

Universidad Nacional de Ingeniería

Programa de Ingeniería Geológica Minera
y Metalúrgica



Investigación de Escorias en la
Elaboración de Aceros al Manganeso

TESIS

Para Optar el Título de

INGENIERO METALURGISTA

Presentada por

JOSE AUGUSTO LLONTOP, NIQUEN

PROMOCION 77 - 2

« MARIO SAMAME BOGGIO »

Lima - Perú

1979

D E D I C A T O R I A

A MIS PADRES JULIA Y FAUSTINO●
QUIENES LUCHAN POR LA FORMACION PRO -
FESIONAL DE SUS HIJOS.

A G R A D E C I M I E N T O

A METALURGICA PERUANA S. A. POR PERMITIRME EL DESARROLLO DE UN TEMA DE MUCHA TRASCENDENCIA.

A LA PLANA DOCENTE DEL DEPARTAMENTO ACADÉMICO DE METALURGIA CUYO APOORTE ES DECISIVO EN NUESTRA LUCHA TECNOLÓGICA.

I N D I C E

CAPITULO I : INTRODUCCION.

	Pág.
1.1.- Exposición de Motivos	2
1.2.- El Sector Siderúrgico	5
1.3.- Estructura de la Industria Siderúrgica	6

CAPITULO II : EL HORNO ELECTRICO BASICO.

2.1.- Generalidades	8
2.2.- Descripción	10
2.3.- Funcionamiento	14
2.4.- Ventajas del Horno Eléctrico	15
2.5.- Energía Eléctrica Consumida	16

CAPITULO III : TECNOLOGIA GENERAL.

3.1.- Generalidades	18
3.2.- De los Insumos Usados	19
3.3.- El Proceso de Elaboración de los Aceros al Manganeso	24
3.3.1.- De la carga	24
3.3.2.- Período de Fusión	28
3.3.3.- Estudio de las Condiciones de Oxidación	42
3.4.- El Diagrama de Ellingham	45
3.4.1.- Fundamento Teórico	45
3.4.2.- Reducción de los Oxidos	47
3.4.3.- Estudio de una Reacción de Reducción	48
3.4.4.- Cálculo de la Tensión de Disociación de un óxido	49
3.4.5.- Cálculo de una Presión de Equilibrio	51

	Pág.
3.4.6.- Comparación de los Poderes reductores de los óxidos	52
 CAPITULO IV : DE LAS ESCORIAS .	
4.1.- Importancia del Horno Eléctrico de Arco en la formación de Escorias Reductoras	55
4.2.- Propiedades de las Escorias	58
4.3.- El Proceso de Oxidación y Desoxidación	62
4.4.- Reacciones y Equilibrios Químicos entre la Escoria y el Metal	68
4.5.- Análisis Químicos de Escorias	77
4.6.- Aplicación de los Diagramas Ternarios	82
4.7.- Pérdidas de Manganeso a través de las Cola- das	87
4.8.- Método propuesto en la Elaboración de Ace- ros al Manganeso	89
4.9.- Balance Económico.	95
4.10.- Teoría de la Formación de Escorias Blancas y Carbúricas	96A
 CAPITULO V : PROPIEDADES DE LOS ACEROS AL MANGANESO.	
5.1.- Generalidades	102
5.2.- Resistencia al Desgaste	104
5.3.- Maquinabilidad	104
5.4.- Microestructura	105

C A P I T U L O I
I N T R O D U C C I O N

1.1 .- EXPOSICION DE MOTIVOS.

La presente Tesis, que me conduce a optar el título correspondiente, tiene como esencia el recalcar la importancia que significan para nosotros, como estudiantes, el ejercicio de nuestras prácticas pre-profesionales y digo esto porque para mí constituyó de mucho significado mi primer contacto con los Hornos Eléctricos en SIDERPERU, sobre todo por el tema que se me asignó y cuyo título fue: "Optimización de la Desoxidación para la eliminación de Rechupes en Aceros Semi-Calmados" y menciono esto porque, desde ya, quedó en mí la preocupación por la desoxidación y su importancia en la gestión de la calidad de un producto.

Así mismo me cupo el honor de realizar estas prácticas en la Empresa Metalúrgica Peruana S.A. , centro de elaboración de blindaje Minero, en donde, para suerte mía fui destinado al Departamento de Hornos Eléctricos, lugar donde nacen y deben curarse los problemas más serios que sufre un producto terminado, si de aceros se trata, por supuesto.

La experiencia vivida en SIDERPERU me aportó la firme inquietud de conocer y saber "cómo hacer" un producto de calidad, calidad, que para todos nosotros los metalurgistas la entendemos como el resultado de una buena tecnología y que nos conduce a asegurar, no exclusivamente la producción, sino la productividad.

De toda la serie de Metales aleados que procesa MEPSA centré en un primer momento mis objetivos en el denominado Aceros al Manganeso (MB -) , la intención era optimizar el balance de carga de Ferroaleación (Ferromanganeso) pues los análisis químicos espectrográficos no eran compatibles con la

adición total que se hacía a través del proceso, en una sola pa labra, se perdía Manganeseo y era justo precisar que tales pér didas estaban localizadas en la escoria, y es aquí precisamen te donde nace mi intención en el sentido de aportar recomenda ciones, basados en la Investigación realizada con escorias de tales aceros, a través de la presente Tesis.

Era pues necesario realizar algunas variaciones en el mo do convencional del proceso; basado en los fundamentos teóri cos de la termodinámica de las reacciones y equilibrios quími cos, estábamos seguros de conseguir mejores resultados todos ellos planteados así porque de antemano se tenía el informe de la Investigación efectuada en el Laboratorio de Docimasia de la Universidad Nacional de INgeniería, tanto de las esco rias como de las calizas usadas en la carga previa.

Sabido de la composición de tales productos se llevaron a cabo algunas correcciones en la conducción del proceso, co mo son: Agregar más caliza, no escorificar el baño, no agre gar mineral con carga previa, así como agre gar las ferroalea ciones ($FeMn$ y $FeSi$) en el momento oportuno, evitando siem pre la sobre-exposición del $FeMn$ dentro del Horno, es decir, no agregarlo junto con la segunda carga; tal método justifi có su conducta a través de las coladas con las que se hizo los ensayos y una prueba contundente es la colada número 1-27247 que se expone al final de este trabajo.

Lo importante de todo esto es que optimizando una escoria entendida en su índice de basicidad, se reducen los costos de elaboración del producto, costos por pérdidas de manganeseo, costos por pérdidas de magnamix (masa básica a base de magne- sita), costos por energía eléctrica y el tiempo de operación

se reduce.

Considerando que los procesos siderúrgicos en nuestro me
dio son aún jóvenes, nuestra siderurgia tiene 20 a 25 años, y
siendo este campo la mayor difusora de nuevos procesos tecno-
lógicos, es de mucha trascendencia la creación de nuestra pro
pia tecnología; por ello considero este tema como un aporte a
quienes siguen de cerca tales procesos, pues, el papel que nos
toca asumir nos llena de responsabilidad, responsabilidad que
se traduce en la gran batalla por crear una tecnología propia
la cual se concibe como una lucha por adaptarse a nuestra pro
pia realidad.

1.2 . EL SECTOR SIDERURGICO

Son integrantes del Sector Siderúrgicos:

- a).- La Siderurgia Integrada
- b).- Relaminadoras
- c).- Fundición de hierro y acero
- d).- Aceros especiales laminados y forjados.

a.- La Siderurgia Integrada

Constituída por la producción de arrabio o hierro esponja, acero, productos semiterminados y productos terminados. Esta planta suministra las palanquillas a las relaminadoras y el arrabio y fierro esponja a las fundiciones y a las plantas de aceros especiales.

b.- Relaminadoras

Su producción está generalmente constituída por los siguientes productos siderúrgicos: barras de construcción, perfiles livianos, platinas etc.

