

24  
12



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**EFFECTO DE LAS TIERRAS RARAS EN LA QUIMICA  
DE LOS LINGOTES REFINADOS POR EL PRES**



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :  
INGENIERO QUIMICO METALURGICO**

**P R E S E N T A :**

**JORGE ANTONIO MENDEZ PEREZ**

**MEXICO, D. F.**

**1989**

**TESIS CON  
FALLA DE CRISIS**



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

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

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

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

## CONTENIDO

	Pag.
Tabla de contenido. _____	1
Lista de figuras. _____	3
Lista de tablas. _____	5
I. RESUMEN. _____	6
II. INTRODUCCION. _____	9
III. REVISION DE LA LITERATURA _____	12
3.A. - El proceso de refinación de electrodos a través de sales PRES. _____	12
3.B. - Escorias utilizadas en el PRES. _____	15
3.C. - Desoxidación en el PRES. _____	19
3.D. - Esquema de reacción del PRES. _____	23
3.E. - Propiedades fisicoquímicas de las tierras raras, T.R.. _____	25
3.F. - Termodinámica de precipitación de las T.R. en el acero. _____	29
3.G. - Control de forma de las inclusiones no metálicas en el acero con T.R. _____	34
3.H. - Cantidad de T.R. requerida para lograr un determinado nivel de oxígeno y azufre en el acero. —	37
3.I. - Efecto de las T.R. en las propiedades mecánicas del acero. _____	40
IV. NATURALEZA DEL PROBLEMA. _____	41
V. TECNICAS EXPERIMENTALES. _____	42

5.A. - Material.	42
5.B. - Preparación metalografica.	42
5.C. - Análisis óptico y caracterización de inclusiones.	43
5.D. - Análisis de inclusiones vía microsonda.	43
5.E. - Análisis químico de C, S, O, N, Si, Mn y T.R.	
Totales.	44
<b>VI. DESCRIPCION DE RESULTADOS.</b>	45
6.A. - Caracterización y análisis óptico de inclusiones.	45
6.B. - Análisis de las inclusiones vía microsonda.	46
6.C. - Análisis químicos de C, S, O, N, Si, Mn y T.R.	
Totales.	47
<b>VII. DISCUSION DE RESULTADOS.</b>	48
7.A. - Control de forma de las inclusiones no metálicas en el PRES al utilizar STR.	48
7.B. - Efecto de la escoria y el STR en la limpieza y composición de los lingotes obtenidos por el PRES.	49
7.C. - Esquema de reacción del PRES al utilizar STR.	51
7.D. - Comparación de los resultados experimentales contra lo que se predice con datos termodinámicos y los encontrados para el proceso convencional.	55
<b>VIII. CONCLUSIONES.</b>	59
Referencias bibliograficas.	61
Fotografias.	65
Tablas.	69
Figuras.	74

## LISTA DE FIGURAS .

1. Diagrama de precipitación en el espacio  $h_{Ce}-h_{O}-h_{S}$  .
2. Campos de estabilidad y secuencias de precipitación en una proyección del espacio  $h_{Ce}-h_{O}-h_{S}$  , a  $1627^{\circ}C$  .
3. Diagrama de desoxidación con tierras raras,  $1600^{\circ}C$  , las líneas punteadas corresponden al equilibrio del oxisulfuro en presencia del azufre.
4. Precipitación de inclusiones en el sistema La-Al-O-S en el acero líquido a  $1600^{\circ}C$  .
5. Curva de desulfuración con T.R. en horno de inducción al vacío, con crisol de magnesia y escorias ricas en CaO.
6. Diagrama para calcular la adición teórica de T.R. requeridas para lograr el control de forma de las inclusiones, en base al contenido de oxígeno y azufre inicial.
7. Nomograma para la determinación de las T.R. requeridas para lograr un determinado azufre residual, en base al conocimiento del azufre y oxígeno iniciales.
8. Efecto cualitativo del contenido de T.R. en algunas propiedades importantes del acero.
9. Efecto del contenido de STR en el tamaño promedio de las inclusiones a cada nivel de desoxidación.
10. Efecto del desoxidante, STR, en la composición de las inclusiones.
11. Efecto del STR en la relación La/Ce como óxidos y su

- dependencia con el  $\text{SiO}_2$  de las inclusiones.
12. Efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y el  $\text{SiO}_2$  en las inclusiones base T.R.
  13. Perfil lineal de concentración para una inclusion de T.R. con relación 1La/1Ce.
  14. Perfil lineal de concentración para una inclusion de T.R. con relación 3La/1Ce.
  15. Perfil lineal de composición para una inclusion de T.R. con relación de 8La/1Ce.
  16. Efecto de la rapidez de desoxidación en los contenidos de O y N en los lingotes de acero 4340 y 1020.
  17. Efecto de la rapidez de desoxidación en la composición de los lingotes de acero 4340 y 1020.
  18. Efecto de la rapidez de desoxidación en los contenidos de T.R. y azufre en los lingotes de acero 4340 y 1020.
  19. Equilibrios de los óxidos de T.R a diferentes temperaturas y constantes de desoxidación propuestas por Leary para las T.R..
  20. Comparación de la cantidad de T.R. agregadas en este trabajo con las predichas por diferentes autores.

## LISTA DE TABLAS .

1. Propiedades físicas de las tierras raras y el hierro.
2. propiedades físicas de los compuestos de tierras raras y otros compuestos en el acero.
3. Energías libres de formación de algunos compuestos de tierras en el acero.
4. Condiciones de experimentación para los electrodos de acero 4340 y 1020 .
5. Composición nominal de los electrodos de acero 4340 y 1020.
6. Composición nominal del siliciuro de tierras raras,STR.

## I. RESUMEN

En el presente trabajo se estudia el efecto de las tierras raras, I.R., en el PRES\*, ya sean éstas como óxidos los cuales forman parte de la escoria o como un agente desoxidante (en este caso se usó el siliciuro de tierras raras, STR). La conducta del PRES se estudió, por medio de los cambios químicos observados en las inclusiones no metálicas y las variaciones de composición del lingote. Los resultados obtenidos se comparan contra los resultados reportados en los procesos convencionales. Para lograr éste cometido se refinaron los electrodos de acero 4340 y 1020, SAE, a través de escorias pertenecientes al sistema  $\text{CaF}_2\text{-CaO-La}_2\text{O}_3$ . Las composiciones iniciales fueron la 60-23-17 y 65-30-5 respectivamente. El STR se agregó en forma tal, que se obtuvieran niveles de desoxidación aproximadamente equivalentes en ambos aceros (3,6,9 12 y 15 Kg STR/ton).

Los resultados fueron los siguientes:

- 1.- Se logró un control de forma parcial de las inclusiones no metálicas. Esto es, se detectaron óxidos casi puros de tierras raras en la mayoría de éstas.

\*PRES = Proceso de refinación de electrodos a través de sales.

ii.- Las escorias y el desoxidante utilizados, reducen los contenidos iniciales de oxígeno y azufre a niveles aproximadamente iguales a los encontrados en el proceso convencional.

iii.- Se encontró que al utilizar tierras raras en el PRES, la refinación se efectúa por medio de las reacciones siguientes:



donde N y M representan al La, Ce, Al, Si y Ca en solución y ( )<sub>i</sub> a los óxidos de estos elementos en las inclusiones.

iv.- Los resultados encontrados al utilizar tierras raras en el PRES difieren significativamente de lo reportado para el proceso convencional. Por ser estos consecuencia de un proceso de transferencia y no de una disolución de las T.R. en el baño metálico.

De este trabajo se concluye que aún a niveles de desoxidación muy altos, en los que se indujo la precipitación de óxidos de T.R. casi puros, los niveles de oxígeno total fueron muy altos, tales que sólo pueden explicarse mediante la reacción siguiente:



Sin embargo, es importante describir que esta reacción es altamente influenciada por la actividad del SiO<sub>2</sub>. De

aquí que esta reacción en presencia de un refractario o de una escoria acida sea una fuente que suministre oxígeno al baño metálico. Esto se refleja en los valores de las constantes de equilibrio que se han obtenido experimentalmente,  $3.5 \times 10^{-11}$  y  $1.6 \times 10^{-13}$ .

## II. INTRODUCCION

Dado el incremento en la variedad de aplicaciones del proceso de refinación de electrodos a través de sales (PRES), internacionalmente se ha generado una creciente necesidad de lograr un control efectivo de éste, lo cual a conducido a numerosas investigaciones al respecto. En una forma general se puede dividir a estas investigaciones en dos áreas: 1) Los estudios de transferencia de calor los cuales están encaminados a la predicción y control de la estructura cristalina, y 2) Los estudios sobre el proceso químico de la refinación, en la que se tiene como principal objetivo controlar la composición del lingote refinado.

Recientemente se le ha dedicado una gran atención al control de la composición química para llegar a prever las pérdidas de los elementos de aleación en los lingotes refinados. Esto es con el fin de producir lingotes con la composición y el grado de limpieza, de los cuales se obtengan las propiedades mecánicas requeridas en el producto final.

Como los avances tecnológicos demandan cada vez la manufactura de aceros que deben satisfacer estándares de calidad mas estrictos, se debe obtener contenidos mínimos de oxígeno y azufre, y el control de forma de las inclusiones no metálicas. Para alcanzar estos objetivos en el PRES, se ha

tratado de introducir, agentes desoxidantes/desulfurantes al baño metálico a través de la escoria. El uso de tierras raras ha despertado, en la comunidad metalúrgica, un gran interés para lograr estos cometidos.

De las principales bondades que resultan del tratamiento del acero 'convencional' con tierras raras, se mencionan las siguientes:

- i) Mejoran la limpieza del acero líquido, decreciendo el contenido de oxígeno y azufre.
- ii) Induce la formación de inclusiones no metálicas con un bajo índice de deformación plástica, lo cual se conoce como el control de forma de las inclusiones no metálicas.
- iii) Sirven como fuertes agentes promotores de la nucleación de cristales, la cual conduce a mejorar la estructura de solidificación.
- iv) Incrementan la resistencia a la corrosión a altas temperaturas.
- v) Previenen la fractura que se induce por hidrógeno (HIC).
- vi) Disminuye el defecto conocido como fracturas laminares, el cual ocurre en piezas soldadas.

Ya que el PRES es un proceso ideal para la producción de aceros de excepcional calidad, y como a la fecha no se encuentran datos reportados en la literatura referentes a la utilización de tierras raras, resulta ser de gran importancia estudiar su efecto en la conducta química del

lingote refinado. En este proceso las tierras raras pueden usarse como componentes de la escoria y como desoxidantes en forma de siliciuro de tierras raras,STR..

### III. REVISION DE LA LITERATURA

#### 3A.- EL PROCESO DE REFINACION DE ELECTRODOS A TRAVES DE SALES, PRES.

El PRES se origina en un trabajo realizado por R.Hopkins, en E.U.A., el cual originariamente presentó serias limitaciones. No fué sino hasta años recientes en que investigadores sovieticos y americanos retomaron la idea del proceso y la modificaron de tal forma, que actualmente se ha convertido en una operación única en varias empresas. En gran medida esto se debe a que éste es un proceso muy versátil ya que se puede usar para la producción de lingotes, piezas coladas y soldadas de aceros de muy alta calidad.

El PRES es fundamentalmente un proceso de refinación secundaria de acero. Este proceso se efectúa al hacer pasar una alta densidad de corriente a bajo voltaje a través del electrodo y la escoria líquida, la cual se contiene en un molde ( enfriado con agua). El electrodo y la escoria se funden por el efecto Joule, formándose primeramente una película líquida en la punta del electrodo. Esta da lugar a gotas que descienden a través de la escoria, las cuales se acumulan en el molde, para llegar a constituir la cabeza de metal líquido; esta al avanzar dará lugar al lingote refinado. La escoria fundida se desplaza a velocidad

uniforme. en forma ascendente y entre el metal líquido y la lingotera se forma una capa continua de escoria sólida. Esto conduce a obtener una alta calidad superficial en el lingote refinado. La potencia eléctrica para realizar la operación de refusión en un horno industrial. es de aproximadamente 1000 Kw/ton<sup>(1,2)</sup>.

La refinación se lleva a cabo principalmente por el efecto de las reacciones entre el metal y la escoria, en los los sitios electroactivos siguientes:

- i).- Película líquida del electrodo / Escoria.
- ii).- Gota metálica / Escoria.
- iii).- Cabeza metálica del lingote / Escoria

Dependiendo del tipo y composición de la escoria que se utilice, las reacciones químicas pueden favorecerse en forma tal que se puede llegar a obtener niveles de azufre hasta de 2 ppm. Las inclusiones no metálicas del electrodo se eliminan por medio de una disociación química dentro de ellas. Dada la tendencia del sistema a autodesoxidarse<sup>(3)</sup>, se agrega a la escoria cantidades discretas de elementos con alta afinidad por el oxígeno ( Al, Ca, Ti. etc. ) y generalmente se utiliza una atmósfera protectora de Ar.

De las características más notables en los lingotes que se producen por el PRES se mencionan las siguientes:

- i ).- Producción de lingotes limpios y sin defectos.
- ii ).- Control y obtención de una composición química

homogénea.

(ii).- Obtención de una excelente estructura cristalina y una superficie tersa, sin defectos superficiales en el lingote.

Debido a estas características el PRES es un proceso ideal para la fabricación de piezas de grandes dimensiones, (hasta 80 ton) en las cuales es imprescindible una excelente calidad estructural, y un riguroso control de la composición. Estas características redundan en la obtención de las propiedades mecánicas requeridas en piezas tales como: Núcleos de transformadores, rotores de generadores de electricidad, aletas de turbinas, flechas de turbogeneradores, etc. en las cuales se requieren aceros de excepcional calidad. Además el PRES facilita la obtención de piezas coladas de alta calidad, de una geometría no muy compleja.

