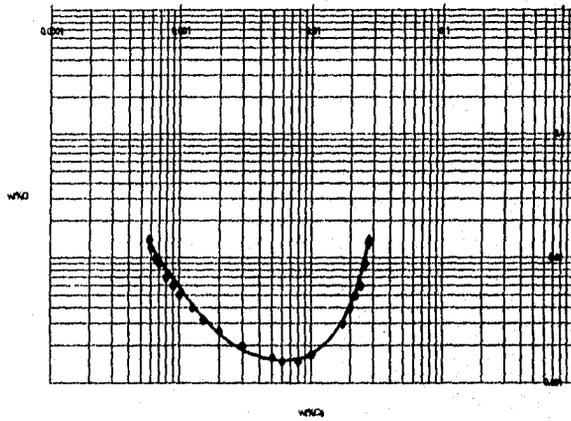
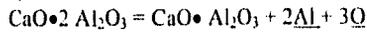


Figura 9
Representación del equilibrio Ca-O-CaO a 1575° C y a CaO= 1.0.

III.v.- Termodinámica de inclusiones

Para crear un diagrama de estabilidad de los calcio-aluminatos en equilibrio se desarrolló el gráfico presentado en la figura 10 (ver apéndice II), con las siguientes fases presentes.

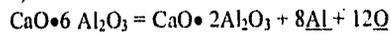
a) Para



donde desarrollando el equilibrio entre las fases, obtenemos:

$$\text{wt\% Ca} = 3.297 + 0.465 \log \text{wt\% Al} - 2.732 \text{ wt\% Al} + 0.698 \log \text{wt\% O} - 3.21 \text{ wt\% O}$$

b) Para



desarrollando el equilibrio entre las fases tenemos:

$$\text{wt\% Ca} = 3.20807 + 0.4657 \log \text{wt\% Al} - 2.732 \text{ wt\% Al} - 0.698 \log \text{wt\% O} - 3.213 \text{ wt\% O}$$

c) Para



$$\log \text{wt\% Ca} - 1.402 \text{ wt\% Ca} = -6.222 - \log \text{wt\% O} + 3.8 \text{ wt\% O} + 3.972 \text{ wt\% Al}$$

Con las ecuaciones anteriores, se obtuvo el gráfico de los equilibrios de los calcio aluminatos en función de los contenidos de Al, O y Ca a la temperatura de 1600°C.

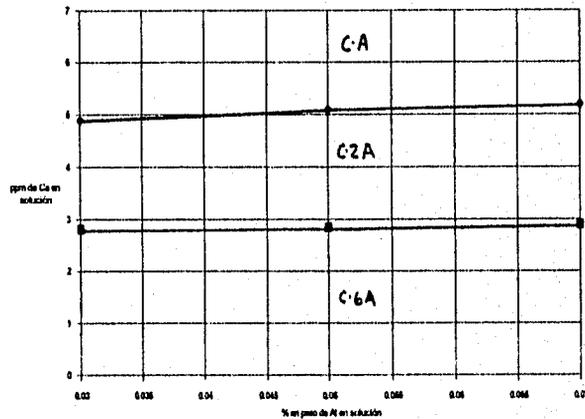


Figura 10
Representación de los equilibrios entre los calcio aluminatos.

IV.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

No obstante que el horno olla es un reactor que se ha desarrollado con la idea fundamental de obtener consistentemente un control estricto de la composición química de un acero refinado secundariamente, en la práctica industrial este cometido solo se alcanza parcialmente.

Si bien se alcanza la composición química deseada del acero, el "control de forma"* de las inclusiones es bastante inconsistente, dado que los contenidos de calcio necesarios para el control de forma no se alcanzan en todas las corridas.

Los factores que pueden influenciar a la precipitación de los calcio-aluminatos de bajo punto de fusión con su envoltorio de sulfuro de calcio pueden ser los siguientes:

1) La alta presión de vapor del calcio, no obstante.

- i) Éste se introduzca al baño como una aleación Ca(30%)-Si.
- ii) Se requiera sólo decenas de partes por millón para alcanzar el objetivo descrito.

2) El arrastre de una cantidad considerable de escoria desde el carro torpedo (desde 200 hasta 1000 kg.).

3) Los altos potenciales de oxígeno y azufre en el metal líquido que llegan al horno olla.

4) Adherencias de óxidos sobre los refractarios de los reactores (Carro torpedo, BOF y Horno olla)

Bajo tales premisas, se advierte, que si el calcio no se introduce consistentemente en el baño metálico para satisfacer:

a) La reducción de la actividad del FeO de la escoria y/o que se reduzcan los óxidos menos estables que la alúmina, el calcio necesario para desulfurar (si el potencial de azufre es alto).

b) El calcio para contrarrestar el efecto de la presión parcial del oxígeno de la atmósfera (evitando que se reoxide el metal).

c) Y a su vez se contabilice la cantidad de calcio que se requiera para reducir la alúmina, e inducir la precipitación de los calcio-aluminatos de bajo punto de fusión, entonces no se logrará el control de forma.

* Se llama "Control de forma" a la precipitación de calcio-aluminatos de bajo punto de fusión aunados a la precipitación de sulfuro de calcio en la periferia de éstos.

IV.i.- METODOLOGÍA DEL TRABAJO

Con el objeto de dilucidar cual es la influencia de los parámetros de proceso que más fuertemente afectan la introducción efectiva del calcio en el baño en el horno olla, se procedió a evaluar consistente y progresivamente los siguientes parámetros.

- 1) Composición química de las escorias desde "BOF" hasta el horno olla.
- 2) Cambios de composición en el metal en términos de contenidos de elementos aleantes, desoxidantes y gases en solución. Este punto incluye los cambios de composición que se realizan en el horno olla para obtener la composición deseada. Todo esto, desde el alto horno hasta la colada continua. Un seguimiento químico típico es el que se muestra en la tabla I de la página 27.
- 3) Evaluación de la efectividad del control de forma de las inclusiones mediante la cuantificación de los óxidos de calcio y aluminio y el CaS.

SECUENCIA DE LOS PROCESOS DE ACERACIÓN Y REFINACIÓN SECUNDARIA

Como se estableció previamente este trabajo se realizó en las instalaciones de A.H.M.S.A. en Monclova. Las instalaciones de esta empresa son las convencionales; esto es, alto horno, carro torpedo, cobox, metalurgia de olla y colada continua, como se muestra en la figura 11. Donde la secuencia de fabricación de acero se bosqueja de la siguiente manera:

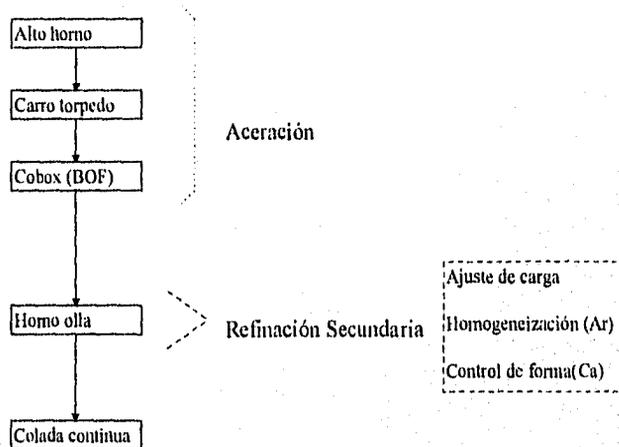


Figura 11
Diagrama de flujo para la fabricación de acero de una Siderurgia incorporada.

