

5
29



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química



INFLUENCIA DEL SiO_2 EN LA COMPOSICION QUIMICA DE LAS INCLUSIONES EN LINGOTES OBTENIDOS POR P. R. E. S.

TESIS MANCOMUNADA

Que para obtener el título de:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P r e s e n t a n :

Sergio Cruz Aguilar

Félix Rodiber Vázquez López

México, D. F.

1988

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

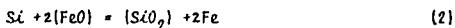
RESUMEN		1
I.	INTRODUCCION	2
II.	GENERALIDADES	3
	1. <i>Sistemas de precipitación de inclusiones No-Metálicas</i>	
	a) <i>Inclusiones Exógenas</i>	
	b) <i>Inclusiones Endógenas</i>	
	2) <i>Nucleación de los Productos de Desoxidación</i>	4
	3) <i>Sobresaturación</i>	
	4) <i>Composición de las inclusiones</i>	5
	a) <i>Alumina</i>	
	b) <i>Espinelas</i>	6
	c) <i>Silicatos</i>	8
	5) <i>Principios del Proceso de Refinación de Electrodo</i> <i>A través de Sales, P.R.E.S.</i>	9
	a) <i>Principios</i>	
	b) <i>Criterio de Selección de la Escoria en el</i> <i>P.R.E.S.</i>	11
	c) <i>Parametros de Control en el P.R.E.S.</i>	12
	d) <i>Las ventajas de la Refinación por P.R.E.S.</i>	13
III.	MATERIALES Y TECNICAS EXPERIMENTALES	16
IV.	DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS	20
	1) <i>Acero 1020</i>	
	2) <i>Acero 4340</i>	21
V.	DISCUSION DE RESULTADOS	23
VI.	CONCLUSIONES	28
	GRAFICAS	30
	APENDICES	45
	REFERENCIAS	57
	AGRADECIMIENTOS	61

RESUMEN:

Este trabajo, es una parte del proyecto denominado "Control de la Química de las inclusiones No-Metálicas en aceros manufacturados vía PRES", el cual consistió en caracterizar los productos de la desoxidación de lingotes refinados a través de escorias del tipo $\text{CaF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ con niveles de SiO_2 variables.

De la composición química de las inclusiones no-metálicas y con la ayuda de análisis químicos de: electrodos, escorias, y lingotes se racionalizó la forma en que se efectúa la refinación.

Se encontró que la composición controla la refinación del lingote y está dado por las reacciones:



Estas reacciones, las cuales ocurren fuera del equilibrio, provocan una autodesoxidación en el sistema (película-escoria, gota-escoria y cabeza de metal - líquido-escoria) que conducen a precipitar inclusiones durante la solidificación del lingote.

Se encontró que la ruta de precipitación, generada por la sobresaturación de soluto, es tal que obedece la secuencia siguiente:



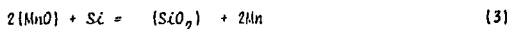
I

II

III

IV

Finalmente, debe describirse que las fases I-III contuvieron mínimas cantidades de SiO_2 y que la fase IV solo se presentó cuando el contenido de Si en el lingote alcanzaba el del electrodo. Este último punto, conduce a proponer que la reacción por la cual precipita el tipo IV, se induce por la reacción:



1. INTRODUCCION

El objetivo que pretendemos alcanzar con este trabajo es la de analizar el efecto del SiO_2 (silica) de la escoria en aceros refinados por el Proceso de Refinación de Electrodo por medio de Sales (PRES).

Debido a que en nuestro país tenemos la necesidad de producir aceros que satisfagan las normas de calidad internacionales, es conveniente y necesario emplear rutas alternativas de producción de aceros limpios (grado herramienta, inoxidable, superaleaciones, etc.) que cumplan con dichas normas.

Mucho se ha estudiado la naturaleza de las inclusiones No-Metálicas en aceros y es sabido también que estos influyen tanto en sus propiedades mecánicas como en su aceptación como producto terminado.

En países como Estados Unidos, Japón y la URSS se ha desarrollado este proceso (PRES), a nivel industrial, con excelentes resultados. A pesar de los costos elevados que puede ocasionar la instalación y operación de un equipo como éste, en nuestro país ya existe interés por llegar a desarrollar este tipo de procesos.

Así pues, este trabajo va dirigido a todas las personas que se interesen en nuevos procesos de refinación y que deseen mejorar la calidad en ciertos tipos de aceros, por esta ruta de manufactura.

II. GENERALIDADES

I. SISTEMAS DE PRECIPITACIÓN DE INCLUSIONES NO-METÁLICAS

Las inclusiones han sido consideradas como cuerpos extraños encerrados en la masa de un metal, sin embargo desde el punto de vista preciso solo un mineral es realmente una inclusión si se encuentra en la masa de un metal.

Las inclusiones no-metálicas son compuestos constituidos principalmente de óxidos y sulfuros, pero pueden incluirse fosfuros, selenuros, nitruros y carburos. Los materiales que componen las inclusiones precipitadas, sin embargo, son compuestos o mezclas de compuestos, que raramente son puros.

Por su origen de formación las inclusiones no-metálicas se clasifican en:

- a) **Inclusiones Exógenas:** Son partículas generalmente de material refractario, resultado de la erosión química, que ha sido atrapada por el acero líquido o bien por emulsión de la escoria en el acero líquido; pueden ser de gran tamaño, de formas irregulares, estructura compleja, distribución esporádica y algunas veces estas son localizadas en lingotes o en piezas fundidas.
- b) **Inclusiones Endógenas:** Aquellas que se forman por precipitación como resultado de reacciones en el acero, están constituidas principalmente por óxidos y sulfuros. Las reacciones por las que éstas se forman pueden ser consecuencia de las adiciones de desoxidantes al acero o por cambios en la solubilidad de sus constituyentes, durante la solidificación. Las inclusiones endógenas se subdividen en primarias y secundarias. Inclusiones primarias: se forman antes de la solidificación de la fase metálica. La formación de este tipo de inclusiones generalmente obedece a la siguiente secuencia: nucleación y crecimiento, (crecimiento dendrítico) coalescencia de grupos de precipitados y flotación de estos.

Inclusiones secundarias: Las cuales se forman en las regiones interdendríticas durante la solidificación.

2. NUCLEACION DE LOS PRODUCTOS DE DESOXIDACION

Se conoce poco acerca de los procesos de nucleación y crecimiento de las fases No-Metálicas en aceros, a pesar de la amplia información química de estas fases.

Siguiendo los trabajos efectuados por varios investigadores (1) sobre la teoría clásica de nucleación que describe al fenómeno de precipitación de inclusiones, se establece que el trabajo necesario para formar un núcleo involucra una energía superficial y una energía por volumen. De esto se establece que de un incremento en el radio de la partícula (inclusión como embrión o núcleo), que incluye ambos términos, estabiliza la nueva fase. El trabajo mínimo para formar un núcleo homogéneo crítico surge del radio del grupo más pequeño, radio crítico de la nueva fase. Durante la solidificación del acero líquido, la presencia de sustratos provoca que la nucleación de fases virtualmente sea heterogénea y no necesariamente homogénea.

3. SOBRESATURACION

La sobresaturación como parámetro importante en la nucleación homogénea, es causada por concentraciones elevadas de desoxidantes por rechazo de soluto durante la solidificación. Para que ocurra la nucleación homogénea debe existir una sobresaturación de la especie que genera al óxido como inclusión. El parámetro con el que se representa la sobresaturación se expresa mediante la relación k/keq , en donde K es el producto de solubilidad y Keq es la constante de equilibrio, a la temperatura del líquido.

4. COMPOSICION DE LAS INCLUSIONES:

En general, las inclusiones en aceros se dividen en tres categorías: óxidos, oxisulfuros y sulfuros. Las especies más importantes por lo que respecta a este trabajo, son los óxidos metálicos, como son los silicatos y espinelas del tipo:

a) ALUMINA

La forma cristalina de la alúmina, Corundum (α - Al_2O_3) (3,4) es la que se encuentra precipitada como consecuencia de los niveles ordinarios de desoxidación con aluminio en aceros. Esta puede observarse en varias formas; sin embargo a causa de su alto punto de fusión ($2050^\circ C$), se presenta como un producto de cristalización primaria. Cuando se forma por efecto de la desoxidación con aluminio, esta se caracteriza por aparecer como grupos de partículas. Esta fase suele precipitar de dos formas: (1) Dendrítica, la cual muestra una redícula esquelética, esta precipita debido a un alto grado de saturación en el metal y (2) como racimos globulares que ocurren a menudo a bajos grados de sobresaturación. En estos tipos, las inclusiones individuales quedan agrupadas y se les conoce como galaxias de alúmina.

Debido a que la alúmina es sólida a la temperatura de fabricación del acero, esta puede actuar como sustrato de otros productos de desoxidación (5). Finalmente los grupos de alúmina pueden ser formados reacciones de aluminio disuelto en el acero con fases menos estables pre-existentes tales como silicatos o la espinela mixta del tipo $(Fe, Mn) O \cdot Al_2O_3$:

La α - Al_2O_3 es hexagonal y tiene solubilidad mutua completa con otros óxidos del R_2O_3 , donde R puede ser cualquier elemento de tierras raras.

b. ESPINELAS ($\text{MO.R}_2\text{O}_3$) (6,7)

Las espinelas forman un grupo de óxidos complejos que se caracterizan por la combinación de óxidos divalentes y trivalentes. Las fases relevantes con respecto a este trabajo son: la hercinita ($\text{FeO.Al}_2\text{O}_3$), Galaxita ($\text{MnO.Al}_2\text{O}_3$) y Cromogalaxita ($\text{MnO.Cr}_2\text{O}_3$).