En el país contamos con 2 relaminadoras: Aceros Arequipa y Acero Peruano S. A.

c.- Fundiciones de Hierro y Acero

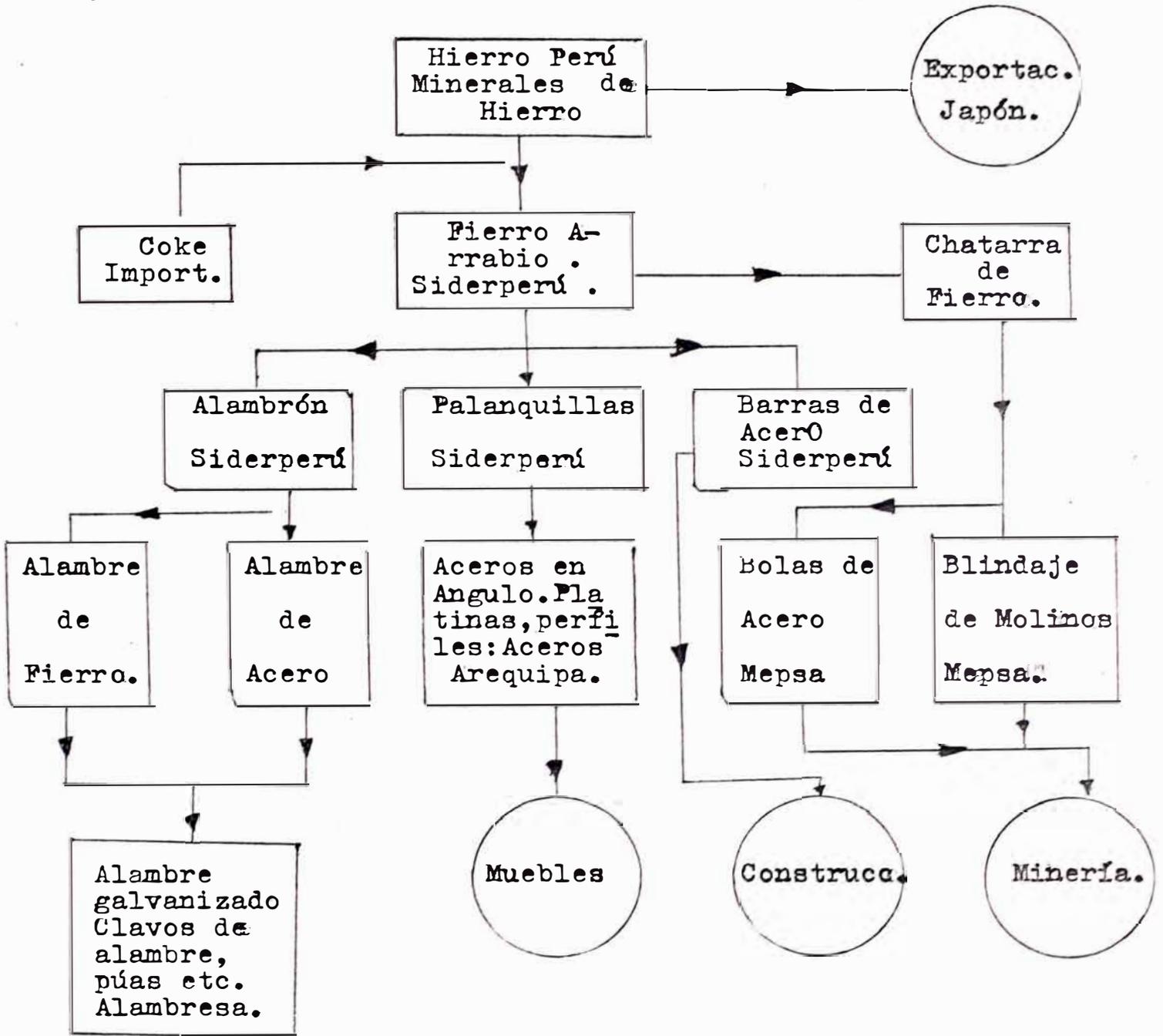
Constituídas por aquellas plantas cuya producción está basada en piezas fundidas, como fundición gris, nodular, maleable y acero moldeado.

d.- Aceros Especiales Laminados y Forjados:

Existe una relación entre el consumo de acero de un país y el consumo de aceros especiales laminados y forjados.

Las estadísticas en función de las experiencias de otros países nos indican que estos porcentajes fluctúan entre el 6 y 10 % de consumo de aceros especiales sobre el total de acero consumido en el país.

1.3.-ESTRUCTURA PRODUCTIVA DE LA INDUSTRIA SIDERURGICA.



.- Ubicación de Mepsa dentro de nuestra Estructura Productiva.-

C A P I T U L O I I

E L H O R N O E L E C T R I C O B A S I C O

II .- DEL HORNO ELECTRICO BASICO.

2.1 .- GENERALIDADES

Los hornos de este tipo se utilizan para fundir hierro y acero por medio del calor de un arco formado por la capa de escoria y los terminales de los electrodos, normalmente en número de 3 que pueden levantarse y bajarse para acomodarse a la altura de l metal y a la pérdida de longitud del electrodo.

Existen muchas variaciones en este tipo de horno, pero la mayoría de ellos consisten en carcasas cilíndricas revestidas de refractario, con un techo de cúpula y una puerta de carga lateral. Salta un arco entre cada electrodo y el metal líquido del baño, el cual es el conductor, usando una corriente alternada trifásica.

Los hornos de este tipo son oscilantes, por cuanto esta disposición permite descargar las escorias y colar luego el metal líquido; todos los movimientos son hidráulicos.

Los varios tipos de Hornos Eléctricos adoptados actualmente en las fundiciones pueden clasificarse como sigue:

A) Hornos Eléctricos de Arco:

Hornos de Arco Directo monofásico y trifásico.

Hornos de Arco Indirecto monofásico.

B) Hornos Eléctricos de Resistencia:

Hornos de resistencia no metálica o de electrodo radiante.

- Hornos de resistencia metálica.

C) Hornos Eléctricos de Inducción.

- Hornos de inducción de baja frecuencia.

Hornos de inducción de alta frecuencia.

Los electrodos atraviesan la bóveda para el caso de los de Arco Directo Trifásico, hay 3 electrodos verticales dispuestos, en planta, en los vértices de un triángulo equilátero. La altura de los electrodos encima de la superficie del baño es de terminada por reguladores automáticos. Se asume un consumo de 10 Kgs. de electrodos por tonelada de acero.

La tensión es del orden de 100 a 200 Voltios; la intensidad alcanza 15,000 Amperios por electrodo. La capacidad de los Hornos Heroult varía de 5 a 180 toneladas.

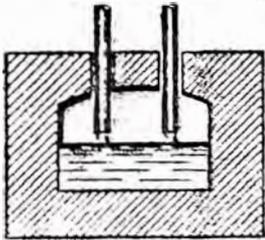


Fig. 1 - Horno de arco directo monofásico.

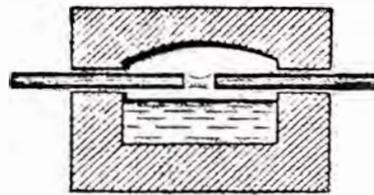


Fig. 2 Horno de arco indirecto.

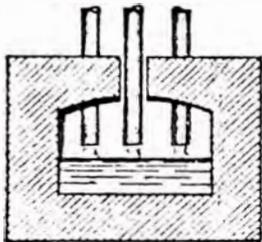


Fig. 3 - Horno de arco directo trifásico.

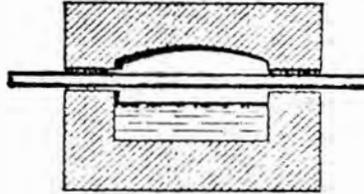


Fig. 4 Horno radiante de resistencia no metálica.

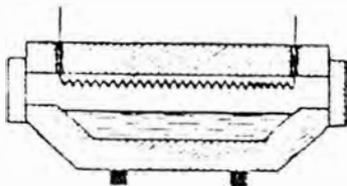


Fig. 5 - Horno de cámara con resistencia metálica.

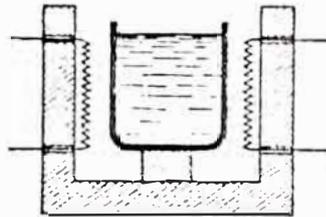


Fig. 6 - Horno de crisol de resistencia metálica.

