

Hoja 13



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA  
SECRETARÍA DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

**“ESTUDIO SOBRE EL ORIGEN DE LAS  
INCLUSIONES NO-METALICAS BASE  
Al, Ca, Si, O, S, y Mn EN ACEROS”**

T E S I S

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

FEDERICO MANRIQUEZ GUERRERO



MEXICO. D. F.

1986



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.

## INDICE

CAPITULO I. SUMARIO -----	1
CAPITULO II. INTRODUCCION -----	2
CAPITULO III. REVISION DE LITERATURA -----	3
i) Generalidades -----	3
ii) Secuencia de eventos en la formación, separación y eliminación de inclusiones -----	3
iii) Aspectos de la cinética de formación y eliminación de inclusiones -----	4
a) Nucleación de inclusiones de $Sxido$ -----	4
b) Formas de supersaturación -----	5
c) Supersaturación durante la solidificación -----	6
d) Enriquecimiento de impurezas en el líquido inter- dendrítico -----	7
iv) Propiedades y características de inclusiones no-me- tálicas más comunes en los procesos de aceración -	10
v) Efecto de la desoxidación sobre inclusiones no-me- tálicas del tipo $mAl_2O_3 \cdot nCaO, CaS, MnS$ --	14
vi) Propiedades de aceros que resultan del tratamiento con calcio -----	16
CAPITULO IV. NATURALEZA DEL PROBLEMA -----	18
CAPITULO V. TECNICAS EXPERIMENTALES -----	20
i) Material -----	20
ii) Preparación Metalográfica -----	20
iii) Análisis Óptico y caracterización de inclusiones -	20
iv) Análisis Químico vía Microsonda -----	21
v) Muestra obtenida por el proceso HEA -----	21
vi) Muestra con tratamiento térmico -----	21
CAPITULO VI. DESCRIPCION DE RESULTADOS -----	23
i) Caracterización y análisis óptico de inclusiones --	23
ii) Análisis de inclusiones vía Microsonda -----	24

CAPITULO VII. DISCUSION DE RESULTADOS -----	33
i) Evaluación mediante el modelo de solidificación ---	33
ii) Muestra tratada térmicamente -----	34
iii) Muestra con inclusiones del tipo $M^*O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ --	36
CAPITULO VIII. CONCLUSIONES -----	39
CAPITULO IX. BIBLIOGRAFIA -----	40
CAPITULO X. APENDICES -----	43
_ Apéndice I -----	44
_ Apéndice II -----	51
_ Apéndice III -----	55

## I. SUMARIO.

Mediante este estudio, se intenta explicar el fenómeno de la formación de inclusiones no-metálicas en aceros.

Las inclusiones que se tratan en éste caso, son óxidos y sulfuros. Los óxidos base Al, Ca, Si y sulfuros de CaS, MnS, y (Ca, Mn)S. Se hace énfasis sobre éste tipo de inclusiones, ya que son las más deseables a precipitar en los procesos de aceración, tales como: Inyección en la Olla, HEA (Horno Eléctrico de Arco), PRES\* (Electroescoria) principalmente.

Se logró conocer cualitativamente las condiciones para que se lleve a cabo la formación de inclusiones del tipo aluminato de calcio y la transición de inclusiones de (Ca, Mn)S a CaS, por medio de un análisis estadístico de resultados y con la ayuda de un programa de cómputo.

La composición química de las inclusiones, se racionalizó usando un modelo de solidificación, para poder discernir entre la precipitación de inclusiones resultantes de un equilibrio y el efecto del rechazo de soluto durante la solidificación.

Con los resultados obtenidos con respecto a la caracterización de inclusiones, así como con los resultados del programa de cómputo, y la aplicación del modelo de solidificación, se concluye que la formación de sulfuros o silicatos alrededor de los óxidos antes mencionados, precipitan durante la solidificación.

Esto obedece al mecanismo siguiente:

Nucleación y crecimiento de inclusiones más estables a altas temperaturas. Y a medida que se lleva a cabo la solidificación, por el rechazo de soluto en la intercara líquido-sólido, y dependiendo de la composición del acero, la inclusión se enriquece en Mn, Ca y S o en Ca y Si como sulfuros u óxidos en la periferia, respectivamente.

\*PRES., Proceso de Refinación de Electroodos a través de Sales ("ESR").

## II. INTRODUCCION.

El objeto de éste estudio, está encaminado a esclarecer el fenómeno de la formación de inclusiones no-metálicas en aceros, ya que éstas inclusiones dependiendo de sus características, tales como: tamaño, forma, composición, distribución y cantidad, juegan un papel importante en las propiedades químicas y mecánicas de los aceros.

La formación de los diferentes tipos de inclusiones, son el resultado de las prácticas de refinación que se lleven a cabo en los procesos de aceración. En las muestras de éste estudio, la desoxidación se hizo con Ca-Si ya que se ha encontrado que se obtienen aceros con inclusiones menos dañinas.

Algunos de los efectos de la desoxidación con calcio son:

- i) Menor grado de Anisotropía en las propiedades mecánicas de los aceros.
- ii) Eliminación de inclusiones de alúmina en forma de "galaxias".
- iii) Aumento en la resistencia a la corrosión sobre las inclusiones.
- iv) Se evita el bloqueo de boquillas producido por alúmina en los procesos de inyección.

### III. REVISION DE LITERATURA.

#### i.- GENERALIDADES.

En general las inclusiones no-metálicas en aceros se pueden clasificar en función de su origen<sup>(1)</sup>, y se tienen 2 -- grupos principales que son:

##### a) Inclusiones Endógenas.

###### i) Inclusiones Primarias.

Estas se forman al reaccionar los componentes de la escoria y desoxidantes en el acero líquido, en el cuál precipitan directamente como sólidos o líquidos en el acero, antes o después de la solidificación.

###### ii) Inclusiones Secundarias.

Las inclusiones de éste tipo, precipitan en el acero - durante el enfriamiento y solidificación de éste, pueden ser sólidas o líquidas.

##### b) Inclusiones Exógenas.

Estas inclusiones, son el resultado de un arrastre mecánico de la escoria y/o refractario, se presentan de variadas formas y composición, generalmente se caracterizan por: gran tamaño, ocurrencia esporádica, forma irregular y composición compleja.

#### ii.- Secuencia de eventos en la formación, separación e eliminación de inclusiones.

- 1) Disolución y mezcla de los desoxidantes dentro del baño.
- 2) Nucleación de la fase inclusión.
- 3) Crecimiento del núcleo con un crecimiento continuo que puede ser por difusión, colisión u otro mecanismo.
- 4) Flotación de las inclusiones.
- 5) Asimilación de las inclusiones en la superficie metálica, por la escoria o por las paredes del recipiente.

### iii.- Aspectos de la Cinética de Formación y Eliminación de Inclusiones.

#### iii.a) Nucleación de Inclusiones de Oxido.

Existen varias teorías sobre el fenómeno de nucleación, como la desarrollada por Cahn y Hilliard<sup>(2)</sup>, en la que tratan la formación de núcleos de composición variable. Sin embargo, como se tiene mayor y más detallada información, es más adecuado explicar este fenómeno por medio de la Teoría Clásica de Nucleación<sup>(3,4)</sup>.

En la teoría clásica, el trabajo para formar un núcleo esférico es:

$$W = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G}{v} \text{ ----- (1)}$$

Donde:

$\sigma$  = Tensión interfacial entre la matriz y la nueva fase.

$r$  = radio de la partícula.

$\Delta G$  = Diferencia en la energía libre de Gibbs entre la matriz y la nueva fase.

$v$  = volumen molar de la nueva fase.

En radios pequeños ( $r$ ), la energía libre superficial es mayor que la energía libre de volumen, y la energía libre total es positiva por lo que se debe de tener una energía libre total o trabajo negativo, para que se inicie la nucleación y esto, sólo se logra con un radio mayor que es el radio crítico ( $r^*$ ), de aquí :

$$r^* = \frac{-2\sigma v}{\Delta G} \text{ ----- (2)}$$

Entonces, el trabajo necesario para que se forme un núcleo está dado por:

$$W^* = \frac{(16 \nu v^3 v^2)}{3(\Delta G)^2} \text{-----} (3)$$

De aquí,  $W^* = \Delta G$ , entonces  $\Delta G_{\text{hom}}^*$  es el trabajo mínimo requerido para formar el núcleo crítico homogéneamente, Gibbs, mostró originalmente que ésta es la energía libre de Helmholtz.

La razón de formación de núcleos homogéneamente por  $\text{cm}^3$  - de metal por segundo, I es:

$$I = A \exp(-\Delta G_{\text{hom}}^* / KT) \text{-----} (4)$$

Donde:

A= Factor de frecuencia.

K= constante de Boltzmann.

T= temperatura ( $^{\circ}\text{K}$ )

De acuerdo a la ecuación (4), se considera que ésta ocurre - cuando,  $I=1$  núcleo/ $\text{cm}^3$  de matriz/seg ; por lo tanto, de las ecuaciones (3) y (4), la supersaturación crítica en términos de la energía libre, para nucleación homogénea es:

$$C_{\text{hom}}^{\text{crit}} = -2.7 \nu (v^3 / KT \log A)^{1/2} \text{-----} (5)$$

iii.b) Formas de Supersaturación.

En la ausencia de partículas o superficies, que permitan que la reacción de desoxidación se lleve a cabo, la supersaturación del baño conteniendo oxígeno y un desoxidante, puede ocurrir en tres formas generales <sup>(5)</sup>.

- 1) Por un subenfriamiento, es decir, cuando alcance un equilibrio entre el desoxidante y el óxido pertinente a una temperatura dada y, súbitamente disminuir la temperatura del sistema.

- 2) Cambio de composición, o sea, por la adición de oxígeno o desoxidante o ambos al baño.
- 3) Por la segregación del oxígeno y el desoxidante en el líquido residual durante el enfriamiento.