### 3B. - ESCORIAS UTILIZADAS EN EL PRES.

Las escorias utilizadas en el PRES, deben cumplir con varias funciones inherentes al proceso: Actuar como fuente de calor, servir como medio de transferencia, formar una capa protectora entre el metal y el molde, y refinar al metal. De aquí que la selección de la escoria sea de extrema importancia para llevar a cabo la refusión del electrodo en condiciones óptimas. Para que la escoria pueda cumplir con estas funciones, esta debe reunir las siguientes propiedades: <sup>(1,4)</sup>

- i) ).- Baja volatilidad de los componentes de la escoria a la temperatura de operación.
- ii) ).- La conductividad eléctrica de la escoria debe ser lo suficiente baja para que se permita la fusión del lingote.
- iii) ).- La temperatura 'líquidus' de la escoria debe ser ligeramente menor que la del electrodo a refundir.
- iv) ).- La tensión superficial y la viscosidad deben ser bajas, para permitir la transferencia de especies del metal líquido a la escoria.
- v) ).- La naturaleza química de la escoria. se controla de acuerdo a los elementos que se desean eliminar o transferir del electrodo al lingote refinado.

La mayoría de las escorias que se utilizan

industrialmente caen dentro del sistema  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ . Esto se debe a que cumplen aceptablemente los requerimientos del PRES previamente descritos. Se creó que hay otros sistemas de similares características fisicoquímicas, como es la escoria  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RE}_2\text{O}_3$  <sup>M</sup>. Este tipo de escorias <sup>(9)</sup> se empieza a utilizar con resultados alentadores en algunas industrias.

El comportamiento químico de los sistemas escorias/metal usados en el PRES, no ha sido completamente entendido, aunque se han propuesto varios modelos tendientes a esclarecerlo. Mitchel <sup>(1)</sup>, entre otros, ha analizado el problema desde un punto de vista electroquímico y ha propuesto que como la escoria tiene un comportamiento iónico a alta temperatura esto da lugar al intercambio tanto de especies químicas como de carga eléctrica en la interfase escoria líquida-electrodo. La reacción primaria típica es la siguiente:



Esta reacción tiene lugar entre un electrodo de hierro y la escoria, bajo un potencial impuesto al sistema. Al aumentar el potencial anódico, la corriente resultante no describe un comportamiento clásico de polarización. En su lugar, aparece a un mismo potencial límite, dependiendo de la composición de la escoria, una meseta. Esto se explica por la saturación superficial con  $\text{Fe}^{2+}$ , la cual resulta de la separación de una

\*  $\text{RE}_2\text{O}_3$  = Oxidos de tierras raras

fase rica en hierro que permanece fija a la superficie del ánodo por fuerzas de tensión interfacial. Como la reacción (1) no es totalmente reversible, esto conduce a tener una producción neta de FeO en la escoria. Por lo tanto este fenómeno induce actividades de FeO altas, lo cual a su vez conduce a obtener un potencial de oxígeno alto en el baño. Esto ocasiona pérdidas por oxidación de los elementos aleantes más reactivos.

Se intuye que aunque las intercaras electrodo-escoria y cabeza de metal líquido-escoria, son los principales sitios electroactivos, también el sitio gota-escoria es parte del sistema de reacción. Sin embargo, dado el tamaño de la gota, se considera que la reacción entre ésta y la escoria obedece a un equilibrio local en condiciones de potencial cero impuesto al sistema gota-escoria.

El mecanismo detallado de transferencia de corriente no es bien conocido. Sin embargo, se piensa que involucra la generación de arcos eléctricos a través de la intercara, costra de escoria-molde. Esto produce una rectificación de la corriente alterna que influye en una fracción de la corriente total. Al polarizarse el electrodo con respecto al lingote, se obtiene como resultado un incremento del contenido de  $Fe^{2+}$  en la escoria, la cual a su vez produce un aumento de la velocidad de oxidación del sistema.

A pesar del escaso conocimiento de la química de los

sistemas de escorias del PPES, los conceptos ácido base para óxidos, se aplican también a los sistemas ricos en  $\text{CaF}_2$ . Algunos estudios<sup>(1,5)</sup>, sobre el sistema  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{SiO}_2$  indican que las reacciones ácido-base siguientes:



tienen una gran influencia en el comportamiento del metal líquido, ya que un incremento en la actividad del  $\text{SiO}_2$  en la escoria, promueve la formación de inclusiones complejas de silicatos y sulfuros, y aumentan el contenido de azufre en el lingote. A baja actividad de  $\text{SiO}_2$  resultan silicatos y sulfuros simples, por lo que la composición de las inclusiones en el lingote se pueden modificar hasta cierto límite. El contenido de oxígeno en el lingote depende en gran medida de la capacidad de la escoria para remover los productos de la reacción entre el  $\text{FeO}$  y los elementos aleantes (Al, Si, Ca, Mn, etc.). Estas especies pueden estar en el electrodo y/o ser agregados a través de la escoria con el fin de decrecer la  $a_{\text{FeO}}$  en la escoria.

Se ha encontrado que en escorias ricas en  $\text{CaF}_2$ , las interacciones entre  $\text{SiO}_2 + \text{CaO}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$  en solución, son aproximadamente iguales, por lo que el contenido de  $\text{CaF}_2$  en la escoria juega un papel muy relevante en la refinación. En trabajos recientes<sup>(7,8,9)</sup>, se ha confirmado que a altos contenidos de  $\text{CaF}_2$  se generan condiciones altamente oxidantes

en el sistema, de tal manera que se produce una autodesoxidación, en la que se sacrifica a los elementos más reactivos del electrodo. A niveles intermedios de  $\text{CaF}_2$ , se inducen reacciones de intercambio que conducen a realizar una desoxidación controlable. A bajos contenidos de  $\text{CaF}_2$  sin que exista desoxidación externa, se inducen en menor grado reacciones de intercambio entre la escoria y el metal líquido.

Con respecto al comportamiento químico, de escorias que contienen óxidos de tierras raras,  $\text{RE}_2\text{O}_3$ , sus efectos en el PRES no se han reportado a la fecha. Sin embargo debido a la similitud entre el  $\text{RE}_2\text{O}_3$  y la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se espera encontrar un comportamiento similar a ésta en escorias base  $\text{CaF}_2$ . De aquí que la utilización de T.R. sea técnicamente una alternativa de refinación muy atractiva. Sin embargo, los gastos involucrados son altos, por lo que sólo es económicamente rentable en aceros de alta calidad..

### 3.C.- DESOXIDACION EN EL PRES.

De las secciones descritas anteriormente, se establece que la formación de FeO es inevitable, y que ésta puede resultar ya sea de reacciones electroquímicas o de reacciones del sistema escoria-electrodo con la atmósfera. Estas fuentes de oxidación en conjunto con el FeO que proviene o se forma en el electrodo durante la refinación, en presencia de los óxidos y fluoruros de la escoria, generan un líquido con un alto grado de inmiscibilidad<sup>(9,10,11)</sup>. De aquí que la actividad del FeO o "potencial oxidante" de la escoria pueda llegar a muy ser alto a bajas concentraciones de FeO. Una escoria rica en  $\text{CaF}_2$  puede permitir muy poco oxígeno antes de tener un carácter oxidante con respecto al Fe, por lo que cualquier elemento del acero que forme un óxido más estable, sea el que se oxide con mayor facilidad. De aquí que se promueva la autodesoxidación del sistema, lo cual causa la pérdida de elementos aleantes. Para lograr el control del nivel de oxígeno durante la refusión, se han reportado diversos métodos<sup>(10)</sup>, entre los que destacan los siguientes:

- (i).- Remoción de la cascarilla de óxido de la superficie del electrodo y refusión de éste bajo una atmósfera inerte, He o Ar,.
- (ii).- Pintar la superficie del electrodo con sustancias ricas en Al o Mg.

iii). - Enriquecer los electrodos en elementos afines por el oxígeno, como son: Zr, Si, Al, etc..

iv). - Adiciones continuas a la escoria de:

a). - Elementos altamente afines por el oxígeno.

b). - Ferroaleaciones.

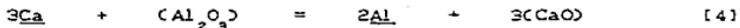
c). - Compuestos escoria-desoxidante, etc.

Holzgruber<sup>(12)</sup> sugiere que además del uso de una atmósfera protectora, se adicione un desoxidante a la escoria, en la que no exista su óxido como componente de ésta.

Las técnicas convencionales de desoxidación en el PRES, consisten en la adición, continua o intermitente, de aluminio en cantidades de 0.5 a 1.0 Kg/ton.<sup>(7,8)</sup> Alternativamente se usan desoxidantes base Ca o Si. En la mayoría de los casos la velocidad de adición del desoxidante, se basa en experiencias previas. Algunas veces el desoxidante se añade de acuerdo a estudios sobre el contenido de FeO en la escoria<sup>(6)</sup>.

Se ha encontrado que el efecto del desoxidante en el lingote, es muy dependiente de la escoria con la que se realiza la refinación. Las escorias con baja actividad de sílice producen inclusiones en las que predominan aluminatos o aluminatos con bajo contenido de CaO. Al incrementarse la actividad de la sílice, el contenido de ésta en las inclusiones, también se incrementa dando lugar a aluminosilicatos. De lo anterior se infiere que el

desoxidante base Al y el CaSi reaccionan de forma similar y que forman parte de la reacción de intercambio siguiente:



De aquí que al agregar un desoxidante base calcio a la escoria, éste reacciona para producir óxidos de Al y Ca con la misma proporción de Ca-Al que la encontrada en el caso de las adiciones de aluminio. Se sugiere<sup>(8)</sup> que la reacción de intercambio [4] opera a bajos potenciales de oxígeno en la escoria y que el silicio del CaSi actúa como un transportador de Ca y Al en la reacción [4]. De esto se establece que:

- 1).- Las reacciones de desoxidación que involucren Ca, Al y Si, en el PRES obedecen a la reacción [4], a bajos contenidos de oxígeno o altas adiciones de desoxidante.
- 2).- A potenciales oxidantes que resultan de contenidos de FeO, en la escoria, mayores de 0.6%, el Si actúa como desoxidante.
- 3).- La precipitación de calcio como CaS o como calcio-aluminato depende de la cantidad de calcio que se introduzca al sistema y de si éste alcanza la relación de Ca/Al crítica para que opere el sistema de acuerdo a la reacción [4].

### 3. D. -ESQUEMA DE REACCION DEL PRES.

Al involucrarse procesos de transferencia de masa a través de las intercarras reaccionantes, problemas de mezclado y homogenización subsecuentes a las reacciones químicas, así como problemas de transferencia de carga a través del sistema reaccionante, el PRES resulta ser uno de los procesos metalúrgicos más complejos que existen a la fecha

Si el proceso se efectúa bajo una atmósfera inerte, las reacciones de refinación se efectuarán esencialmente en cada intercarras metal/escoria. Sin embargo, las intercarras de reacción pueden ser químicas, electroquímicas, o una simple distribución de reactivos. Las reacciones que se efectúan durante la refinación ocurren simultáneamente en estas intercarras de reacción<sup>(7)</sup>.

Convencionalmente, se acepta que la clasificación más amplia de las reacciones que se realizan durante la refinación, se puede dividir en la forma siguiente:

i).- Reacciones controladas por el potencial de oxígeno.



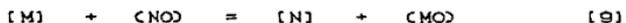
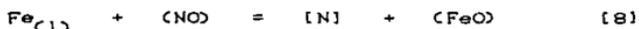
Donde: [Me] = Elemento reactivo del electrodo y/o del desoxidante en solución.

ii).- Reacciones que resultan del intercambio entre dos líquidos.



Este tipo de reacciones se subdivide en reacciones de desoxidación y reacciones de intercambio. Para las reacciones de desoxidación, (MO) representa al FeO de la escoria y [Me] a un elemento en solución que puede provenir del electrodo, la escoria o del desoxidante. Para las reacciones de intercambio, (MeO) representa a un óxido más estable que el FeO. [Me] y [M] son especies altamente reactivas, tales como: Ca, Al, Ti, Si, Mn, etc..

Para lograr la refinación de un acero por el PRES, se ha propuesto<sup>(7)</sup> que la refinación se alcanza mediante las reacciones siguientes:



Donde: M y N representa a los elementos en el electrodo, desoxidante y/o la cabeza del metal líquido, (MO) y (NO) son componentes de la escoria.

Las reacciones [7] y [8] generalmente se efectúan en forma simultánea y una vez que se ha alcanzado un potencial de oxígeno mínimo crítico (dado por la actividad del FeO de la escoria), éstas dan lugar a la reacción [9]. Por lo que, un grado de desoxidación deficiente o excesivo, aunque exista compatibilidad escoria/electrodo/desoxidante, conduce a un deterioro en las propiedades mecánicas del acero. Esto es,

puede inducirse un exceso de elementos tales como: Al y Si, los cuales pueden provenir de la escoria y/o del desoxidante.

### 3. E. PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS TIERRAS RARAS, T. R. .

Tierras raras es el término aplicado a los elementos del grupo de los lantánidos, los cuales presentan una conducta química similar. Se les encuentra generalmente formando mezclas de óxidos, que debido a naturaleza química similar son difíciles de separar.

Por su alta afinidad por el oxígeno y el azufre para formar compuestos no metálicos (inclusiones) de alto punto de fusión, y por precipitar éstos con una forma física, tamaño y constitución química tales que mejoran las propiedades mecánicas del acero, la utilización de T.R. en la refinación de aceros de alta calidad, ha tenido un gran auge recientemente. Las propiedades fisicoquímicas que favorecen su uso son:

i) D.- Baja presión de vapor a la temperatura de aceración, 1873 K. lo cual nos permite obtener un mayor aprovechamiento de las T.R.. Esto es, al disolverse las T.R. en el acero existen pérdidas mínimas por evaporación. Esta quizá es su mayor ventaja con respecto al uso de otros elementos alternativos, como lo son el calcio y el magnesio. Las T.R. tienen una presión de vapor tal que resulta ser menor por varios ordenes de magnitud, por ejemplo: para Ce, Ca y Mg, a 1873k se tiene: 0.0023, 1.8334 y 17.8288 bar, respectivamente.

ii).- Completa solubilidad en acero líquido. Las T.R. al tener puntos de fusión menores que el Fe, tabla 1, se solubilizan fácilmente en el acero líquido.

iii).-Alta afinidad para reaccionar con el oxígeno y el azufre. la energía libre de formación de los óxidos, oxisulfuros y sulfuros de T.R. es de las más altas. Es importante mencionar que sólo el Ca tiene una afinidad química similar por el oxígeno y el azufre para formar óxidos y sulfuros. Sin embargo, la capacidad para formar compuestos óxido-sulfurosos es característica única de las T.R..

iv).- Las T.R. al reaccionar en el acero forman compuestos de alto punto de fusión, tabla 2, los cuales son altamente coherentes con la matriz metálica, Esto conduce a obtener una mejora considerable en las propiedades mecánicas del acero.