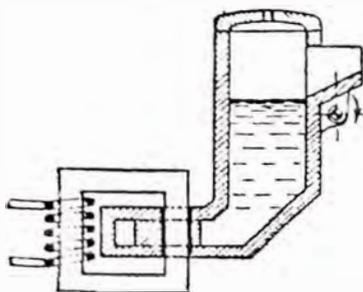


Fig. 7 Horno de inducción de baja frecuencia de núcleo magnético.

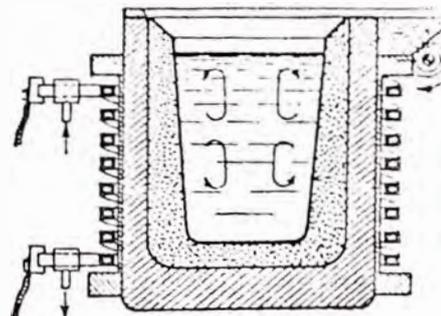


Fig. 8 - Horno de inducción de alta frecuencia sin núcleo magnético.

2.2 .- DESCRIPCION

El complejo fusor está compuesto de las siguientes partes:

- 1.- Crisol
- 2.- Bóveda
- 3.- Electrodo
- 4.- Brazos Portaelectrodos
- 5.- Transformador de Corriente
- 6.- Interruptor o Disyuntor.

1.- CRISOL.-

La capacidad de los hornos Mepsa varía de 5 a 5.5 Toneladas, los cuales resultan pequeños con otros que llegan hasta las 100 ton. y sin ir muy lejos, los hornos eléctricos de Siderperú tienen una capacidad de 30 Toneladas.

El crisol está constituido por un recipiente de plancha soldada o remachada con dos aberturas, una para la carga y otra para la colada (piquera) de abertura y de diámetro variables: por ejem. de 2 metros de diámetro para un horno de 3 Ton. a 6 m. para un horno de 60 toneladas.

La inversión se obtiene con un dispositivo electromecánico (torno) o bien hidráulicamente con una electrobomba que acciona uno o más cilindros hidráulicos.

Las exigencias de los materiales refractarios son:

- alta resistencia térmica,
- buena resistencia a los cambios de temperatura y de volumen,
- alta resistencia contra ataques químicos y mecánicos (resistencia al desgaste)
- buena actividad térmica y

- elevada resistencia eléctrica.

Según su reactividad química se clasifican en ácidos, básicos y neutros. Particularmente en Mepsa se usan, los crisoles básicos, revestidos de ladrillos sílico-aluminoso en el fondo, a continuación viene los ladrillos hecho a base de Cromita-Magnesita y finalmente un apisonamiento de carácter básico denominado Magnamix.

2.- BOVEDA/-

En los hornos de arco la bóveda está construída con material refractario, normalmente Sílice, porque es más económico, y dejando 3 aberturas para el paso de los electrodos. Su duración varía de 50 a 150 coladas según las condiciones de trabajo. En los hornos modernos, la bóveda se eleva para permitir la colocación de la carga, y el desplazamiento de la bóveda con relación al crisol se hace según diversas formas; la solución más extendida consiste en elevar la bóveda por medio de un gato hidráulico adyacente a la cuba o crisol del horno. El vástago de este está unido a un bastidor metálico que lleva de un lado la bóveda y del otro los pescantes portaelectrodos. El gato de elevación contiene una rampa helicoidal en combinación con el pistón. De esta manera, la bóveda, el mismo tiempo que es elevado, efectúa un movimiento de rotación de 80 a 90° que despeja completamente la cuba por la carga, esta carga se efectúa por medio de cubas de mando mecánico o de electroimanes.

3.- ELECTRODOS.-

En los hornos de arco y en los de resistencia no metálico la energía eléctrica es llevada a la plaza, donde se reali

za la fusión, por medio de conductores llamados electrodos. Estos deben soportar temperaturas elevadas y resistir también la acción corrosivas de las escorias, por lo que son fabricados con coque, antracita calcinada y de grafito.

Cuando derivan de los dos primeros productos, se llaman electrodos de carbón amorfo. En otro caso reciben el nombre de electrodos de grafito nacional. Los electrodos de carbón a morfo no están muy en uso: su empleo se reserva, sobre todo, a los hornos para aleaciones férreas. La unión de los electrodos se realiza con tubos o juntas fileteadas denominadas NIPLES, cuyas dimensiones son 72" x 9" y un peso equivalente a 100 Kgs., siendo el peso del niple de 5 Kgrs. aproximadamente.

En los Hornos de Arco tiene mucha importancia el consumo de electrodos referidos a las toneladas de productos terminados; ello es índice seguro de la marcha regular del horno.

4.- PORTAELECTRODOS.-

Sostienen las varillas o tubos de Cu que llevan la corriente a las Bridas de Cu que sujetan a los electrodos. Lo mismo las bridas que los electrodos deben calibrarse de forma que soportar sin calentarse con exceso la intensidad de corriente generada por el transformador. Los brazos portaelectrodos van conectadas con todo el sistema mecánico o hidráulico necesario para su levantamiento y descenso.

5.- EL TRANSFORMADOR.-

La corriente llega a los hornos desde la líneas distribuidoras de alta potencia, por ejemplo, de 13,000 a 22,000 voltios, y con adecuados transformadores, es reducido hasta 60 a 220 voltios con numerosos valores intermedios. En los

grandes hornos se emplea actualmente tambien los 350 voltios.

Los transformadores Trifásicos, pueden conectarse: Estrella-Estrella, Triángulo-Triángulo, Triángulo-Estrella, o Estrella-Triángulo. Los transformadores para los Hornos Eléctricos están diseñados para que el secundario, o sea, los que van conectados a los cables y a los electrodos, pase corriente de gran intensidad.

En el proceso metalúrgico, el voltaje en el primario es constante y alto pero en el secundario se puede regular a diferentes valores, para diferentes potencias. Así por ejemplo en el proceso de fusión se usará la máxima tensión en el secundario para que así se tenga la máxima potencia.

Normalmente los transformadores para hornos eléctricos tienen 10 posiciones en su primario. Esto se realiza mediante un selector de voltaje. El secundario en Triángulo es fijo y el primario 5 posiciones en estrella y 5 en triángulo.

6.- INTERRUPTOR O DISYUNTOR (Switchgear)

Es un aparato que está del lado de la alta tensión o de llegada. Su función es conectar o desconectar el transformador de la línea de alta tensión y proteger lo de sobrecarga o de fallas como por ejemplo: altas temperaturas. La sobrecarga se produce cuando por algún motivo los electrodos se quedan tocando la chatarra (corto circuito) en este momento la intensidad de corriente sube por encima de lo permisible y el transformador corre grave riesgo. El interruptor entonces, luego de unos segundos, corta la corriente.

Durante la operación y estando los electrodos haciendo a arco, no es recomendable cortar la corriente, es decir, abrir

el disyuntor, pues esto le causa daño, lo que se debe hacer es levantar los electrodos hasta que el arco se anula; ya sin carga el transformador, abrir el disyuntor. De igual manera para el arranque, primero cerrar el disyuntor y luego bajar los electrodos para que se haga arco.

2.3.- FUNCIONAMIENTO.

La conducción del Horno se hace desde el Tablero de Mando en el cual se dispone de: Un conmutador especial llamado TAP el cual regula los cambios de voltaje y está numerado del 1 al 4; un Reóstato, numerado del 0 al 100, el cual permite variar la resistencia de un circuito eléctrico.

FUSION DE LA CARGA.

Suponiendo que dentro de l Horno tenemos una carga de 5500 Kgs. válido para obtener un Acero de Bajó Carbono, las operaciones en cuanto a la conducción del Horno es como sigue: Se manipula el Reóstato a 80 y el TAP a 2, esta iniciativa tiene por objeto no producir una descarga intensiva de corriente a través de los electrodos contra la chatarra (esto se conseguiría si es que se inicia la fusión con Reóstato 100 y Tap en 1), con ello se conseguiría la ruptura de los electrodos.