Según Turpin y Elliott<sup>(5)</sup>, para que sea alcanzada una supersaturación por la adición de un desoxidante y la adición de oxígeno al baño alternativamente, sólo se llevará a cabo al enfriarse el baño. El oxígeno se segrega en el líquido en mucho mayor grado que el aluminio o el silicio, y ellos concluyen que es válido usar la teoría clásica de nucleación para explicar éste fenómeno en los procesos de aceración.

Forward y Elliott<sup>(5)</sup>, nos dicen que la reacción de desoxidación no se puede llevar a cabo en un proceso de aceración, sino hasta que el sistema esté lo suficientemente supersaturado para nuclear una fase de óxido y formarse homogéneamente. Turpin y Elliott<sup>(6)</sup>, han tratado éste problema en términos de la teoría clásica de nucleación, al igual que Volmer y Weber<sup>(4)</sup>.

### iii.c) Supersaturación durante la Solidificación.

Después de los estudios de Turpin<sup>(5)</sup>, respecto a la nucleación de óxidos, se hizo otro estudio para establecer que la supersaturación es suficiente para una nucleación homogénea de un óxido, y puede ser obtenida durante la solidificación de un Fe fundido. Considerando el problema, Forward y Elliott postularon que el desarrollo de condiciones para una nucleación homogénea durante la solidificación, puede ser relativamente fácil por dos razones:

- 1) Las dendritas del Fe sólido creciendo a través del baño, deberán tender a subdividir el líquido remanente en numerosos volúmenes pequeños y entonces, algunos de éstos volúmenes alcanzan la supersaturación necesaria para la nucleación de una fase.

- 2) La segregación normal del oxígeno y el desoxidante - en el líquido residual, potencialmente podrán proveer un alto grado de supersaturación necesario para lograr la nucleación de la nueva fase.

La segregación interdendrítica de impurezas durante la solidificación de aceros se ha conocido desde hace muchos años. Sin embargo, en años recientes se tiene un mayor conocimiento sobre la solidificación dendrítica, y ha sido desarrollada particularmente por los trabajos de Scheil<sup>(11)</sup> y también posteriormente por Chalmers<sup>(8)</sup> y Flemings<sup>(9)</sup>.

iii.d) Enriquecimiento de impurezas en el líquido interdendrítico.

Se conocen varios métodos de análisis teórico para calcular el enriquecimiento de impurezas en el líquido enfriándose, - por lo que se presenta un modelo<sup>(10)</sup> que se considera adecuado para explicar este fenómeno.

Modelo de Solidificación.

Se considera que no existe segregación de oxígeno en las fases sólida y líquida durante la solidificación de un pequeño volumen de líquido atrapado entre los brazos dendríticos; esto es, a cualquier etapa de solidificación, no hay gradiente de concentración para el oxígeno en la fase líquida o sólida. Considerando una linealidad entre las curvas de líquidos y sólidos, las concentraciones al equilibrio de solutos en ambas fases a cualquier etapa de solidificación, puede ser calculada por la siguiente expresión:

$$\frac{C_s}{K} = C_l = C_o (1-g)^{k-1}$$

Donde:

$C_o$  = Concentración inicial.

$C_s$  = Concentración en estado sólido.

C1= Concentración en estado líquido a una etapa de solidificación.

g= Fracción de solidificación.

k= Relación de concentraciones en el líquido y en el sólido de un elemento dado.

Esta ecuación de Scheil, funciona para un sistema binario y con difusión mínima para un mezclado completo<sup>(11,12)</sup>, por lo tanto, nos dá una evaluación semicuantitativa del rechazo de soluto a diferentes grados de solidificación, lo cuál nos sirve como guía para racionalizar los efectos producidos durante la solidificación.

Se ha observado<sup>(10)</sup> que, debido al efecto boyante, los productos de desoxidación flotan fuera del acero líquido. Y la velocidad a la cuál una inclusión de tamaño determinado alcanza un medio fluido homogéneo, puede ser calculada por medio de la ley de Stokes, entonces:

$$v = \frac{2gr^2\Delta\rho}{9\mu}$$

Donde:

v= velocidad.

g= aceleración de la gravedad.

$\Delta\rho$ = diferencia en densidades entre el acero líquido y la inclusión.

$\mu$ = viscosidad del metal.

Esta ley, en sí sólo es un modelo que trata de explicar el fenómeno de la flotación de inclusiones, ya que se ha encontrado que las inclusiones de alúmina se separan más rápidamente que la sílica, en aparente violación de la ley de Stokes y la agitación o el burbujeo producido en el acero líquido, generalmente favorece la eliminación de inclusiones. Las --

consideraciones a ésta ley deben conocerse ya que ésta es \_  
la forma más simple de expresar una serie de factores hidrodi  
námicos.

iv.- Propiedades y características de inclusiones no-metálicas más comunes en los procesos de aceración.

-- Alúmina ( $Al_2O_3$ ).

Esta inclusión, se ha reportado en varias fases tales como:  $\alpha-Al_2O_3$ ,  $\beta-Al_2O_3$  y  $\gamma-Al_2O_3$ . Se ha observado que sólo la fase  $\alpha-Al_2O_3$  se presenta en los aceros. Su punto de fusión es de  $2050^\circ C$ , ésta fase es fácil de identificar, ya que es muy dura y tiene características cristalinas. Es una fase común que se da debido a adiciones de aluminio en los aceros y -- por partículas de refractario<sup>(13)</sup>.

Para aluminio y oxígeno disueltos en el acero, la constante de equilibrio  $K = (\%Al)^2 \cdot (\%O)^3$  es muy baja ( $10^{-14}$  a una temperatura de  $1600^\circ C$ ) por lo que es más fácil tener inclusiones de  $Al_2O_3$  en los aceros.

Estas inclusiones causan un efecto nocivo en el acero y contribuyen a la obtención de defectos superficiales, y bajo índice de maquinabilidad, ya que son demasiado duras y tienden a aparecer en grupos en forma de "galaxias" de alúmina (partículas interconectadas en arreglos tipo esqueleto o -- dendrítico).

-- Aluminatos de Calcio ( $mAl_2O_3 \cdot nCaO$ ).

Son inclusiones comunes en los procesos de aceración cuando se hace un tratamiento efectivo con aleaciones base calcio o con  $CaF_2-Ca(Si)$  en el proceso de refinación vía HEA<sup>(14,15)</sup> (básico) y en los procesos de inyección; y pueden ser producidas por un sinnúmero de mecanismos tales como:

La reacción producida entre la escoria básica y el aluminio disuelto en el acero<sup>(13,14)</sup>, por el desulfurante y desoxidante utilizados (Ca-Si, Ca-Al, etc.).

Estos tipos de inclusiones, obedecen un diagrama de precipitación en el sistema Fe-O-Ca-Al<sup>(16)</sup>. De aquí que conociendo la química del acero, la secuencia de precipitación de las -

fases de la inclusión puede ser predicha.

Gloria y Ramalingam<sup>(16)</sup> han establecido lo siguiente:

- 1) La relación de Ca/Al en Fe líquido, determina la identidad de las fases de la inclusión.
- 2) Los contenidos de calcio y aluminio pueden variar sobre un amplio rango para cada fase de aluminato de calcio.
- 3) En aceros conteniendo aluminio con una actividad mayor a 0.01, el calcio tiene poco efecto como desoxidante.
- 4) Se requiere un control estricto de los contenidos de calcio y aluminio para obtener una fase específica de aluminato de calcio.

Solubilidad en sólido de los calcio-aluminatos.

En las diferentes fases de aluminatos de calcio, ambos CaO y  $Al_2O_3$  pueden ser sustituidos por otros elementos tales como MnO, FeO y MgO, que reemplazan parcialmente al CaO y,  $Cr_2O_3$  y  $Fe_2O_3$  pueden sustituir al  $Al_2O_3$ .

Otra de las características de éste tipo de inclusiones es que tienen un alto índice de dureza, son esféricas<sup>(15)</sup>, y el aluminato de calcio deseado en aceración es la fase con una relación de 1:1 ( $CaO-Al_2O_3$ )<sup>(18)</sup>.

-- Silicatos de Calcio ( $CaO \cdot SiO_2$ ).

Existen muchas variedades de éste tipo de inclusiones y obedecen el diagrama pseudobinario al equilibrio del CaO y  $SiO_2$  su punto de fusión es de aproximadamente 1450°C y tienen un carácter vítreo<sup>(21)</sup>, por lo que al observarlas con luz polarizada se les aprecia la cruz de malta.

También se ha observado que el tipo de inclusiones  $CaO \cdot SiO_2$  son comunes en aceros desoxidados con Ca-Si<sup>(15)</sup>; los cuáles tengan un mayor potencial de oxígeno y silicio que en el caso de los aluminatos de calcio.

-- Aluminio-Calcio-Silicatos.

Se ha encontrado que existen en una porción del sistema ternario  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Este tipo de inclusiones son polimórficas y su composición estequiométrica usual es  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$

Su punto de fusión es de  $1550^\circ\text{C}$  y se presenta en aceros comúnmente en forma vítrea.

Existen tres fuentes principales que originan éste tipo de inclusiones:

- a) Refractarios del horno y la olla.
- b) Horno y escorias de la olla.
- c) Desoxidantes conteniendo calcio y silicio.

En estudios de refinación de aceros<sup>(7)</sup> (4340), se ha encontrado que los calcio-alumino-silicatos del tipo de la anortita ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ) se precipitan como resultado de refinar electrodos a través de escorias con bajo contenido de  $\text{CaF}_2$  y alto  $\text{SiO}_2$  (2124). En esta investigación, se encontró que mientras la inclusión en su núcleo contenía principalmente alúmina, en la periferia de éstas se encontró Ca y Si como óxidos, en mayores cantidades.

## -SULFUROS.

Los sulfuros en el acero, generalmente se encuentran en una o más fases, tales como FeS, CrS, MnS, CaS, los cuáles frecuentemente precipitan como mezclas de soluciones sólidas<sup>(22)</sup>. Por ejemplo el MnS en función de su relación Mn/S en el acero y la velocidad de enfriamiento de éste, puede tener grandes cantidades de FeS en solución. Los sulfuros que más nos interesan son los de manganeso y calcio, por lo que se presentarán algunas de sus características.