Sin embargo, las T.R. presentan otras características negativas que no permiten su uso de manera indiscriminada, las cuales son:

v).- Baja solubilidad en el acero sólido. Si las T.R. se encuentran en exceso al solidificar el acero, tienden a formar segregados en los límites de grano los cuales forman un eutéctico de bajo punto de fusión. Esto ocasiona serios problemas al laminar el acero en caliente.

vi).- Alta densidad de los compuestos formados, tabla 2,. Esta característica provoca, que la remoción de las inclusiones no metálicas se dificulte y quede una gran

cantidad de ellas atrapadas en el lingote durante su solidificación.

Con la finalidad de evitar éstos efectos negativos, se ha propuesto<sup>(13,14.)</sup> que: Al utilizar T.R., sólo se agregen en la cantidad necesaria, después de haber desoxidado el acero a tratar. De aquí que surja la necesidad de tener bien determinada la cantidad de T.R., que nos conduzca a obtener la calidad deseada en el acero, así como el control de la desoxidación previa a su uso.

### 3.F TERMODINAMICA DE PRECIPITACION DE LAS TIERRAS RARAS EN EL ACERO.

Al ser las inclusiones, una consecuencia inevitable de las reacciones en el acero liquido, durante la refinación<sup>(15,16)</sup>, es necesario comprender adecuadamente la secuencia de formación de las inclusiones de T.R. Para lograr este cometido, se recurre al análisis de diagramas de fase de estabilidad termodinámica, y obtener así un mejor aprovechamiento del efecto benéfico que imparten las T.R. al acero. Los trabajos termodinámicos realizados sobre este tópico se presentan a continuación:

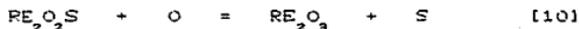
i).- Diagrama tridimensional. Los diferentes campos de estabilidad termodinámica para el sistema RE-O-S, pueden ser representados esquemáticamente por medio de un diagrama tridimensional. Kay y colaboradores<sup>(17,18,19)</sup>, han realizado los trabajos más relevantes al respecto. Así para el sistema Ce-O-S, han construido un diagrama de este tipo, el cual se muestra en la figura 1. En la tabla 3 y 4, se considera los equilibrios entre las fases,  $RE_2O_3$ ,  $RE_2O_2S$  y  $RE_xS_y$ , a una temperatura dada. Es importante notar que el óxido  $REO_2$ , en las condiciones de aceración, es muy improbable que se forme. Los campos de estabilidad se establecen por medio de la regla de las fases de Gibbs y se delimitan por las actividades del oxígeno, azufre y cerio en el acero. En este caso se considera

que éstas obedecen a una conducta Henriana. En la figura 1, las composiciones localizadas bajo la superficie de equilibrio, corresponden a soluciones no saturadas, mientras que las de arriba son soluciones supersaturadas. Al decrecer la temperatura la afinidad de las T.P. por el azufre y el oxígeno se incrementa, moviéndose la superficie de equilibrio hacia el origen. La curva DEF, representa composiciones a las cuales el oxisulfuro está en equilibrio con las tres fases de sulfuros,  $CeS$ ,  $Ce_3S_{4+x}$  y  $Ce_2S_3$ . Los puntos E y F, son equilibrios univariantes en los que coexisten las fases anteriores con el  $Fe_2O_3$ . Las coordenadas de  $h_o$  correspondientes a E y F, indican que el contenido de oxígeno en el acero debe ser mucho más bajo para que estos sulfuros precipiten. Estas indican además, que la precipitación de el oxisulfuro debe preceder la formación de los sulfuros. Una vez que la desoxidación a concluido, el tipo de sulfuros que precipita depende sólo de la relación RE/S. Las actividades en las que existen los puntos E y F, indican que el  $Ce_2S_3$  solo se puede formar con altos contenidos de azufre y en condiciones altamente reductoras. La separación continua de las fases óxido y sulfuro, implica que los óxidos no pueden coexistir con los sulfuros.

La figura 2, es una proyección de las superficies de isoestabilidad, la cual sirve para ilustrar el seguimiento de la secuencia de precipitación a  $h_o$  casi constante. Así para

una fusión de composición inicial correspondiente al punto J, los oxisulfuros precipitaran en la trayectoria J K. La coprecipitación con el  $Ce_3S_{4-x}$  deberá ocurrir de K a E' y con el CeS de E' a L. La trayectoria de reacción M N O , representa el caso donde la precipitación de M a N, es seguida por la coprecipitación de CeS de N a O.

ii ) Diagramas Bidimensionales: Lu Y McLean<sup>(20)</sup> realizaron el estudio del comportamiento termodinámico de las T.R durante la desoxidación y desulfuración del acero mediante el uso de diagramas bidimensionales. La figura 3 define el campo de estabilidad termodinámica para el sistema RE + O + S . Estos investigadores se basaron en valores estimados para las constantes de equilibrio de las reacciones siguientes:  $2RE + 3O = RE_2O_3$  ,  $2RE + 2O + S = RE_2O_2S$ , los cuales fueron de  $10^{-15}$  y  $10^{-6}$  respectivamente. La figura 3, representa a un diagrama de predominancia de fases el cual predice el compuesto que se debe formar a un cierto contenido de oxígeno y azufre inicial,  $[O_i]$  y  $[S_i]$ , y tierras raras agregadas al acero. Las líneas punteadas, AB y A'B', nos indican las composiciones de azufre que delimitan, el campo del óxido y el oxisulfuro de T.R.. A lo largo de la línea A y A' se efectúa el equilibrio siguiente:



El cual implica que a una temperatura constante, el azufre decrece simultáneamente con el oxígeno.

iii).- Diagrama pseudocuaternario. Al ser la secuencia de desoxidación y desulfuración del acero líquido fuertemente influenciada, por el tratamiento previo a la adición de T.R., surge la necesidad de definir el efecto del desoxidante empleado sobre los compuestos resultantes. Kumar y Kay (21), han estudiado el comportamiento de las T.R. en aceros tratados previamente con aluminio, y han definido los campos de estabilidad termodinámica, para las fases alúmino-lantánidas, lo cual se muestra en la figura 4. Así, si en el baño se encuentran condiciones tales que el equilibrio  $Al_2O_3/RE_2O_3.11Al_2O_3$  se establezca como una consecuencia de una actividad de la especie  $RE_2O_3(5 \times 10^{-3})$ , y de la actividad del oxígeno dada principalmente por una  $a_{Al_2O_3}$  cercana a la unidad, entonces el poder desulfurante, dado como el coeficiente de actividad Henriano del azufre en el baño, será del orden de 0.18 - 0.20. Por el contrario, si el baño se ha desoxidado con Al, en condiciones tales que  $h_{Al} = 0.05$ , se espera tener un equilibrio gobernado por las fases  $RE_2O_3.Al_2O_3$ ,  $RE_2O_3.11Al_2O_3$  y  $RE_2O_3S$ , en la que si la  $a_{RE_2O_3} = 0.33$ , se espera tener un  $h_S = 2.5 \times 10^{-3}$ .

Los diagramas descritos en i) y ii), consideran las actividades de los óxidos, oxisulfuros y sulfuros como unitarias y en lugar de expresarse las concentraciones de los elementos en por ciento en peso, se dan como actividades Henrianas. Al utilizar estos diagramas se debe tomar en

cuenta que aunque se construyeron para Ce o La, los resultados encontrados son válidos para las T.R en general, ya que el Ce y el La son los principales constituyentes de las aleaciones utilizadas en aceración y sus propiedades fisicoquímicas son muy similares.

Los diagramas de estabilidad anteriores, sólo sirven para predecir la precipitación de fases en equilibrio o cerca de este. Sin embargo, los efectos cinéticos a que están expuestas estas fases durante la nucleación, crecimiento y solidificación del acero no se toman en cuenta. No obstante se acepta generalmente<sup>(13,21,23)</sup>, que el porcentaje en peso residual de T.R. en el acero es el que determina el tipo de inclusiones, así: a 0.008, 0.020 y en el intervalo de 0.020-0.070 % RE, deberá esperarse la precipitación de las fases  $(RE)Al_4O_8$ ,  $(RE)Al_2O_3$  y  $(RE)_2O_2S$  respectivamente. Además de la naturaleza del baño, el efecto combinado de decrecer la temperatura y aumentar el índice de segregación de especies, eventualmente son los que generarán las condiciones de precipitación.

### 3. G. - CONTROL DE FORMA DE LAS INCLUSIONES NO METALICAS EN EL ACERO AL USAR T. R.

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 el acero líquido y algunas especies en solución tales como; S, O, Al, Ca, Si, Mn, principalmente, se tendrán presentes en el producto final inclusiones no metálicas que, según su tamaño, forma, distribución y composición química, afectan negativamente las propiedades mecánicas<sup>(15,16)</sup> del acero.

Las clases de inclusiones que se producen, desde el punto de vista químico, las podemos dividir en dos grandes tipos: Óxidos y sulfuros. En general las inclusiones tipo óxido se caracterizan por tener un bajo índice de plásticidad, con tendencia a fracturarse al someter a esfuerzos a la componente final de acero. Los sulfuros se caracterizan por tener una elevada plásticidad, lo cual afecta drásticamente la calidad del producto final. Ambos tipos de inclusiones, son dependientes de los contenidos de oxígeno y azufre en el acero líquido, por lo que a bajos contenidos de éstos se tiene una menor ocurrencia de inclusiones. La desventaja de reducir el nivel de oxígeno y de azufre a un mínimo, es el alto costo involucrado al cambiar las condiciones técnicas de proceso. Con éste fin, se

han encontrado varias opciones entre las que se destaca ampliamente<sup>(14-16)</sup>, el control de forma de las inclusiones no metálicas mediante el uso de T.R..

El control de forma de las inclusiones no metálicas, debe entenderse como los cambios morfológicos y químicos, que se producen en las inclusiones por el efecto de agregar aditivos al acero. Estos hacen que se induzca la precipitación de inclusiones compuestas, esto es, un núcleo de alta dureza que es generalmente un óxido, y una capa periférica de oxisulfuro o sulfuro altamente coherente con la matriz metálica. Este tipo de inclusiones presentan una plásticidad tal, que al trabajar el acero en caliente éstas no se fracturan ni se deforman tan severamente como en el caso de las que no tienen el control de forma.

Luyckx<sup>(14)</sup>, en su trabajo sobre control de forma determinó, que de los elementos potenciales para controlar la forma de las inclusiones no metálicas en el acero, el calcio y las T.R. son los que presentan las características más convenientes. Sin embargo, las T.R. ofrecen una gran ventaja sobre el calcio, al tener menor presión de vapor y una alta solubilidad en el acero líquido<sup>(16-20,23)</sup>. Aunque se ha logrado obtener un mayor grado de control de forma con calcio, a niveles similares de T.R., los resultados son menos consistentes.

Se ha encontrado<sup>(14,18-20,23)</sup>, en aceros refinados por

la vía convencional que con relaciones de RE/S de 3/1, se obtiene un control de forma completo y que relaciones de hasta 6/1, no influyen de manera notable en las propiedades mecánicas obtenidas. La relación RE/S, para obtener el control de forma en el PRES, hasta la fecha no ha sido determinada.

Las T.R. se agregan al acero en forma de aleación, siendo las de uso más común, el mischmetal y el siliciuro de tierras raras, STR. En el proceso convencional se ha encontrado<sup>(25)</sup>, que existe muy poca diferencia, al utilizar 'mischmetal' o STR. Esto se ha evaluado en cuanto a la capacidad para inducir el control de forma de las inclusiones no metálicas remanentes en el acero.

### 3H. - CANTIDAD DE TIERRAS RARAS REQUERIDAS PARA OBTENER UN DETERMINADO CONTENIDO DE OXIGENO Y AZUFRE EN EL ACERO.

La cantidad de T.R. necesaria para inducir un control de forma completo, depende principalmente de los contenidos de oxígeno y azufre en el acero líquido, (previos a la adición de T.R.) así como de las pérdidas por oxidación de éstas, al ser agregadas al acero y reaccionar con el aire, escoria y refractarios. De aquí que la cantidad óptima de T.R., necesarias para obtener un control de forma completo, bajo las condiciones particulares de cada proceso, sólo puede ser determinada prácticamente. Sin embargo, es necesario contar con una guía al comenzar a utilizar las T.R..

Leary <sup>(24)</sup>, determinó prácticamente una constante de desoxidación, al agregar diferentes cantidades de STR a aceros obtenidos en un horno de inducción al vacío, en refractarios con un alto contenido de  $\text{SiO}_2 \geq 30\%$ . La constante de equilibrio que se encontró fue la siguiente:

$$(\%RE)^2 (\%O)^2 = 3.5 * 10^{-11} \quad [11]$$

también determinó otra constante, utilizando en este caso refractarios de magnesita, la cual fue la siguiente:

$$(\%RE)^2 (\%O)^2 = 1.6 * 10^{-13} \quad [12]$$

Al comparar estos resultados, se observa que las T.R. son agentes desoxidantes más efectivos en refractarios estables (magnesita) que en aquellos casos en que se puede

considerar al refractario como una fuente de producción continua de oxígeno.

Por su parte, Langenberg y Chipman<sup>(26)</sup> determinaron prácticamente la constante de desulfuración siguiente:

$$(\%Ce) (\%S) = 1.5 * 10^{-3} \quad [13]$$

utilizando crisoles de CeS a 1800°C. Chipman propone que la remoción de azufre depende de la basicidad de la escoria, el potencial de oxígeno en el metal y la efectividad de contacto escoria/metal. La figura 5, muestra el grado de desulfuración logrado al agregar CaO antes de la adición de STR.. En este caso la función principal de las T.R. es decrecer el potencial de oxígeno a un mínimo, lo cual combinado con la basicidad impartida por el CaO y la intensa agitación en el horno de inducción, produce una notable reducción del azufre en el acero.