Con Tap 1 y Reóstato 90 se logra concentrar la casi total intensidad de corriente que fluirá por los electrodos i llegará sobre el material a fundir. Por otro lado, operando con Tap 2 y Reóstato 80 el arco se extiende y mucho más cuando el Tap es 3 y el Reóstato 80, 70, 60 ...-

Es importante señalar que el TAP 1 se usa únicamente cuando se trata de fundir carga, es decir, después de los primeros 5 minutos .Durante el período Fin de Fusión - Colada se usa

el Tap 2 ó 3 teniendo al Reóstato tanto en 100 como en 50, de acuerdo a cómo nos encontramos con el baño metálico dentro del horno.

2.4 . VENTAJAS DEL HORNO ELECTRICO

- a) Capital invertido menor, intereses y amortización reducidos
- b) El rendimiento es mayor que en los mejores hornos de combustible.
- c) Gastos de mano de obra, conservación, menores.
- d) Se obtienen temperaturas más elevadas.
- e) El espacio ocupado por la instalación es más reducida.
- f) El manejo es fácil y la regulación es graduable en todas las fases de la operación.
- g) El calentamiento de la masa líquida se opera dentro de ella misma, por lo tanto es absolutamente directo y no desde el exterior, evitándose así la mayor parte de las pérdidas.
- h) Las altas temperaturas favorecen las combustiones internas y por lo tanto reducen totalmente el contenido del azufre y del fósforo, difíciles de conseguir en otros hornos.

2.5.- ENERGIA ELECTRICA CONSUMIDA.

Horno	<u>Kwh-Total</u> Horno	# Coladas	Kwh Total	Kgs.Chat. Fundida por <i>D/A.</i>	<u>Kwh</u> Ton.Fund.	Fecha (1976)	Kwh/Ton. Fundido diario.	<u>Kwh</u> Ton.Fund. Promed. diario.
1	23,300	6	81,700 24 Cola das	32,981	706	6/12	613	
2	26,500	9		51,538	514			
3	31,900	9		51,516	619			
1	28,500	8	91,000 27 Coladas	44,251	644	7/12	594	
2	27,300	9		51,734	527			
3	35,200	10		57,429	612			
1	29,300	8	75,800 21 Coladas.	46,149	634	9/12	631	
2	14,400	4		22,763	632			
3	32,100	9		51,197	629			
1	21,600	6	74,400 22 coladas	33,966	635	10/12	597	
2	26,300	8		45,956	572			
3	26,500	8		45,476	582			
1	23,600	7	51,500 15 Coladas	37,421	630	11/12	617	
2	15,400	4		22,861	673			
3	12,500	4		22,868				
1	22,900	6	83,200 24 Coladas	34,878	656	13/12	606	
2	27,100	9		51,862	522			
3	33,200	9		51,706	642			
1	20,400	6	87,200 27 Coladas	33,869	602	14/12	570	
2	29,100	10		56,775	512			
3	37,700	11		63,002	598			

604

C A P I T U L O I

T E C N O L O G I A G E N E R A L

III.- TECNOLOGIA DEL PROCESO DE ELABORACION DEL ACERO AL MANGANESO

3.1.- Generalidades

La técnica adoptada en la elaboración de Aceros al Manganeso, se inicia bajo una carga compuesta por Chatarra Manganeso o/y regresos del mismo producto, así como Chatarra Paquetes cuya composición se mostrará en el cuadro # 1

A continuación se presenta el diagrama correspondiente al seguimiento de la elaboración de estos aceros, es decir, desde la carga hasta la colada respectiva.

Es preciso anotar que dicho seguimiento mantiene una función concomitante con la parte eléctrica, através del tablero de mando en donde se regula el voltaje necesario en cada etapa del proceso como es fusión, oxidación, desoxidación etc.

En dicho tablero se tiene un Reóstato y un Tap y de cuyo manipuleo se controla el pasaje de electricidad por los electrodos en contacto con la carga en el horno.

En tal sentido con los Hornos Mepsa se tiene:

Reóstato 100 y Tap 1 la máxima concentración de corriente eléctrica, es decir, se consigue un arco bien corto de rápida penetración. Este arco es usado únicamente para fundir el metal. Con Reóstato 80 y Tap 2 ó 3 se obtiene un arco de mayor radio usado después de fundido el metal y para casos como el de mantener constante la temperatura del baño metálico.

3.2 .- DE LOS INSUMOS USADOS

1. Materias Primas e Insumos

- Chatarra
- Arrabio
- Pellets
- Ferroaleaciones
- Energía Eléctrica (600 Kwh/ton. aprox.)
- Electrodo de Grafito
- Refractarios básicos
- Dos grúas puente de carga
- Dos grúas puente de colada
- Una grúa puente auxiliar

2. Instalaciones Principales

- Tres hornos eléctricos ácidos de Arco de 6 toneladas de capacidad nominal.
- Un Horno Eléctrico Básico de Arco de 6 toneladas de capacidad nominal.
- Zonas del almacenamiento de chatarras.
- Taller de reparación de bóvedas, cucharas y preparación de material refractario.
- Un patio de vaciado del acero líquido a los moldes respectivos. (Sección Piezas)
- Un patio de vaciado del acero líquido a las coquillas respectivas. (Sección Bolas)

CUADRO # 1 : Análisis de Chatarras.

TIPOS	C	MN	SI	CR	NI	P	S
Chatarra Perú	.20	.35	.15				
Parrillas (Grate Bars)	.31	.75	1.65	26.48	12.03		
Cucharas (cch)	.11	.11	.11	13.30			
Cuchillos	.30	.11	.11	11.00			
Arrabio	4.0		1.30				
Chat. Ni-Hard	3.00	.60	.40	2.30	4.20		
Chat. Mn	1.20	13.0	.70	1.0			
Chat. Fe Fundid.	3.00	.70	2.20				
Chat. Perú		.45	.25				
Chat. Paquetes	.06	.33				.01	.01
Angulos (Chat. Arequipa)	.20	.35	.08				

LAS FERROALEACIONES

Las Ferroaleaciones empleadas son las que a continuación se detallan con sus respectivos análisis típicos:

1.- FERROCROMO DE ALTO CARBON (STD).

Análisis típico:

Cr.....	65 %
C	6 a 8 %
Si.....	3.5 %

Tamaño: 2" máximo.

2.- FERROCROMO DE BAJO CARBON

Análisis típico:

Cr.....	67 %
C	0.10 %
Si.....	0.75 %

Tamaño: 4" máximo.

3.- FERROMANGANESO DE ALTO CARBON

Análisis Típico:

Mn.....	75 %
C	6 a 8 %

Tamaño: inferior a 8" .

4.- FERROMANGANESO DE BAJO CARBON

Análisis típico:

Mn.....	80 %
C	1%
Si.....	2 %

Tamaño: 4" máx.

5. FERROSILICIO STD

Análisis Típico

Si.....75 %

Tamaño: 1/2 a 3" aproximadamente.

Nota: So se tienen registrados los porcentajes máxi-
m mos de C y Al que se pueden admitir.

6. FERROSILICOMANGANESO

Análisis Típico:

Si..... 19 a 23 %

Mn..... 65 a 70 %

C 1.5 %

Tamaño: 1 a 6"

7. FERROMOLIBDENO

Análisis Típico:

Mo..... 63 %

C 0.6 %

Cu..... 0.25 %

Si..... 0.90 %

S0.10 %

P 0.07 %

Tamaño: 3/4 a 3"

8. OXIDO DE MOLIBDENO

Análisis Típico:

Mo 57 %

Cu 0.30 %

S 0.10 % máx.

P0.15 %

Tamaño: En polvo y gránulos o tipo arena gruesa.

9. Níquel Electrolítico

Análisis Típico:

Ni..... 99.50%

Ni-Co..... 99.85 (1.5 de Co máx.)

Tamaño: 4 x 4".

10. FLUORITA

Análisis Típico:

CaF₂..... 86 a 90 %

SiO₂..... 3 %

Tamaño: 1 a 3"

11. CALCIO - SILICIO

Análisis Típico:

Ca 28% mínimo

Si 60% mínimo

Ca - Si..... 90%

Al 1.5 % máx.

Fe 3 a 5 % máx.

C 0.5 % aprox.

Tamaño: 13 mmr. aprox.