Estos tipos de espinelas tienen puntos de fusión elevados, la Hercinita 1780°C , y 4.05 de densidad y la Galaxita 1560°C y 4.23 de densidad; las fases espinelas poseen baja plasticidad a temperatura de laminado por lo que retiene su forma original durante los procesos que el metal es sometido. Con respecto a sus características metalográficas estas son de estructura cúbica, pero en acero líquido cristaliza con apariencia octaédrica. Los aluminatos de hierro y manganeso se encuentran comúnmente en aceros semicalmados y pueden existir como productos de no-equilibrio en aceros desoxidados con aluminio. La estabilidad de las espinelas en aceros líquidos dependen esencialmente de la actividad termodinámica de los solutos (Mn, Cr, Al, O, etc.)

La influencia del manganeso (6), en la formación de las espinela-aluminato mixto a 1600°C , se representa en el diagrama la (figura 11).

El significado termodinámico de este diagrama es el siguiente: para aceros que contienen 0.3% de Mn en peso y Oxígeno arriba de 0.021% en peso, se forma una mezcla de espinela de Hercinita-Galaxita (Fe,Mn) $0.\text{Al}_2\text{O}_3$. Cuando el contenido de Mn se incrementa (en el acero líquido), existe una disminución en el nivel del oxígeno arriba del cual la fase espinela es estable. A 1.5% de Mn, la fase aluminato permanece estable hasta que el contenido de oxígeno está abajo de 0.005%, punto en el cual la alúmina es el óxido estable.

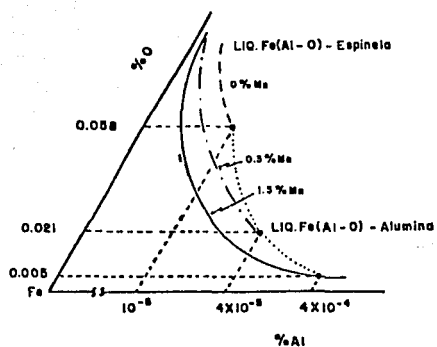


FIG.1 EFECTO DEL MANGANESO EN EL RÁNGO DE ESTABILIDAD DE ESPINELAS - ALUMINATO A 1600°C.

c) SILICATOS

Existe una amplia variedad de inclusiones de silicato en los aceros, los tipos más comunes son:

SILICATOS DE Mn y Fe: Estos se forman por reacciones de disoxidación, y son óxidos mixtos (Fe,Mn)O en una matriz silicea. Entre los silicatos más comunes están: La Fayalita [$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$], la Tefroita [$2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$] que es un eutéctico entre el óxido mixto y olivina, y la Rodonita ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$), las propiedades, de esta última, son como sigue: Punto de fusión 1291°C , densidad de 3.72, microdureza de 150 kp/mm^2 y cristaliza en el sistema triclinico. El óxido de hierro (FeO) puede sustituir hasta un 75% de MnO de la rodonita.

SILICATOS COMPLEJOS: Muchos de estos silicatos comprenden los óxidos: SiO_2 , FeO, MnO, Al_2O_3 , CaO. Pueden ser vítreos o contener varias fases cristalinas dependiendo de su composición, modo de formación y de su grado de aproximación al equilibrio. Entre ellos se encuentra la clasificación de los piroxenos, olivinos, granates, bordenitas, gedenitas y feldespatos. Dentro de esta última clasificación es importante la anortita [$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$] y anortita de manganeso [$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$]. La anortita tiene las siguientes propiedades: punto de fusión de 1550°C , densidad de 2.77 y posee 4 formas polimórficas las cuales cambian del sistema hexagonal al triclinico. Su composición estequiométrica decrece continuamente. Kiessling [8] opina que la Anortita de Manganeso es una fase que existe en presencia de ciertas cantidades de óxidos de calcio (CaO), esto se espera ya que no existe solubilidad de sílice (SiO_2) en la galaxita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) o al menos no ha sido observado.

5.- PRINCIPIOS DEL PROCESO DE REFINACION DE ELECTRODOS A TRAVES DE SALES, PRES.

a) PRINCIPIOS

EL ESR o PRES (proceso de refinación de electrodos a través de sales) es un proceso de refinación secundaria, en el que se usa como materia prima un electrodo sólido consumible de metal primario, el cual puede estar en estado de colada o conformado mecánicamente (ver figura 2)

La corriente eléctrica fluye entre el electrodo y una placa basal enfriada por agua. Cuando la temperatura de la escoria líquida se eleva arriba del punto de fusión del metal; gotas de metal líquido de la punta del electrodo caen a través de la escoria y se colecta en un goteo sobre la placa basal para solidificarse progresivamente.

El proceso tiene mucha similitud, sobre todo en el aspecto térmico, con el proceso de refinación por arco al vacío (VAR).

La refinación se realiza por medio de reacciones que ocurren entre el metal y la escoria en tres etapas:

- i) Durante la formación de la gota en la punta del electrodo, esto es la película líquida
- ii) Cuando la gota se desprende y pasa a través de la escoria y
- iii) Después de que el metal fundido se ha colectado en la lingotera, esto es la cabeza de metal líquido, la cual está en contacto con la escoria

La eliminación de inclusiones no-metálicas es promovido, por la flotación de estas y por las reacciones químicas entre el metal y la escoria. Existen muchas formas de operación y los requerimientos básicos son: Un transformador, un molde enfriado por agua y un sistema motor y de control de ascenso y descenso del electrodo.

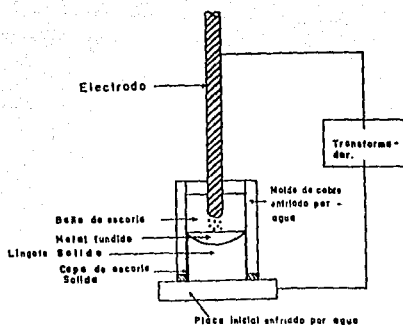


FIG. 2 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL PROCESO DE REFINACION POR P.R.E.S.

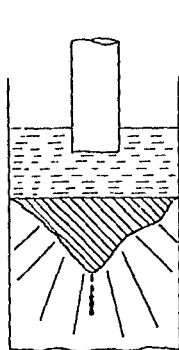


FIG. 3a
ENFRIAMIENTO RADIAL
(BAJO VOLTAJE - ALTA
CORRIENTE).

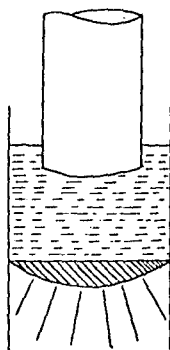


FIG 3b.
ENFRIAMIENTO VERTICAL
(ALTO VOLTAJE - BAJA
CORRIENTE).

b) CRITERIO DE SELECCION DE LA ESCORIA EN EL PRES.

El requerimiento principal de una escoria, además de ser conductora, es que debe fundir a una temperatura (ligeramente) más baja que el metal que va a ser refinado y debe ser estable a la temperatura de operación del proceso. Los criterios importantes para tal selección de escorias que deben tomarse en cuenta son: Conductividad térmica, capacidad térmica, viscosidad y tensión superficial. La volatilidad de la escoria debe ser baja y la reactividad debe ser apropiada al lingote a refinar. El control de la composición química requerida puede realizarse al escoger el desoxidante apropiado, sin dejar de considerar la composición misma de la escoria y el electrodo.

Los constituyentes más usuales de las escorias para este proceso son: CaF_2 , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 . Alterando esta composición de escorias, uno puede alterar el punto de fusión, la estabilidad eléctrica en el sistema, conductividad y viscosidad de la escoria y por consiguiente la rapidez de fusión y el tamaño de gota entre otros factores.

Debido a que el proceso de calentamiento del electrodo es debido al efecto Joule y éste es gobernado por la escoria, el número de grados de libertad respecto al requerimiento de la potencia eléctrica, ésta última es muy alta. El proceso puede ser operado por una fase con un electrodo, dos electrodos y un molde; en operación trifásica, con tres electrodos y un molde, etc. El proceso puede ser operado tanto por corriente alterna (C.A.) como por corriente directa (C.D.)

C).- PARÁMETROS DE CONTROL EN EL PRES

Las inclusiones en el electrodo son eliminadas tanto por solución como por reacción química con la escoria. La materia no-metálica (inclusiones) es expuesta directamente a la escoria cuando la capa delgada del metal líquido se forma sobre la punta del electrodo durante la fusión y de esta forma se disuelve en la escoria, (fig. 4).

La producción de piezas sanas o limpias y/o lingotes libres de porosidades o rechupes y con la estructura deseable, obtenible en PRES, está determinado por la velocidad de enfriamiento que es afectado por la velocidad de fusión, temperatura de la escoria, velocidad y dirección de la extracción de calor del lingote solidificando y principalmente por el tipo y grado de desoxidación que se practique durante el proceso.

El electrodo debe ser relativamente menor en diámetro respecto al del molde. Una relación alta de diámetro de electrodo a molde ayuda a promover un bajo goteo metálico. La preparación de la superficie del electrodo es solo crítico, si la retención de ciertos elementos en el material del electrodo de crítico también.

Una forma ideal, económicamente hablando, de electrodo para la refinación por PRES, es que éste se produzca por colada continua.