Los puntos críticos, desde el punto de vista químico y térmico, que separan a la aceración del proceso de refinación secundaria son el contenido de oxígeno en solución y la temperatura. Estas son de alrededor de 800 ppm de O y 1600°C, los cuales se deben alcanzar en la última etapa del BOF. Seguido de ello, se debe decrecer al potencial de oxígeno mediante la desoxidación con aluminio. Todo esto aunado a los ajustes químicos para obtener el tipo de acero deseado. Donde la temperatura de proceso regularmente es de alrededor de 1600°C, no obstante la temperatura requerida en los distribuidores de la colada continua debe ser del orden de 10°C de sobre-calentamiento.

Debe hacerse hincapié que no todos los aceros que se procesan en AHMSA se les induce el control de forma, de aquí que cuando esto no sea requerida, al metal líquido entonces solo se le ajusta su composición y se le homogeneiza en la estación de argón.

V.- RESULTADOS EN PLANTA

V.i.- Escoria

Con el objeto de evaluar el efecto del arrastre de la cantidad de escoria desde el BOF hasta el horno olla, se realizaron los balances de masa respectivos tomando en consideración la composición básica de la escoria que se usa en el convertidor y la composición de la escoria que se usa en el horno olla. Tales cálculos se muestran en la tabla II.

TABLA II

Fracción mol y actividad de la escoria del convertidor para distintos arrastres de escoria.

	200 kg.	500 kg.	1000 kg.	Actividad
X CaO	0.662,	0.7073,	0.7481	a CaO = 1
X Al ₂ O ₃	0.295,	0.2327,	0.1709	a Al ₂ O ₃ = 0.1
X SiO ₂	0.0303,	0.0599,	0.0861	a SiO ₂ = 1 E-5

En dichos cálculos, no obstante que se considero el arrastre del primer tipo de escoria de hasta 1000 kg., se observa que las actividades de los componentes principales de la escoria transportada no cambian. Esto es, las actividades de CaO, Al₂O₃ y SiO₂ se mantienen en 1, 0.1 y 10⁻⁵, respectivamente.

Con el afán de entender el efecto de la composición química de las escorias sobre la eficiencia de introducción de calcio, se contabilizó la basicidad de éstas, mediante la relación siguiente (wt% CaO + wt% MgO) / (wt% SiO₂ + wt% P₂O₅). Tales datos se muestran en la tabla III de la página 29.

No obstante se mencione posteriormente de una manera particular los cambios de composición secuencialmente, en la tabla IV se presentan las relaciones en por ciento en peso alcanzado en BOF entre las composiciones adicionadas de calcio y el azufre soluble que se obtuvieron en el horno olla.

En dicha tabla también se incluye la actividad de FeO obtenida de las fracciones molares de las escorias de diferentes coladas y con el auxilio del diagrama ternario (CaO-MnO-MgO)-(SiO₂-P₂O₅)-(FeO).⁽¹⁸⁾

Utilizando los datos de la tabla IV, se encuentra la interdependencia de estos parámetros, la cual se muestra en la figura 12.

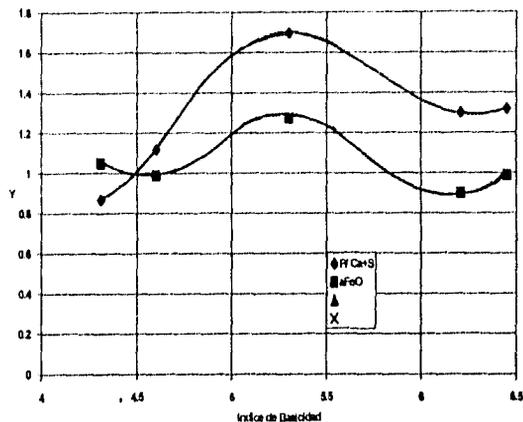


Figura 12

Se muestra la relación entre el índice de basicidad, la actividad del FeO y los contenidos de S, P y Ca; para la cual usamos el factor de 3 con el fin de acercar los datos.

V.ii.- Cambios de composición del acero.

Los cambios químicos más sensibles que sufre el metal líquido en el cobox y el horno olla para las diferentes corridas obtenidas en este estudio se muestran en la tabla V de la página 29. En esta tabla, se observa que los valores promedio de oxígeno y aluminio total son de alrededor de 930 ppm y 0.035 % en peso, los cuales estarían en un equilibrio dinámico en el cobox a la temperatura de aproximadamente 1660°C. Sin embargo, el aluminio disuelto en el metal tiende a ser cero.

Adicionalmente, en esta misma tabla se muestran los contenidos promedio de oxígeno y aluminio en un equilibrio aparente a la temperatura de alrededor de 1575°C, los cuales se encuentran presentes en el horno olla.

Para efectos de comparación respecto a los niveles de desfosforación y desulfuración y la introducción de calcio, se muestra la tabla VI de la página 30.

Es importante observar en esta tabla que tanto las variaciones de los contenidos de fósforo como de calcio y azufre son mínimos. Sin embargo, estos valores no representan los cambios reales que ocurren y que se muestran a continuación.

Por ejemplo, de los balances de masa realizados entre los cambios de composición observables en varias corridas (tabla VII, pag. 30), se aprecia la reacción de desulfuración o

bien la de la formación de fosfuro de calcio; aunado a la reducción de la alúmina y o del óxido de manganeso.

V.iii.- Análisis de inclusiones

Con el propósito de evaluar la eficiencia de introducción del calcio en el metal líquido del horno olla, se determinaron las relaciones del óxido de calcio a alúmina en las inclusiones no metálicas encontradas en el acero. Las muestras examinadas fueron cortadas y pulidas, para posteriormente ser observadas en el microscopio electrónico.

Las inclusiones de óxidos de calcio y aluminio tenían un tamaño aproximado de 2 a 5 μm , por lo cual fue muy fácil su observación y análisis químico. La forma de los precipitados era esférica y presentaba un halo blanco en la intercara con la matriz de acero. No se encontraron otros tipos de inclusiones en las muestras que interfirieran con el análisis.

Los aceros considerados en este análisis fueron categorizados en términos de sus contenidos de calcio y azufre solamente; ya que sus contenidos totales de oxígeno permanecieron en el rango de 3 a 5 ppm. Debido a que la composición de los óxidos de calcio y aluminio y la precipitación de CaS dependen fundamentalmente de los contenidos de calcio, aluminio y azufre en solución, específicamente se consideraron los aceros con las siguientes composiciones mostradas en la tabla VIII de la página 31.