### --Sulfuro de Manganeso (MnS).

Este es un precipitado que generalmente se encuentra en los aceros, la forma del MnS es muy dependiente del grado de desoxidación y del nivel de azufre que se alcance en el acero. Por lo que al aumentar el grado de desoxidación, el sulfuro cambia en morfología de un tipo I (globular), al tipo II (intergranular eutéctico) y al tipo III (facetado). Dahle<sup>(25,26)</sup>, demostró que un alto grado de desoxidación no es el único criterio para que se pueda formar un MnS del tipo III sino que es necesario elevar la actividad del azufre en hierro por medio de adiciones de carbón y/o silicio y fósforo, promoviendo así la precipitación del sulfuro de manganeso del tipo III, Licky<sup>(27)</sup> y Yeo<sup>(28)</sup> dan una explicación similar.

### -- Sulfuro de Calcio (CaS).

El sulfuro de calcio es una fase mucho más estable que el sulfuro de manganeso<sup>(14,30)</sup>, por lo que se espera que se forme sulfuro de calcio ó sulfuro doble de calcio y manganeso (Ca,Mn)S en lugar de sulfuro de manganeso en los procesos de aceración. Cuando el calcio es agregado en forma efectiva en el acero, el CaS puede precipitar como partículas aisladas.

v.- Efecto de la Desoxidación sobre inclusiones no-metálicas del tipo  $mAl_2O_3 \cdot nCaO$  , CaS, MnS .

Cuando el acero es desoxidado con aluminio, aparecen "galaxias" de alúmina durante el proceso de solidificación, al mismo tiempo se presentan inclusiones de sulfuro de manganeso, éstas inclusiones al ser deformadas por un trabajo mecánico, causan fracturas y disminución en las propiedades de los aceros, por lo que se ha hecho uso del calcio como desoxidante para controlar la forma de inclusiones, debido a su fuerte afinidad por el azufre y oxígeno.

Sobre el efecto de la desoxidación en algunas inclusiones de tipo sulfuro, se ha observado que pequeñas adiciones de aluminio como desoxidante durante la colada del acero, permiten un poco de aluminio residual, el cuál hace que se modifiquen un tanto las formas de inclusiones de sulfuro. De aquí que se diga que el calcio es un buen desoxidante y -- desulfurante, y que ésta capacidad sólo es un poco menor -- que el de las tierras raras.

Una limitación práctica para el uso del calcio como desoxidante, es su punto de ebullición y su solubilidad (0.0323 a una temperatura de 1880°K y a 1.97atm. de presión).

La solubilidad del calcio en el acero, se incrementa con -- Aluminio, carbono, níquel o silicio, ya que aumentan el tiempo de permanencia del calcio y puede reaccionar en mayor cantidad. La práctica más común de desoxidación del acero, es primeramente desoxidarlo con aluminio o aluminio-silicio, y enseguida desoxidar con calcio o aleaciones de calcio tales como Ca-Al, Ca-Si,  $CaF_2$ -Ca, etc..

Se ha reportado que el calcio en exceso de 25ppm convierte inclusiones de alúmina del tipo "galaxias" a aluminatos de calcio globulares, y elimina sulfuros del tipo II en aceros de bajo azufre<sup>(31)</sup>. También se ha observado que inclusiones de sulfuro tienen distintas cantidades de Mn y calcio

en solución sólida en diferentes tipos de aceros<sup>(15,29)</sup>. Estas inclusiones están constituidas por un núcleo de aluminato de calcio<sup>(14,22,30)</sup>, sobre el cuál precipita periféricamente el azufre en combinación con el manganeso y calcio como sulfuros<sup>(32)</sup>.

Salter y Pickering<sup>(14)</sup>, han encontrado en el sistema sulfuro de manganeso-sulfuro de calcio una amplia solubilidad, pero no se observa en el diagrama pseudobinario una serie continua de soluciones sólidas; por lo que se concluye que existe una región de inmiscibilidad en el sistema.

De experimentos realizados por Takenouchi y Suzuki<sup>(33)</sup>, se ha encontrado que el calcio es muy efectivo en disminuir las cantidades de "galaxias" de alúmina y sulfuro de manganeso, por el cambio a aluminatos de calcio y sulfuro de calcio coprecipitado alrededor del óxido cuando el Ca-Al ó Ca-Si fué agregado al acero que ha sido desoxidado previamente con aluminio. Se considera entonces que el sulfuro de calcio es depositado sobre la superficie de la inclusión tipo óxido, por la precipitación de la inclusión conteniendo sulfuro de calcio; ésto debido principalmente a la disminución en la solubilidad del CaS. En ésta investigación, en un intento de conocer la solubilidad del sulfuro de calcio en escorias, se encontró que en un baño con 50% CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la solubilidad del sulfuro de calcio disminuye con la temperatura, y ésta es relativamente pequeña por debajo de 1550°C.

Se puede añadir entonces, que el calcio actúa simultáneamente como desoxidante y desulfurante, ya que se forman CaO y CaS y se cree que el azufre y el oxígeno guardan una relación directa termodinámicamente, ya que a medida que disminuye el potencial de oxígeno en el acero, el potencial de azufre también disminuye.

## vi.- Propiedades de Aceros que resultan del Tratamiento con Calcio.

El uso del calcio hace que se obtengan aceros de mejor calidad, Hilty y Popp<sup>(31)</sup>, mencionan algunas de las mejoras en las propiedades de los aceros que son:

- a) Disminución en la anisotropía en las propiedades mecánicas, ya que el sulfuro de manganeso el cuál tiene un alto índice de deformación, produce un alto grado de anisotropía. En cambio con el tratamiento con calcio, se reduce dicho efecto ya que se induce la coprecipitación de sulfuro de calcio sobre los óxidos, lo cuál se conoce como "control de forma".
- b) Eliminación de inclusiones de alúmina en forma de "galaxias" y formación de aluminatos de calcio, puesto que la alúmina reduce la vida de las herramientas de corte. En cambio, los aluminatos de calcio son menos duros, pequeños, y si éstos tienen sulfuros en su periferia, dan hasta el doble de vida en una herramienta de corte. Esto se debe a que el aluminato de calcio forma una capa protectora en la intercara metal-cortador que hace que se reduzca el desgaste del cortador e incremente la rapidéz de corte<sup>(19)</sup>.
- c) Algunos trabajos han demostrado que la resistencia a la corrosión de un acero al carbón, depende principalmente del tipo de inclusiones que contenga, y esa susceptibilidad depende de la composición química de la inclusión. Del tratamiento con calcio, se obtienen inclusiones del tipo  $\text{CaS}$  ó  $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$  principalmente. Estas son menos activas ya que las inclusiones de  $\text{MnS}$  y  $\text{FeS}$  que se presentan en un acero convencional se comportan más noblemente en un medio corrosivo.
- d) También con el uso del calcio como desoxidante en los -

procesos de inyección, se evita el bloqueo de boquillas producido por la alúmina o por aluminatos pobres en calcio<sup>(20)</sup>, ya que éstos tienen un alto punto de fusión como se observa en la tabla siguiente:

FASE	PF. (°C)
$C_3A$	1535
$C_{12}A_7$	1455
CA	1605
$CA_2$	1750
$CA_6$	1850

Este alto punto de fusión hace que se bloqueen las boquillas, por lo que al tener aluminatos de calcio con menor punto de fusión se evita éste problema.

#### IV. - NATURALEZA DEL PROBLEMA.

Tanto desde el punto de vista experimental como industrial, se sabe que aún a pesar de existir el máximo cuidado al establecer un equilibrio entre fierro líquido y algunas especies en solución, la formación de inclusiones, sobre todo si no se controla la rapidéz de solidificación, se realizará cuando menos en dos sistemas de precipitación. Así, si se parte del sistema Fe-O-Al, se espera que precipiten la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la inclusión  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , y si existe manganeso en éste ternario, se espera además de las fases descritas otras del tipo espinela  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  y si existe azufre además de lo anterior, difícilmente puede discernirse si existe  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  asociado con MnS o una espinela, ya sea  $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  asociado con Mn(Fe)S. El caso de mayor interés en éste estudio, es sin embargo el de la precipitación de calcio-aluminatos y la coprecipitación de sulfuros del tipo (Mn,Ca)S ó CaS.

En la literatura se ha reportado, principalmente en los procesos de inyección en el Horno-Olla, la existencia de mínimo dos tipos de aluminatos en muestras tratadas con aleaciones base calcio, al mismo nivel de desoxidación. Por otro lado, aún a pesar de existir la inminente necesidad de discernir el tipo de fases presentes en los procesos "Horno-Olla", para evitar el bloqueo del metal líquido en el momento de vaciarse a las lingoteras, muy poco se ha realizado para racionalizar los efectos de los desoxidantes y la cinética de solidificación a la predicción de precipitación de los calcio-aluminatos.

Cuando se rastrean los cambios químicos de las inclusiones por medio de la microsonda, en una misma muestra, se puede encontrar un alto grado de dispersión tanto en su composición como tamaño y formas, y todavía más grave aún, en el caso de los calcio-aluminatos en un análisis a través de un diámetro de éstas, se pueden encontrar variaciones en su composición.

De aquí que surjan las interrogantes siguientes:

- i) En que forma se pueden tratar dichos resultados para - dilucidar cuál es la composición, (resultado de varios análisis), que representa la química de las inclusiones en un muestra dada?
- ii) Ya que los resultados de ésta investigación y de otros encontrados en la literatura sobre la precipitación periférica de sulfuros, ¿ Como se racionalizan éstos resultados con la Cinética de Solidificación de un acero?