Vahed y Kay<sup>(19)</sup>, basados en cálculos termodinámicos y en la estequiometría de los compuestos formados,  $RE_2O_2S$  y RES, obtuvieron la relación estequiométrica siguiente:

$$[wt\%Ce] = (140/32) [wt\%O] + [wt\%S] \quad [14]$$

Por medio de esta relación es posible calcular la cantidad teórica de cerio necesaria para obtener un control de forma completo. La figura 6, se construyó tomando como base esta relación. Por medio de este diagrama es posible determinar la cantidad de T.R. necesaria, en base a las cantidades de O y S deseadas al final de la refinación.

Lu y Mc Lean<sup>(20)</sup>, construyeron un nomograma, figura 7, el cual se basa en estimaciones conservadoras de la capacidad desoxidante/desulfurante de las T.R.. Ellos consideran que los productos de reacción son:  $RE_2O_3$ ,  $RE_2O_4S$ ,  $RE_2S_3$ , y se que conocen las concentraciones iniciales de O y S. Con la ayuda de este nomograma es posible saber la cantidad mínima de T.R. necesarias para lograr un determinado nivel de azufre residual.

Por su parte Wilson<sup>(18)</sup>, propone una formulación que se basa en la práctica para determinar la cantidad necesaria de T.R. y así obtener una cantidad deseada de T.R. residuales en el acero, esta es la ecuación siguiente:

$$\% \text{ T.R. agregadas} = \% \text{ T.R. residual} + 15 \text{ (O inicial - O en equilibrio con las T.R. residuales)} \quad [15]$$

Wilson asegura que el empleo de esta relación ha dado buenos resultados, al iniciar tratamientos de acero con T.R. en varias plantas. Sin embargo, se ha comprobado que tanto la predicción teórica<sup>(19,20)</sup> como la semipráctica<sup>(18)</sup>, son tan sólo las cantidades mínimas requeridas para lograr un control de forma incipiente, por lo que es necesario ajustarlas con un factor puramente práctico. En algunos casos la cantidad de T.R. debe llegar a aumentarse en cantidades considerables, (hasta 3 veces el mínimo requerido).

### 31.- EECTO DE LAS T.R. EN QUE PROPIEDADES MECANICAS DEL ACERO.

Al tener un control de forma completo las propiedades mecánicas como son: Ductilidad tensil, formabilidad plástica, resistencia al doblado y la energía absorbida por impacto, se incrementan sustancialmente. Esto es consecuencia de la sustitución de los sulfuros de manganeso y de los óxidos de aluminio y/o silicio por inclusiones de T.R. como oxisulfuros redondos, de alto punto de fusión y con un bajo índice de deformación.

En lingotes tratados con T.R. se ha observado<sup>(27)</sup>, un incremento considerable la energía absorbida por impacto (Censayo Charpy). También se ha encontrado que la fractura inducida por hidrógeno se previene casi totalmente al aumentar el contenido de las T.R. residuales en el acero.

La figura 8, muestra una comparación cualitativa del efecto que tiene, el aumentar el porciento de T.R. retenidas en el acero, sobre algunas propiedades deseables en éste. La ductilidad tensil, la resistencia al doblado y la formabilidad plástica, presentan un máximo para un determinado nivel de T.R.. Sin embargo, pasando este máximo disminuyen los beneficios obtenidos con el uso de las T.R.. Mientras que la resistencia a la corrosión a altas temperaturas y la capacidad que existe para prevenir la fractura inducida por hidrógeno, se incrementan al aumentar las T.R..

#### IV. NATURALEZA DEL PROBLEMA.

Respecto al uso y comportamiento químico de las T.R. para lograr el control de forma en el PRES, virtualmente no existe información reportada a la fecha. Aunque, se sabe que los sistemas  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{RE}_2\text{O}_3$ , en un amplio rango de composiciones, ofrecen un alto grado de compatibilidad química y eléctrica para ser usados en el PRES. Sin embargo, no se ha determinado su comportamiento termodinámico ni su influencia sobre la química del lingote refinado.

De aquí que con la información previa, referente a la conducta química general del PRES y al uso de las T.R. en los procesos convencionales, resulte importante investigar el efecto de las T.R. en lingotes refinados por el PRES.

Los objetivos que se plantearon en la presente investigación son los siguientes:

- i).- Determinar cómo se afecta la química y el grado de limpieza de los lingotes obtenidos.
- ii).- Determinar qué reacciones químicas rigen la refinación al utilizar T. R. como componentes de la escoria (óxidos) y como un desoxidante.

## V. TECNICAS EXPERIMENTALES

### 5A. - MATERIAL.

El material utilizado en esta investigación fue, un electrodo de acero 4340 y otro de 1020 (SAE), los cuales se obtuvieron por la vía del HAE. En la refinación de estos lingotes se utilizó una escoria de  $\text{CaF}_2 + \text{CaO} + \text{TR}_2\text{O}_3$ , con una composición inicial de 60 + 23 + 17, para el 4340, y de 65 + 30 + 5, para el 1020, respectivamente. Durante la refusión de los electrodos se agregó siliciuro de tierras raras, STR, a la escoria en forma tal que se obtuvieran niveles de desoxidación aproximadamente equivalentes en ambos aceros\*

Las condiciones de experimentación se muestran en la tabla 4. La composición nominal de los electrodos y del STR se muestran en la tablas 5 y 6, respectivamente.

### 5B. - PREPARACION METALOGRAFICA.

Las muestras se obtuvieron al seccionar a diferentes alturas cada lingote, cada una de las cuales corresponde a una determinada rapidez de desoxidación. Posteriormente se

\* Estos lingotes se tomaron de un trabajo de investigación hecho en la Universidad de la Columbia Británica, U.B.C..

procedió a su desbaste con lijas de carburo de silicio y se pulieron con pasta de diamante, usando lubricante óleo y paño duro.

#### 5C. - ANALISIS OPTICO Y CARACTERIZACION DE INCLUSIONES.

El ensayo metalográfico de estas muestras se hizo utilizando un microscopio óptico, el cual está equipado con lentes polarizados y pantalla graduada. La caracterización de las inclusiones se tomó en cuanto a la: forma, distribución de tamaños y el grado de polarización.

#### 5D. - ANALISIS DE LAS INCLUSIONES VIA MICROSONDA.

Las técnicas microanalíticas usadas en el presente trabajo fueron:

i).- Análisis puntual. La composición química de las inclusiones se determinó con un microanalizador de rayos x marca ORTEC Sistema 5000, el cual está incorporado a un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-35CF. En cada muestra se analizaron un promedio de 25 inclusiones representativas, en términos de su contenido de: Fe, Al, Mg, Si, Mn, Ca, S, La y Ce.

ii).- Mapeos composicionales y perfiles de concentración. Este tipo de análisis se efectuó respecto a los elementos más

relevantes de inclusiones típicas, los cuales fueron de determinados a cada nivel de desoxidación. Para ello se utilizó un espectrómetro de longitud de onda y el microscopio electrónico de barrido.

SE. - ANALISIS QUIMICOS DE: C, S, O, N, Si, Mn y T.R. TOTALES.

El carbón y el azufre se determinaron por fusión directa, el oxígeno y el nitrógeno se analizaron por el método de fusión al vacío, y el silicio y el manganeso por espectroscopia de emisión. Las T.R. totales se determinaron mediante la técnica de análisis por activación de neutrones, por ser la más adecuada para determinar éstos elementos en pequeñas cantidades (ppm) en el acero.

## VI. DESCRIPCION DE RESULTADOS

### 6A. - CARACTERIZACION Y ANALISIS OPTICO DE INCLUSIONES

En virtud de que durante la refusión se hicieron adiciones de STR en niveles significativos, se espera observar un cambio en la morfología, tamaño y distribución, de las inclusiones con respecto a las del electrodo. Las inclusiones en el electrodo fueron principalmente óxidos de Al, Si, Ca y sulfuros de Mn. Mediante el análisis óptico de las muestras correspondientes a los diferentes niveles de desoxidación, se observaron inclusiones redondas de tonalidad grisácea distribuidas al azar, fotografía 1,. En las inclusiones más grandes, se alcanzan a distinguir fases grises en una matriz oscura. Se observó también algunas hileras de inclusiones pequeñas,  $\leq 1 \mu\text{m}$ ; aunque este tipo de distribución fué observado raramente.

El grado de polarización que se observó en las inclusiones se incrementa al aumentarse la adición de STR a la escoria, durante la refinación. En las inclusiones pequeñas que presentaron polarización se observa la cruz de malta, la cual es característica de las inclusiones que contienen sílice. Las inclusiones grandes, al ser observadas con los lentes polarizados, presentan una ligera tonalidad naranja o ausencia de color. El color naranja es una

característica de las inclusiones base T.R. <sup>(22)</sup>

El tamaño promedio de las inclusiones, en cada nivel de desoxidación, se determinó midiendo 50 inclusiones al azar. De donde se encontró que el tamaño general en ambos lingotes es aproximadamente 3  $\mu$ m . En la figura 9 se muestra que al incrementarse el contenido de STR en el sistema, varía el tamaño promedio para cada nivel de desoxidación.

#### 6B.- ANALISIS DE LAS INCLUSIONES VIA MICROSONDA.

(1).- Análisis puntual. Mediante este análisis se determinó la composición promedio de las inclusiones en cada nivel de desoxidación. Las figuras 10, 11 y 12, muestran como se afecta la composición de las inclusiones por efecto de los cambios en la rapidez de desoxidación durante el proceso de refinación.

(2).- Mapeos composicionales y perfiles de concentración. Después de haber determinado la composición y el tipo de inclusión representativa, de cada nivel de desoxidación, se realizó este análisis para encontrar la distribución de los elementos constituyentes de la inclusión. La fotografía 2, nos muestra una inclusión de T.R. , con una relación de composición aproximada de La/Ce cercana a la unidad. Las fotografías 3, 4, 5 y 6, representan la distribución de La, Ce, Si y Al; respectivamente. La figura 13, muestra el perfil

lineal de concentración correspondiente a esta inclusión. Las figuras 14 y 15, muestran los perfiles lineales de concentración de inclusiones con relaciones La/Ce de: 3/1 y 8/1 respectivamente.

6C. - ANALISIS QUIMICOS DE C, S, O, N, Si, Mn, y T.R.

TOTALES.

Los contenidos de estos elementos en el lingote, a diferentes niveles de desoxidación se muestran en las figuras 16, 17 y 18.

## VII. DISCUSION DE RESULTADOS.

### 7A. - CONTROL DE FORMA DE LAS INCLUSIONES NO METALICAS EN EL PRES UTILIZANDO STR.

El detectar inclusiones redondas, las cuales están constituidas sólo de óxidos de T.R., desde el primer nivel de desoxidación, en ambos aceros, puede llevarnos a establecer que no se logró un control de forma completo. Esto se comprueba al realizar el análisis puntual de las inclusiones, en donde se encontró que estas están constituidas, en su mayoría, por óxidos complejos de T.R., sin que tuvieran consistentemente una capa periférica de sulfuro u oxisulfuro de T.R.. Las figuras 13, 14 y 15, así como el mapeo composicional de las inclusiones, fotografías 3 a 6, nos muestran como los elementos formadores de óxidos complejos de T.R. se encuentran uniformemente distribuidos en las inclusiones, por lo que se establece que los óxidos de las inclusiones precipitan simultáneamente.

7B. - EFECTO DE LA REFINACION CON STR EN LA LIMPIEZA Y  
COMPOSICION DE LOS LINGOTES OBTENIDOS.

Al desoxidar ambos aceros con STR se encontró que los contenidos de  $O$  y  $S$  disminuyen de manera notable al inicio de la refinación, tal como se muestra en las figuras 16 y 18. La cantidad de oxígeno a lo largo del lingote de acero 1020 presenta muy pocas variaciones, mientras que en el acero 4340 después de alcanzar un mínimo de 50 ppm aumenta gradualmente conforme se alcanza la parte alta del lingote. El azufre también se ve afectado por el nivel de adición del STR o mejor dicho por el potencial de oxígeno inducido por el Si del STR. Así mientras a bajos niveles de adiciones se alcanzaron 12 y 30 ppm de S en los lingotes de acero 1020 y 4340, en la parte alta de éstos, el azufre se incrementó hasta 32 y 150 ppm, respectivamente. Este fenómeno aunque es contradictorio, con lo reportado en la literatura con respecto a lo que ocurre en los procesos convencionales, puede explicarse por la disminución de la basicidad de la escoria. Así al incrementarse el Si y la  $SiO_2$ , se espera un aumento de iones tipo  $(RE-O-S)^{n-1}$  en la escoria<sup>(28)</sup> el cual puede llegar a alcanzar niveles críticos. Adicionalmente, puede pensarse que el azufre no se eliminó debido a que la evolución de  $SO_2$  a la atmósfera fué en cierto grado suprimida

por la atmósfera de Ar impuesta al sistema, 5 l/min. .

La concentración de la mayoría de los elementos aleantes ( C, Mn y Si ) permanece constante a lo largo de todo el lingote; exceptuando al Si, el cual se incrementa debido al aumento de la rapidez de desoxidación. De aquí que se pueda asegurar que los equilibrios del tipo escoria/desoxidantes no permitieron potenciales muy elevados de oxígeno y que estos no promovieron una autodesoxidación del sistema con el sacrificio de los elementos aleantes fácilmente oxidables. Aunque a los niveles de adición de STR, los niveles de oxígeno deberían de ser mucho menores.