La solidificación radial es producida al aplicar al sistema una alta densidad de corriente y un bajo voltaje, lo conduce a una elevada velocidad de fusión y a la formación de una ligera capa de escoria entre el molde y el lingote producido (fig. 3a).

d) LAS VENTAJAS DE LA REFINACION POR PRES

Las ventajas de refinación por PRES se resumen de la siguiente manera:

- 1.- Se obtiene un lingote limpio y con una distribución de tamaños de inclusiones muy pequeños 1-10 micrómetros
2. Se promueve una uniformidad de la estructura y un alta grado de homogeneidad en el lingote
3. Se promueve la eliminación de bandas y zonas de segregación
4. Se obtiene un buen control en la dirección y velocidad de solidificación, de aquí que el producto final se obtenga un buen control de tamaño de grano
5. Se protege al metal fundido de la oxidación inducida por la atmósfera
6. Se obtiene un buen control del tamaño de los carburos, especialmente en aceros grado herramienta de alta velocidad (por el tipo de solidificación)
7. Como resultado de los puntos anteriores se obtienen las siguientes mejoras: reducción en la operación del trabajo en caliente requerido para obtener estructuras metalúrgicas específicas en el centro de productos terminados y de aquí una mejora en la transición fragil-ductil del acero.

Mayores ventajas pueden ser obtenidas debido a un gran número de grados de libertad en el proceso como son: La escoria desoxidante, energía suministrada, tipo de electrodos, etc.

La refinación por el PRES es particularmente conveniente como proceso secundario de refinación, debido a un gran número útil de combinaciones de la química de la escoria y el desoxidante y de la amplia gama de los aceros que se pueden refinar por esta vía

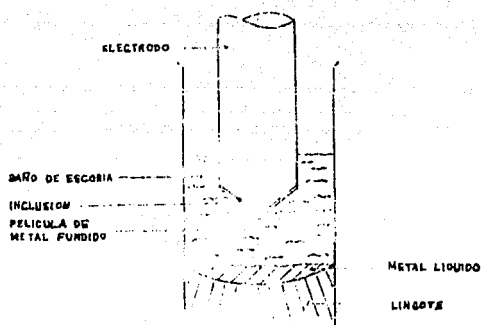


FIG 4 REMOCION DE INCLUSIONES
POR P.R.E.S.

III MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Los materiales que se han empleado en este trabajo son:

Acero 1020: Obtenido por HAE (horno de Acero Eléctrico) tipo ácido y Acero 4340: Obtenido por HAE tipo básico.

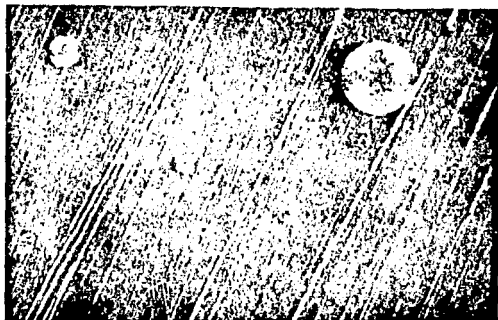
Estos aceros se conformaron en frío en forma tal que el electrodo tenía 9.52 cm de diámetro. Estos electrodos fueron refinados por el PRES a través de sales del tipo Al_2O_3-CaO y con contenidos variables de CaF_2 y SiO_2 . La escoria se desoxidó ligeramente con pellets de aluminio a la razón de 0.3 g/min. Los lingotes refinados fueron seccionados y las muestras del acero se cortaron de acuerdo a las concentraciones de SiO_2 con las que estas partes del lingote fueron refinados.

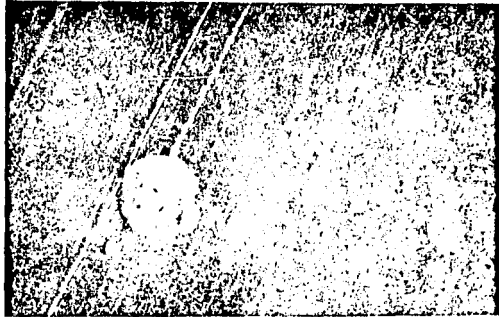
Las muestras fueron pulidas evitando la remoción de las inclusiones y utilizando las técnicas convencionales. Posteriormente se pulió con pasta de diamante, con un tamaño de partícula de 0.5 a 1.0 micrómetros.

El ensayo metalográfico consistió, en determinar la forma y distribución de tamaños de las inclusiones utilizando un microscopio metalográfico de revolver inverso a 600X

Se utilizó luz polarizada para observar la "cruz de malta" (ver fotos) como una medida del contenido de sílica en la inclusión (fig. 5). Para determinar la distribución de tamaños se diseñó una rejilla graduada a escala de micrómetros, la cual fue adaptada a la pantalla del microscopio. En esta forma se midieron los tamaños de las inclusiones.

Previamente a la realización del análisis cuantitativo de las inclusiones por microsonda, el análisis cualitativo se realizó por





medio de un analizador de energía dispersiva de rayos X (EDX). El análisis cuantitativo se efectuó por medio del programa MagicV incluido en el procesador de la microsonda, el cual funciona sin estándares. El equipo usado fue microsonda JEDL, JSM-35CF, con un analizador EDX tipo KEVEX, Unispec System 7000, procesador 6100 data proc. de Jeol, del Instituto Politécnico Nacional

IV DESCRIPCIÓN DE RESULTADOS

1.) Aceros 1020: Los resultados que se obtuvieron en la investigación de Este acero con respecto a la química de las inclusiones son los siguientes: Debido a la influencia de la composición de la placa con la que se inicia la refinación y la escoria inicial, (70% CaF_2 , 15% CaO , 15% Al_2O_3), se indujo únicamente la precipitación de la Rodonita ($\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$). Esta fase se esperaba debido a que en esta etapa todavía no se realizaba desoxidación (incipiente) con aluminio. Un nivel discreto de 5% de SiO_2 en la escoria indujo la precipitación de fases de tipo espinela con pequeñas cantidades de SiO_2 . Con ajustes estequiométricos se encontraron las fases tipo espinela siguientes: ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), ($\text{Mn, Fe} \cdot \text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) y $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (galaxita). Con forma de SiO_2 se incrementó arriba del 8%, esencialmente precipitó al feldespato $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ conocido en la literatura como Anortita de Manganeso. Esta fase se encontró asociada con FeO , (8-15%) SiO_2 y raramente con pequeñas cantidades de CaO (1-3%).

Los cambios de composición química a los que se sujetaron las inclusiones como resultado de las adiciones de SiO_2 a la escoria se representan en forma de áreas punteadas en la fig. 6. De acuerdo con Kiessling y Lange (8), la fig. 6, representa el diagrama ternario del sistema MnO , Al_2O_3 y SiO_2 , en la cual se muestra las áreas de composición de las inclusiones de acuerdo a su contenido de SiO_2 .

El área identificado en el ternario como B.P. (placa basal), representa el efecto de la escoria inicial, que son el electrodo y la placa con la que se inició la refinación, el área marcada como "0" muestra la composición de las inclusiones como resultado de

La refinación del electrodo en presencia única de la escoria inicial (70/15/15). Las regiones 1 a 4 representan el efecto químico que sufrieron las inclusiones por efecto de las adiciones de SiO_2 (5, 8, 12 y 15%) en la escoria inicial a una temperatura constante de 1650°C .

2.) Acero 4340: Para confirmar los resultados descritos anteriormente, se refino v/a PRES un electrodo de acero 4340 bajo casi las mismas condiciones de refinación que el acero 1020. Las variantes fueron:

- i) Adicionar 50 g de Ca(30%) Si una vez alcanzado las condiciones de refinación estables
- ii) Se adicionaron a la escoria dos niveles más de SiO_2 que el experimento anterior, esto es, 18 y 21% y
- iii) Los niveles de desoxidación se incrementaron aproximadamente en un gramo por minuto en lugar de 0.3 g/min.

Como una consecuencia de las anteriores variantes en la refinación, la composición química de las inclusiones también cambió, como muestra la figura 9. Las inclusiones en la parte basal dadas como áreas 1 y 2, fueron constituidas por Al_2O_3 , $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ y MnS.

Al aumentar el nivel de SiO_2 desde 3% hasta 15% se indujo la precipitación de las fases Hercinita ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) a Goxita ($\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) pasando por la precipitación de una espinela mixta.

Otro efecto que se observó es que el contenido de SiO_2 en la espinela también se incrementó gradualmente. Estos efectos se pueden observar en la figura 10 donde se grafican las relaciones de % $\text{Al}/\% \text{Si}$ contra % $\text{Mn}/\% \text{Fe}$. Los números 1, 2, 3, 4 y 5 representan los niveles ascendentes de 0, 3, 6, 9 y 12% de SiO_2 en la escoria inicial (70/15/15).

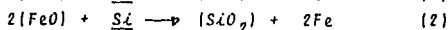
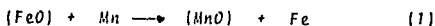
La figura 11 muestra el efecto del SiO_2 en la escoria sobre

distribución de Al, Si, Mn y Cr a diferentes etapas de la refi --
nación de este lingote.

La distribución de tamaños de inclusiones se muestra en la
figura 12 y 13.

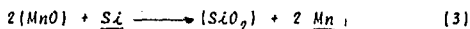
V DISCUSION DE RESULTADOS

Después de un tratamiento de los resultados y al reccionar la información descrita, podemos observar de la figura 8, 11 y 14 que entre el Si y el Mn de los lingotes existe una reacción simultánea entre estas especies en el lingote y la escoria. Así si los contenidos de SiO_2 son menores del 12%, se observa que las reacciones que gobiernan la refinación son:



donde $\{ \}$ y $\underline{\quad}$ representan las especies en la escoria y el lingote, respectivamente.

A niveles mayores de 12% de SiO_2 la reacción predominante es:



Esta reacción es resultado de las reacciones de desplazamiento [1 y 2] y es una consecuencia del nivel de FeO que se alcanzó en la escoria.

Si el contenido de silicio en el lingote es menor que el del electrodo entonces las reacciones 1 y 2 controlan la composición del lingote e inherente la composición de las inclusiones.