3.3 .- METODO DE FABRICACION DE LOS ACEROS AL MANGANESO

3.3.1 .- DE LA CARGA:

Nos referiremos a la conducción del proceso tal y como se lleva a cabo por hace muchos años, de esta manera podemos anotar que la carga está compuesta por:

Chatarra Paquetes: 18 a 22 %

Chatarra y/o Regresos Mn: 82 a 78 %

A continuación se da algunas cargas realizadas:

Chat. Paquetes:	1600	1000	1200	1000	1400
Chat. Mn :	2600	4200	4040	2800	1000
Regresos Mn :	<u>1000</u>	--	--	<u>1500</u>	<u>3200</u>
	5200	5200	5240	5300	5600

Cabe destacar que la carga total se completa con las adiciones de ferromanganeso, caliza y mineral; las cantidades de cada una de ellas las podemos apreciar en el cuadro general del proceso:

1.a) Caliza usada por Mepsa. Análisis Químicos.

Como hemos dicho, la adición de caliza y el mineral de efectúan al inicio de la primera carga, con un peso de 80 a 100 Kgs. de cada uno de ellos, de caliza se agregan de 30 a 40 Kgs. después del final de la fusión junto con 10 a 20 Kgs. de espato flúor, de acuerdo a cómo se presenta la escoria, es decir, si esta es densa y difícil de extraerla.

Sabemos perfectamente que la piedra caliza es el fundente normal para la fundición en general y su composición debe oscilar entre los límites siguientes:

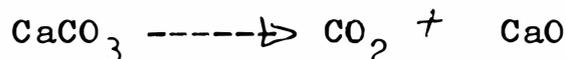
CaO54 %

CO₂42 %

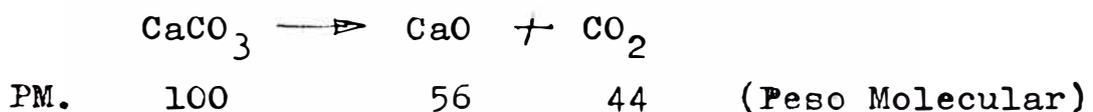
CaCO ₃	96 %
SiO ₂	2 % máx.
Al ₂ O ₃	1 % máx.
residuos	3% máx.

Una caliza que contenga poca cal y mucha sílice debe considerarse de mala calidad y si se emplea debe aumentarse el volumen de su carga, no sólo de piedra caliza sino también del coque necesario para fundir el mayor peso de la escoria. El tamaño recomendable oscila entre 30 a 40 mm. completamente limpia de polvo.

La cal (CaO) es la piedra cocida para eliminar de la misma el anhídrido carbónico (CO₂) según la reacción:



Se emplean en trozos humedecidos para las operaciones de fusión en el horno eléctrico con recubrimiento de Dolomita o Magnesita, siempre con el objeto de formar las escorias que cubren el metal líquido y sustraen sus impurezas (es decir, lo afinan) ; precisamente esta exigencia requiere un examen y comprobación de la cantidad y de las características de las escorias que conllevan, eficazmente, a plantear y asumir responsabilidades en el buen funcionamiento del proceso en cuestión. Dado que en el proceso de Aceración, las altas temperaturas alcanzadas, permiten la siguiente reacción:



Estequiométricamente significa que 100 Kgs. de caliza pura (CaCO₃) nos otorgaría 56 Kgs de CaO activa en la escoria desipándose 44 Kgs. de CO₂ activa como gas al medio ambiente.

Sucede que en la práctica no se consigue una caliza con una pureza del 100 %, pues encontramos impurezas como SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , residuos que, lógicamente, nos conducen a realizar balances de carga en forma más mesurada.

Metalúrgica Peruana ha usado , para la elaboración de sus aceros, una caliza Gris y una caliza Blanca, obtenidos de diferentes proveedores, y según los Análisis Químicos realizados en el Laboratorio de Docimasia de la Universidad Nacional de Ingeniería, obtuve los siguientes resultados porcentuales:

CUADRO # 2 : ANALISIS QUIMICOS DE CALIZAS.

	CALIZA BLANCA		CALIZA GRIS	
CaCO ₃	a)	85.75 %	a)	81.55 %
	b)	86.61 %	b)	84.14 %
CaO	a)	48.05 %	a)	45.69 %
	b)	48.61 %	b)	47.15 %
SiO ₂	a)	10.00 %	a)	4.40 %
	b)	9.60 %	b)	4.60 %
Fe ₂ O ₃	a)	1.12 %	a)	2.72 %
	b)	1.12 %	b)	1.97 %

	VALORES		PROMEDIOS	
CaCO ₃	86,25		82.85	
CaO	48.33		46.43	
SiO ₂	9.80		4.50	
Fe ₂ O ₃	1.12		2.35	

3.3-2 .- PERIODO DE FUSION

Muy importante es que la chatarra esté bien compartida en el horno, es decir, tratando en lo posible que en la parte superior se ubique la chatarra liviana y en la parte vaja, la pesada. Por otro lado, no es recomendable trabajar con toda la capacidad del transformador del Horno Eléctrico durante los primeros cinco minutos, esto, en salvaguarda del refractario de la bóveda, que se encuentra a poca distancia de los electrodos y la chatarra y cuya radiación generada resultaría peligrosa por las altas temperaturas alcanzadas en esa zona, de allí que es recomendable operar en esos primeros minutos **en Tap. 2 y Reóstato 90.**

Hemos presentado ya la naturaleza de la carga y es oportuno decir que tanto la Chatarra como los regresos Mn son materiales pesados y cuyas formas no permite hacer una sino 2 cargas, la segunda seguida de la primera y en tanto esta logre una fusión moderada (no una fusión total) de tal manera que por efecto de la temperatura alcanzada los materiales de los costados del horno bajen al fondo y así tener el suficiente espacio que dará paso a la segunda carga llamada tambien recarga. Es preciso anotar que estos aceros, por su estructura austenítica, no son magnéticos, de allí que una carga mal distribuída y con picachos sobresalientes fuera del horno conduce a pérdidas de tiempo en el afán de nivelar el horno y evitar la obstrucción de la entrada de la bóveda. De todas maneras tales defectos nos obliga la mano de obra en forma hábil.

Por otro lado, de acuerdo al cuadro general, me he permitido evaluar el tiempo promedio desde el inicio de la fusión

hasta la colada o sangrado del horno a la cuenara; este trayecto la he dividido en trances muy importantes a fin de asumir un tiempo promedio del proceso y así se tiene que:

- A.- De carga a Recarga : 48 minutos.
- B.- De Recarga a Muestra (al laboratorio): 55 Min.
- C.- De la Primera muestra a Colada : 62 min.

De tal manera que el tiempo promedio estimado, de operación en estos aceros al manganeso resulta 165 minutos o sea 2 horas 45 minutos.

El cuadro # 3 nos detalla sintéticamente el proceso de fusión de una colada.

1.- BALANCE DE CARGA HASTA EL FIN DE FUSION

Hemos dicho que para la elaboración de estos aceros se hacen 2 cargas y es precisamente con la segunda carga con la cual se agregan las Ferroaleaciones como son El Ferromanganeso, tanto el Std. como el B.C. (bajo carbono), en una cantidad que está de acuerdo al peso agregado de Chatarra y/o regresos Manganeso. De esta manera:

a)-	Regresos Manganeso:	3800	Kgs.
	Chatarra Paquetes :	1400	Kgs.
		<u>5200</u>	"

Para los efectos de los cálculos se considera tanto a los regresos como a la chatarra Mn con una composición de 13 % de Mn, en tanto la chatarra paquetes, como podemos apreciar en el cuadro de Análisis de Chatarra, sólo aporta 0.33 % de Mn, lo cual, es bajo respecto a las otras chatarras y por ello no se toma en cuenta en el cálculo previo.

Así mismo se considera una carga total de 5500 Kgs. pues

se tiene en cuenta la cantidad de mineral y caliza agregados al inicio de la carga.