## 7C. - ESQUEMA DE REACCION DEL PRES AL UTILIZAR T.R..

El efecto de la composición de los electrodos, escorias y desoxidante, en la composición química del lingote refinado, se manifiesta por medio del comportamiento químico de las inclusiones, las cuales son los indicadores de las reacciones que se efectuaron durante el proceso. De aquí que del análisis químico de las inclusiones y del lingote se infieren los siguientes puntos:

(i). - A medida que se incrementa el nivel de adición del STR, el contenido de Si del lingote se incrementa en un grado tal, que se llegan a alcanzar hasta 0.8 y 0.4 % en el acero 4340 y 1020 respectivamente, ver figura 17. Estos niveles de Si en el lingote, presentan una conducta inerte respecto a la composición de las inclusiones y otra en la que se manifiesta como  $\text{SiO}_2$  asociado a los óxidos de T.R.. El punto en que ocurre esta transición es cuando en el lingote se alcanza alrededor de 0.35% de Si o cuando en la escoria existe aproximadamente un 2.0% de SiO, lo cual ocurre a niveles de desoxidación de 8 a 9 kg STR/Lon, ver figuras 10-12 y 17.

(ii). - Al aumentar la rapidez de desoxidación se llega a decrecer el potencial de oxígeno, el cual se manifiesta como un incremento continuo de la relación  $\% \text{RE}_2\text{O}_3 / \% \text{FeO}$  que sufren las inclusiones, aunque macroscópicamente el contenido total

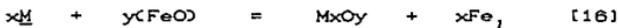
de oxígeno no se manifieste en los lingotes, ver figuras 10 y 16. El incremento de la relación  $\%RE_2O_3/FeO$  en las inclusiones llega a alcanzar un valor máximo a niveles de desoxidación de 8 a 9 Kg STR/ton y posteriormente decrece. La parte alta de la curva 'S' que corresponde al acero 4340, se confirma con los resultados obtenidos en el acero 1020. En este experimento aún a pesar de existir en la escoria sólo un 5% de  $La_2O_3$ , las relaciones de  $\%RE_3O_2/\%FeO$  en las inclusiones fueron mayores que para el acero 4340, el cual se procesó con 17% de  $La_3O_2$  en la escoria. Por lo que se deduce que a niveles equivalentes de STR, la desoxidación es más eficiente en escorias con un mínimo de  $La_2O_3$ . Sin embargo, ambos tipos de escorias obedecen al mecanismo de reacción siguiente: Una vez que por el efecto del desoxidante se reduce el nivel de FeO de la escoria a un mínimo y con ello se provoca la introducción de especies reactivas al lingote, (las cuales se manifiestan posteriormente como inclusiones), por efecto del Si, se espera que de un equilibrio dinámico en la escoria se genere gradualmente  $SiO_2$ , hasta alcanzar el nivel crítico descrito en i). Esto hace que la relación  $\%RE_2O_3/\%FeO$  decrezca a un mínimo. Este punto crítico fué observado a un nivel de desoxidación de 18 Kg/ton, ver figura 10.

iii).- Al aumentar la rapidez de desoxidación se encontró que las inclusiones sufren otros cambios de composición bien definidos, ver figuras 11 y 12. En estas figuras se observa

que antes de que se llegue a detectar el efecto del Si en las inclusiones ocurren dos cambios químicos, los cuales son un decremento gradual y continuo de la relación  $\%La_2O_3/\%Ce_2O_3$  y un incremento súbito de la relación  $\%RE_2O_3/\%Al_2O_3$ . Estos cambios ocurren por el efecto de la desoxidación del sistema, el cual se manifestó como el máximo de la relación  $\%RE_2O_3/\%FeO$ . A niveles de desoxidación mayores que aquel en que se encontró este máximo (9 Kg/ton), las relaciones  $\%RE_2O_3/FeO$  decrecen y se hacen susceptibles al nivel crítico del  $SiO_2$  de la escoria, el cual se representa como  $\%SiO_2/\%MO^*$ .

Los resultados descritos se pueden racionalizar de la manera siguiente:

1.- A niveles de desoxidación menores que aquellos que se encontraron antes del máximo en la relación  $\%RE_2O_3/FeO$ , la reacción es del tipo siguiente:



donde M representa principalmente a las especies La, Ce y Al.

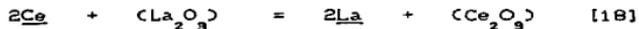
2.- A niveles de desoxidación tales en que se manifiesta el efecto del  $SiO_2$ , como nivel de Si crítico en el lingote, la reacción que controla la desoxidación es:



donde N y M representan al La, Ce, Al, Si y Ca, en solución y ( )<sub>l</sub> representa a los óxidos de estos elementos en

\*  $\%MO$  representa a  $\%MgO + \%MnO + \%FeO + \%CaO$ .

las inclusiones. Como en el STR existe una relación de  $\%Ce/Ala = 1.48$ , se espera encontrar la reacción de intercambio siguiente;



la cual ocurrió como se muestra en la figura 11.

El punto crítico en el que se realiza la transición del mecanismo (1) al (2), dados por las reacciones [16] y [17] respectivamente, son dependientes de los niveles de Si. Al y del potencial de oxígeno que prevalezca durante la solidificación, los cuales son gobernados necesariamente por un equilibrio dinámico resultante de un conjunto de reacciones<sup>(29,30)</sup>, y no como el efecto de una reacción individual.

7C .-COMPARACION DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES CONTRA LOS QUE SE PREDICEN CON DATOS TERMODINAMICOS Y LOS ENCONTRADOS EN LOS PROCESOS CONVENCIONALES.

De comparar los resultados de este trabajo contra lo que se predice con datos termodinámicos y de los resultados encontrados en los procesos convencionales, se dicieren los puntos siguientes.

1 .- Al graficar los datos de composición obtenidos para S, O y T.R., en los lingotes de acero 1020 y 4340, en los diagramas de estabilidad termodinámica para las T.R., se encontró que los productos de reacción formados están localizados en la zona de estabilidad del  $RE_2O_3$ , aunque la concentración de S nos indique que en estas condiciones se debería formar el  $RE_2O_2S$ , ver figura 3. En la figura 4 se observa que los datos experimentales se acercan a la línea estequiométrica del equilibrio del  $RE_2O_3/RE_2O_3.Al_2O_3$ . De acuerdo con los porcentos de T.R. residuales encontrado en esta investigación, ver figura 18, se espera<sup>(19,21,22)</sup>, la precipitación de inclusiones de T.R. del tipo  $REO.Al_2O_3$ . Sin embargo, éste compuesto no se precipita con tal estequiometría (aunque en ciertos niveles de adición se presenta en una proporción cercana), ver figura 12.

ii.- Al analizar el comportamiento de las constantes de equilibrio para  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  y  $\text{CeO}_3$ , a diferentes temperaturas y comparar estos valores con los datos experimentales, ver figura 19, se encontró que ningún equilibrio de desoxidación sencillo predice la formación de los óxidos de T.R. encontrados en las condiciones del presente trabajo. Al graficar en esta figura las constantes de desoxidación determinadas experimentalmente por Leary<sup>(24)</sup>, ecuaciones [13] y [14], se observa que la constante de desoxidación determinada en refractarios con alto contenido en  $\text{SiO}_2$ , coincide en varios puntos con la mayoría de los resultados obtenidos en este trabajo.

iii.- Al comparar los contenidos de S y T.R. finales, obtenidos de los análisis químicos del lingote, contra el mecanismo de desulfuración con STR propuesto por Langenberg y Chipman<sup>(27)</sup>, figura 5, se encontró que a bajos contenidos de T.R. residuales y altos contenidos de S final, se presenta un comportamiento similar. Mientras que al aumentar la cantidad de T.R. y disminuir el S, los resultados difieren en forma notable.

iv.- Al utilizar la composición inicial y final de O, S y T.R. del electrodo y del lingote respectivamente, según el caso, para calcular la cantidad de T.R. requeridas para lograr un determinado contenido de O y S finales (por medio de las figuras 6, 7 y la ecuación [15]), se encontró que la

cantidad calculada de T.R. es similar a la agregada, al inicio de la refinación y que tiende a disminuir al incrementarse la cantidad de STR en el sistema, ver figura 20.

De los puntos anteriores se establece lo siguiente:

1.- Las T.R. al formar parte del sistema de reacción del PRES, no se rigen por un equilibrio termodinámico simple del tipo  $3O-2Pb/(RE_2O_3)$ , ver figura 19. El grado de desulfuración encontrado coincide en forma aproximada con el equilibrio  $S-RE/(RES)$ , a bajos niveles de adición de STR, ver figura 4. Es importante mencionar que el equilibrio  $2O-S-2Pb/(RE_2O_3S)$ , por lo tanto está descartado, ver figura 3.

2.- Debido al alto potencial oxidante,  $\alpha_{FeO}$  (inherente al sistema de reacción del PRES, ver sec. 3B, y específicamente al efecto combinado de la  $\alpha_{SiO_2}$  en la escoria), la cantidad de STR consumida para decrecer la  $\alpha_{FeO}$ , a un mínimo aumenta en forma considerable en comparación a la que se predice en trabajos de diferentes autores<sup>(18,19,20)</sup>, respecto al proceso convencional, ver figura 19. Este aumento del potencial oxidante de la escoria, aún cuando se tienen niveles de desoxidación altos, induce en el lingote niveles de oxígeno más altos que los esperados. Estos niveles de oxígeno concuerdan con el equilibrio determinado por Leary<sup>(24)</sup>,

ecuación [11], al utilizar T.R. en refractarios con alta sílice., ver figura 20.

El acuerdo entre los resultados encontrados por Leary<sup>(24)</sup> y los del presente trabajo coinciden en el hecho de que tanto la actividad del  $\text{SiO}_2$  del refractario o aquella que prevalece en la escoria en el PRES, ambas actúan como una fuente continua de oxígeno. Esto implica que tanto en el proceso convencional al utilizar éste tipo de refractarios, como en el PRES, las T.R. se consumen principalmente para disminuir el potencial de oxígeno o para abatir la capacidad oxidante del sistema, el cual se manifiesta como una  $\alpha_{\text{FeO}}$ .

De aquí que la diferencia entre los resultados encontrados en el proceso convencional (cuando no se usan refractarios ricos en sílice) y los determinados para el PRES al usar STR, son consecuencia de un proceso de transferencia y no de una disolución de las T.R. en el baño metálico. Así mientras que el efecto de las adiciones de T.R. en el PRES se manifiestan como un conjunto de reacciones, las cuales ocurren simultáneamente en los sitios electroactivos del PRES, afectando el potencial oxidante de la escoria,  $\alpha_{\text{FeO}}$ , en los procesos convencionales, el efecto de las T.R. sólo depende del equilibrio que resulta de estas adiciones y de la composición del metal a tratar con las T.R.

## VII CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el presente trabajo se concluye lo siguiente:

- i.- El control de forma de las inclusiones no metálicas se logró parcialmente, ya que principalmente se indujo la precipitación de óxidos casi puros de T.R. con un tamaño promedio de  $3\mu\text{m}$ .
- ii.- Las escorias y el desoxidante estudiados son apropiados para refinar electrodos de acero por medio del PRES, ya que reducen los contenidos de oxígeno y azufre a niveles relativamente bajos.
- iii.- A bajo contenido de óxido de T.R en la escoria ( $\% \text{La}_2\text{O}_3$ ), se tiene una desoxidación más efectiva.
- iv.- La actividad de la sílice en la escoria, determina la capacidad oxidante de la escoria,  $\alpha_{\text{FeO}}$ , y ésta a su vez determina si ocurren reacciones de desoxidación o de intercambio. Esto conduce a establecer que la refinación en el PRES se efectúa por medio de las reacciones [16] y [17].
- v.- La predicción del comportamiento de las T.R. en el PRES, por medio de datos termodinámicos es limitada y sirve sólo como guía para saber la tendencia generalizada del proceso.

vi.- Los resultados encontrados al utilizar las T.P. en el PRES difieren significativamente respecto a los reportados en el proceso convencional.

vii.- Los niveles de oxígeno total sólo pueden explicarse por medio del equilibrio dado por la reacción (11), la cual refleja la influencia de la  $a_{\text{SiO}_2}$  en la  $a_{\text{FeO}}$ .

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

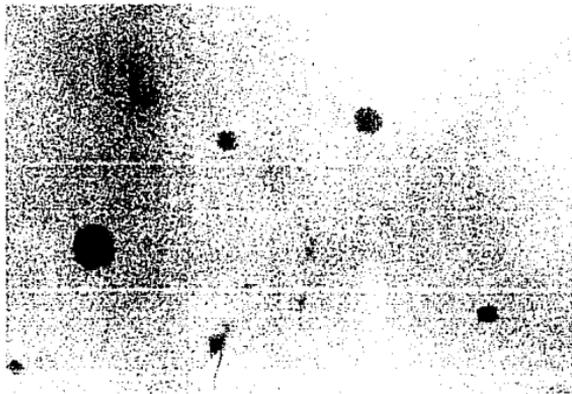
1. Mitchel, A.: The Chemistry of ESR Slag; Can. Met. Q., 1(1981) 101/12.
2. Mitchel, A.; Smaller, R.M.: Practical Aspects of Electroslag Remelting Technology; Int. metals Rev., 5 y 6 (1979) 231/64 .
3. Hawkins, R.J et al: Proc. Conf. in Electroslag Refining, Sheffield Jan. 1973, 21/34 .
4. Sommerville, I.D.: The Physical and Chemical Properties of Slags Based on Calcium Fluoride; Met. Journal, 21, (1971) 53/54 .
5. Allibert, M.; Mitchel, A; Wadier, J.F.: Use of  $\text{SiO}_2$  Containing Slags in Electroslag Remelting: Ironmaking & Steelmaking, 5 (1978) 211/16 .
6. Reyes Carmona, F y colaboradores: Efecto de la  $\alpha_{\text{SiO}_2}$  en la Escoria Sobre la Composición de las Inclusiones No Metálicas y de Lingotes Refinados por el PRES. VII Encuentro de Inv. Met., Inst. Tec. de Saltillo Sept. 1985.
7. Mitchel, A.; Reyes Carmona, F.; Chi-Ho, W.: Deoxidation in the Electroslag Process; Ironmaking & Steelmaking, 11, 3 (1982) 37/41 .
8. Mitchel, A.; Reyes Carmona, F.; Samuelson, E.: The Deoxidation in Low-Alloy Steel Ingots During ESR.;