Los valores promedio de las relaciones de alúmina a óxido de calcio, como las cantidades de CaS, también se muestran en esta tabla.

VI.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

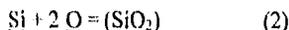
Con el objeto de mostrar la influencia de los parámetros que impiden la introducción de efectiva del calcio en el metal, y consecuentemente lograr el control de forma de las inclusiones, la presente discusión se realiza en los tres siguientes apartados:

VI.1.- Efecto escoria-metal líquido

Como se mostró previamente, no obstante el arrastre de escoria desde el cobox hasta el horno olla puede ser en la práctica de hasta una tonelada, las actividades de los componentes de la escoria son valores constantes. Sin embargo el problema de arrastre se debe esencialmente al acarreo de impurezas que la escoria trae consigo como lo es el FeO, el fósforo y el azufre. Así, mientras para el CaO éste tiene una actividad unitaria, la SiO₂ alcanza un valor de alrededor de 10⁻⁵ y la alúmina de 0.1. Si tales actividades, se utilizan para encontrar los potenciales de oxígeno en la olla a su temperatura de operación, se espera que los equilibrios



y



son los que podrían llegar a controlarlo, como se muestra en las Figuras 1 -9.

Así, si se toman los contenidos promedio de Al y Si en el acero en cuestión (0.045 y 0.17 % en peso respectivamente) encontraríamos que el potencial de oxígeno sería aquel que corresponde a las 3 ó 5 ppm ordinariamente detectadas.

Sin embargo, dado que el producto de la desoxidación primaria en el horno olla es la alúmina, entonces se deduce, y de acuerdo a lo que se ha establecido en la literatura, que el equilibrio 1 es el mecanismo controlante del potencial de oxígeno.

Sin embargo, debe enfatizarse que no obstante tal equilibrio pueda considerarse como el punto de partida para cambiar la química de los precipitados, debe tomarse en cuenta los macrocambios que ocurren desde el metal procesado en el cobox hasta el horno olla. Dichos cambios, son los que se muestran en la tabla IV de la página 29. Si estos resultados, en los que se considera el efecto de la basicidad y/o la actividad del FeO contra los cambios de composición en el metal líquido (en términos de S, P y Ca), se evalúan de colada a colada, se aprecia claramente que el transporte de la escoria, desde el cobox hasta el horno olla juega un papel muy importante en el proceso de refinación secundaria. Esto implica que la actividad del FeO, en la escoria que se transporta dicta el grado al cual el calcio puede introducirse en el metal líquido (Horno olla), como se describe a continuación.

VI.ii.- Eficiencia de la introducción de Ca

Las dificultades que se presentan para introducir el Ca eficientemente en el metal, y promover así el desplazamiento de los reactivos a productos en la reacción de alúmina a calcio-aluminatos se atribuyen a las siguientes causas.

Pérdida de calcio por evaporación. Estas, son las más significativas, ya que con los balances de masa realizados se llegó a encontrar eficiencias de 0.031 hasta 0.256. Esto indica claramente que no obstante, la aleación sea una aleación casi eutéctica de Ca30-Si, la presión de vapor resulta ser extremadamente alta. Tal hecho se manifestó durante el procesamiento del metal líquido en la olla como flamas o productos incandescentes que emergen desde la superficie del metal contenido en el horno olla. Todo ello, acompañado de salpicaduras de metal y de escoria.

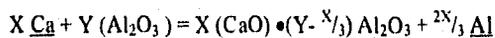
Adicionalmente a éstas pérdidas se detectaron otras, sobre todo cuando se realizaron los balances de materia tanto en la etapa de ajuste y homogeneización de composición (estación de argón) o en el metal que se introdujo la aleación de calcio-silicio. Específicamente se encontró en las cargas 252798, 252795, 252694 y 252629, que, o bien el calcio se usó para desfosforar, desulfurar o reducir los óxidos presentes en la escoria que son menos estables que la alúmina, llegando a cambiarse la química de los calcio-aluminatos hasta alcanzar la relación de CaO a Al₂O₃ de 1 a 1. Sin embargo, la cubierta de CaS no aparece consistentemente.

VI.iii.- Control de forma

Debe entenderse que el control de forma de las inclusiones es la precipitación de calcio-aluminatos de bajo punto de fusión aunado a la precipitación de CaS en la periferia de éstos. Los óxidos esféricos ricos en CaO deben ser aquellos que guarden la relación estequiométrica de CaO a Al₂O₃ de 1 a 1 ó 12 a 7; además éstos deberán tener la envoltura de CaS invariablemente.

El alcanzar tales composiciones de los precipitados también se define como el alcance de lo que se conoce como la ventana composicional a través de la cual se espera que exista un flujo continuo de metal líquido en las boquillas del distribuidor de metal de la colada continua. Esto es, que bajo tales condiciones químicas del metal líquido, se evite la precipitación de calcio-aluminatos de alto punto de fusión, tales como CaO•2Al₂O₃, CaO•6Al₂O₃, Al₂O₃. Tales fases tienen una alta capacidad para sinterizarse y eventualmente bloquean las boquillas de los distribuidores de metal líquido en la colada continua.

El mecanismo bajo el cual se logra la transformación de alúmina a los calcio-aluminatos se representa mediante la siguiente reacción.



El desplazamiento composicional representado por la reacción anterior, mediante el cual se promueve la transformación de los productos de desoxidación primaria con el aluminio debería ser aquel que se muestran en las figuras 10 y 13 (pags. 32 y 33); y que se indican desde el punto a hasta el punto b. En estas figuras, en las que si se toma el contenido en por ciento en peso de aluminio nominal de la aleación, encontraríamos que con más de 5 ppm de Ca se podría inducir la precipitación de el calcio-aluminato sólido con la relación de CaO a Al₂O₃ igual a uno. Esto a su vez, nos conduciría a tener en equilibrio los niveles de oxígeno encontrados experimentalmente. Adicionalmente, si se calcula la actividad Henriana usando los coeficientes de interacción de los elementos aleantes presentes se encontraría que a actividades de CaO cercanas a la unidad se podría inducir la precipitación de una fase líquida rica en CaO, como se presenta en la figura 14 pagina 34 modificada en base a los resultados de Kay ⁽²⁾. Adicionalmente, si se modifica los resultados publicados por Fruehan y Larsen ⁽⁴⁾ pagina 35 para el equilibrio entre CaS, C12A7* y CA* a 1600°C, se encuentra que los datos encontrados en la campaña experimental de la presente investigación yacen sobre la línea que representa al equilibrio C12A7-CaS en la figura 15.