De manera contraria, si el porcentaje de óxido de hierro en la escoria es suficientemente bajo o bien se encuentra a niveles arriba del 12% de SiO_2 , entonces (como consecuencia de la reacción 3) la fase precipitada sería SiO_2 sólido en equilibrio a $1650^\circ C$ como se observa en la figura 15. Sin embargo, al hacer un balance este quiométrico no se observa tal resultado sino que la fase precipitada es la anortita de manganeso.

Por lo anterior se propone que esta fase se precipita como -----

efecto del rechazo de soluto que ocurre durante la solidificación y no del equilibrio dictado por la reacción (3).

Usando los resultados el equilibrio reportados por Turkdogan (9), los cuales se muestran en la figura 15, se observa que a 0.25% de Silicio en el lingote (al 650°C), los niveles de oxígeno serían de alrededor de 200 ppm, datos que no concuerdan con los comúnmente encontrados en los aceros obtenidos por este proceso (aproximadamente 30-80 ppm de oxígeno).

Para describir la conducta química de las inclusiones de una manera más clara, se ha graficado también las relaciones de % Si / % Al contra % Mn / % Fe que se muestra en la figura 7, los números 0, 5, 8, 12 y 15 indican los niveles de SiO_2 en la escoria y B.P.: muestra el efecto de la escoria inicial y el electrodo. En esta figura se observa que existe una substitución de MnO en el FeO de las inclusiones a medida en que se aumenta el contenido de SiO_2 en la escoria y a altas concentraciones de SiO_2 en la escoria se precipita la fase $MnO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (Anortita de Manganeso).

Respecto a la composición química del lingote de acero 1020, la cual se muestra en la figura 8, se observa que existió una autodesoxidación a expensas del manganeso del electrodo. Esto se manifiesta como una pérdida gradual de Mn desde 0.85%, que corresponde a la composición del electrodo, hasta 0.37% que corresponde a la parte alta del lingote, esto es al final de la refinación. Contrariamente a la conducta del Mn, el Silicio, en la placa basal (al inicio de la refinación en ausencia de SiO_2) decreció desde 0.25%, que corresponde al nivel de Silicio en el electrodo, hasta 0.45%; y a medida que los niveles de SiO_2 se incrementaron, el contenido de Silicio

en el lingote también se incrementa. Como podrá notarse el nivel de Silicio en el lingote, que corresponde al nivel de Silicio en el electrodo, se alcanzó cuando la refinación se hizo con un nivel de SiO_2 en la escoria de aproximadamente 12%.

De la misma manera, la composición química del lingote 4340 dado en la figura 11, se observa que al iniciarse la refinación, se induce una autodesoxidación del sistema en donde el Al, Si, Cr y Mn son sacrificados. Al aumentar el contenido de SiO_2 en la escoria, se observa el mismo comportamiento del Silicio y del Manganeso que en el acero 1020. Debe mencionarse también (que cuando la refinación se realizó con una escoria que contiene alrededor del 12% de SiO_2) el contenido de Silicio en el lingote alcanzó un nivel máximo, el cual corresponde al del electrodo.

En la figura 16, en la que se gráfica el % Si_2 en la escoria contra las relaciones teóricas y experimentales $(\% \text{Mn})^2 : (\% \text{Si})$ en el lingote a varias temperaturas, se observa que los resultados experimentales son representados por un equilibrio aparente dado por la reacción (3) y que estos se efectuarían alrededor de 1650-1675°C. Este hecho está cuantitativamente de acuerdo con los resultados reportados por Turkdogan (1) y en de acuerdo con los reportados por -- Holzgruber (10).

Al proseguir con los análisis de la figura 15, en la que se han incluido las relaciones de % Si:%Mn del presente trabajo, se observa la presencia de silicato de manganeso líquido a 1650°C. Esta fase debería de ser la fase única que se precipitará en la mayor parte de los lingotes y que a un contenido de 0.25% de Silicio (que fue el porcentaje que se alcanzó en la parte alta de estos), se esperaría precipitar exclusivamente la fase SiO_2 . Estas fases, como se descri

bio previamente, no se presentaron y en su lugar solo se detectaron las espinelas del tipo $(Fe_xMn_{1-x})Al_2O_3$ y la Anortita de Manganeseo respectivamente. Así, si se emplea la figura 17, que representa las composiciones de Aluminio y Oxígeno en la espine-la en equilibrio a $1600-1650^\circ C$, se observo que al tomar las composiciones de Aluminio y Oxígeno cercanas a línea estequiométrica de esta fase, (esto es 5-10 ppm y 80 ppm) se establece que: 1.-) Este equilibrio escoria/metal gobierna la precipitación de estas fases y no aquel dado por la reacción (3), y consecuentemente 2) Que esta fase se genera estrictamente por el rechazo de soluto que ocurre durante la solidificación.

En la figura 8, se representa el modelo teórico de transferencia de masa (desarrollado recientemente por otros trabajos de investigación relacionados a este tema) donde fue considerado los tres sitios de reacción del PRES reportados en la literatura, el cual puede ser utilizado por predecir las composiciones del lingote 1020. Debe establecerse, previamente, una discusión respecto a esta figura y que son: 1) Para realizar el computo de las composiciones del lingote en congruencia con el programa de experimentación descrito, esto es, la refinación del electrodo 1020 a través de escorias con aumentos discretos de SiO_2 , se iniciaron los cálculos partiendo de un nivel de 5.0% de SiO_2 y 2) Los niveles de FeO en la escoria fueron del orden de 0.75% a 0.45%.

Así, la figura 8 en la cual se gráfica el % SiO_2 de la escoria en función de los porcentos de Silicio y Manganeseo en el lingote, muestra que el modelo predice con razonable exactitud las composiciones finales de Silicio y Manganeseo en el acero refinado. En la misma gráfica 8 observamos que las reacciones principales que con-

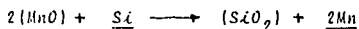
trola la transferencia de masa son las reacciones (1) y (2) y que mientras éstas operan se provoca una desoxidación del metal líquido a expensas del Silicio y Manganeso del electrodo. También se observa que a medida en que se incrementa el SiO_2 en la escoria alrededor de 12%, entonces la reacción (3), que es el resultado inherente del contenido de FeO en la escoria, controlará la composición final de lingote.

Las figuras 12 y 13 muestran las distribuciones de tamaños de las inclusiones en los lingotes, los cuales nunca alcanzaron un tamaño promedio mayor de 8-10 micrometros, estos resultados nos ayudan a reafirmar que el mecanismo de precipitación de la Anortita de Manganeso se debe al rechazo de soluto durante la solidificación y no por el equilibrio dictado por la reacción (3).

VI. CONCLUSIONES

1. Los resultados experimentales y predicciones teóricas obtenidas y presentadas en este trabajo, nos indican que el Proceso de transferencia de Masa en el PRES, está controlada por las reacciones del 1 al 3. Estas reacciones no representan necesariamente un equilibrio real del sistema, sino un equilibrio dinámico del sistema escoria/metal.

2. Cuando existe un alto contenido de FeO en la escoria se espera una autodesoxidación del sistema Escoria/metal líquido. Si por el contrario el contenido de FeO en la escoria es relativamente bajo (menos de 0.5%), entonces la transferencia de masa en el lingote es controlada prácticamente por la reacción



3. Con respecto a la composición química de las inclusiones se encontró que aunque la desoxidación es incipiente, con 0.3g/min. de Aluminio, el efecto de la Al_2O_3 y los bajos contenidos de SiO_2 (menores del 12%) en la escoria inducen la precipitación de las espinelas del tipo $(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ en lugar de los silicatos de manganeso líquido que esperarían de las reacciones (1) a (3) en equilibrio a 1650°C.

4. Se propone que el mecanismo de precipitación de la Anortita de Manganeso se debe al rechazo de soluto que ocurre durante la solidificación y de ninguna manera del equilibrio escoria/metal a 1650°C, el cual resultaría de la reacción (3). De tal resultado solo se esperaría la precipitación de SiO_2 sólida.

5. Finalmente, los niveles de SiO_2 que fueron agregados discretamente a diferentes etapas durante el proceso de refinación, modificaron la composición química de las inclusiones, encontrando

GRAFICAS.

MB : muy buena
 B : buena
 M : media
 P : pobre

----- 50
 - - - - - 51
 _____ 52
 53
 - - - - - 54

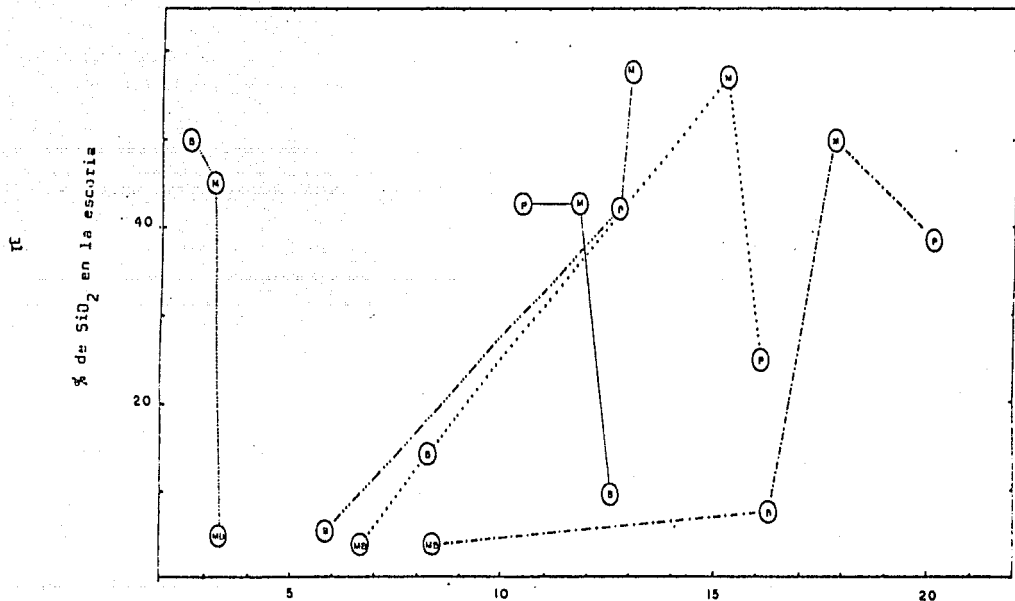


Figura 5

Tamaño de la inclusión en micrometros.