## V. TECNICAS EXPERIMENTALES .

### i) Material.

El material utilizado en ésta investigación, fué un acero al carbono(1020) obtenido por el proceso PRES (Proceso de Refinación de Electrodo a través de Sales, ESR), y un acero (1020) - obtenido por el proceso de HEA (Horno Eléctrico de Arco) bá*si*co. El acero obtenido por el PRES, consta de dos lingotes sometidos a diferentes condiciones durante el proceso, éstos -- lingotes fueron tomados de una parte de un trabajo de investigación hecho en la UCB (Universidad de la Columbia Británica)

Las condiciones de experimentación se presentan en la siguiente tabla:

Lingote	Composición inicial de la escoria			Tipo de Desoxidante	Número de adiciones	Tipo de adición	Razones de Desoxidación.
	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO				
I	60	36	4	Ca-Si	4.5	Gradual <u>mente</u>	5.61, 11.23, 16.83, 22.44, 28.05
II	50	30	20	Ca-Si	6	Gradual <u>mente</u>	5.61, 11.23, 16.83, 22.44, 28.05, 56.1

### ii) Preparación Metalográfica.

Se cortaron muestras de cada uno de los lingotes a diferentes alturas y se procedió a su pulido, con pasta de diamante, usando lubricante óleo y paño duro.

### iii) Análisis Óptico y Caracterización de Inclusiones.

Con la ayuda de un microscopio óptico equipado con lentes polarizadores y pantalla graduada, se procedió a la caracterización de las inclusiones en cuanto a : tamaño, forma, distribución y grado de polarización.

#### iv) Análisis Químico vía Microsonda.

Este análisis se hizo, tanto para muestras tomadas durante el procesado del electrodo, como del lingote (ya solidificado), ya que las adiciones de desoxidante fueron incrementadas gradualmente, como se mostró en la tabla anterior.

La composición de las inclusiones se hizo para 12 muestras "en líquido" y 12 muestras en "sólido" para cada uno de los electrodos, en cada muestra se analizaron aproximadamente 20 inclusiones, en términos de Al, Ca, Si, S y Mn. Esta información se procesó en un programa de cómputo.

A inclusiones típicas se les realizó un análisis puntual - en forma radial, para observar las variaciones de cada uno de los elementos presentes en la inclusión (Al, Ca, S) y para los elementos (Al, Ca, Si), a lo largo de toda la inclusión. También se obtuvieron fotografías que destacan su tamaño, perfil lineal de concentración y mapeo composicional.

#### v) Muestra obtenida por el proceso HEA.

Esta muestra se pulió y se tomaron fotografías de las inclusiones en el microscopio óptico, con y sin luz polarizada. Posteriormente se atacó la muestra para revelar su macroestructura y se tomaron fotografías en el Microscopio - Electrónico de Barrido.

#### vi) Muestra con Tratamiento Térmico.

Con el propósito de conocer qué tan cerca se encuentran las muestras de haber alcanzado un equilibrio térmico, se tomó una muestra representativa y se sometió a un tratamiento térmico, en el cual se mantuvo la muestra a una temperatura de 800°C por un tiempo de 50 horas, después se dejó enfriar lentamente en el horno, en seguida se caracterizaron las inclu

siones de la muestra, en términos de grado de polarización y - tamaño de partícula y se compararon con una muestra de colada.

## VI. DESCRIPCION DE RESULTADOS.

### i) Caracterización y Análisis Optico de Inclusiones.

Como podemos darnos cuenta, las muestras en estudio fueron desoxidadas con Ca-Si, por lo que no se obtendrán inclusiones de alúmina tipo "galaxia" sino que tendremos inclusiones de aluminato de calcio en sus distintas variedades, que son redondas y de una tonalidad oscura, como las que se observan en el microscopio óptico al hacer la caracterización de las inclusiones.

Generalmente éstas inclusiones tienen una capa grisácea rodeándolas, comprobando que se trata de una capa de sulfuro, ésta comprobación se hizo por medio del análisis en la Microsonda. También, en menor cantidad se observaron inclusiones del tipo sulfuro aisladas del tipo I y III, e inclusiones base silicio, ya que presentaban un cierto grado de polarización al utilizar los lentes polarizadores del microscopio óptico.

El lingote I contiene inclusiones de aluminato de calcio con un sulfuro en la periferia del tipo  $(Ca, Mn)_3S$  y el lingote II inclusiones de aluminato de calcio con un sulfuro de calcio en la periferia, generalmente.

Respecto al tamaño y distribución, se presenta una gráfica en la figura (1), trazada en papel aritmético estadístico, la cuál nos indica el tamaño promedio y distribución de inclusiones de óxido, observando que el tamaño promedio de las inclusiones es de aproximadamente de 6  $\mu m$ .

## ii) Análisis de Inclusiones vía Microsonda.

Con los resultados de análisis de inclusiones, se presenta una curva figura(2), en la que se grafica la relación de calcio a aluminio, para muestras tomadas durante el proceso y muestras del lingote a diferentes alturas, en función de las adiciones del desoxidante (Ca-Si). En ésta gráfica, se observa que las inclusiones analizadas durante el proceso, son consistentemente más altas en contenido de aluminio, que las encontradas en el lingote a cualquier nivel de desoxidación.

Este alto contenido de aluminio se puede racionalizar como sigue: Debido a que las reacciones entre el desoxidante y la escoria inducen una solución metálica que contiene Ca, Al, Mn, S, O, principalmente, la reacción predominante bajo dichas condiciones es la de  $3Ca + (Al_2O_3) = 2Al + 3(CaO)$ , y a medida -- que el líquido se va enfriando, se precipita un aluminato de calcio, y si la dependencia de la temperatura sobre el producto de solubilidad en  $Fe_{(1)}$  para el CaO es mayor que el de la alúmina, se esperaría que el aluminato que precipite a una -- temperatura más alta, contenga más  $Al_2O_3$ ; tal como un hexaluminato de calcio ( $CA_6$ ), que el de una temperatura menor. Un ejemplo de éste hexaluminato se muestra en la fotografía (1).

De la misma figura(2), podemos observar que la relación de calcio a aluminio en las inclusiones vá cambiando para tener distintos compuestos de aluminato de calcio, siguiendo el diagrama pseudobinario para  $Al_2O_3$ -CaO, partiendo de un compuesto de hexaluminato de calcio ( $CA_6$ ) hasta un compuesto de aluminato de calcio con una relación de 1:1 con un bialuminato de calcio ( $CA_2$ ) intermedio.

El comportamiento de ésta curva, se vé reforzado con los resultados obtenidos al procesar los datos de análisis en el programa de cómputo presentado en el apéndice(I), junto con un ejemplo de dichos resultados. Por medio del programa también pudimos conocer bajo que tipos de aluminato de calcio -

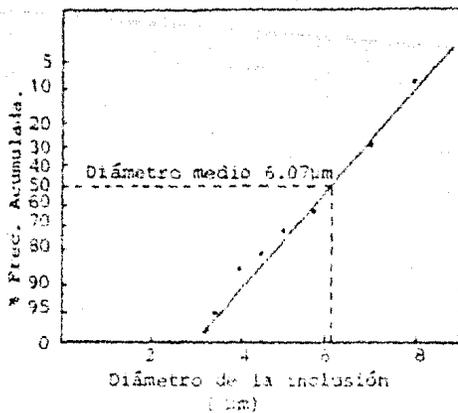


Fig. (1). Distribución del tamaño de la inclusión en el lingote.

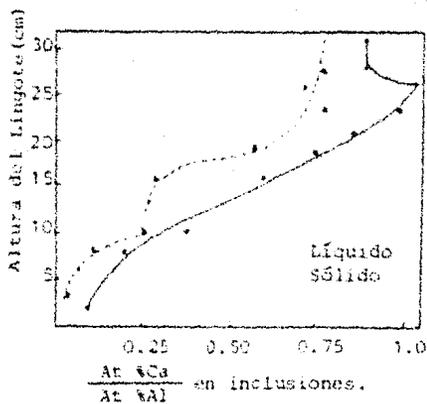
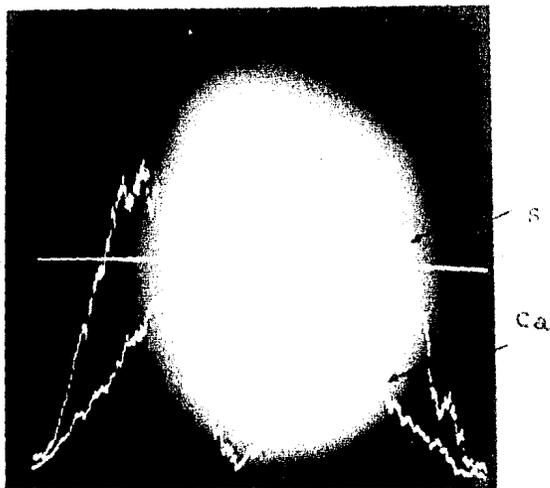


Fig. (2). Composición química de la inclusión, como una función de la razón de desoxidación.



Fotografía(1).Muestra una inclusión típica de Hexaluminato de calcio. 3000X



Fotografía(2).Muestra el perfil lineal de distribución de los elementos Ca y S sobre una inclusión tipo sulfuro. 4000X

se daba la precipitación de sulfuros, ya que al analizar los resultados del programa de cómputo y sacando un promedio tenemos que:

Para las muestras 2 y 3

y predominando un  $CA_6$ , tenemos:  $MnS=91\%$

$CaS=9\%$

Para las muestras 6 y 8

y predominando un  $CA_2$ , tenemos:  $MnS=23.68\%$

$CaS=76.32\%$

Para la muestra 10

y predominando un  $CA_2$ , tenemos:  $CaS=81.08\%$

Para la muestra 11

y predominando un  $CA_1$ , tenemos:  $CaS=14.03\%$

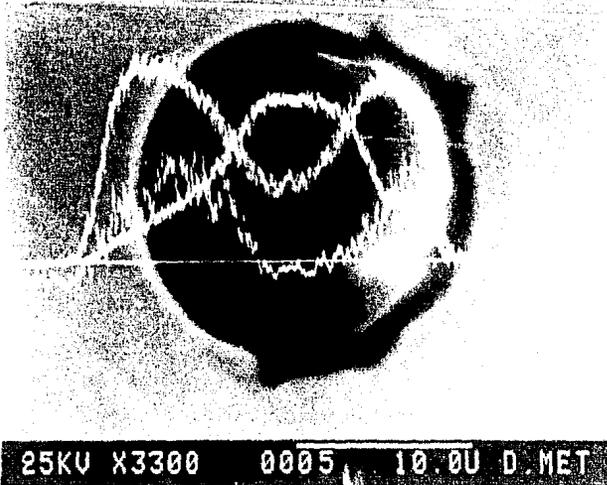
Para la muestra 12

y predominando un  $CA_1$ , tenemos:  $CaS=69.05\%$

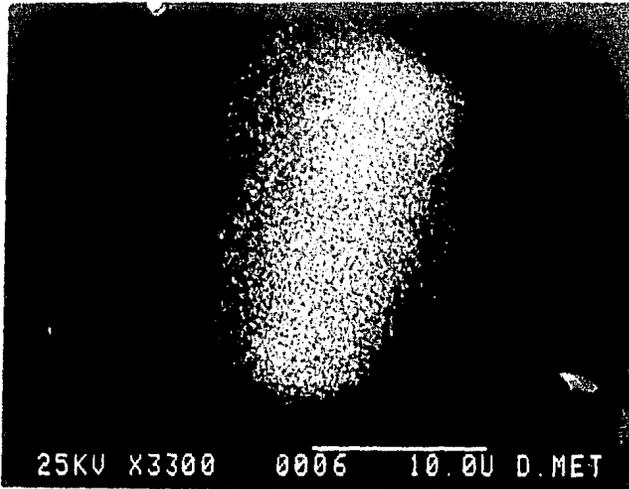
De éstos resultados encontramos que la precipitación de sulfuros siguen una secuencia que es:  $MnS+(Mn,Ca)S+CaS$  y que el sulfuro de manganeso tiende a precipitar al tener un hexa aluminato de calcio ( $CA_6$ ), el sulfuro doble de calcio y manganeso precipita en la presencia de un bialuminato de calcio, y el sulfuro de calcio precipita al tener un aluminato de calcio con una relación aproximada de 1:1 ó un  $C_{12}A_7$ . Estos resultados son concordantes con los estudios de Fruehan<sup>(32)</sup>. Relacionando los resultados obtenidos mediante el programa de cómputo con el grado de desoxidación, encontramos que a niveles bajos de desoxidación se puede inducir la precipitación de un hexaluminato de calcio con la precipitación conjunta del sulfuro de manganeso, y a medida que la desoxidación es mayor, tendremos la secuencia de precipitación de  $CA_6+CA_2+CA_1+C_{12}A_7$ , simultáneamente a la transición de sulfuros  $MnS+(Mn,Ca)S+CaS$ .

Al analizar las distribuciones de composición para inclusiones de aluminato de calcio representativas con un sulfuro en la periferia, fotografía (2), se encontró virtualmente que, mientras en el núcleo existe un alto contenido de aluminio y un bajo contenido de calcio, en su periferia existen altos contenidos de calcio y azufre. En forma equivalente, se encontró que inclusiones de aluminato de calcio en su periferia contenían calcio y silicio, esto se muestra en las fotografías (3, 4, 5, 6). La fotografía (3), muestra la morfología de la inclusión y los perfiles lineales de distribución para aluminio, calcio y silicio. Las fotografías (4, 5, 6), muestran la distribución o mapeo composicional para Al, Ca, Si; la aparición del silicio se verifica cuando se utilizan los lentes polarizadores del microscopio óptico, donde la cruz de malta de las inclusiones se encuentra más definida en la periferia de la inclusión, fotografías (7, 8).

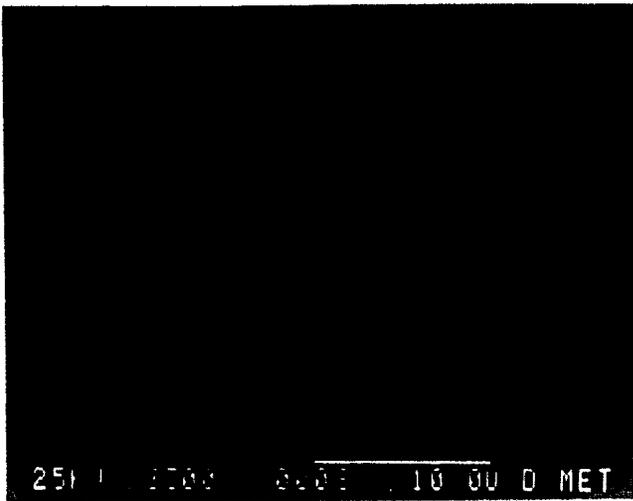
Con el propósito de confirmar la presencia de altos contenidos de calcio, azufre y silicio en la periferia de las inclusiones respectivamente, se realizaron análisis puntuales para las inclusiones antes mencionadas en forma radial, encontrando que éstas cumplen aproximadamente con los requisitos estequiométricos para formar el aluminato de calcio y el sulfuro de calcio ó sulfuro doble de calcio y manganeso en un caso, y en el otro caso para aluminatos de calcio y silicato de calcio.



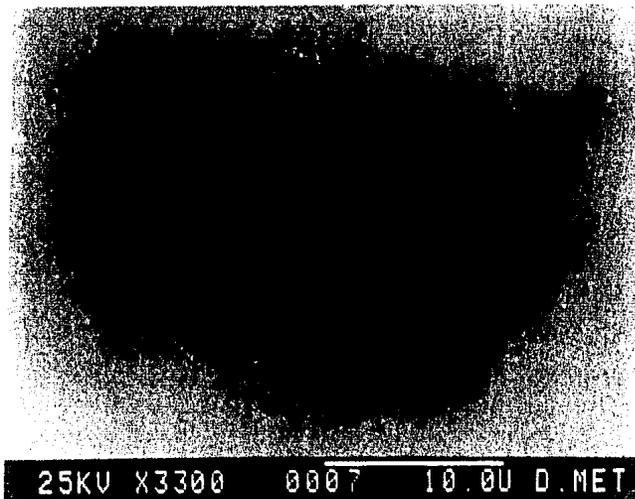
Fotografía(3).Inclusión de aluminato de calcio mostrando: morfología y perfiles lineales de composición, para Al, Ca y Si.



Fotografía(4).Misma inclusión, mostrando la distribución de Al en la inclusión.



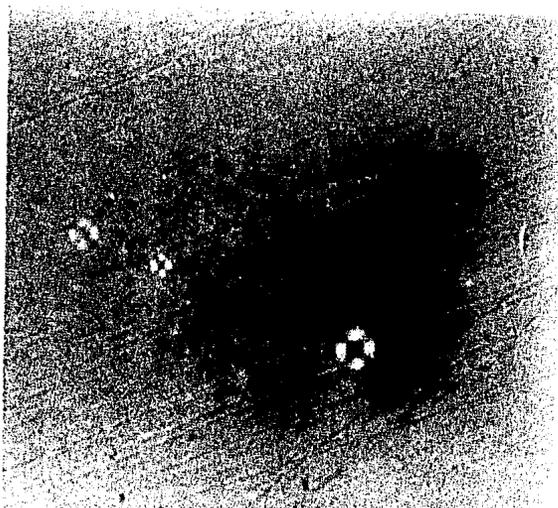
Fotografía(5).Inclusión de aluminato de calcio en la que se denota la distribución de calcio.



Fotografía(6).Inclusión de aluminato de calcio mostrando la distribución de silicio.



Fotografía(7).Inclusión de silicato de calcio vista con luz polarizada observándose la cruz de malta. 400X



Fotografía(8).Inclusiones de silicato de calcio vistas con luz polarizada. 400X

ELEMENTOS (AL, CA, SI, S, O), %

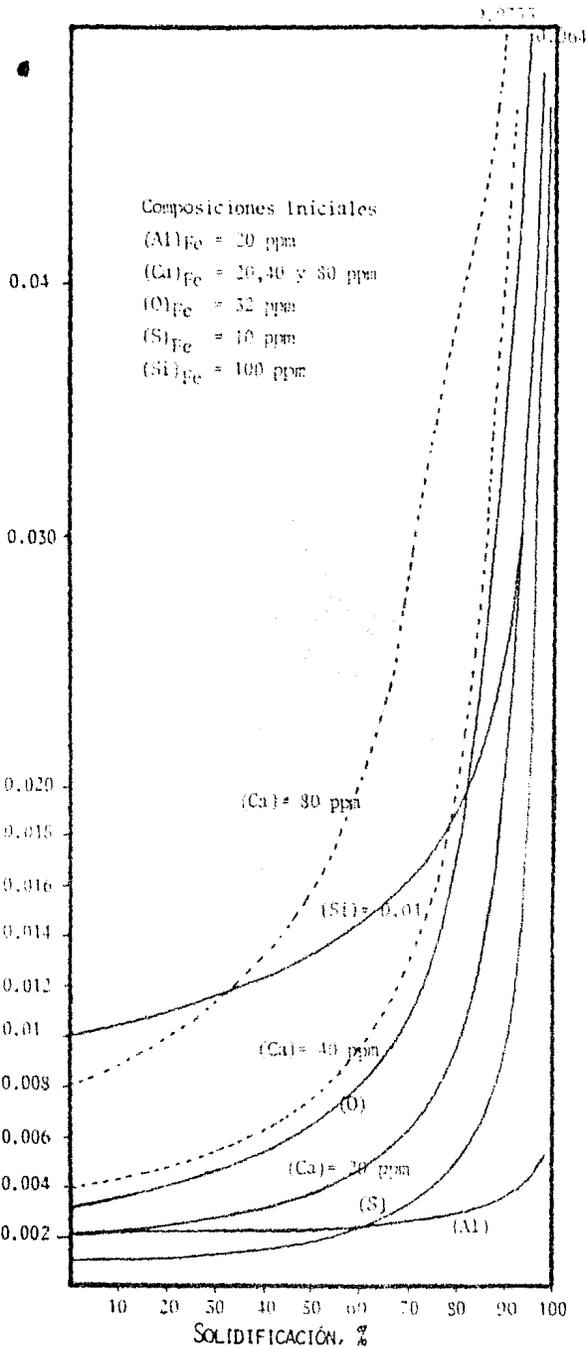


Figura (3).