Sin embargo, de las muestras de los experimentos específicos en los que se determinó las relaciones de CaO/Al₂O₃ y CaS, se encontró que la única condición bajo la cual se encontró el control de forma completo fue en la muestra que contuvo 35 ppm de Ca, 90 ppm de S, 440 ppm de Al y 3 ppm de oxígeno disuelto. Éste hecho se espera, ya que como se indica la figura 13, el contenido de oxígeno debe de decrecerse al mínimo, esto es de 1 a 3 ppm. Además de que la precipitación del CaS es la que se esperaría que ocurre fuera del equilibrio o como resultado del rechazo de soluto durante la solidificación del último paquete de metal líquido que vea la isoterma solidus.

En un intento por encontrar la racional entre los resultados teóricos y los experimentales respecto al control de forma debe establecerse que, un menor contenido de oxígeno en solución representa una actividad de FeO en la escoria muy baja y como se espera de los resultados de Kay para favorecer la precipitación de los calcio-aluminatos líquidos, la actividad del CaO en la escoria la cual es cercana a uno contribuye a lograr una introducción efectiva de calcio en el baño metálico y así promover la precipitación del CaS y la precipitación de los calcio-aluminatos.

Debe considerarse, que el control de forma debe alcanzarse en el producto terminado, esto es en el material solidificado en la colada continua, razón por la cual es requerido introducir hasta más de 4 veces el contenido de calcio teórico para prever la posible oxidación del baño metálico por la interacción del oxígeno de la atmósfera con la superficie del baño metálico. Esto está de acuerdo a los resultados experimentales encontrados, ya que las cantidades de calcio que se pueden perder desde el horno olla hasta la colada continua, por efecto de la reoxidación es de 12 hasta 20 ppm de Ca.

Finalmente, tanto los resultados propuestos por Kay o Fruehan, los cuales se modifican para el acero S-5 y que se presentan en las figuras 14 y 15, muestran claramente que la ventana composicional si es alcanzable con la rutina de proceso que sigue AHMSA., sin embargo, no corresponde con los resultados que publica Schwerdtfeger (figura 13) ⁽³⁾.

VII.- CONCLUSIONES

La evaluación de los resultados experimentales a la luz de los resultados teóricos reportados en la literatura conducen a establecer los siguientes puntos:

1) El transporte de escoria desde el cobox a horno olla es determinante en la eficiencia de introducción de calcio en la olla. Esto se debe a que la actividad del FeO, no obstante sea baja, interfiere en el proceso de transformación de Al_2O_3 a aluminatos ricos en CaO.

2) La eficiencia de introducción de calcio al baño metálico se ve decrecida debido a: su alta presión de vapor (a la temperatura del metal líquido en la olla), a la reducción de óxidos menos estables que la alúmina y a la eventual desfosforación y/o desulfuración que se puede dar de colada a colada.

3) El control de forma de los calcio-aluminatos precipitados en los aceros, se logra solo y exclusivamente cuando se precipita regularmente el CaS en la periferia de los calcio-aluminatos de más bajo punto de fusión, los cuales son $CaO \cdot Al_2O_3$ (s), $CaO \cdot Al_2O_3$ (l) y $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (l). Éste objetivo se logra solo y exclusivamente en un rango de composición limitada, en la que fundamentalmente el calcio en solución en el baño metálico es mayor a las 35 ppm de calcio y el oxígeno es de 3 ppm.

Comentarios finales:

1.- La ventana composicional si se alcanza con la rutina seguida en AHMSA. No obstante, solo se logró en aquellas muestras con un contenido de calcio mayor o igual a las 35 ppm.

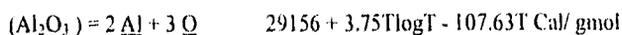
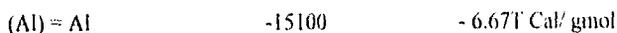
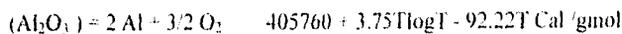
2.- El paso de la escoria del convertidor al horno olla tiene un efecto nocivo considerable, por lo que se recomienda tratar de evitar su arrastre, y así tener un mejor control de la química de las escorias en la olla.

*C12A7 y CA : nomenclatura usada por Fruehan para $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ y $CaO \cdot Al_2O_3$.

APÉNDICE I

TERMODINÁMICA DE LA DESOXIDACIÓN

A partir de los datos incluidos en el apéndice V, se obtiene la energía libre involucrada en la formación de la alúmina, a partir de aluminio y oxígeno disuelto en función de la temperatura.



donde ΔG a $1600^\circ C = 112954.49 \text{ Cal}$ con T en grados Kelvin

Para la reacción, $\ln K = -\Delta G/RT$, $K = 6.59E-14 = h_{Al}^2 \cdot h_O^3$

Donde,

$$h_{Al} = wt\%Al \cdot f_{Al}, \quad \log f_{Al} = e_{Al}^{Al} \cdot wt\%Al + e_{Al}^O \cdot wt\%O + e_{Al}^C \cdot wt\%C + e_{Al}^{Si} \cdot wt\%Si + e_{Al}^{Mn} \cdot wt\%Mn$$

y

$$h_O = wt\%O \cdot f_O, \quad \log f_O = e_O^O \cdot wt\%O + e_O^{Al} \cdot wt\%Al + e_O^C \cdot wt\%O + e_O^{Si} \cdot wt\%Si + e_O^{Mn} \cdot wt\%Mn$$

Donde la constante está definida como:

$$K = (wt\%Al \cdot f_{Al})^2 \cdot (wt\%O \cdot f_O)^3$$

Desarrollando las ecuaciones y usando los datos de los contenidos promedio de elementos en el metal se obtiene la ecuación:

$$-13.1811 = 2 \log wt\% Al + 3 \log wt\% O - 11.61 wt\% Al - 13.9 wt\% O - 0.10996$$

La cual sólo dependerá de los contenidos de aluminio y oxígeno presentes en solución a la temperatura de $1600^\circ C$.

APÉNDICE II

TERMODINÁMICA DE LAS INCLUSIONES

Para los equilibrios $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} : 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, se desarrollo un diagrama de estabilidad, con los datos del apéndice V, para lo cual tenemos el equilibrio:



Donde,

$$K = \frac{a_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} \cdot h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3}{a_{\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3}}$$

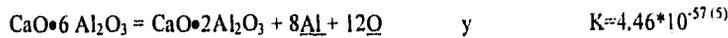
Considerando que la actividad de los calcio-aluminatos es igual a uno

$$K = h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3$$

Donde desarrollando obtenemos:

$$\text{wt\% Ca} = 3.297 + 0.465 \log \text{wt\% Al} - 2.732 \text{ wt\% Al} + 0.698 \log \text{wt\% O} - 3.21 \text{ wt\% O}$$

Para el equilibrio,



Donde,

$$K = \frac{a_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot h_{\text{Al}}^8 \cdot h_{\text{O}}^{12}}{a_{\text{CaO} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Considerando que la actividad de los calcio-aluminatos es igual a uno,

$$K = h_{\text{Al}}^8 \cdot h_{\text{O}}^{12}$$

Donde desarrollando tenemos:

$$\text{wt\% Ca} = 3.20807 + 0.4657 \log \text{wt\% Al} - 2.732 \text{ wt\% Al} - 0.698 \log \text{wt\% O} - 3.213 \text{ wt\% O}$$

Y para,



$$K = \frac{a_{\text{CaO}} \cdot a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3}{a_{\text{CaO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3}}$$

Considerando que la actividad de los calcio-aluminatos es igual a uno,

$$K = h_{\text{Al}}^2 \cdot h_{\text{O}}^3$$

donde desarrollando obtenemos

$$\log \text{wt\% Ca} - 1.402 \text{ wt\% Ca} = -6.222 - \log \text{wt\% O} + 3.8 \text{ wt\% O} + 3.972 \text{ wt\% Al}$$

Con las ecuaciones anteriores se obtuvo el gráfico de los equilibrios de los calcio-aluminatos en función de los contenidos de Al, O y Ca a la temperatura de 1600°C, el cual se presenta en la figura 10.