Grados relativos de polarización presentados por las inclusiones resultantes de aceros refinados en una escoria baja en contenido de CaF₂.

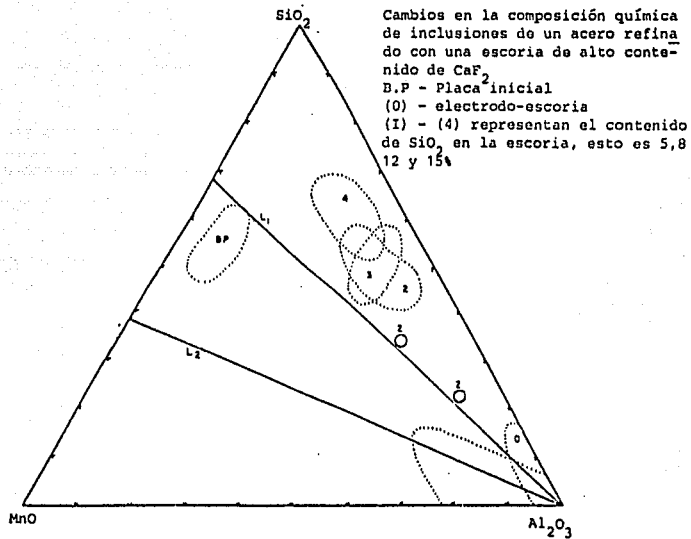


Figura 6

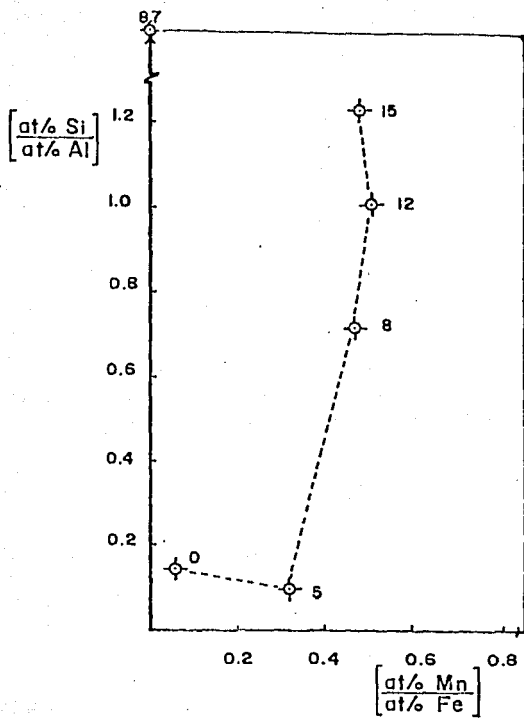


Figura 7

Conducta química de las inclusiones no metálicas en el acero 1020, después de la refinación.

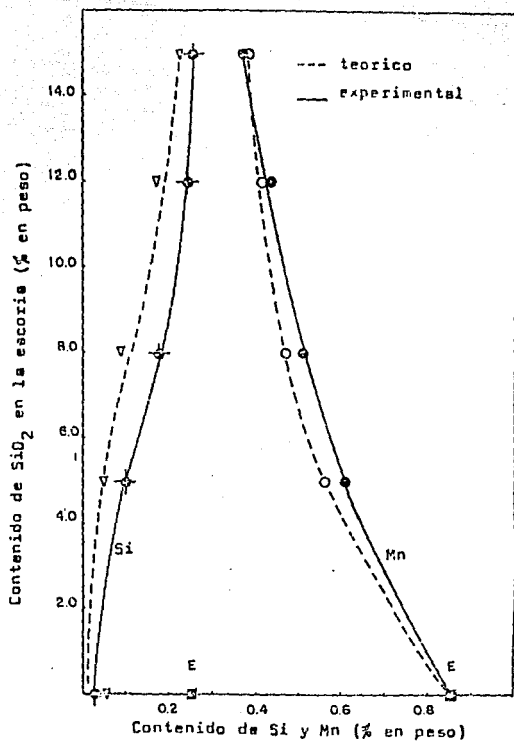


Figura 8. Variaciones de composición resultantes del efecto del contenido de SiO_2 en la escoria.

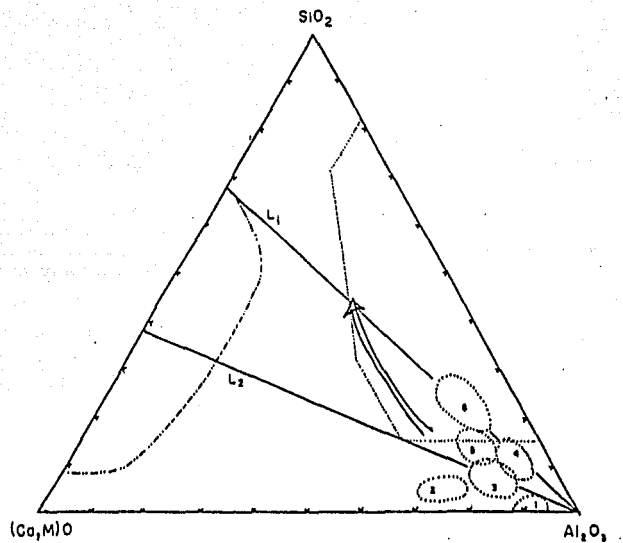


Figura. 9

Composición química de las inclusiones no metálicas en un acero 4340 refinado a través de una escoria rica en CaF_2 .

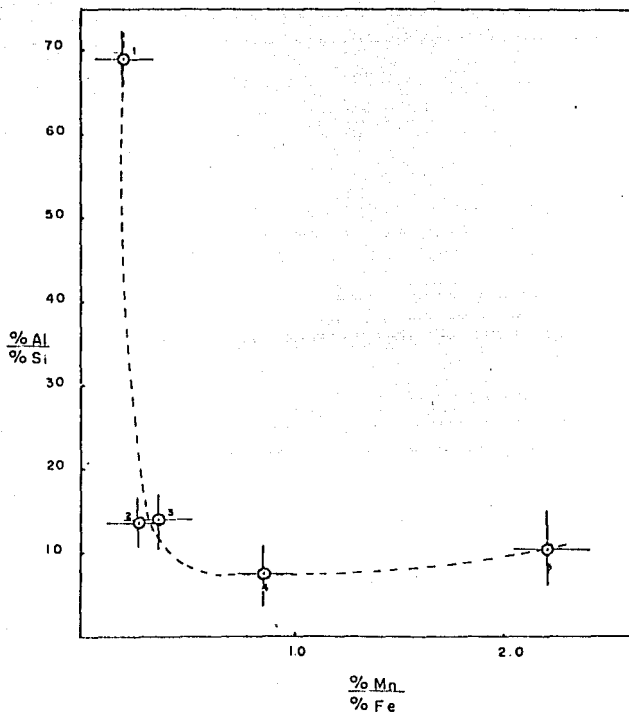


Figura 10. Cambios en la química de las inclusiones como resultado de las adiciones del SiO_2 en la escoria.

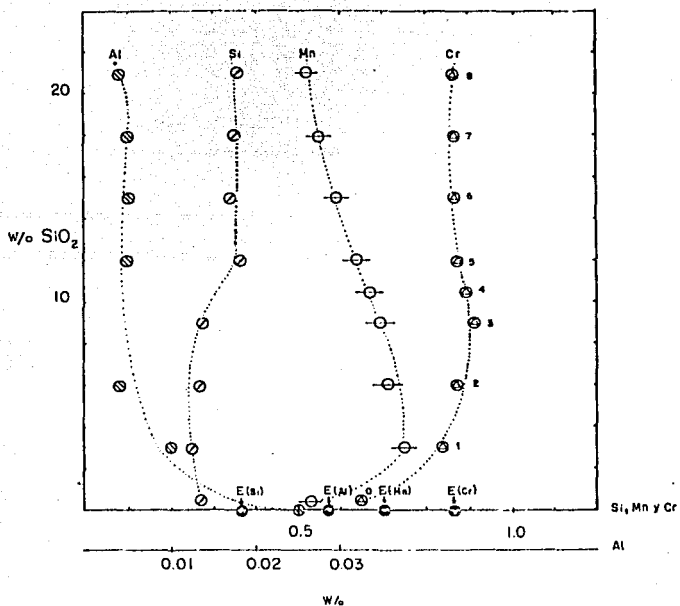


Figura 11. Distribución de Al, Si, Mn y Cr en el acero 4340 refinado en una escoria alta en CaF_2 .