- Trans. ISIJ, 24 7 (1984) 547/56 .
9. Reyes Carmona, F. y colaboradores.: Reacciones en el Proceso de Refinación de Electrodo a Través de Sales: VII Simposio Nacional de Siderurgia, Inst. Tec. de Saltillo Nov. 1986.
  10. Reyes Carmona F. y colaboradores.: Química de la Refinación de Aceros por el PRES: VIII Encuentro de Inv. Met., Inst. Tec. de Saltillo 1986.
  11. Kay, D.A.R.; Mitchel, A.; Ram, M.; citado en Refa. 10.
  12. Holzgruber, W.; Peterson, K.; citado en Refa. 10.
  13. Waudby, P.E.: Rare Earth Additions to Steel; Int. Met. Rev. 2 9(1978) 74/98 .
  14. Luyckx, L.; Bell, R.J.; McLean, A.: Sulfide Shape Control in High Strength Low Alloys Steels; Met. Trans., 1 (1970) 3341/50.
  15. Van Vlak, L.H.: Oxide Inclusions in Steel; Int. Met., Sept.(1987) 187/228.
  16. Wilson, G.W.; Mc Lean, A.: Desulfuration of Iron and Steel and Sulfide Shape Control; AIME (1980) 28/42.
  17. Kay, D.A.R.; Lu, W.K.; McLean, A.: Rare Earth Oxygen-Sulfur Reactions in Molten Steels; Sulfide Inclusions in Steel Proceeding of International Symposium, Nov (1974) Ohio 23/43.
  18. Wilson, G.W.; Kay, D.A.R.; Vahed, A.: The Use of Thermodynamics and Phase Equilibria to Predict the Behavior

- of the Rare Earth Elements in Steel; Journal of Metals, May (1974) 14/23.
19. Vahed, A.; Kay, D.A.R.: Thermodynamics of Rare Earth in Steelmaking; Met. Trans. B, v. 7B sept. (1976) 375/83.
  20. Lu, W.K.; Mc Lean.: Thermodynamic Behaviour of Rare Earth Elements in Molten Steel; Ironmaking & Steelmaking 4 (1974) 228/33.
  21. Kay, D.A.R.; Kumar, R.V.: The Role of Calcium, Magnesium, and Rare Earth Additions in Ferrous Ladle Metallurgy; Private communication (1987).
  22. Wilson, W. H.; Wells, R. G.: Identifying Inclusions in Rare Earth Treated Steels; Metal Progress, v 104,(1977) 75/87.
  23. Malm, S.: On the Precipitation of Slag Inclusions During Solidification of High Carbon Steels, Deoxidized with Aluminium and Mischmetal; Scandinavian Journal of Metallurgy, 5 (1976) 248/57.
  24. Leary, R. J. et al: U.S. Department of Interior, Bureau of Mines, march. (1988) 28.
  25. Wilson, G.V.; De Ardo, J.A.; Ratz, A.G.: A Comparison of the Effectiveness of the Rare Earth Silicide Alloys and Mischmetal Additions in steel; Openhearth Proceedings, (1980) 62/70.
  26. Langenberg, F. C.; Chipman, J.: Chemical Behaviour of Sulfur in Iron and Steelmaking.

27. Luyckx, L.: The Rare Earth Metals in Steel; American Chemical Society, (1981) 41/78.
28. Mitchel, A.: Canadian Metallurgical Quaterly, p 20. 1 (1981) 101/12.
29. Villegas Silva, L.M.: Modelo de Transferencia de Masa en el PRES; Tesis de Licenciatura, Depto. de Metalurgia, Fac.de Química UNAM.
30. Reyes Carmona, F y colaboradores: Potencial Oxidante y Control de Forma de las Inclusiones No Metálicas Mediante Tierras Raras En Aceros Refinados por el PRES; IX Simposio Nacional de Siderurgia, Inst. Tec. de Morelia Nov. de 1986.

F O T O G R A F I A S



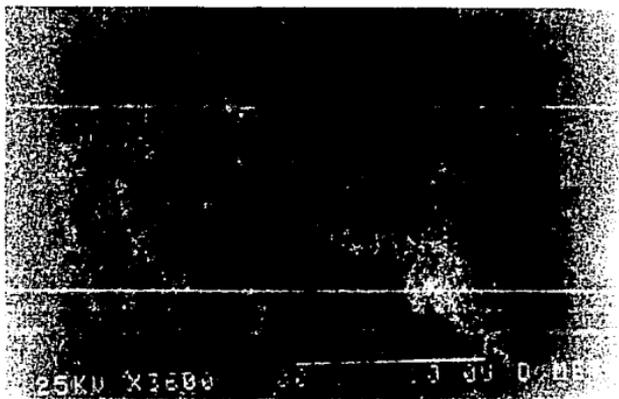
- 1.-Distribución típica de inclusiones en los lingotes refinados por el PPES, al utilizar STP.



- 2.-Inclusión de T.R. con relación de La/Ce cercana a la unidad.



3.- Distribución de lantano en la inclusión de la fotografía



4.- Distribución de cerio en la inclusión de la fotografía 2.



5.- Distribución de aluminio en la inclusión de la fotografía 2.



6.- Distribución de silicio en la inclusión de la fotografía 2.

T A B L A S

TABLA 1. propiedades físicas de las tierras raras, T.R., y el hierro.

Elementos	Punto de fusión °C	punto de ebullición °C	Densidad kg/m <sup>3</sup>
Fe	1536	2859	7860
Ce	804	3599	6800
La	920	4516	6200
Nd	1024	3299	7000
Pr	935	3449	6800

TABLA 2. Propiedades físicas de los compuestos de T.R. y otros compuestos comunes en el acero.

Compuesto	Punto de fusión °C	Densidad kg/m <sup>3</sup>	Calor de formación kJ/mol
Oxidos			
CeO	2599	7300	1026
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1691	...	1821
La <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	2249	6500	1792
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2199	...	1842
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2030	4000	...
CaO	2600	3400	636
Sulfuros			
CeS	2099	5900	557
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2149	5200	1453
LaS	1971	5800	...
La <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	2099	5000	1432
Pr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	...	6600	...
MnS	1530	4000	205
Oxisulfuros			
Ce <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	1949	6000	...
La <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	1993	5800	...
Pr <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	1988	6300	...

TABLA 3. Energías libres de formación de algunos compuestos de  
I.R. en el acero:  $\Delta G^\circ = X - YT$  cal/g .

Reacción	X	Y
$Ce_2O (s) = [Ce]_{1w/o} + 2[O]_{1v/o}$	204 040	59.8
$Ce_2O_3 (s) = 2[Ce]_{1v/o} + 3[O]_{1v/o}$	341 810	86.0
$La_2O_3 (s) = 2[La]_{1v/o} + 3[O]_{1v/o}$	344 865	80.5
$CeS (s) = [Ce]_{1v/o} + [S]_{1v/o}$	100 980	27.7
$Ce_3S_4 (s) = 3[Ce]_{1v/o} + 4[S]_{1v/o}$	357 180	105.1*
$Ce_2S_3 (s) = 2[Ce]_{1v/o} + 3[S]_{1v/o}$	258 860	78.0
$Ce_2O_2S (s) = 2[Ce]_{1v/o} + 2[S]_{1v/o}$		
	+ [S]_{1v/o}	
	323 300	79.2

\* Valor estimado

TABLA 4. - Condiciones de experimentación para los electrodos de acero 4340 Y 1020.

Tipo de electrodo	Composición inicial de la escoria			Tipo de desoxidante	Rapidez de desoxidación ( g/min )	Tipo de adición
	CaF <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO			
4340	60	23	17	STR	3,6,9,12 y 15	Gradual
1020	65	30	5	STR	3,6,9,12 y 15	Gradual

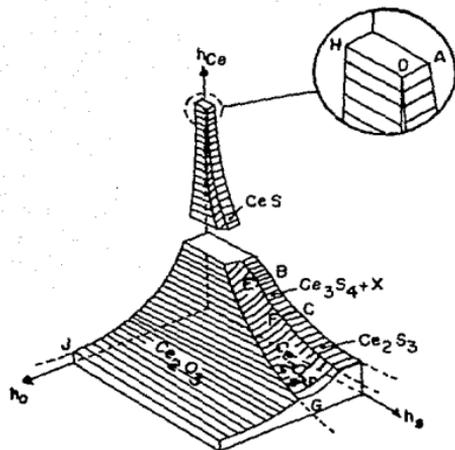
TABLA 5. - Composición nominal de los electrodos de acero 4340 y 1020.

Tipo de electrodo	Composición en % en peso					
	C	Mn	Si	P	S	Al
4340	0.42	0.68	0.30	0.020	0.057	0.010
1020	0.15	0.67	0.01	0.006	0.006	0.006

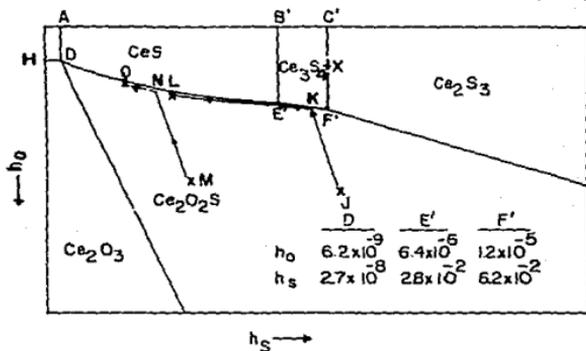
TABLA 6. - Composición nominal del siliciuro de tierras raras,STR.

La	Ce	Pr	Ca	Mg	Al	Si	Mn	Fe
12.85	19.40	0.40	0.5	0.01	1.68	43.0	0.20	22.20

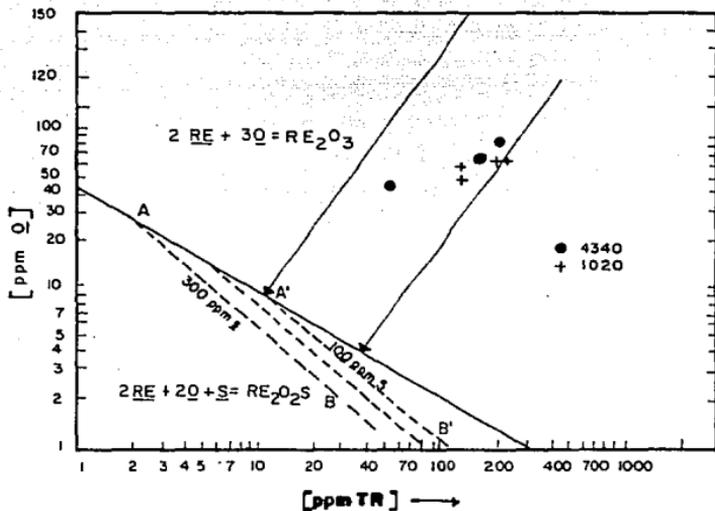
F I G U R A S



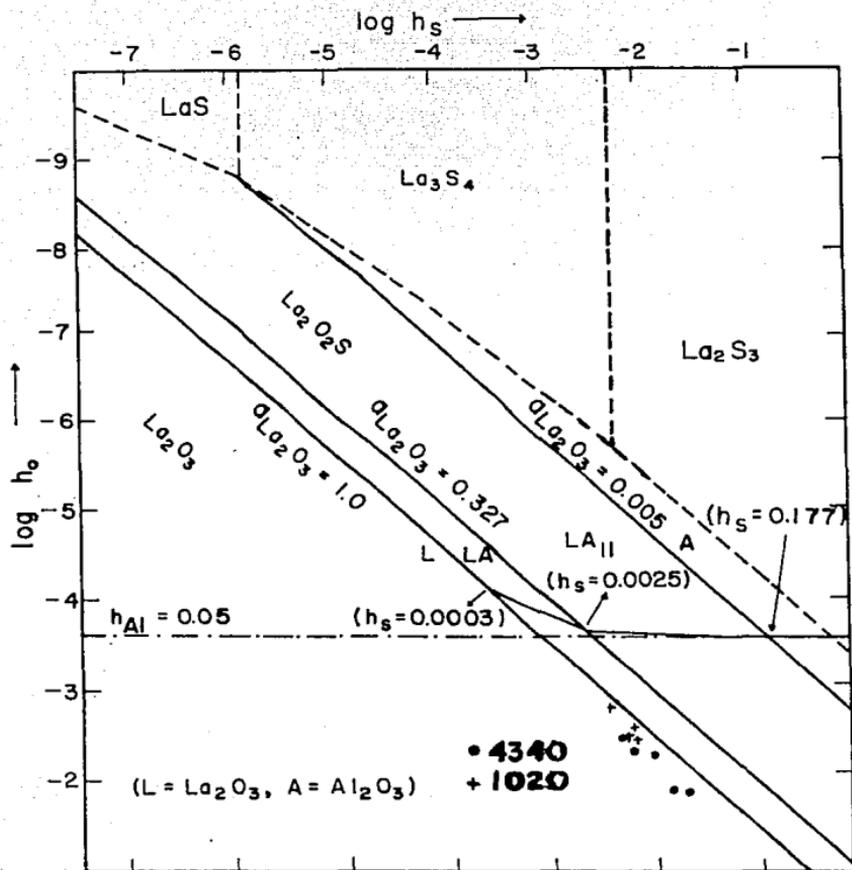
L- DIAGRAMA DE PRECIPITACION EN EL ESPACIO  $h_{Ce}-h_0-h_S$



- 2.- CAMPOS DE ESTABILIDAD Y SECUENCIAS DE PRECIPITACION EN UNA PROYECCION DEL ESPACIO  $h_{Ce}-h_0-h_S$  A 1627°C.