Datos de la termodinámica de inclusiones*.

log hS	CaO/Liq.	Liq/CA	CA/CA2	CA2/CA6	CA6/Al2O3
-4	-8.202	-9.026	-9.189	-9.558	-10.901
-3	-7.202	-8.026	-8.189	-8.558	-9.901
-2	-6.202	-7.026	-7.189	-7.558	-8.901
-1	-5.202	-6.026	-6.189	-6.558	-7.901
0	-4.202	-5.026	-5.189	-5.558	-6.901
1	-3.202	-4.026	-4.189	-4.558	-5.901
2	-2.202	-3.026	-3.189	-3.558	-4.901
3	-1.202	-2.026	-2.189	-2.558	-3.901

datos que representan la figura 14 modificada.⁽²⁾

*Nomenclatura usada por Fruehan donde:

A: corresponde a la alúmina.

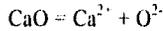
C: corresponde al óxido de calcio.

APÉNDICE III

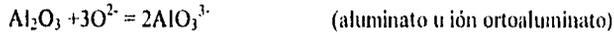
BASICIDAD

Las escorias líquidas son iónicas en su estructura, así los óxidos fundidos que forman la escoria están presentes como cationes y aniones, estos óxidos están presentes de dos maneras diferentes:

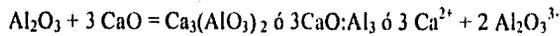
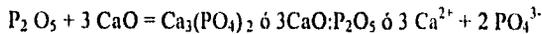
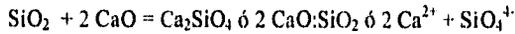
1) Óxidos básicos, los cuales donan iones O^{2-} , a la escoria, como lo son CaO, FeO, MgO, Cu_2O , Na_2O , K_2O y que se ionizan como:



2) Óxidos ácidos, los cuales aceptan iones O^{2-} , como son SiO_2 , P_2O_5 y Al_2O_3 , producen cationes complejos al reaccionar con oxígeno.



De aquí que, una molécula de SiO_2 es neutralizada por dos moléculas de óxidos básicos (dos iones O^{2-}), así una molécula de Al_2O_3 y P_2O_5 son neutralizadas por tres moléculas de óxidos básicos. Donde la escoria está compuesta de la relación de óxidos básicos y ácidos, y con esto no tiene propiedades ni ácidas, ni básicas, por ser una escoria neutra, así:



Una escoria de composición básica contiene más óxidos básicos que el ortocompuesto y en este estado la escoria tendrá un exceso de iones O^{2-} . Por el contrario, una escoria ácida es la que contiene más óxidos ácidos que el ortocompuesto y tendrá un exceso de SiO_2 , P_2O_5 y Al_2O_3 .

Varios medios se usan para evaluar la conducta química de las escorias o fluxes. La medida de basicidad de la escoria más precisa relación de basicidad está dada como B.

Donde:

$$B = \frac{(\text{no. de moles de óxidos básicos} - (3 \cdot \text{no. de moles de } (Al_2O_3 + P_2O_5)))}{2 \cdot \text{no. de moles de } SiO_2}$$

APÉNDICE IV
TABLAS Y FIGURAS

TABLA I:

Composición química del acero en % en peso.

	Arrabio	Prel 1	Prel 2	Ar 1	Ar 2	F 1	F 2
C		0.11	0.053	0.18	0.17	0.17	0.17
Mn	0.65	0.16	0.12	1.19	1.17	1.13	1.13
P	0.18	0.022	0.017	0.021	0.024	0.022	0.022
S	0.15	0.014	0.011	0.012	0.012	0.011	0.011
Si	0.68	0.002	0.003	0.19	0.18	0.17	0.17
Cu	----	0.005	0.005	0.008	0.008	0.009	0.007
Cr	----	0.009	0.008	0.013	0.014	0.018	0.016
Ni	----	0.023	0.023	0.024	0.026	0.024	0.024
Mo	----	0.005	0.005	0.009	0.009	0.009	0.008
Al(t)	----	0.18	0.19	0.053	0.055	0.046	0.046
V	----	----	----	----	----	0.004	0.005
Cb	----	----	----	0.022	0.021	0.016	0.016
Ti	0.076	----	----	----	----	0.001	0.001
Sn	----	0.003	0.003	0.003	0.003	0.004	0.003
Al(sol)	----	----	----	0.048	0.060	0.040	0.039
N ₂	----	----	----	----	----	0.0049	0.0049
Ca	----	----	----	----	----	0.0005	0.0005

Adiciones al horno olla

Producto	% de llenado	Peso en kg.	kg./ton
Fe-Mn std.	50	2300	15.33
Fe-Si	50	370	2.46
Carbo-coque	33	2 Bultos	0.26
CaO/CaF ₂	33	400	2.66
CaSi 30-60	100	80	0.53
Aluminio	50	195	1.30
Cb	100	50	0.33

Carga al convertidor

Producto	Arrabio	Chatarra	Cal A	Cal B	Dol/min	Oxígeno
Peso (kg.)	130000	37000	4950	7700	600	7820 m ³

Celox	B.O.F.	Argón
Oxígeno en ppm	622	3,0
temperatura en °C	1650	1593

TABLA III

Planteamiento propuesto para el análisis de escorias del horno olla.

La composición química promedio de la escoria usada en cobox es la siguiente 10% SiO₂, 50% CaO, 12% MgO, 1% Al₂O₃, 20% FeO, 3% MnO, 2.5% P₂O₅, etc.

Se cuenta con un convertidor de 150 toneladas, a fin de soplo se tiene un contenido de oxígeno de 700 ppm y se agrega durante el vaciado 300 kg. de CaO, 5 kg. de CaF₂, 240 kg. de aluminio, el aluminio disuelto después de desoxidar es igual a 0.045%.

Al realizar los balances de materia en el cual se considera que pasan 200, 500 y 1000 kg. de escoria del convertidor a la olla, se obtienen las siguientes composiciones.