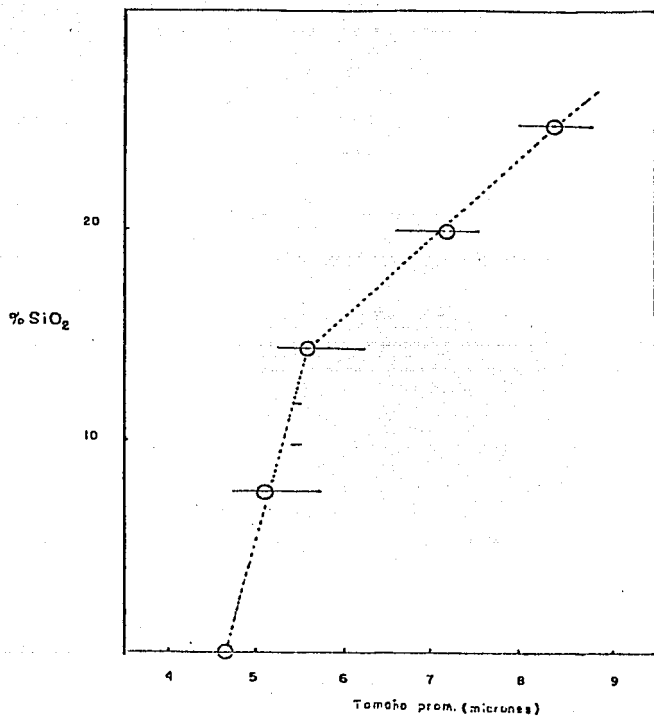


Figura 12

Efecto de la escoria en la distribución de inclusiones en el lingote.

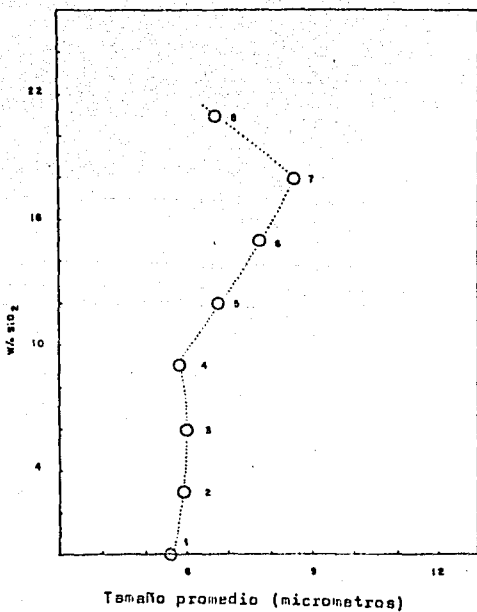


Figura 13. Distribución del tamaño de las inclusiones en el lingote 4340

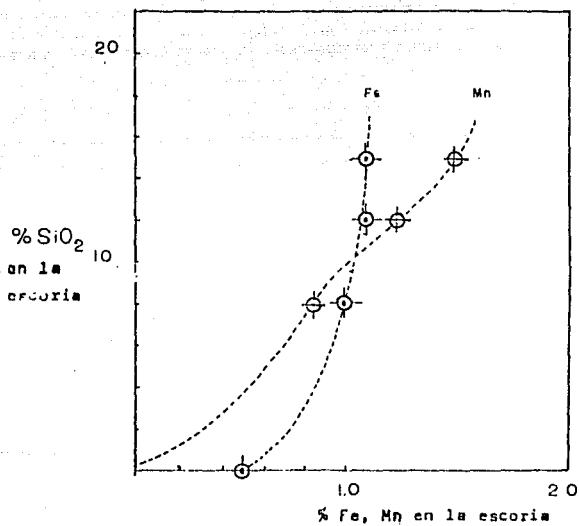


Figura 14. Cambios en la composición química de la escoria usada para refinar el lingote 1020.

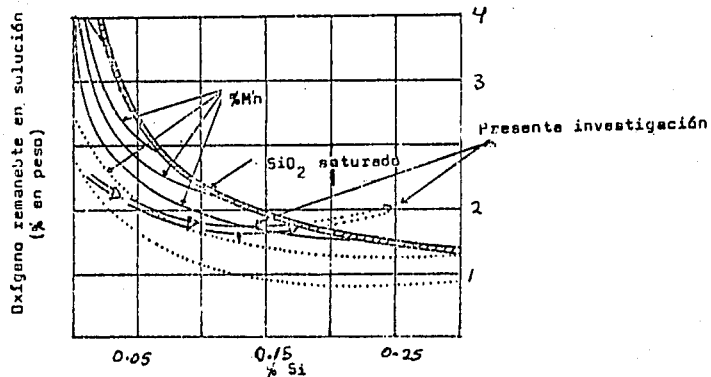


Figura 15. Contenidos residuales de oxígeno y Si del hierro después de una desoxidación de 0.1% O a 1650°C a varios contenidos residuales de Mn desde 0.2 hasta 0.6%. Porcentajes de oxígeno ($\times 10^{-2}$).

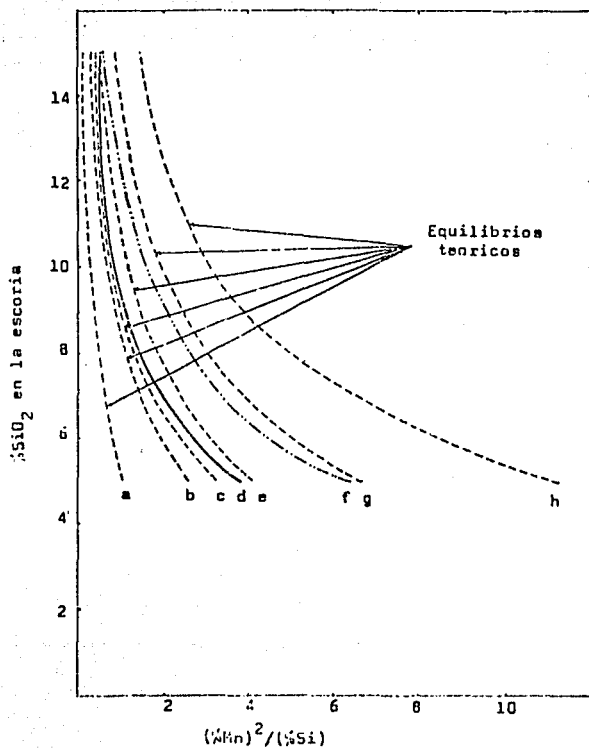


Figura 16. Efecto de la SiO₂ en la composición del lingote

a- 1800°C, b- 1700°C, c-1675°C

d- presente investigación

e- 1650°C

f- predicho por el modelo

g- 1600°C y h- 1550°C

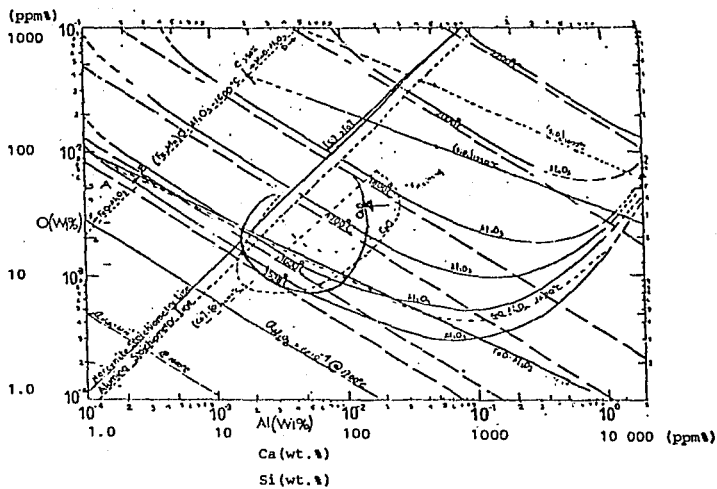


Figura 17

Al, Mn, Si, Ca y oxígeno en equilibrio líquido a varias temperaturas.

APENDICES . -

1) TERMODINAMICA DE DESOXIDACION

Energía Libre de Solución. Cuando una mol de metal líquido, M_2 es disuelto en una gran cantidad de metal líquido (1), M_1 , el Hierro en este caso, el cambio de energía libre molar del metal agregado está dado por:

$$\Delta G = RT \log a_2$$

En el caso de soluciones que obedecen la Ley de Raoult, la actividad (a), es igual a la fracción mol (x); en caso de incumplimiento, es necesario conocer el valor presente de a_2 para la concentración actual de M_2 . El coeficiente de actividad, γ_2 , es la relación entre la actividad y la concentración del soluto:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2}$$

El rango donde la concentración se aproxima a cero, el valor de γ_2 se denomina con el símbolo γ_2^0 o f_2^0

Estados de referencia alternativos La Ley de Henry puede ser escrita como:

$$\gamma_2 = \frac{a_2}{x_2} \longrightarrow \gamma_2^0 \quad \text{cuando } x_2 \longrightarrow 0$$

donde γ_2^0 es el coeficiente de actividad que cuantifica la diferencia entre el comportamiento Raoultiano del metal liq. M_2 y su comportamiento Henriano.

Si el soluto obedece la Ley de Henry en un rango de composición

finito a la actividad Henriana de M_2 está definido por:

$$h_2 = f_2 X_2$$

f_2 es el coeficiente de actividad Henriana, h_2 su actividad.

Localizando un punto en la Línea de la Ley de Henry que corres-
ponda a la concentración de 1% en peso de M_2 en M_1 , la actividad en
el estado estandar de 1% está dado por:

$$h_2(1\%) = f_2(1\%) (1\%M_2)$$

$f_2(1\%)$ es el coeficiente de actividad en el edo. std. de 1%, $1\%M_2$ por
ciento en peso de M_2 .

Cuando un metal solvente M_1 , contiene un número de metales so-
lutos M_2, M_3, M_4 , etc., el coeficiente de actividad de uno de estos
(f_2 por ej.) puede ser expresado como un producto de factores los
cuales representan los efectos de cada uno de los componentes; así,
en una solución, de fracciones mol X_2, X_3, X_4 :

$$f_2 = f_2 \times \delta_2^{(3)} \times \delta_2^{(4)}$$

$\delta_2^{(3)}$ es el coeficiente de actividad de 2 en la solución binaria de fra-
cción X_2 .