## VII. DISCUSION DE RESULTADOS.

### i) Evaluación mediante el modelo de Solidificación.

Esta evaluación se hizo mediante el modelo de solidificación mencionado en la literatura, ya que se trata de conocer el mecanismo de formación de los distintos compuestos de las inclusiones, y sobre todo el mecanismo de la formación del -- sulfuro. Se trazarón curvas de composición a diferentes etapas de solidificación, figura(3), los resultados para la realización de éstas curvas se presentan en el apéndice(II).

Estas curvas de composición, nos indican en forma semicuantitativa el fenómeno del rechazo de soluto a diferentes etapas de solidificación, hasta obtener la composición final de inclusiones bajo condiciones dadas.

Como podemos observar, de la figura(3), el aluminio sólo tomaría parte en la precipitación durante las primeras etapas de solidificación, y los elementos Ca, S, Si, y oxígeno, son los más activos a medida que se avanza en la solidificación, por lo que el aluminio como es más estable a temperaturas de acentración, forma un compuesto con calcio ( $\text{CaAl}_2$ ), precipitando antes o al inicio de la solidificación.

A medida que se lleva a cabo la solidificación, el aluminato de calcio precipitado, va a servir como sustrato para que el Mn, Ca y Si precipiten o bien el  $\text{MnS}$  o un Ca-aluminato con un  $(\text{Ca, Mn})\text{S}$  o un Ca-alumino-silicato.

De la figura(3), se observa que éstos son los elementos que reaccionan para formar compuestos periféricos en etapas posteriores al inicio de la solidificación.

Debido a que éstos resultados son congruentes con estudios reportados sobre precipitación periférica de sulfuros, se considera que el mecanismo de crecimiento sobre un sustrato (inclusión) durante la solidificación previamente postulado, es el que opera.

ii) Muestra Tratada Térmicamente.

Con el propósito de fundamentar los resultados anteriores, se realizó un tratamiento térmico a una muestra de los lingotes hasta tratar de alcanzar un equilibrio térmico entre la matriz y la inclusión misma por 50 horas a una temperatura de 800°C. Esta muestra se comparó con otra en estado de colada, obteniéndose los resultados mostrados en las figuras (4) y (5).

La figura (4), nos muestra la diferencia en el grado de polarización en la muestra de colada y la muestra con tratamiento, por medio de un análisis estadístico de frecuencia acumulada para las inclusiones presentes en la muestra. Como se observa, las inclusiones en la muestra con tratamiento se homogenizaron en composición, ya que presentan un grado de polarización un poco menor que las inclusiones en la muestra de colada.

De la figura (5), se observa que las inclusiones de la muestra con tratamiento tienden a crecer hasta un límite, pero la composición no cambió en las inclusiones de las dos muestras.

Al interpretar las dos curvas, se puede decir que existe una diferencia significativa entre ambas conductas. Por tanto, se establece que las muestras de colada no alcanzaron un equilibrio térmico, por lo que los cálculos realizados bajo condiciones de No equilibrio, resultan confiables.

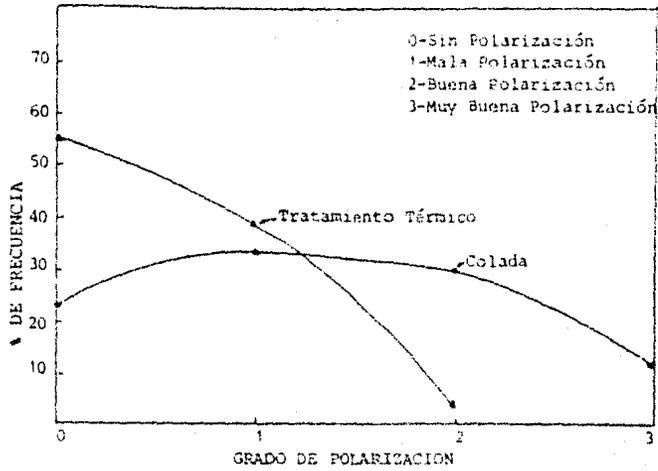


Fig. (4)

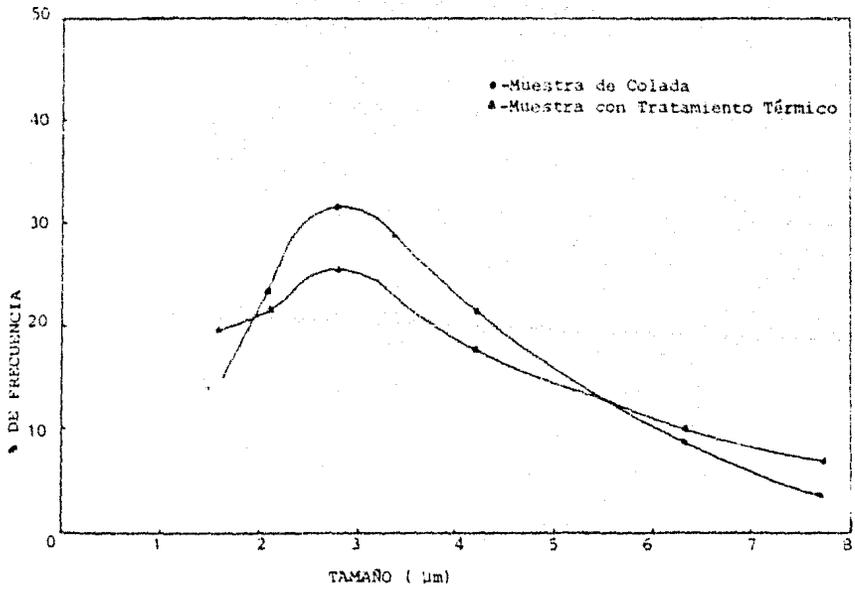


Fig. (5)

iii) Muestra con inclusiones del tipo  $M^*O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  .

Al observar la muestra al microscopio óptico, se encontró normalmente que las inclusiones siguen una dirección preferencial, fotografía(9), por lo que se atacó la muestra para revelar la estructura dendrítica, obteniéndose la fotografía(10). De éstas fotografías, podemos ver que las inclusiones siguen la dirección preferencial del frente dendrítico, siendo éste un ejemplo que confirma la existencia del rechazo de solutos entre los brazos dendríticos durante la solidificación. Este comportamiento de las inclusiones se puede explicar a partir de un modelo que obedece a una solidificación con un frente plano, es decir, que a medida que el acero se va enfriando, la extracción de calor se lleva a cabo siguiendo un frente casi plano, en el que la acumulación de soluto se presenta en mayor cantidad en la intercara líquido-sólido.

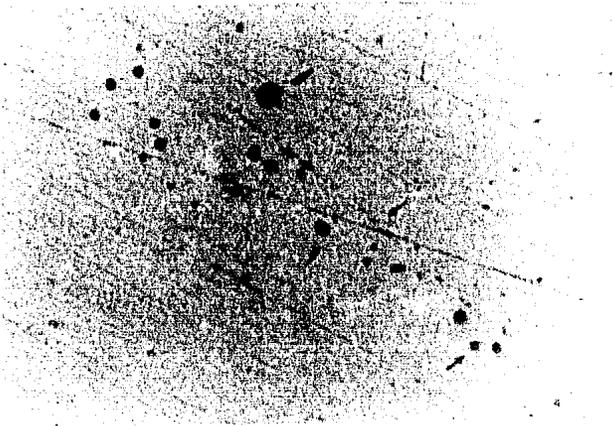
Para comprobar el avance de la intercara líquido-sólido, se realizaron análisis de composición en tres zonas de la muestra que son cóncava, convexa y línea central. Los resultados de análisis(15 por cada zona), fueron tratados estadísticamente por medio de frecuencia acumulada y ajustando los puntos a una recta por el método de mínimos cuadrados. Los valores de media( $\bar{u}$ ), índice de correlación(I), y ecuación de las rectas se presentan en el apéndice (III).

Esta muestra nos sirvió para demostrar el efecto macroscópico de la solidificación sobre el rechazo de soluto, y también para racionalizar el efecto que se espera de una solidificación convencional sobre la precipitación de inclusiones en la línea central de un lingote.

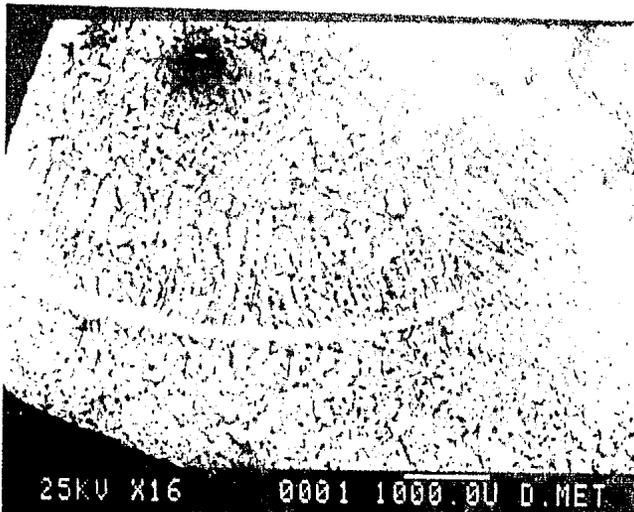
Este defecto se refleja en la acumulación de soluto al encontrarse las intercaras, el cuál provocó la precipitación localizada de una gran cantidad de inclusiones. Este fenómeno sin embargo, no sucede bajo un enfriamiento controlado, ya que las isoterms líquidas y sólidas siempre se mueven paralela y de

\*M puede representar al Mn, Ca, ó Fe .

de forma ascendente desde la parte baja hasta la altura máxima del lingote.