Para 200 kg.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	otros	CaF ₂
kg.	20	400	24	325.8	40	6	5	0.343	5.722
wt%	2.288	45.77	2.746	37.28	4.577	0.686	0.572		0.641
X mol	0.026	0.567	0.047	0.253	0.044	0.006	0.002		0.051

Para 500 kg.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	otros	CaF ₂
kg.	50	550	60	330.8	100	15	12.5	7.5	50
wt%	4.25	46.77	5.1	28.13	8.50	1.27	1.06		4.25
X mol	0.052	0.614	0.067	0.202	0.087	0.013	0.005		0.04

Para 1000 kg.

	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO	MnO	P ₂ O ₅	otros	CaF ₂
kg.	100	800	120	335.8	200	30	25	15	50
wt%	5.967	47.73	7.16	20.03	11.93	1.79	1.49	0.89	2.98
X mol	0.063	0.543	0.114	0.125	0.106	0.16	0.006		0.024

Considerando las composiciones de estas escorias, se obtienen las actividades respectivas con el auxilio del diagrama ternario de isoactividades del sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ propuesto por Richard H. Rein and John Chipman.⁽¹⁰⁾

TABLA III

Basicidad de la escoria formada en el BOF.

	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Basicidad I
252694	48.12	10.45	9.71	0.91	2.11	4.604
252695	46.71	10.61	8.02	1.22	2.07	4.316
152184	39.89	7.21	8.64	1.30	2.11	5.207
152255	39.09	6.99	10.62	0.60	2.30	5.351
252628	52.50	7.60	8.11	1.48	2.16	6.210
252629	43.80	6.32	11.72	1.16	2.28	6.456

$$B1 = (\text{wt\%CaO} + \text{wt\%MgO}) / (\text{wt\%SiO}_2 + \text{wt\%P}_2\text{O}_5)$$

TABLA IV

Relación de los contenidos de P, S y Ca, Actividad de FeO e índice de basicidad.

Corrida	P / (Ca + S)	Ind. de Basicidad	Actividad del FeO
2255	1.7	5.3	0.425
2628	1.3	6.21	0.30
2629	1.32	6.45	0.33
2694	1.12	4.6	0.35
2695	0.87	4.31	0.35

TABLA V

Contenido de oxígeno en el baño metálico.

Colada	ppm de O en BOF	Temp en °C	Al(l) en BOF wt%	ppm de O Argón	Temp en °C	Al(s) en Argón wt%
252628	745	1687	0.041	3.6	1583	0.033
252629	1062	1658	0.032	2.3	1565	0.056
252540	1112	1643	0.030			0.030
152255	934	1665	0.035	2.9	1575	0.048
152185	794	1654	0.039	3.32		0.067
Promedio	929	1661	0.035	3.03	1575	0.046

TABLA VI

Contenidos de P, S y Ca, en el BOF y horno olla.

Colada / % en peso	P en BOF	S en BOF	Ca en baño metálico	S en horno olla	P en horno olla
2255	0.016	0.009	14	0.008	0.018
2628	0.015	0.012	5	0.011	0.017
2629	0.017	0.010	19	0.011	0.021
2694	0.014	0.011	5	0.012	0.024
2695	0.015	0.014	12	0.016	0.018

TABLA VII

Balance de masa modelo.

Corrida: 252694

* Adición de aluminio :		180 kg.	1.2 kg./ton.
	Total	Solución	
Inicial	0.19	0	
Final	0.053	0.048	
Aluminio disuelto: 72 kg.		Eficiencia: 0.46	
Aluminio utilizado para desoxidar: 108 kg.			

* Adición de CaSi: 80 Kg.		Aumento real: 12 ppm de Ca
		Eficiencia: 0.0312
Inicial	Final	
Si: 48 kg.	Si: -15 kg.	
Ca: 24 kg.	Ca: 0.5 kg.	

* Cambios observados durante la inyección de CaSi

	% en peso	kg.
Oxidación de aluminio (0.06 - 0.04)	0.02	30
Oxidación de silicio (0.18 - 0.17)	0.01	15 (48 kg. de CaSi)
Oxidación de Mn (1.17 - 1.13)	0.04	60
Azufre baja ligeramente (0.012 - 0.011)	0.001	1.5
Fósforo baja (0.024 - 0.022)	0.002	3

Posibles reacciones en el horno olla

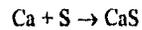
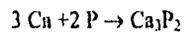
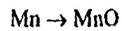
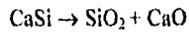
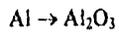


TABLA VIII

Análisis químico de las inclusiones.

Composición ppm de Ca	de los Aceros		Composición de las wt%Al ₂ O ₃ /wt%CaO	Inclusiones wt%CaS
	Al wt%	S wt%		
5	0.040	0.0110	alumina pura	0.00
12	0.042	0.0130	1.145	11.45
22	0.063	0.0070	1.145	40.66
35	0.044	0.0090	1.095	70.66

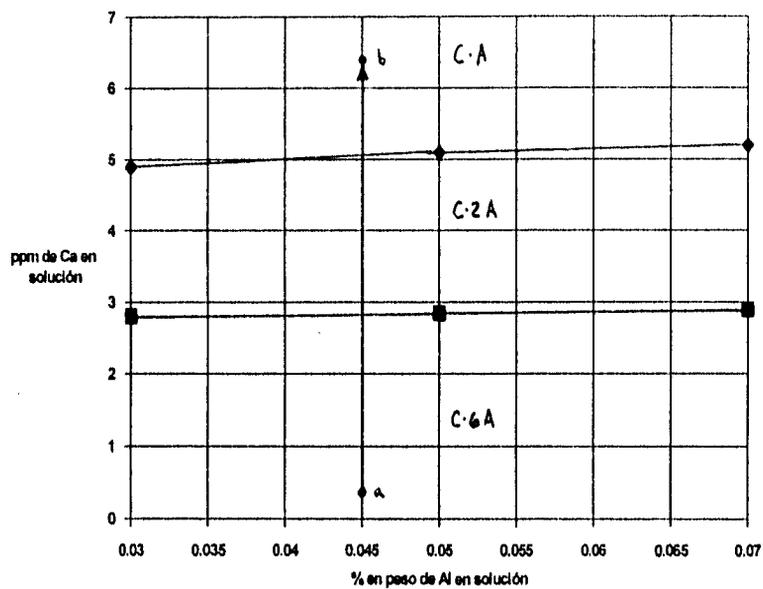


Figura 10
Representación de los equilibrios entre los calcio-aluminatos.