Con 3800 Kgs. de regresos se tiene:

$$\frac{3800}{5500} \times 13 = 8.98 \% \text{ de Mn.}$$

Con la recarga se agregó 300 Kgs. de FeMn Std. el cual contiene 75 % de Mn.; de esta manera la cantidad de Mn aportado por esta cantidad, es en%:

$$\frac{300}{5500} \times 75 = 4.09 \%$$

Teóricamente al final de la fusión la composición por Mn dentro del horno debe ser de:

$$\begin{array}{r} 8.98 \% \\ \underline{4.09 \%} \\ 13.00 \% \end{array}$$

b) Ejemplo de otra colada:

Carga:

Regresos Mn	4300	Kgs.
Chatarra Paquet.	<u>1000</u>	"
	5300	"

% Mn :

$$\frac{4300}{5500} \times 13 = 10.16 \quad (1)$$

Con la recarga se agregaron 150 Kgs. de FeMn Std.

%Mn :

$$\frac{150}{5500} \times 75 = 2.04 \quad (2)$$

Teóricamente al final de la fusión se tendrá un porcentaje igual al de la suma de (1) y (2):

$$\begin{array}{r} 10.16 \% \\ \underline{2.04 \%} \\ 12.20 \% \end{array}$$

c) Carga:

Chatarra Mn	4200	Kgs.
-------------	------	------

c) Carga:

Chatarra Mn	4200	Kgs.
<u>chatarra</u> Paquet.	<u>1000</u>	"
	5200	"

$$\% \text{ Mn} : \frac{4200}{5500} \times 13 = 9.92 \%$$

Con la recarga se agregaron 270 Kgs. de FeMn Std.:

$$\% \text{ Mn} : \frac{270}{5500} \times 75 = 3.68 \%$$

Teóricamente al final del fin de susión se tendrá:

$$\begin{array}{r} 9.92 \% \\ \underline{3.68} \% \\ 13.60 \% \end{array}$$

Finalizada la etapa de fusión de la carga la masa líquida es recalentada por espacio de 10 a 15 minutos; pero previamente se ha agregado el Ferrosilicio (75%) Spiegel cuya cantidad tambien es dependiente de la cantidad de Chatarra y/o regresos Manganeso en el horno de tal manera que siendo su rango, para estos aceros, de 0.80 a 1.00 % el cálculo previo a su balance de carga es:

Consideramos que la carga por Chatarra y/o regresos manganeso tienen una cantidad porcentual de Si de 0.80 %, por tanto, si tomamos en cuenta un promedio de 4000 Kgs de la carga antes mencionada se tendrá en el horno:

$$\frac{4000}{5500} \times 0.80 = 0.53 \%$$

Repito, antes de la fusión total se agrega Ferrosilicio en una cantidad que va de 20 a 30 Kilos, de manera que teóricamente se tendrá en el horno el siguiente porcentaje:

$$\frac{30}{5500} \times 75 = 0.40 \%$$

En suma :	0.53	%	
	<u>0.40</u>	%	
	0.93	%	Si

Generalmente los porcentajes teóricos casi nunca se llegan a obtener debido a las oxidaciones producidas en el horno.

Durante esos minutos arriba mencionada se aprovecha para verificar la naturaleza de la escoria, es decir, si es o no fluida; si se presenta densa o espesa se agrega la caliza y espato flúor en una proporción que el propio supervisor o el hornero lo considere conveniente, según su experiencia, este oscila en una proporción de 4:1 (caliza:espato flúor); en caso de ser completamente espesa se agrega mayor cantidad de espato flúor a fin de fluidizarla.

Con la certeza de tener un buen baño y antes de remitir la primera muestra al laboratorio, el hornero remueve el baño con un fierro largo a fin de homogenizar la masa líquida y de esa manera asegurar una muestra representativa previa al análisis espectrográfico.

Una vez remitida la muestra, se efectúa el escoriado (slag off) correspondiente y con ello un error muy grave por cuanto como se ha podido demostrar esta escoria contiene elevada cantidad de óxido de manganeso, como podrá apreciarse más adelante. En cuanto a la cantidad de escoria podemos decir que varía del 5 al 8 % de la cantidad de la carga neta.

Obtenido el resultado de la primera muestra se realizan los ajustes de composición de los elementos tratando de conseguir entrar dentro de los rangos exigidos por las especificaciones técnicas para ellos se realizan los cálculos de reajus

te de los aleantes (FeMn y FeSi) teniendo en cuenta el aporte de Carbono del FeMn Std. y su comparación con la cantidad de Carbono porcentual en el resultado de la muestra.

Así mismo se hacen los cálculos por Silicio, se opera el horno en Tap 2 y Reóstato de 80 a 100 y para verificar la composición ideal se remite, por seguridad, una segunda muestra al laboratorio. Generalmente no todo lo que se ha agregado al baño por porcentaje de Mn se logra recuperar, siempre se pierde Mn que, como óxido, pasa a la escoria.

Si después de la segunda muestra aún no se ha conseguido el rango calculado de antemano, es de esperar que tal muestra no fue representativa y nuevamente hay que remitir otra muestra al laboratorio que de seguro ya nos otorgará datos más sinceros. Para nuestro caso el reajuste se reajuste se realiza tomando el límite superior de las especificaciones técnicas, en este caso 14 % de Manganeso.

A continuación se detallan algunos cálculos realizados con los reportes de colada realizados:

Colada #	Tipo	Fecha
1-27179	MB - 1	17/1/78.

Carga:	Chatarra Paquetes:	1900	Kgs.
	Regresos Mn :	<u>4200</u>	"
		5200	"
	Mineral :	70	"
	Caliza :	<u>80</u>	"
		5350	"

Bel Horno: Conectado : 3:45 am

Desconectado : 6⁵⁰ am.

Energía Eléctrica usada: 3950 Kwh.

ADICIONES:

FeMn Std.: 250 Kgs. con la carga.

250 " por ~~eje~~to de composición.

FeSi (Spiegel) : 20 Kgs. con la recarga.

45 " por reajuste de la composi
ción.

OCURRENCIAS:

4⁴⁰ Recarga más aditivos.

5⁴⁵ 1° lab. test.

5⁵⁰ Slag off.

6³⁰ 2° lab test.

El primer lab reportó:

C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu
0.78	10.40	0.15	0.017	0.034	1.10	0.085	0.14	0.1

Las especificaciones técnicas respecto a estos aceros son:

C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni	Cu
1.20	12.5	0.60	0.05	0.05				
1.30	14.0	1.00	máx.	máx.				

De:

REAJUSTES DE LOS ELEMENTOS:

De acuerdo a la composición resultante del primer lab test el ajuste de cada elemento es como a continuación se detalla.

REAJUSTE POR MANGANESO:

Como ya hemos dicho se trata de hacer los cálculos con el límite superior del rango establecido, y así se tiene:

$$\begin{array}{r} 14.00 \\ \underline{\underline{10.40}} \\ 3.60 \quad \% \quad \text{de Mn} \end{array}$$

La masa líquida pesa 5500 Kgs. de manera:

$$5500 \times 0.036 = 198 \text{ Kgs.}$$

Pero como la eficiencia de esta ferroaleación es de 75 % de Mn se tiene:

$$\frac{198}{0.75} = 264 \text{ Kgs. de FeMn Std.}$$

Como puede apreciarse líneas arriba, se adicionaron 250 Kgs. de este material.

REAJUSTE POR CARBONO

El primer lab test reportó 0.78 % de C y según las especificaciones técnicas se acepta de 1.20 a 1.30 % de C.

Cómo se llega al rango especificado?

Si nos remitimos a la composición química del FeMn Std. vemos que tiene 7 % de C; por tanto al agregar 250 Kgs. de esta aleación lleva inherente una cantidad fija de Carbono cuyo valor en % es como sigue:

$$\frac{250}{5500} \times 7 \rightarrow 0.32 \%$$

$$\begin{array}{r} \text{En total, se tiene:} \quad 0.78 \\ \underline{\underline{0.32}} \\ 1.10 \quad \% \end{array}$$

REAJUSTE POR SILICIO.

El primer lab reportó 0.15 % de Si. Para este caso se operó de la siguiente manera:

$$\begin{array}{r} 0.80 \quad - \quad \% \\ \underline{\underline{0.15}} \quad " \\ 0.65 \quad " \end{array}$$

La equivalencia en Kilogramos es como sigue:

$$\frac{5500}{75} \times 0.65 = 47.66 \text{ Kgs. de FeSi Std.}$$

El ajuste se hizo con 45 Kilos de FeSi, según se tiene anotado en el informe de colada.