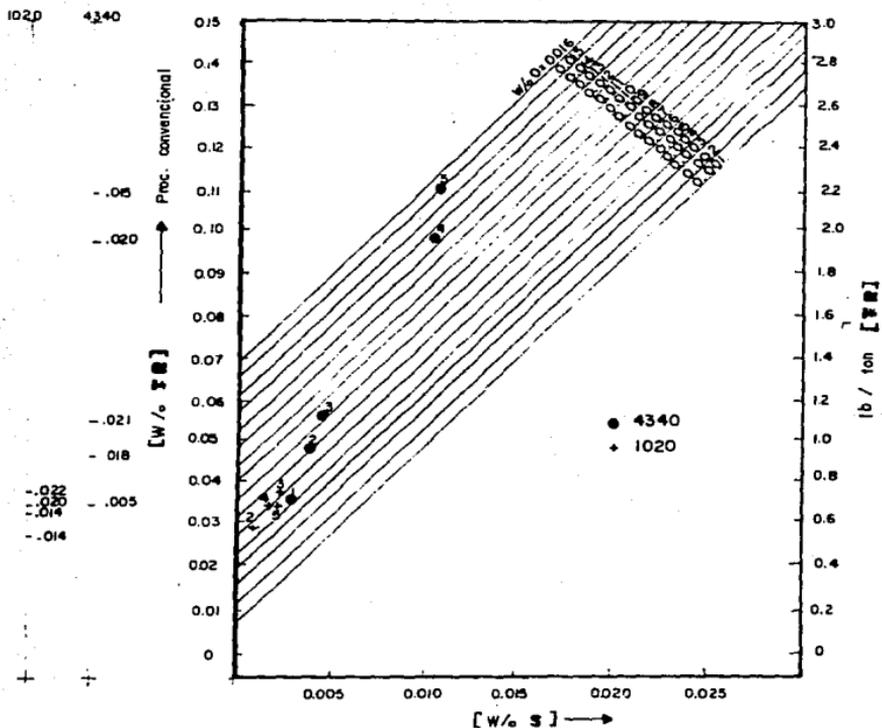


3- DIAGRAMA DE DESOXIDACION CON TR. a 1600 °C, LAS LINEAS PUNTEADAS CORRESPONDEN AL EQUILIBRIO DEL OXISULFURO EN PRESENCIA DE AZUFRE.

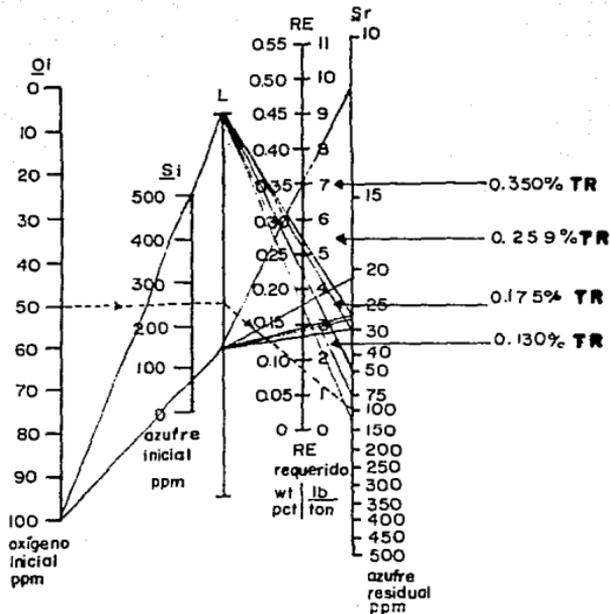


4.- Precipitación de Inclusiones en el Sistema  
 La-Al-O-S en Acero Líquido a 1873 K.

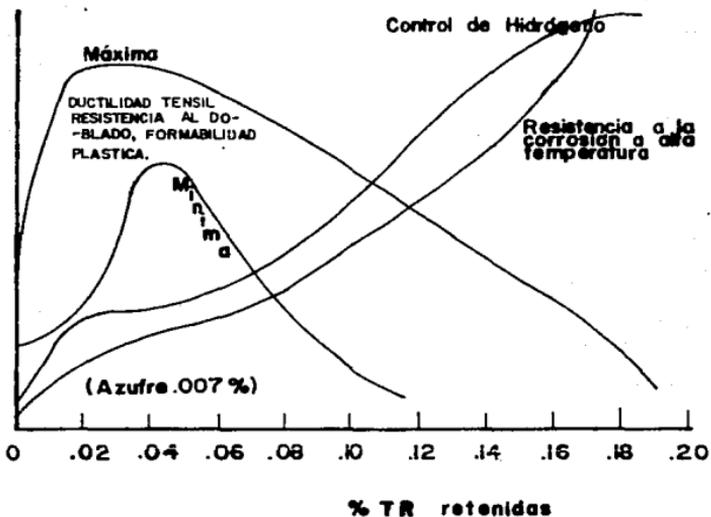




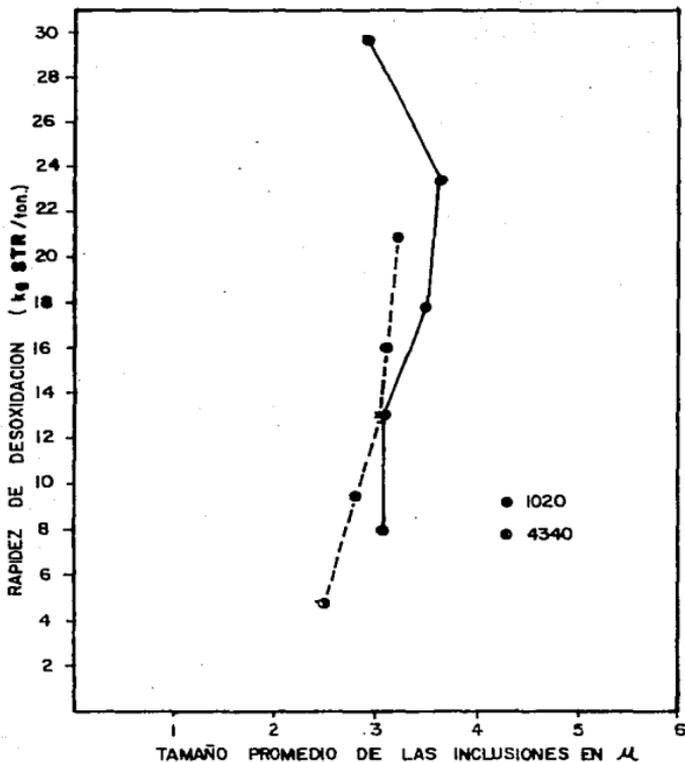
6.- DIAGRAMA PARA CALCULAR LA CANTIDAD TEORICA DE T.M. REQUERIDA PARA LOGRAR EL CONTROL DE FORMA DE LAS INCLUSIONES, EN FUNCION DEL CONTENIDO DE OXIGENO Y AZUFRE FINALES.



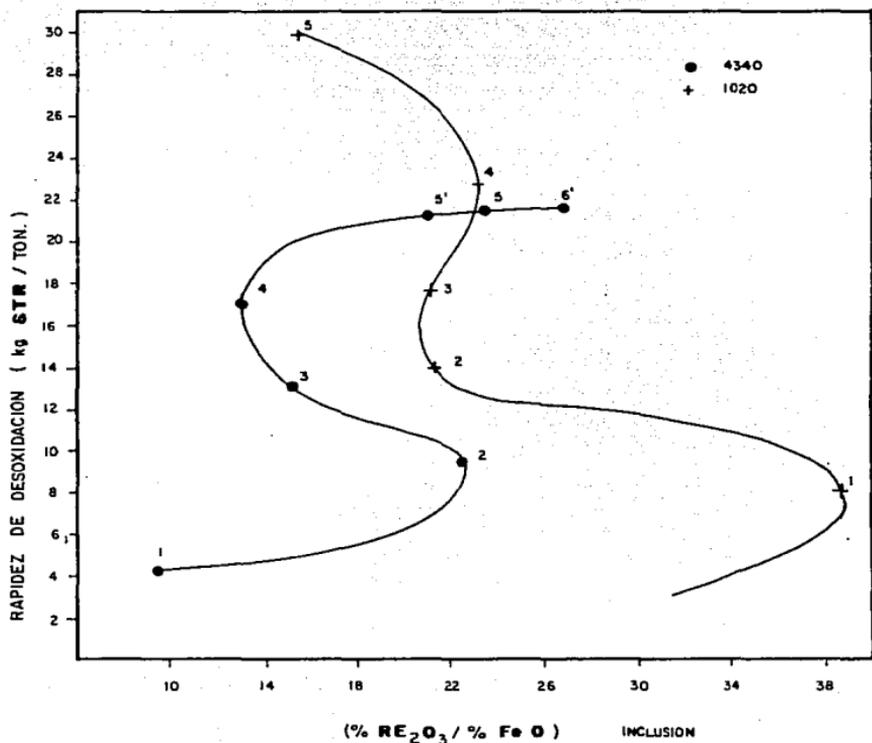
7.- Nomograma Para la Determinación de las Tierras Raras Requeridas Para Lograr un Determinado Azufre Residual, Basado en el Conocimiento del Contenido Inicial de Oxígeno y Azufre Antes de la Adición de Tierras Raras.



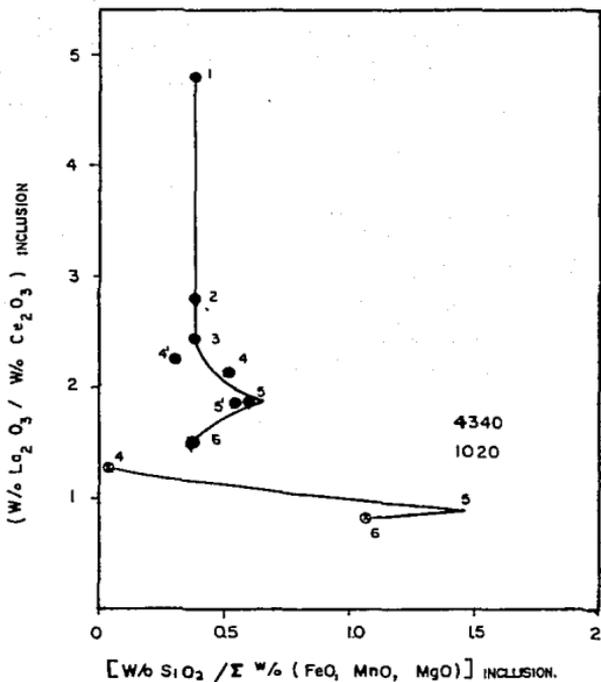
8- EFECTO CUALITATIVO DEL CONTENIDO DE T.R. EN ALGUNAS PRO-  
-PIEDADES IMPORTANTES. DEL ACERO.



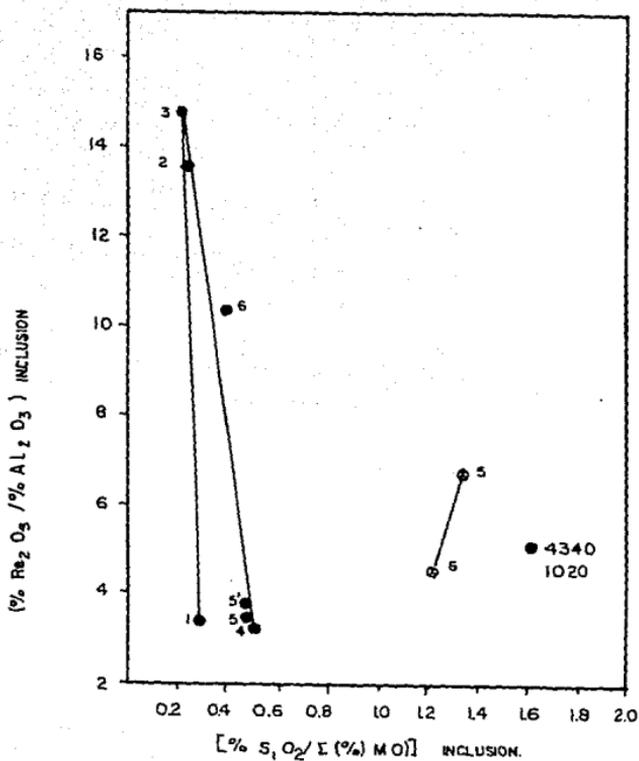
9.- EFECTO DEL INCREMENTO DE STR. EN EL TAMAÑO PROMEDIO DE LAS INCLUSIONES A CADA NIVEL DE DESOXIDACION.



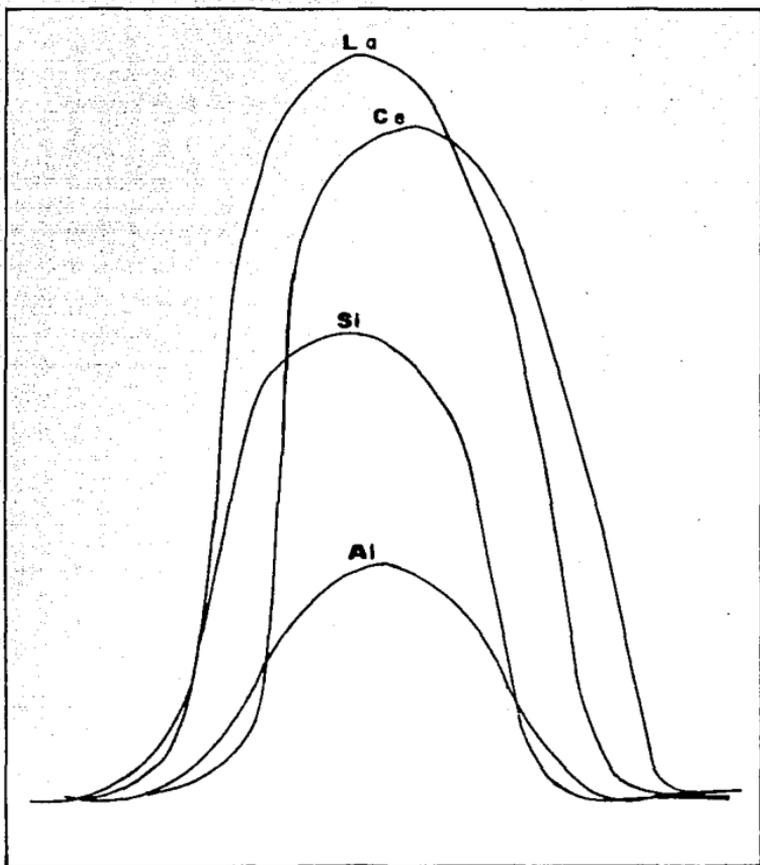
10.- EFECTO DEL DESOXIDANTE SOBRE LA COMPOSICION DE LAS INCLUSIONES, LOS NUMERALES REPRESENTAN LOS NIVELES DE DESOXIDACION.