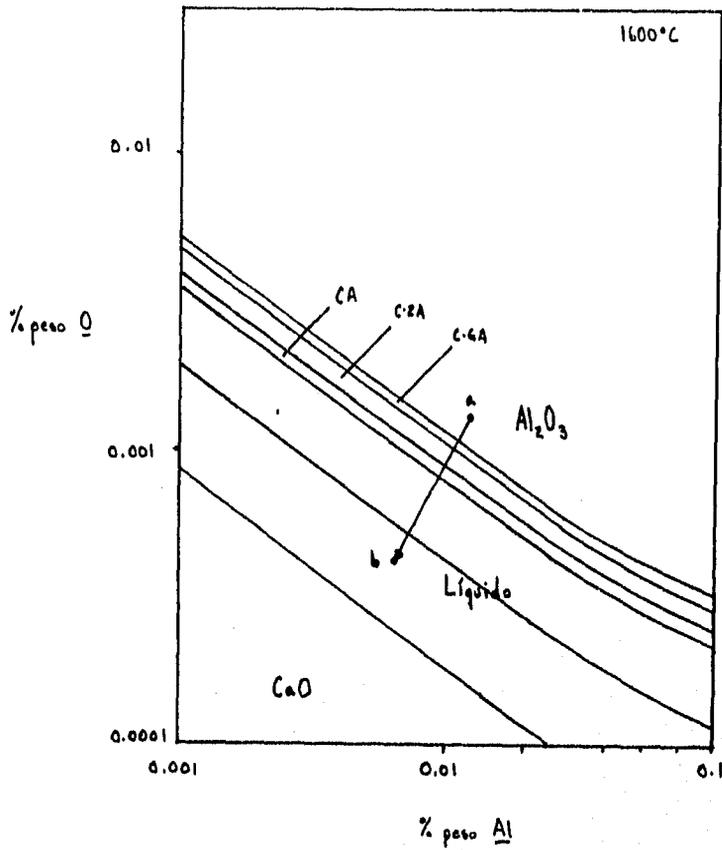


Figura 13

Se presentan los equilibrios entre los calcio-aluminatos en función de los contenidos en % en peso de oxígeno y aluminio en el metal a 1600°C.⁽³⁾

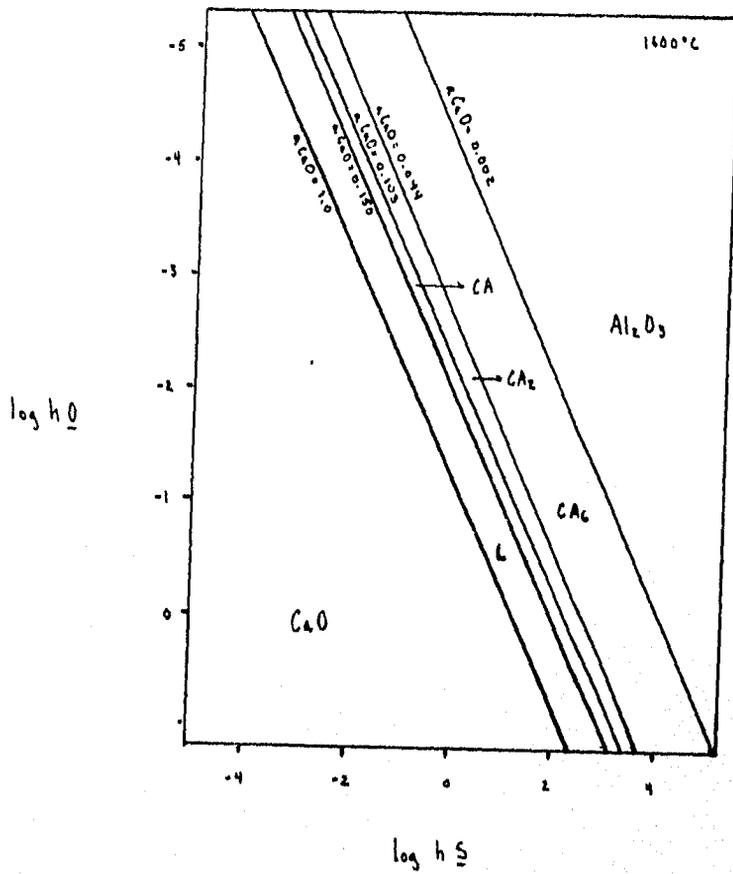


Figura 14
 Se presentan los equilibrios entre los calcio-aluminatos en función de las actividades Henrianas de azufre y oxígeno a 1600°C. ⁽²⁾

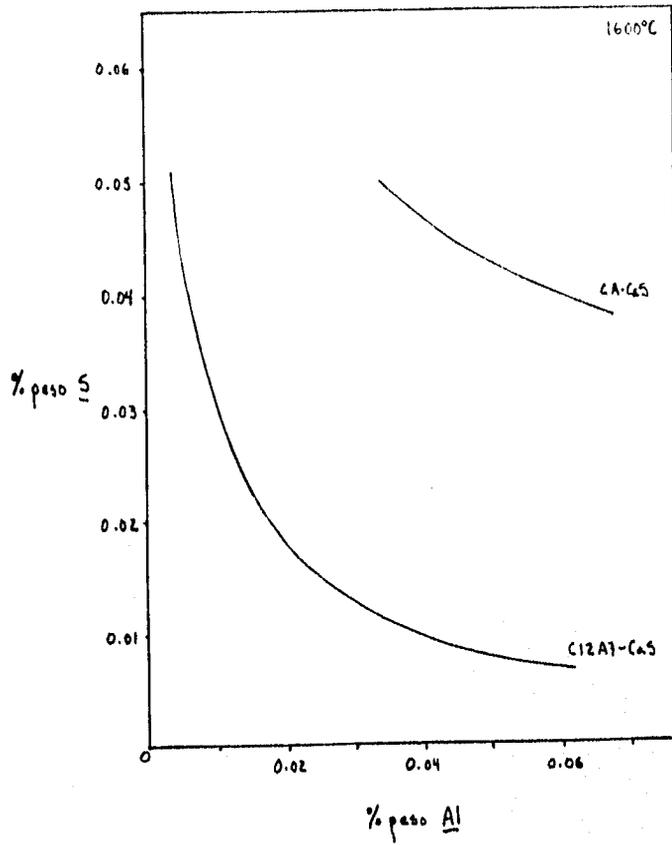


Figura 15
Representa a los equilibrios C12A7-CA-CaS a 1600°C.⁽¹⁾

APENDICE V
BASE DE DATOS

* Datos de energía libre para el sistema Fe-Ca-O-Al a 1550°C (1823°K)

* Gloria M. Fauring & Ramalingam⁽⁵⁾

ecuación	J/g-atomo
$\text{Ca} == \underline{\text{Ca}}$ (1wt%)	50574.68
$\text{Al} == \underline{\text{Al}}$ (1wt%)	-114137.1
$\frac{1}{2} \text{O}_2 == \underline{\text{O}}$ (1wt%)	-122498.9
$2\text{Al} + 3/2\text{O}_2 == \text{Al}_2\text{O}_3$	-1085230.1
$\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{O}_2 == \text{CaO}$	-437996.22
$2\underline{\text{Al}} + 3 \underline{\text{O}} == \text{Al}_2\text{O}_3$	-489480.46
$\underline{\text{Ca}} + \underline{\text{O}} == \text{CaO}$	-366081.65
$\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 == \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-45845.46
$\text{CaO} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 == \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-50869.62
$\text{CaO} + 6\text{Al}_2\text{O}_3 == \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-60708.60
$\underline{\text{Ca}} + 2\underline{\text{Al}} + 4\underline{\text{O}} == \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-901407.57
$\underline{\text{Ca}} + 4\underline{\text{Al}} + 7\underline{\text{O}} == \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-1395912.20
$\underline{\text{Ca}} + 12\underline{\text{Al}} + 19\underline{\text{O}} == \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-3363673.03