En cuanto a problemas por Azufre y Fósforo altos no se tienen en esta colada.

Realizadas las adiciones correspondientes se calentó el baño, se removi6 el mismo y luego se remiti6 una segunda muestra cuyo resultado es el siguiente:

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
1.17	13.5	0.83	0.043	0.019	1.38	0.085	0.14	0.13

Como podemos apreciar los resultados son satisfactorios salvo con el Carbono, pues, se hizo un cálculo de hasta llegar a 1.10 y resulta que el análisis químico reporta 1.17 % y la razón a esta sorpresa estriba en que muchas veces las muestras remitidas al laboratorio no son representativas y para ello se exige siempre la remoción del baño metálico previa a la sacada de la muestra del horno de tal manera que se garantice la representatividad del baño y no caer en errores como estos.

Colada	Tipo	Fecha
1-27177	MB-1	16/1/78.

Carga:	Chatarra Paquetes:	1000 Kgs.
	Regresos Mn :	<u>4300</u> Kgs
		5300 "
	Mineral	80 "
	Caliza	<u>120</u> "
		5500 "

Horno Conectado: 9³⁰ am

Horno Desconectado: 12⁰⁰ m

Energía Utilizada : 3480 Kwh.

ADICIONES:

FeMn Std.	:	150	+	100	Kgs.
FeSi	:	20	+	30	"
SiCa	:	5.5			"
Al	:	12			"

Tanto el SiCa como el Al son adiciones que se realizan en la cuchara.

OCURRENCIAS: 11²⁰ lab test
 11²⁵ slag off (Escoriado)
 12⁰⁰ colada.

Resultado del primer lab test:

C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ci	Cu
1.1	12.5	0.48	0.016	0.038	1.12	0.70	0,15	0.116

REAJUSTES: Se agregaron 100 Kgs de FeMn Std. de manera que su aporte porcentualmente es:

$$\frac{100}{5500} \times 75 = 1.36 \% \text{ de Mn}$$

Teóricamente en el baño se tiene: 12.50
 11.36

 13.86 %

Con el FeMn Std. se adicionó en Carbono:

$$\frac{100}{5500} \times 7 = 0.12 \% \text{ de C.}$$

Teóricamente en el baño existe: 1.10 %
 0.12

 1.22 % C

SILICIO:

Se adicionaron 30 Kgs de FeSi Std. el cual representa:

$$\frac{30}{5500} \times 75 = 0.41 \% \text{ Si}$$

Teóricamente en el baño existe: 0.48 %
 0.41

 0.89 % de Silicio

Tanto los porcentajes de Azufre y fósforo se encuentran bajo límites exigidos y por tanto la muestra resulta buena.

Colada #	Tipo	Fecha
1-27120	MB-1	6/12/77

Carga:

Regresos Mn	4100 Kgs.
Chat. Paquete	<u>1200</u> "
	5300
Mineral	150 "
Caliza	<u>50</u> "
	5500 "

Horno Conectado: 6⁵⁰ am.

Horno Desconectado: 9²⁰ am.

Energia usada : 360⁰ Kwh.

ADICIONES:

CrMn Std.	: 100 (recarga) + 50 Kgs.
FeMn B.C.	: 160 (") + 40 "
FeSi Std.	: 20 (") + 30 "
SiCa	: 5.5 Kgs.
Al	: 12 "

OCURRENCIAS:

7 ³⁵	Recarga
8 ¹⁵	Se agregaron las ferroaleaciones (100 y 160)
8 ⁴⁰	Lab test
8 ⁴²	Slag off 30 Kgs. de caliza.

Resultado de la primera muestra (lab test).

C	Mn	Si	S	P	Mo	Cr
1.1	12.8	0.44	0.017	0.035	0.035	0.60

REAJUSTES:

DEL MANGANESO:

Con 50 Kgs. de FeMn Std. se tiene:

$$\frac{50}{5500} \times 75 = 0.68 \%$$

Con 40 Kgs. de FeMn B.C :se tiene:

$$\frac{40}{5500} \times 80 = 0.58 \%$$

NOTA: La eficiencia del Fe Mn BC (bajo carbono) es de 80 % de Mn. En suma se tiene:

$$\begin{array}{r} 0.68 \\ \underline{0.58} \\ 1.26 \end{array} \quad \% \quad \text{Mn}$$

DEL MANGANESO:

Como se agregaron 50 Kgs. de FeMn Std. se tiene:

$$\% \text{ C: } \frac{50}{5500} \times 7 = 0.06$$

De los 40 Kgs. de FeMn BC.: Visto que el FeMn BC contiene 1% de Carbono en su composición, ésta cantidad es ínfima tal como se puede apreciar:

$$\% \text{ C: } \frac{40}{5500} \times 1 = 0.007$$

DEL SILICIO:

Se agregaron 30 Kgs. de FeSi Std.

$$\frac{30}{5500} \times 75 = 0.41 \% \text{ de Si.}$$

Teóricamente en el baño metálico existe:

$$\begin{array}{r} 0.44 \\ \underline{0.41} \\ 0.85 \end{array} \quad \% \quad \text{de Si}$$

Análisis Final:

C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo
1.08	12.5	0.78	0.047	0.017	0.66	0.14	0.035

Como puede apreciarse, de la comparación del resultado de la primera y de la segunda nuestra, la adición de 40 Kgs de FeMn BC y 50 Kgs de FeMn Std. no hay significado un aumento en la composición porcentual de Mn a igual manera con el % de carbono.

Colada #	Tipo	Fecha
1-27059	MB- 2	22/11/77.

Carga:	Chatarra Paquetes:	1200	Kgs.
	Regresos Mn :	4000	"

		5200	"

Mineral : 70 Kgs.

Caliza : 150 "

Horno Conectado: 4⁵⁵ am.

Horno Desconectado: 7³⁰ am.

Energía Usada: 4010 Kwh.

ADICIONES:

FeMn Std,:	150 + 80	kgs.
FeMn BC :	100 + 290	"
FeSi :	73 + 10	"
CaSi :	5.5	"
Al :	12	"

OCURRENCIAS:

5 ³⁵	Recarga
6 ¹⁰	Se agregan las Ferroaleaciones (150yl100)
6 ³⁰	Lab test.
6 ³²	Slag off.
6 ⁵⁵	segundo lab test.