Fotografía(9).Grupo de inclusiones de sílice que siguen una dirección preferencial. 260X



Fotografía(10).Misma muestra, atacada que revela la macroestructura, donde las inclusiones siguen la dirección del frente de solidificación.16X

### VIII. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, se puede concluir que:

- 1) La secuencia de precipitación de las distintas variedades de aluminatos de calcio, es consecuencia del grado de desoxidación.
- 2) Es necesario tener un determinado aluminato de calcio para que se lleve a cabo la precipitación de un sulfuro dado.
- 3) Las inclusiones presentes en el metal líquido, actúan como sitios de crecimiento, el cuál se sucede durante la solidificación.
- 4) La precipitación periférica de inclusiones sobre un sustrato (óxido), puede ser de :  $MnS$ ,  $(Mn,Ca)S$ ,  $CaS$  ó una fase rica en Ca y Si como óxidos.
- 5) El mecanismo de crecimiento sobre un sustrato (inclusión) durante la solidificación postulado, es el que opera.
- 6) A nivel industrial como de laboratorio, se ha encontrado que las inclusiones estudiadas son las más deseables a precipitar, ya que se obtienen mejoras en las propiedades de los aceros.
- 7) El controlar adecuadamente el nivel de desoxidación en los aceros, así como la solidificación de éstos, resulta una buena aplicación práctica a nivel industrial.

## IX. BIBLIOGRAFIA.

- 1) W.O. Philbrook., Oxigen Reactions with Liquid Steel.,  
Int. Met. Rev., Sept. 1977.
- 2) J.W. Cahn and J.E. Hilliard.,  
J. Chem. Phys., 1958.
- 3) R. Becker.  
Annal. Phys., 1938.
- 4) M. Volmer and A. Weber.  
Z. Phys. Chem., 1925.
- 5) G. Forward and J.F. Elliott.  
Nucleation of Oxide Particles During Solidification.  
J. of Metals., 1966.
- 6) M.L. Turpin and J.F. Elliott.  
Nucleation of Oxide Inclusions in Iron Melts.  
JISI., 1966.
- 7) Reyes Carmona F. y Colaboradores.  
Reacciones en el Proceso de Refinaci3n de Electrodo  
a trav3s de Sales.  
Por publicarse. 1965.
- 8) B. Chalmers and H. Biloni.  
Harvard University, Camb. Mass.
- 9) M.C. Flemings.  
Solidification Processing.  
N. York, Mc Graw-Hill., 1974.
- 10) E.T. Turkdogan.  
Causses and Effects of Deoxidation Ocurring During Cooling  
and Solidification of Steel.  
Trans. of the Met. Soc. of AIME., vol 233., 1965.
- 11) E. Scheil.  
Z. Metallk., vol 34., 1942.
- 12) W.G. Pfann.  
J. Metals ., vol 4., 1952.

- 13) F.B. Pickering.  
Production and Application of Clean Steels.  
ISI.,1972.
- 14) W.J.M. Salter and F.B. Pickering.  
JISI.,1969.
- 15) R. Kiessling and N. Lang.  
Non-Metallic Inclusions in Steels.  
ISI Soc. Rep.,1964.,London.
- 16) G.M. Paulring and S. Ramalingam.  
Met. Trans. A. ,10A.,1979.
- 17) F. Trojer.  
Die Oxydischen Kristallphasen der anorganischen  
Industrie Produkte.,1963.
- 18) J. Bruch,et.al.  
Rheinstahl Technik.,1965.
- 19) N. Venkataraman.  
Influence of Sulphide and Oxide Inclusions present  
in Steels on Machinability.  
Tool & Alloy Steels.,1981.
- 20) H.M. Piolet and D. Bhattacharya.  
Thermodynamics of Nozzle Blockage in Continuous Casting  
of Calcium-Containing Steels.  
Met. Trans.,B.,vol 15B.,1984.
- 21) A. Muan and E.F. Osborn.  
Phase equilibria among Oxides in Steelmaking.,1965.
- 22) R. Kiessling and N. Lange.  
ISI Publication No.100.,1966.
- 23) F.B. Pickering.  
Inclusions.  
The Institution of Metallurgist.,Monograph No.3.,1979.
- 24) R. Kiessling and C. Westman.  
JISI.,1966.
- 25) W. Dahle et. al.  
Stahl Eisen.,1966.

- 26) T.J. Baker and J.A. Charles.  
JISI.,1972.
- 27) E.J. Licky et. al.  
J. Met.,1965.
- 28) R.B. Yeo.  
Ibid.,1967.
- 29) R. Kiessling et. al.  
JISI.,1967.
- 30) C.P. Church et. al.  
J. Met.,1966.
- 31) D.C. Hilty and V.T. Popp.  
Improving the Influence of Calcium on Inclusion Control.  
Electric Furnace Proceedings.,1969.
- 32) R.J. Fruehan .  
Journal of Metals.,March 1985.,53.

## X. APENDICES.

## \_\_\_ Apéndice I.

- 1) Programa que obtiene el % de compuestos formados para cada aluminato de calcio, en forma estequiométrica.
- 2) Ejemplo de resultados obtenidos mediante el programa para una muestra tomada durante el proceso y una muestra del lingote.

## \_\_\_ Apéndice II.

- 1) Resultados obtenidos al realizar los cálculos del modelo de solidificación propuesto para diferentes concentraciones de elementos presentes en el acero.

## \_\_\_ Apéndice III.

- 1) Resultados obtenidos mediante el tratamiento estadístico de resultados para la muestra con inclusiones del tipo  $M^*O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  en distintas zonas.

## Apéndice I.

Se presenta el programa utilizado para procesar los resultados de análisis de inclusiones en las muestras, con un -- ejemplo de resultados obtenidos de dicho programa.

```

10 PRINT "PROGRAMA QUE CALCULA LOS CONTENIDOS EN % DE
    LOS SULFUROS FORMADOS EN FUNCION DE UN ALUMINATO DE
    CALCIO DADO.EN FORMA ESTEQUIOMETRICA.
20 I=0:J=0:H=0:REM CONTADORES PARA QUE LO HAGA CON 2,4,
    12,QUE SON LAS RELACIONES ESTEQUIOMETRICAS PARA CADA
    ALUMINATO DE CALCIO.
24 PRINT "INTRODUZCA LOS PORCENTAJES DE ALUMINIO,CALCIO,
    AZUFRE Y MANGANESO SEPARADOS POR COMAS"
25 DATA
30 READ A,C,S,M
40 AC=(A/C)
50 IF C=0 THEN GO TO 230
60 IF S=0 AND M=0 THEN GO TO 270
70 N=2+I+J
80 XA=(A/N)
90 YC=C-XA
95 IF M=0 THEN GO TO 240
100 MYC=M/YC
110 Y=S/(YC+M*MYC)
120 X=(S-YC*Y)/M
130 PY=YC*Y*100/S:PX=X*M*100/S
140 POKE 36,10:PRINT "N=";N
150 POKE 36,10:PRINT "%CAS=";PY
160 POKE 36,10:PRINT "%MNS=";PX
180 I=I+2:J=H*6:H=1
190 IF N=12 THEN GO TO 20
200 PRINT

```

```
210 GO TO 70
220 END
230 PRINT "SOLO TIENE AL,MN,S":PRINT "N=";N
240 PRINT "N=";N:PRINT "YC=";YC:CS=((YC+S)*100/(A+S+C)):
    PRINT:PRINT "SULFURO DE CALCIO=";CS:PRINT:I=I+2:
    J=H*6:H=1
250 IF N=12 THEN GO TO 20
260 GO TO 70
270 IF AC<=3 THEN GO TO 300
280 IF (3<AC) AND (AC<=10) THEN GO TO 320
290 IF (10<AC) AND (AC<900) THEN GO TO 340
300 POKE 36,10:PRINT "ALUMINATO DE CALCIO=1":PRINT:
    I=I+2:J=H*6:H=1
310 GO TO 20
320 POKE 36,10:PRINT "ALUMINATO DE CALCIO=2":PRINT:
    I=I+2:J=H*6:H=1
330 GO TO 20
340 POKE 36,10:PRINT "ALUMINATO DE CALCIO=6,MAS ALUMINA":
    PRINT:I=I+2:J=H*6:H=1
350 GO TO 20
```

Resultados obtenidos al procesar los datos de análisis de una muestra en "estado sólido" en el programa anterior.

Muestra #5-SLD-Lingote 1

N=2 Corresponde al  $Al_2O_3 \cdot CaO$

N=4 Corresponde al  $3Al_2O_3 \cdot CaO$

N=12 Corresponde al  $6Al_2O_3 \cdot CaO$

N=2	N=4	N=12
%CaS=91.12	%CaS=14.57	%CaS=67.70
%MnS=8.87	%MnS=85.42	%MnS=32.29
%CaS=98.21	%CaS=10.64	%CaS=95.01
%MnS=1.78	%MnS=89.35	%MnS=4.98
%CaS=94.46	%CaS=45.31	%CaS=60.45
%MnS=5.53	%MnS=54.68	%MnS=39.54
%CaS=99.47	%CaS=94.51	%CaS=83.08
%MnS=0.53	%MnS=5.48	%MnS=16.91
%CaS=87.81	%CaS=54.31	%CaS=0.07
%MnS=12.18	%MnS=45.68	%MnS=99.93
%CaS=94.82	%CaS=62.37	%CaS=33.43
%MnS=5.17	%MnS=37.62	%MnS=66.56
%CaS=98.50	%CaS=60.97	%CaS=91.75
%MnS=1.49	%MnS=39.02	%MnS=8.24

ALUMINATO DE CALCIO=6,MAS ALUMINA

ALUMINATO DE CALCIO=1

%CaS=98.06

%CaS=67.23

%CaS=84.79

%MnS=1.93

%MnS=32.76

%MnS=15.20

Resultados obtenidos al procesar los datos de análisis de una muestra en "estado líquido" en el programa anterior.

Muestra #5-LQD-Lingote 1

N=2 Corresponde al  $Al_2O_3 \cdot CaO$

N=4 Corresponde al  $2Al_2O_3 \cdot CaO$

N=6 Corresponde al  $6Al_2O_3 \cdot CaO$

N=2	N=4	N=6
%CaS=99.99	%CaS=99.46	%CaS=80.64
%MnS=0.10	%MnS=0.53	%MnS=19.35
%CaS=99.96	%CaS=99.86	%CaS=98.60
%MnS=0.03	%MnS=0.13	%MnS=1.39

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=2

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=2

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=1

Aluminato de Calcio=2

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=2

Aluminato de Calcio=1

Aluminato de Calcio=6,mas Alumina

Aluminato de Calcio=1

Aluminato de Calcio=1

Aluminato de Calcio=2

Aluminato de Calcio=1

Aluminato de Calcio=2

## Apéndice II.

Resultados que muestran el cambio en la composición de elementos con concentraciones iniciales a medida que se va solidificando el acero.