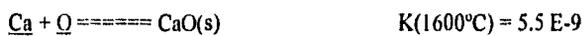
*Kay & Kumar⁽¹¹⁾

DATOS TERMODINÁMICOS

$$\Delta G^{\circ} \text{ (kJ)} = A + BT$$

REACCIÓN	A (kJ)	B (kJ/K)*10 ³
$\text{CaO(s)} + \text{S(1 wt\%)} \rightleftharpoons \text{CaS(s)} + \text{O(1 wt\%)}$	93.43	-17.17
$\text{CaO(s)} + 6 \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$	-17.87	-39.36
$\text{CaO(s)} + 2 \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$	-12.92	-26.76
$\text{CaO(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightleftharpoons \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-15.12	-18.21
$3 \text{CaO(s)} + \text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightleftharpoons 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	-7.81	-29.52

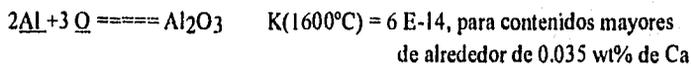
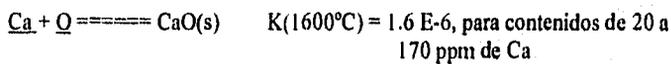
*Wang⁽¹²⁾



$e_{\text{S}}^{\text{Ca}} = -106$ *Wang

$e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -475$ “

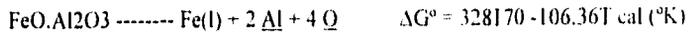
*Gustafsson⁽⁶⁾



$e_{\text{O}}^{\text{Al}} = -5.25$ *Gustafsson

$e_{\text{O}}^{\text{Ca}} = -62$

*Mc Lean & Ward⁷¹



*Kay⁽²⁾

$\Delta G^\circ = A + BT \text{ cal (}^\circ\text{K)}$	A	B
C(s) ----- <u>C</u> wt%	5400	-10.10
$\frac{1}{2}$ O ₂ ----- <u>O</u> wt%	-28200	-0.69
$\frac{1}{2}$ S ₂ ----- <u>S</u> wt%	-31.520	5.27
Al(l) ----- <u>Al</u> wt%	-15100	-6.67
Ca(l) ----- <u>Ca</u> wt%	28740	-8.5

PARAMETROS DE INTERACCION

*Kay ⁽²⁾	Valor
$e_{\text{Ca}}^{\text{Si}}$	-0.10
e_{Ca}^{C}	-0.27
$e_{\text{Ca}}^{\text{Al}}$	-0.05
$e_{\text{Ca}}^{\text{Ca}}$	-0.002
$e_{\text{Al}}^{\text{Al}}$	0.043
e_{O}^{Al}	-1.17

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

e_{Al}^C	0.091
e_{Al}^{Si}	0.056
e_O^C	-0.44
e_O^{Si}	-0.14
e_O^{Mn}	0.03
e_{Si}^{Mn}	0.033

*Sigworth & Elliott

	Valor
e_C^{Mn}	-0.012
e_{Si}^{Mn}	-0.002
e_O^O	-0.20
e_S^O	-0.27

Bibliografia:

1.F. Reyes Carmona & A. Michell: "The formation of calcium-containing inclusions in steels melted by ESR"; 25th Annual Conference of Metallurgists; (1986), p 1-75.

2.D.A.R. Kay & S.V. Subramaniam: "Inclusions in calcium treated steels"; 25th Annual Conference of Metallurgists; (1986), p 1-25.

3.Klaus Schwerdtfeger: "Present state of oxygen control in aluminium deoxidized steel"; Arch. Eisenhüttenwes.54 (1983) Nr.3 März. p 87.

4.K. Larsen & R.J.Fruehan: "Calcium modification of oxide inclusions"; Transactions of the ISS. July (1990), I&SM, p 45.

5.Gloria M.Faulring & S. Ramalingam: "Inclusion precipitation diagram for the Fe-O-Ca-Al system"; Metallurgical Transactions B, Volume 11B, March (1980). p 125.

6.S. Gustafsson & P-O.Mellberg: "On the free energy interaction between some strong deoxidizers, especially calcium and oxygen in liquid iron". Scand.J. Metallurgy, vol 9 (1980) no. 3, p 9.

7.A. McLean and R.G. Ward: "Thermodynamics of hercynite formation"; Journal of The Iron and Steel Institute, January(1966), p 8.

8.A. Herbert, C. Jemson, G.K. Notman, D. Morris and S. Knowles: "Experience with powder and wire injection at British Steel Corporation", Lackenby Works, Basic Oxygen Steelmaking Plant; Iron & Steelmaking vol 14 no. 1 (1987), p 10.

9.A.S.Venkatadri, L.K.Singhal & C.R.Srinivasan; "rephosphorisation of steel in ladle"; Technical note, Ironmaking and Steelmaking, 1989, p.193.

10.Richard H. Rein and John Chipman: "Activities in the liquid solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600°C"; transactions of the metallurgical society of AIME, 1965, p-415.

11.D.A.R.Kay & R.V.Kumar: " The role of the calcium, magnesium and rare earth additions in ferrous ladle metallurgy"; DARK-07a.

12.Koichi Asano and Taketo Nakano: " Deoxidation of molten steel with deoxidier containing aluminium"; Research Article. p-343.

13.S.K.Saxena & T.A.Engl: " Modification of inclusions in aluminium-killed steel by inyection of CaO-containig slag powder"; Scand Journal of Metallurgy, vol 5, 1976.

14.Luis G. Ochterena Booth: "Estudio termodinámico y cinético de la desulfuración externa de arrabio con reactivos a base de CaO y CaC"; Tesis de maestría en metalurgia, 1990, México, D.F; U.N.A.M.

15.William G. Wilson and Alex Mc.Lean:"Desulfurization of iron & steel and sulfide shape control". The iron and steel society AIME, 1980, pag. 38.

16.J.J.Moore:"Chemical Metalurgy".Second edition,Butterworth & Co. Ltd 1990,Pag.173.

17.R.G.Ward:"An introduction to the phisical chemistry of iron & steel". Edward Arnold Ltd, pag. 86.

18.Turkdogan E.T. & Pearson J: "Activity of constituents of iron and steelmaking slags". Part 1,iron oxide, J.Iron St. Inst. 1953, 173. pag. 217-223.