- 11.- EFECTO DEL DESOXIDANTE EN LAS RELACIONES DE La y Ce COMO OXIDOS Y SU DEPENDENCIA CON EL  $\text{SiO}_2$  DE LAS INCLUSIONES.

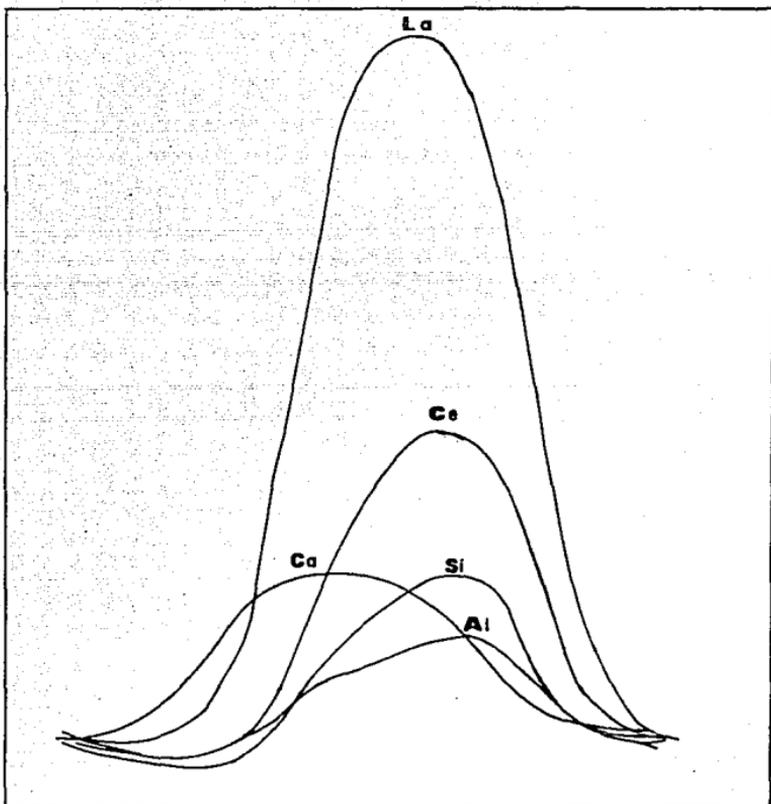


12.- EFECTO DE LA  $Al_2O_3$  Y EL  $SiO_2$  EN LAS INCLUSIONES BASE T.R.



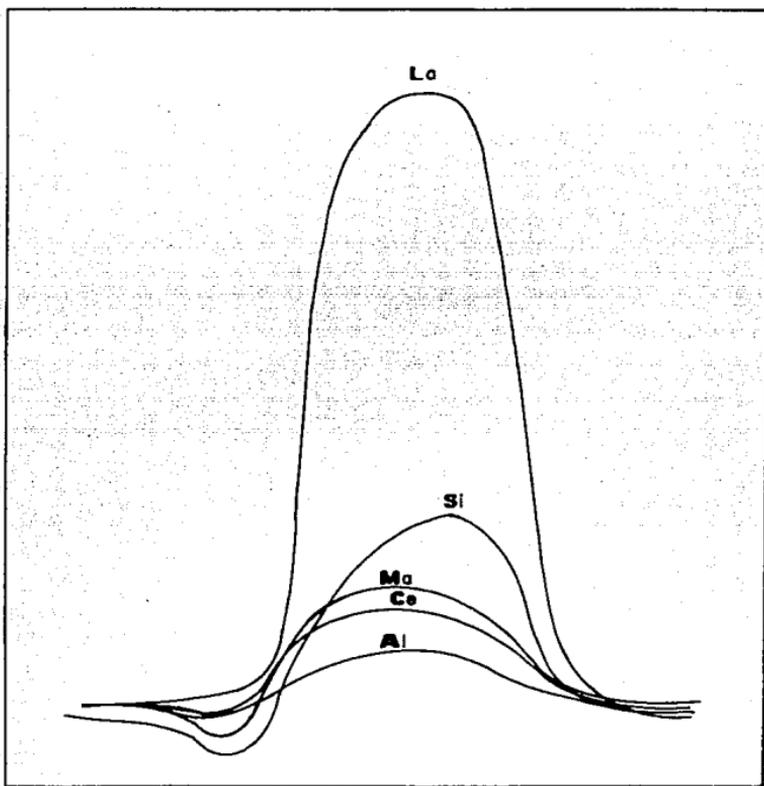
13.- Perfiles de composición para inclusión de T.R con relación  $I_{La}/I_{Ce}$ .

Muestra # 5

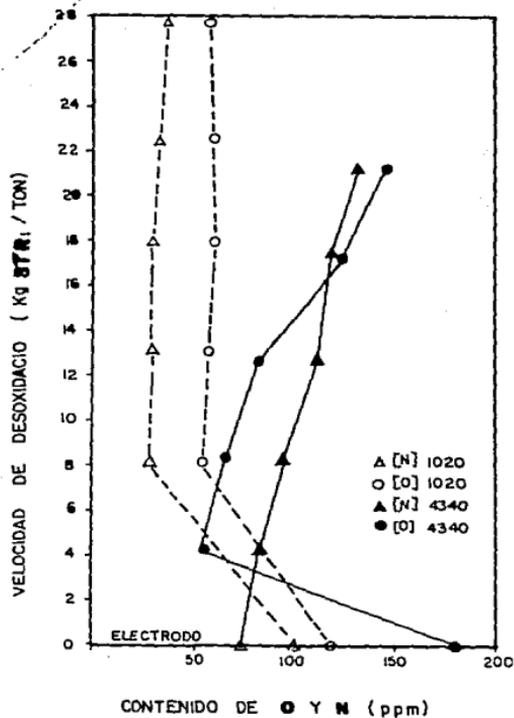


14.- Perfiles de composición para una inclusión de T. R. con relación  $3 \text{ La} / 1 \text{ Ce}$

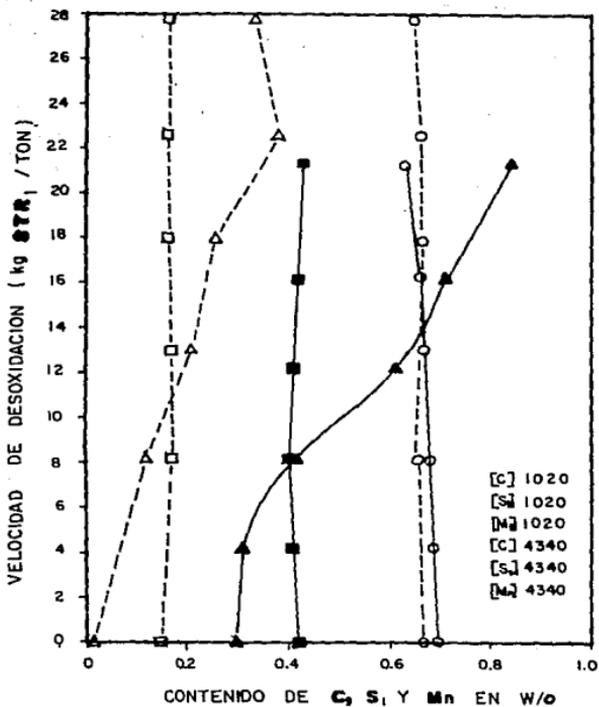
MUESTRA# 3



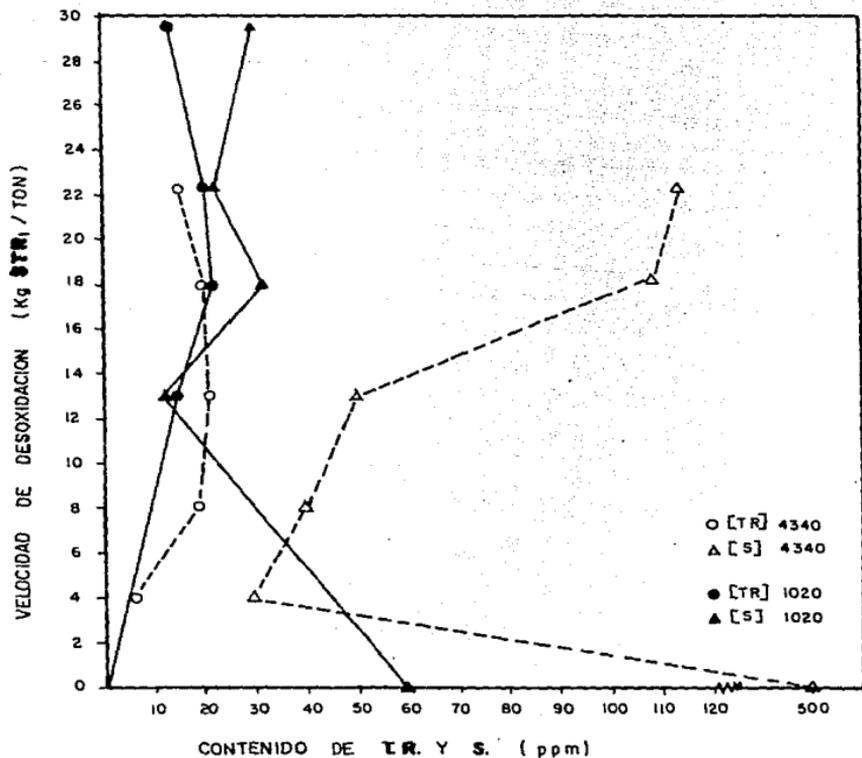
15- Perfiles de composición para una inclusión de T. R. con relación 8 La / 1 Ce.  
 Muestra # 2



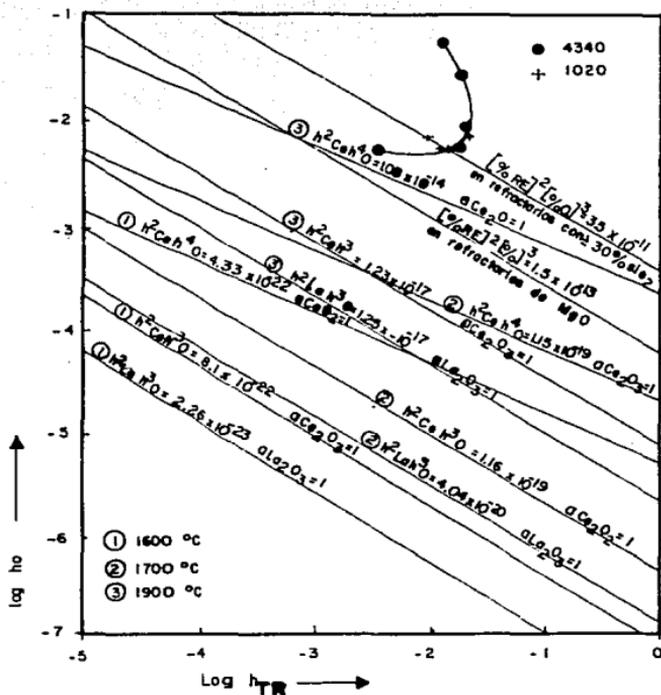
16- EFECTO DE LA RAPIDEZ DE DESOXIDACION EN LOS CONTENIDOS DE O Y N EN LOS LINGOTES DE ACERO 4340 Y 1020.



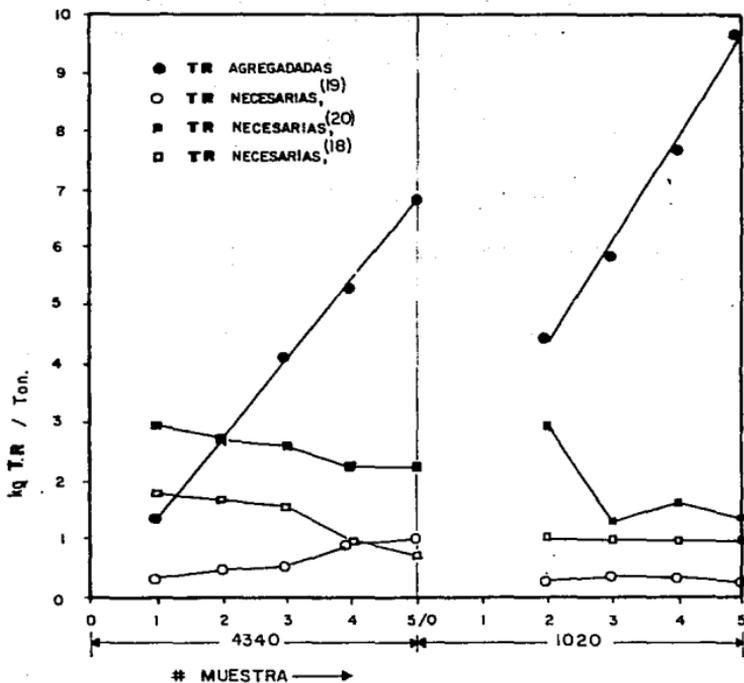
17- EFECTO DE LA RAPIDEZ DE DESOXIDACION EN LA COMPOSICION DE LOS LINGOTES DE ACERO 4340 Y 1020



18- EFECTO DE LA RAPIDEZ DE LA DESOXIDACION EN LOS CONTENIDOS DE TR. Y S. EN LOS LINGOTES DE ACERO 1020 Y 4340



- 19.- EQUILIBRIOS TERMODINAMICOS DE VARIOS OXIDOS DE T.R. A DIFERENTES TEMPERATURAS. NOTE QUE LAS CONSTANTES DE DESOXIDACION ENCONTRADOS POR LEARY (24) EN REFRACTARIOS ACIDOS SON LAS QUE MEJOR SE ACERCAN A LOS RESULTADOS ENCONTRADOS EN LA PRESENTE INVESTIGACION.



20.- COMPARACION DE LAS T.R. AGREGADAS EN ESTE TRABAJO CONTRA LAS PREDICHAS POR DIFERENTES AUTORES.