Siguiendo la expresión equivalente de la serie de Taylor:

$$\ln f_2(X_2, X_3, X_4, \dots) = \ln f_2^0 + X_2 \left[\frac{\partial \ln f_2}{\partial X_2} \right] + X_3 \left[\frac{\partial \ln f_2}{\partial X_3} \right] + X_4 \left[\frac{\partial \ln f_2}{\partial X_4} \right] + \dots$$

$\ln f_2^0 = 0$ tomando $\delta_2^0 = 1$ a dilución infinita. Los derivados son re-
presentadas por los símbolos:

$$\left(\frac{\partial}{\partial X_2} \right)^{(2)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial X_2} \quad \left(\frac{\partial}{\partial X_3} \right)^{(3)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial X_3} \quad \left(\frac{\partial}{\partial X_4} \right)^{(4)} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial X_4}$$

Expresando las concentraciones en por ciento en peso y tomando logaritmo común, de la ecuación (1).

$$\begin{aligned} \log f_2 &= \log f_2^{(1)} + \log f_2^{(3)} + \log f_2^{(4)} \\ &= e_2^1 [\% M_2] + e_2^3 [\% M_3] + e_2^4 [\% M_4] \end{aligned}$$

Desoxidación de aceros.

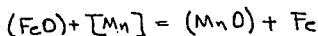
La eliminación de oxígeno del acero líquido está acompañado por adición de un elemento formador de óxidos de elevada estabilidad y baja solubilidad mayores que el del oxígeno disuelto en baño líquido bajo condiciones prevalecientes de temperatura, presión y composición.

Reacciones de Desoxidación.

Las reacciones más importantes que debe ser considerados son los que a continuación son expuestos.

A) Reacción con Manganeso.

El manganeso solo, no es un potente desoxidante, tiene más baja afinidad para el oxígeno que el silicio, y los óxidos FeO y MnO forman una serie continua de soluciones; la reacción que se efectúa es:



$$\Delta G^\circ = -122,750 + 56.23 T, \text{ J}$$

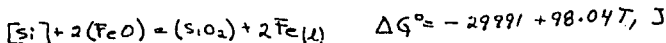
$$\log K = \frac{6,440}{T} - 2.95$$

B) Reacción con Silicio

Cuando el silicio es agragado al baño metálico, se llevan a cabo una serie de reacciones, tanto del silicio como del producto de desoxidación silica. Debe ser considerados:

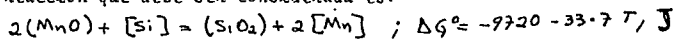


$$K = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{[\% \text{Si}] [\% \text{O}]^2 \cdot f_{\text{Si}} f_{\text{O}}^2} \quad \log K = \frac{30410}{T} - 11.59$$



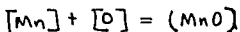
C) Reacción por Si-Mn

Cuando el silicio y manganeso son usados juntos, el papel del manganeso es indirecto, en el cual el producto de desoxidación cambia de silica solida a un silicato líquido, predominantemente silicato de manganeso, la actividad de la sílica en el producto de desoxidación es disminuida, permitiendo altos grados de desoxidación. Este es el método más común de desoxidación para aceros calmados. La reacción que debe ser considerada es:



$$K = \frac{[\% \text{Mn}]^2}{[\% \text{Si}] (a_{\text{MnO}})^2} \quad ; \quad \log K = \frac{510}{T} + 1.77$$

Abraham y otros, midieron la actividad del óxido de manganeso en fusiones de MnO - SiO₂. De la siguiente reacción:



$$K = \frac{a_{\text{MnO}}}{[\% \text{Mn}] [\% \text{O}]} \quad ; \quad \log K = \frac{14,950}{T} - 6.68$$

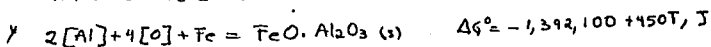
y de la ecuación () es posible calcular el contenido de oxígeno en equilibrio con el producto de desoxidación a una concentración conocida de Si y Mn en un amplio rango de temperatura.

D. REACCION CON ALUMINIO

El aluminio es uno de los desoxidantes más fuertes que se conocen, reduce la cantidad de oxígeno útil para producir inclusiones endógenas. A concentraciones bajas de aluminio pueden encontrarse de FeO y Hercinita mientras que a concentraciones elevadas, una mezcla de hercinita y Alúmina son encontrados (FeO, Al₂O₃ y Al₂O₃). Las reacciones pertinentes para la formación de alúmina y hercinita respectivamente son:

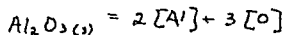


$$\log \frac{a_{Al_2O_3}}{f_{Al}^2 [Al]^2 \cdot f_O^3 [O]^3} = \frac{62,780}{T} - 20.17$$



$$\log \frac{a_{FeO}}{f_{Al}^2 [Al]^2 \cdot f_O^4 [O]^4} = \frac{72,360}{T} - 24.16$$

Todos los equilibrios mencionados pueden ser expresados en términos de parámetros de interacción: a continuación se muestra un ejemplo para la reacción de precipitación de alúmina a 1600°C:



$$\log K_{1600} = \log \left[\frac{f_{Al}^2 [Al]^2 \cdot f_O^3 [O]^3}{a_{Al_2O_3}} \right]$$

considerando $a_{Al_2O_3} = 1$

$$\begin{aligned} \log K_{1600} &= -13.35 \\ &= 2 \log f_{Al} + 2 \log [\%Al] + 3 \log f_o + 5 \log [\%O] \\ &= 2 \left\{ e_{Al}^M [\%Al] + e_{Al}^O [\%O] \right\} + 2 \log [\%Al] + 3 \left\{ e_o^O [\%O] + e_o^M [\%Al] \right\} \\ &\quad + 3 \log [\%O] \end{aligned}$$

con:

$$\begin{aligned} 2 e_{Al}^M &= 0.0892 & 3 e_o^O &= -0.601 \\ 2 e_{Al}^O &= -13.196 & 3 e_o^M &= -11.695 \end{aligned}$$

Queda que:

$$\log K_{1600} = -13.797 [\%O] - 11.456 [\%Al] + 2 \log [\%Al] + 3 \log [\%O] = -13.35$$

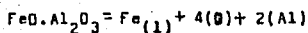
Arreglando la ecuación:

$$\log [\%O] - 1.599 [\%O] = -\frac{2}{3} \log [\%Al] + 3.819 [\%Al] - 13.35$$

El Aluminio puede ser agregado en forma de aleaciones; con el manganeso forma óxidos como la galaxita y hercinita, la galaxita es observado en aceros comerciales ligeramente desoxidados con aluminio.

McLean ha reportado que el manganeso disminuye la concentración de oxígeno y eleva la concentración de aluminio durante la transición de la espinela mixta $(Fe_xMn_{1-x})O \cdot Al_2O_3$ a Al_2O_3 como producto de desoxidación y la formación de galaxita intensifica el poder del aluminio a bajos niveles de concentración.

REACCION DE LA HERCINITA ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)



$$\log K_2 = -72,360/T + 24.16$$

$$\text{A } T = 1600^\circ\text{C}$$

$$\log K_2 = -14.47$$

$$K_2 = h_{\text{O}}^4 \cdot h_{\text{Al}}^2$$

$$\log K_2 = 4\log(\% \text{O}) + 4\log f_{\text{O}} + 2\log(\% \text{Al}) + 2\log f_{\text{Al}} = -14.47$$

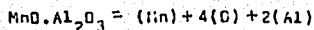
Arreglando:

$$4\log(\% \text{O}) - 13.99(\% \text{O}) = 15.39(\% \text{Al}) - 2\log(\% \text{Al}) - 14.47$$

Por iteracións:

(%Al)	(%O)	(O) en PPM
10^{-4}	0.031	310
10^{-3}	0.0082	82
10^{-2}	0.0027	27
10^{-1}	0.00188	18.8
0.5	0.03931	393.1

RELACION DE LA GALAXITA (MnO.Al₂O₃)



$$\log K = -78,611/T + 26,64$$

$$K = h_{\text{Mn}} \cdot h_{\text{O}}^4 \cdot h_{\text{Al}}^2 \quad ; \quad \log K_{1600} = -15,33$$

$$\log K_{1600} = \log(\% \text{Mn}) + \log f_{\text{Mn}} + 4 \log(\% \text{O}) + 2 \log(\% \text{Al}) + 2 \log f_{\text{Al}} + 4 \log f_{\text{O}}$$

$$\log K = e_{\text{Mn}}^{\text{Mn}}(\% \text{Mn}) + e_{\text{Mn}}^{\text{O}}(\% \text{O}) + e_{\text{Mn}}^{\text{Al}}(\% \text{Al}) + 4(e_{\text{O}}^{\text{O}}(\% \text{O}) + e_{\text{O}}^{\text{Mn}}(\% \text{Mn}) + e_{\text{O}}^{\text{Al}}(\% \text{Al})) \\ + 2(e_{\text{Al}}^{\text{Al}}(\% \text{Al}) + e_{\text{Al}}^{\text{O}}(\% \text{O}) + e_{\text{Al}}^{\text{Mn}}(\% \text{Mn})) + \log(\% \text{Mn}) + 4 \log(\% \text{O}) + 2 \log(\% \text{Al})$$

$$\log K = -0,083(\% \text{O}) - 0,0(\% \text{O}) - 0,084(\% \text{Mn}) - 15,39(\% \text{Al}) + 0,089(\% \text{Al})$$

$$-13,19(\% \text{O}) + \log(\% \text{Mn}) + 4 \log(\% \text{O}) + 2 \log(\% \text{Al})$$

$$\log K_{1600} = -14,073(\% \text{O}) - 0,084(\% \text{Mn}) - 15,301(\% \text{Al}) + \log(\% \text{Mn}) + 4 \log(\% \text{O}) \\ + 2 \log(\% \text{Al})$$