## ALUMINIO

Concentración Inicial  $C=2 \text{ E-}03$

Constante de Distribución  $K=0.75$

$G=0.1$ ; $C_s=2.053\text{E-}03$	$G=0.91$ ; $C_s=3.651\text{E-}03$
$G=0.2$ ; $C_s=2.114\text{E-}03$	$G=0.92$ ; $C_s=3.760\text{E-}03$
$G=0.3$ ; $C_s=2.186\text{E-}03$	$G=0.93$ ; $C_s=3.888\text{E-}03$
$G=0.4$ ; $C_s=2.272\text{E-}03$	$G=0.94$ ; $C_s=4.041\text{E-}03$
$G=0.5$ ; $C_s=2.378\text{E-}03$	$G=0.95$ ; $C_s=4.229\text{E-}03$
$G=0.6$ ; $C_s=2.514\text{E-}03$	$G=0.96$ ; $C_s=4.472\text{E-}03$
$G=0.7$ ; $C_s=2.702\text{E-}03$	$G=0.97$ ; $C_s=4.805\text{E-}03$
$G=0.8$ ; $C_s=2.990\text{E-}03$	$G=0.98$ ; $C_s=5.318\text{E-}03$
$G=0.9$ ; $C_s=3.556\text{E-}03$	$G=0.99$ ; $C_s=6.324\text{E-}03$

## AZUFRE

Concentración Inicial  $C=1 \text{ E-}03$

Constante de Distribución  $K=0.0146$

$G=0.1$ ; $C_s=1.109\text{E-}03$	$G=0.91$ ; $C_s=0.0107$
$G=0.2$ ; $C_s=1.245\text{E-}03$	$G=0.92$ ; $C_s=0.0120$
$G=0.3$ ; $C_s=1.421\text{E-}03$	$G=0.93$ ; $C_s=0.0137$
$G=0.4$ ; $C_s=1.654\text{E-}03$	$G=0.94$ ; $C_s=0.0159$
$G=0.5$ ; $C_s=1.979\text{E-}03$	$G=0.95$ ; $C_s=0.0191$
$G=0.6$ ; $C_s=2.466\text{E-}03$	$G=0.96$ ; $C_s=0.0238$
$G=0.7$ ; $C_s=3.274\text{E-}03$	$G=0.97$ ; $C_s=0.0316$
$G=0.8$ ; $C_s=4.882\text{E-}03$	$G=0.98$ ; $C_s=0.0471$
$G=0.9$ ; $C_s=9.964\text{E-}03$	$G=0.99$ ; $C_s=0.0934$

## CALCIO.

Concentración Inicial  $C=2 \text{ E-}03$ Constante de Distribución  $K=0.025$ 

$G=0.1$ ; $Cs=2.216E-03$	$G=0.91$ ; $Cs=0.0209$
$G=0.2$ ; $Cs=2.486E-03$	$G=0.92$ ; $Cs=0.0234$
$G=0.3$ ; $Cs=2.831E-03$	$G=0.93$ ; $Cs=0.0267$
$G=0.4$ ; $Cs=3.291E-03$	$G=0.94$ ; $Cs=0.0310$
$G=0.5$ ; $Cs=3.931E-03$	$G=0.95$ ; $Cs=0.0371$
$G=0.6$ ; $Cs=4.886E-03$	$G=0.96$ ; $Cs=0.0461$
$G=0.7$ ; $Cs=5.468E-03$	$G=0.97$ ; $Cs=0.0610$
$G=0.8$ ; $Cs=9.605E-03$	$G=0.98$ ; $Cs=0.0906$
$G=0.9$ ; $Cs=0.01888$	$G=0.99$ ; $Cs=0.1782$

## CALCIO.

Concentración Inicial  $C=4 \text{ E-}03$ Constante de Distribución  $K=0.025$ 

$G=0.1$ ; $Cs=4.432E-03$	$G=0.91$ ; $Cs=0.0418$
$G=0.2$ ; $Cs=4.972E-03$	$G=0.92$ ; $Cs=0.0469$
$G=0.3$ ; $Cs=5.663E-03$	$G=0.93$ ; $Cs=0.0534$
$G=0.4$ ; $Cs=6.582E-03$	$G=0.94$ ; $Cs=0.0621$
$G=0.5$ ; $Cs=7.862E-03$	$G=0.95$ ; $Cs=0.0742$
$G=0.6$ ; $Cs=9.773E-03$	$G=0.96$ ; $Cs=0.0922$
$G=0.7$ ; $Cs=0.0129$	$G=0.97$ ; $Cs=0.1221$
$G=0.8$ ; $Cs=0.0192$	$G=0.98$ ; $Cs=0.1813$
$G=0.9$ ; $Cs=0.0377$	$G=0.99$ ; $Cs=0.3565$

## CALCIO.

Concentración Inicial  $C=9 \text{ E-}03$ Constante de Distribución  $K=0.025$ 

$G=0.1 ; C_s=8.865\text{E-}03$	$G=0.91 ; C_s=0.0836$
$G=0.2 ; C_s=9.944\text{E-}03$	$G=0.92 ; C_s=0.0938$
$G=0.3 ; C_s=0.01132$	$G=0.93 ; C_s=0.1069$
$G=0.4 ; C_s=0.01316$	$G=0.94 ; C_s=0.1242$
$G=0.5 ; C_s=0.01572$	$G=0.95 ; C_s=0.1484$
$G=0.6 ; C_s=0.01954$	$G=0.96 ; C_s=0.1845$
$G=0.7 ; C_s=0.02587$	$G=0.97 ; C_s=0.2442$
$G=0.8 ; C_s=0.03942$	$G=0.98 ; C_s=0.3627$
$G=0.9 ; C_s=0.07552$	$G=0.99 ; C_s=0.7130$

## OXIGENO.

Concentración Inicial  $C=3.2 \text{ E-}03$ Constante de Distribución  $K=0.054$ 

$G=0.1 ; C_s=3.535\text{E-}03$	$G=0.91 ; C_s=0.0312$
$G=0.2 ; C_s=3.952\text{E-}03$	$G=0.92 ; C_s=0.0349$
$G=0.3 ; C_s=4.484\text{E-}03$	$G=0.93 ; C_s=0.0395$
$G=0.4 ; C_s=5.138\text{E-}03$	$G=0.94 ; C_s=0.0458$
$G=0.5 ; C_s=5.916\text{E-}03$	$G=0.95 ; C_s=0.0544$
$G=0.6 ; C_s=6.813\text{E-}03$	$G=0.96 ; C_s=0.0672$
$G=0.7 ; C_s=7.995\text{E-}03$	$G=0.97 ; C_s=0.0882$
$G=0.8 ; C_s=0.01466$	$G=0.98 ; C_s=0.1295$
$G=0.9 ; C_s=0.02825$	$G=0.99 ; C_s=0.2495$

## SILICIO.

Concentración Inicial  $C=0.01$ Constante de Distribución  $K=0.6$  $G=0.1 ; C_s=0.0104$  $G=0.2 ; C_s=0.0109$  $G=0.3 ; C_s=0.0115$  $G=0.4 ; C_s=0.0122$  $G=0.5 ; C_s=0.0131$  $G=0.6 ; C_s=0.0144$  $G=0.7 ; C_s=0.0161$  $G=0.8 ; C_s=0.0190$  $G=0.9 ; C_s=0.0251$  $G=0.91 ; C_s=0.0262$  $G=0.92 ; C_s=0.0274$  $G=0.93 ; C_s=0.0289$  $G=0.94 ; C_s=0.0308$  $G=0.95 ; C_s=0.0331$  $G=0.96 ; C_s=0.0362$  $G=0.97 ; C_s=0.0406$  $G=0.98 ; C_s=0.0478$  $G=0.99 ; C_s=0.0630$

## Apéndice III.

Resultados de análisis de una muestra que presenta una línea de inclusiones, tratados estadísticamente obteniendo un promedio. Estos resultados son en tres zonas de acuerdo a la fotografía 10. Cóncava, Línea Central y Convexa.

	ALUMINIO	
CONCAVA	CONVEXA	L.CENTRAL
$Y=3.732X-159.87$	$Y=5.05X-304$	$Y=2.61X+15.7$
$\mu=58.57\%$	$\mu=65.33\%$	$\mu=15.73\%$
$i=0.932$	$i=0.931$	$i=0.99$
	SILICIO	
CONCAVA	CONVEXA	L.CENTRAL
$Y=43.78X+24.32$	$Y=19.16X+2.09$	$Y=6.68X-74.79$
$\mu=0.84\%$	$\mu=3.0\%$	$\mu=19.93\%$
$i=0.984$	$i=0.989$	$i=0.941$
	MANGANESO	
CONCAVA	CONVEXA	L.CENTRAL
$Y=96.95X-17.36$	$Y=66.42X+0.216$	$Y=2.616X-60.28$
$\mu=0.88\%$	$\mu=0.85\%$	$\mu=44.83\%$
$i=0.997$	$i=0.99$	$i=0.964$
	CALCIO	
CONCAVA	CONVEXA	L.CENTRAL
$Y=4.11X-21.07$	$Y=7.81X+9$	NO PRESENTE
$\mu=20.57\%$	$\mu=6.0\%$	
$i=0.99$	$i=0.97$	

CONCAVA	HIERRO	L.CENTRAL
$Y=2.13X+31.63$	CONVEXA	$Y=2.084X+20.3$
$\mu=14.0\%$	$Y=3.18X+33$	$\mu=16.6\%$
$i=0.954$	$\mu=9.5\%$	$i=0.965$
	$i=0.968$	

CONCAVA	AZUFRE	L.CENTRAL
$Y=40.47X+14.16$	CONVEXA	$Y=69.24X+23.99$
$\mu=1.19\%$	$Y=95.59X+22.25$	$\mu=0.49\%$
$i=0.99$	$\mu=0.4\%$	$i=0.971$
	$i=0.986$	