Arreglando:

$$14,073(\% \text{O}) - 4 \log(\% \text{O}) = (\log(\% \text{Mn}) - 0,084(\% \text{Mn})) + (2 \log(\% \text{Al}) - 15,301(\% \text{Al}) \\ + 15,33$$

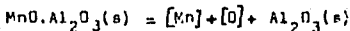
Con (%Mn) = 0.5

E iterando:

(%Al)	(%O)	(O) en PPM
10 ⁻⁴	0.02133	213.3
10 ⁻³	0.006	60
10 ⁻²	0.00199	19.9
10 ⁻¹	0.00138	13.8
0.5	0.02551	255.1

REACCION DE LA GALAXITA (MnO.Al₂O₃)

$$a_{Al_2O_3} = 1 \quad y \quad a_{MnO.Al_2O_3} = 1$$



$$\log K = - \frac{15.828}{T} + 6.47$$

$$\log K = -1.98 \quad (\text{a } 1600^\circ C).$$

$$\log K = \log h_o + \log h_{Mn}$$

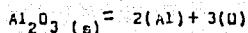
$$\begin{aligned} \log K &= \log f_o + \log [\%O] + \log f_{Mn} + \log [\%Mn] \\ &= \left[e_o^o [\%O] + e_o^{Mn} [\%Mn] + \log [\%O] + e_{Mn}^{Mn} [\%Mn] + e_{Mn}^o [\%O] + \log [f_{Mn}] \right] \\ &= -0.2 [\%O] - 0.02 [\%Mn] + \log [\%O] - 0.083 [\%O] + \log [\%Mn] \end{aligned}$$

Arreglando:

$$-0.283 [\%O] + \log [\%O] = 0.02 [\%Mn] - \log [\%Mn] - 1.98$$

[%Mn]	[%O]	[O], PPM
10 ⁻¹	0.1133	1133
1	0.01105	110.5
5	0.00264	26.4
10	0.00167	16.7

REACCIÓN DE LA ALUMINA (Al_2O_3)



$$\log K = -62,780/T + 20.17$$

$$\log K_{1600} = -13.348 \quad , \quad K = h_{Al}^2 \cdot h_O^3$$

$$\log K_{1600} = 2\log f_{Al} + 2\log (\%Al) + 3\log f_O + 3\log (\%O)$$

$$= 0.0892(\%Al) - 13.196(\%O) + 2\log(\%Al) - 0.601(\%O)$$

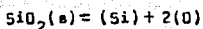
$$-11.545(\%Al) + 3\log(\%O)$$

$$= -13.797(\%O) - 11.456(\%Al) + 2\log(\%Al) + 3\log(\%O)$$

$$13.797(\%O) - 3\log(\%O) = 2\log(\%Al) - 11.456(\%Al) + 13.35$$

(%Al)	(%O)	(O) en PPM
10^{-4}	0.02047	204.7
10^{-3}	0.00373	37.3
10^{-2}	0.000843	8.4
10^{-1}	0.000399	3.9
3×10^{-1}	0.00112	11.2
5×10^{-1}	0.00482	48.2
6×10^{-1}	0.01094	109.4

REACCION DE LA SILICA (SiO₂)



$$\log K = -30,693/T + 11.86$$

$$K = h_{\text{Si}} \cdot h_{\text{O}}^2 \quad ; \quad \log K_{1600} = -4.527$$

$$\log K = \log f_{\text{Si}} + \log(\% \text{Si}) + 2 \log f_{\text{O}} + 2 \log(\% \text{O})$$

$$\log K = e_{\text{Si}}^{\text{Si}}(\% \text{Si}) + e_{\text{Si}}^{\text{O}}(\% \text{O}) + \log(\% \text{Si}) + 2e_{\text{O}}^{\text{O}}(\% \text{O}) + 2e_{\text{O}}^{\text{Si}}(\% \text{Si}) + 2 \log(\% \text{O})$$

$$-4.527 = 0.107(\% \text{Si}) + \log(\% \text{Si}) - 0.4(\% \text{O}) + 2 \log(\% \text{O})$$

$$-\log(\% \text{O}) + 0.2(\% \text{O}) = 0.0535(\% \text{Si}) + 0.5 \log(\% \text{Si}) + 6.7905$$

(%Si)	(%O)	(O) en PPM
10 ⁻⁴	0.6502	6502
10 ⁻³	0.1644	1644
10 ⁻²	0.0493	493
10 ⁻¹	0.01535	153.5
1	0.00483	48.3

REFERENCIAS . -

- 1.- E.T. Turkdogan: Journal of the Iron and Steel Inst.,1966, vol 204,pag 914-919.
- 2.- M.L. Turpin and J.F. Elliott: Journal of the Iron and Steel Inst.,1966,Vol.204,pag.217-225.
- 3.- Noriyoshi Aritomi and Koki Gunji: Trans.of the Japan Inst. Met.1981,Vol.22,No.1,pag.43-56.
- 4.- F.B.Pickering: The Institution of Metallurgists, 1979,Monograpfia No.3,Capitulo 4.
- 5.- J.W. Farrell, P.J. Bilak and D.C.Hilty: Electric Furnace - Proceedings, 1970, Inclusions Originating from Reoxidation of Liquid Steel.
- 6.- L.Luyckx,B.N.Ferry and A.M.McLean: Journal of Metals, jun-1974,Vol.26,No.6,pag.35-43.
- 7.- C.K.Kim and A.McLean: Metallurgical Trans.B, Vol.10B,1979,- pag.575-584.
- 8.- R. Kiesaling and N.Lange: Non-metallic Inclusions in Steel, ISI, London,1966.
- 9.- Turkdogan E.T., Trans. of the Met. Soc. of AIME, 1965,Vol.-233, pag.2100-2112.

LITERATURA RECOMENDADA.

- 1.- K.P. Abraham, M.W. Davis and F.D. Richardson : J. Iron Steel Inst. 1960, Vol. 196, pág. 82-89.
- 2.- G.K. Sigworth and J.F. Elliot : Metal Science, 1974, Vol. 8, No. 9, pág. 298-310.
- 3.- C.K. Kim and A. McLean : Metallurgical Trans, B, 1979, Vol. 10B, pág. 575-584.
- 4.- Gloria M. Faurling and S. Ramelmgan : Metallurgical Trans. B, 1980 Vol 11B, pág 125-130.
- 5.- H. Fredrikson and Orjan Hammar : Met. Trans. B, 1980, Vol.11B, pág. 383-408.
- 6.- Clarence E. Sims : Trans of the Met. Soc. AIME, 1959, Vol. 215, pág 367-392.
- 7.- L.H. Van Black : International Metals Reviews, 1977, Rev. 220, pág. 187-228.
- 8.- E.T. Turkdogan : Trans. of the Met. Soc. AIME, 1965, Vol. 233, pág. 2100-2112.
- 9.- D.C. Hilty and Walter Crafts : Journal of Metals Trans. AIME, 1950, Vol. 188, pág 425-436.
- 10.- P.M. Lindon and J.C. Billington : JISI, march 1969, Vol. 207, No. 3, pág. 340-347.
- 11.- E.T. Turkdogan and B.J.W. Kor : Met. Transf. 1971, Vol. 2, pág. 1561-1578.
- 12.- G.I.W. Kor and E.T. Turkdogan : Met. Transf. 1972, Vol. 3, pág. 1269-1278.
- 13.- E. Gatelleir, A. Jacquemont, J.M. Henry, Michael H.R. Olette : Metalurgia ABM, 1977, Vol. 33, No. 234, pág. 275-283.
- 14.- Walter Crafts and D.C. Hilty : electric furnace Steel Conference Proc. American Inst. Minnig Met. Eng., 1953, Vol 11, pág. 121-145.
- 15.- E.L. Morgan, J.R. Blank, W.J.M. Salter and F.B. Pickering : JISI, Oct. 1968, pág. 987-1001.
- 16.- E.T. Turkdogan : Journal of Metals, Jan 1967, pág. 38-44.
- 17.- D.C. Hilty and Walter Crafts : Journal of Metals Trans. AIME, Dec. 1952, pág 1307-1312.
- 18.- F.B. Pickering : ISI, Jun 1972, pág. 75-91.

- 19.- N. Berks and F.J. Maldonado : Thermodynamic Aspects of Deoxidation, of liquid Steel, Apuntes no publicados.
- 20.- F.B. Pickering : Inclusions, 1979, The Inst. of Metallurgist, Sheffield City Polytechnic, pag. 216.
- 21.- Physical-Chemistry of Steelmaking Committee; Basic Open Heart Steelmaking, 1964, Chapter 16.
- 22.- Marck Moshe Bell : The Origin of Inclusions in the Electroslag Remelting Process, Ph. D. Thesis, University of British Columbia July 1971.
- 23.- D. R. Gaskell : Introduction to Metallurgical of Thermodynamics , 1973, Chapters 11 al 13. McGraw Hill, International Student Edition.
- 24.- Swedish Symposium on Non-Metallic Inclusions in Steel, April 1981, Uddeholm Research Foundation Swedish Institute for Metal Research.
- 25.- O. Kubaschewsky, E.L.I. Evans and C.B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, 4th edic. Pergamon Press. London, 1967, Thermodynamics Tables.
- 26.- "Electric Furnace Steelmaking", chapter 16; 1963, New York, Interscience.

AGRADECIMIENTOS.

Deseamos expresar nuestros más sinceros agradecimientos al Dr. Rodolfo Morales, así como al Ing. Carlos Hernandez - por habernos proporcionado el equipo y por haber efectuado los analisis por microsonda electrónica, respectivamente. Al Dr. Fidel Reyes Carmona por su infinita paciencia y ayuda en la elaboración de ésta Tesis y en general a todas las personas que en cualquier momento nos proporcionaron su ayuda en esta Facultad, a todos Gracias.