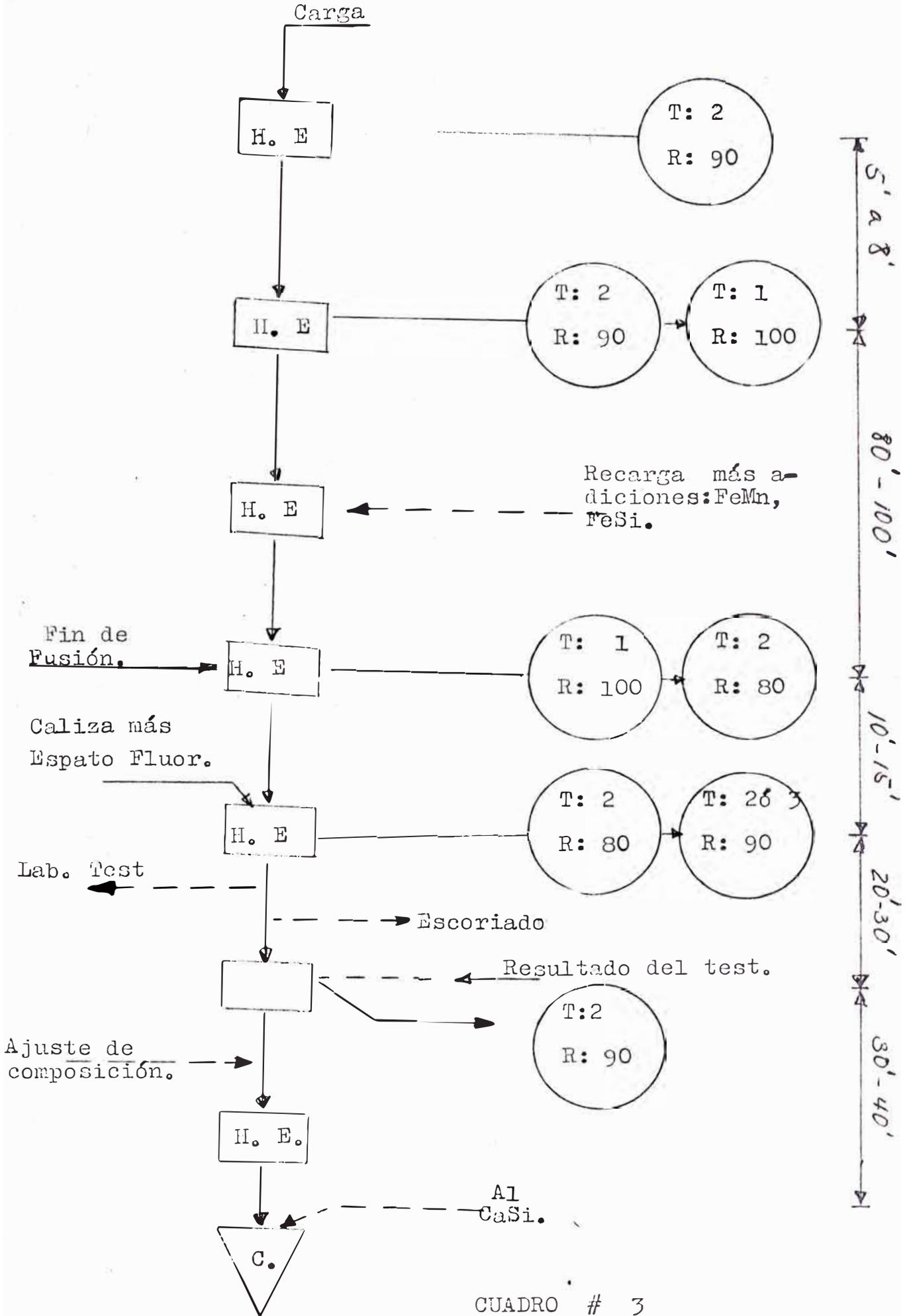
Resultados de las muestras remitidas al laboratorio:

C	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	Ni
1.0	9.5	-	0.014	0.034	0.70	0.045	0.16
0.97	8.9	-	0.012	0.037	0.78	0.050	0.19

El análisis final fue:

1.0	13.0	1.08	0.015	0.035	0.70	0.040	0.10
-----	------	------	-------	-------	------	-------	------

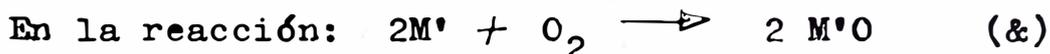
FLOW SHEET DEL PROCESO DE FUSION



3.3-3 .- ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE OXIDACION

a) FUNDAMENTO TEORICO:

Las condiciones de oxidación vienen determinadas por la termodinámica. Consideremos una impureza M' que da una impureza de $M'O$, la cual debe ser eliminada en un metal base M , que da un óxido MO .



el elemento M' no se encuentra libre, sino disuelto en el metal base M y hay que tener en cuenta la actividad del elemento M' en el baño fundido, la cual depende de la concentración.

Si el metal M' es totalmente soluble en el metal M a la temperatura considerada y si la solución es ideal, su actividad es igual a su fracción molar. Si la solubilidad es limitada, la actividad es igual a la relación entre la concentración y la concentración de saturación a la temperatura considerada.

En realidad, en el metal M fundido se establece un equilibrio:



este equilibrio, función de la temperatura, está caracterizado por la constante.

$$K_T = \frac{a_M a_{M'O}}{a_{M'} a_{MO}} = \frac{1}{a_{M'} a_{MO}}$$

Si $M'O$ disuelto está en equilibrio con $M'O$ puro.

Se ve claramente que la eliminación de M' será tanto más completa cuanto mayor sea la cantidad que el metal M haya disuelto de su óxido MO . El óxido MO hace de portador de oxígeno.

Una buena operación de afino llevará consigo inevitablemente la oxidación del metal base el cual, antes de ser utilizado,

deberá sufrir una desoxidación.

Por otra parte, la temperatura no sólo interviene en los equilibrios tipo (L) sino también sobre la velocidad de reacción y así mismo sobre la velocidad de difusión del oxígeno, tanto si está libre como si es llevado por el óxido MO.

En realidad, el elemento M' no es el único que hay que eliminar del seno del metal y puede establecerse una competición entre varias reacciones del tipo (L). Si se encuentra presente otro elemento M' más oxidable que M', su presencia puede oponerse totalmente a la eliminación de M', lo cual no empezará hasta que haya desaparecido completamente el elemento M'. Esto es lo que sucede, por ejemplo, en el afino de la fundición: el Carbono se opone a la eliminación del fósforo, puesto que el óxido de fósforo es reducido por el carbono.

b) ESTUDIO DE LA ELIMINACION DEL OXIDO

-EL OXIDO M'O ESTA DISUELTTO EN EL METAL M FUNDIDO.

La eliminación del óxido resulta entonces muy difícil: hay que hacer que el óxido se concentre en una escoria que sobrenade el metal. Interviene entonces un equilibrio escoria-metal que se caracteriza, a una temperatura dada, por un coeficiente de reparto del óxido M'O entre los dos líquidos en contacto.

El coeficiente de reparto depende de la temperatura y de la naturaleza de la escoria en contacto con el metal. Así una escoria ácida a base de sílice fijará activamente los óxidos muy básicos como el MnO o el FeO. En cambio una escoria básica a base de cal y de magnesia favorecerá la eliminación de los óxidos de tendencia ácida como SiO_2 , P_2O_5 , Al_2O_3 .

En cada caso particular deberá hacerse un estudio del equilibrio metal-escoria.

La consideración del equilibrio no es suficiente, sino que deberá tenerse en cuenta la cinética de la transferencia del óxido desde el metal fundido hacia la escoria fundida. Esta transferencia sólo puede realizarse a través de la superficie en contacto de los líquidos. Para mantener la actividad del elemento fijador, se acude a veces a la formación de una emulsión metal-escoria e incluso a la renovación de la escoria. Esto explica el empleo de sucesivas escorias en ciertos números de operaciones de afino.

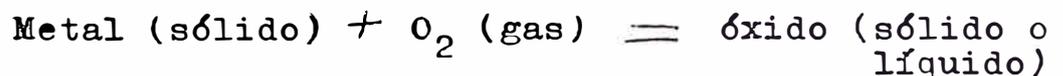
3.4 .- EL DIAGRAMA DE ELLINGHAM

3.4-1 FUNDAMENTO TEORICO:

Este diagrama representa, en función de la temperatura, la variación de entalpía libre (o Energía Libre) de referencia que acompaña a la formación de diversos compuestos. Fueron propuestos inicialmente por Ellingham en 1944. Nos limitaremos a considerar el caso de ciertos óxidos.

El diagrama se refiere a la formación del óxido a partir de un mol de oxígeno y de la cantidad apropiada del cuerpo oxidable. Cada una de las curvas está constituida por una serie de segmentos de recta limitados por un punto de fusión F o de Ebullición E del elemento o del óxido formado. La diferencia de pendiente entre dos trozos consecutivos no es apenas sensible más que en caso de un punto de ebullición (E).

Si se considera el conjunto de las curvas, se comprueba que las pendientes de las mismas es sensiblemente las mismas salvo si hacia la derecha, se sobrepasa un punto de ebullición (este es el caso del Hg, Zn, Mg, Ca). Este hecho se explica fácilmente. La pendiente es igual en valor absoluto a la variación de entropía de la reacción. Para todas las reacciones del lado de las temperaturas bajas se tiene:



y la variación de entropía está esencialmente determinada por la desaparición de un mol gaseoso de oxígeno. Una excepción, muy importante desde el punto de vista técnico, está constituida por las reacciones de oxidación del Carbono. Para la reacción:



La pendiente es negativa. La causa de ello es el aumento

de entropía debida al aumento de volumen gaseoso. La afinidad del Carbono por el oxígeno aumenta con la temperatura: CO es una de las moléculas más estables que se conocen, junto con N₂ y FH puesto que todavía existe en las proximidades de los 6000 °C.



la recta es horizontal y la reacción ocurre sin variación del número de moléculas gaseosas.

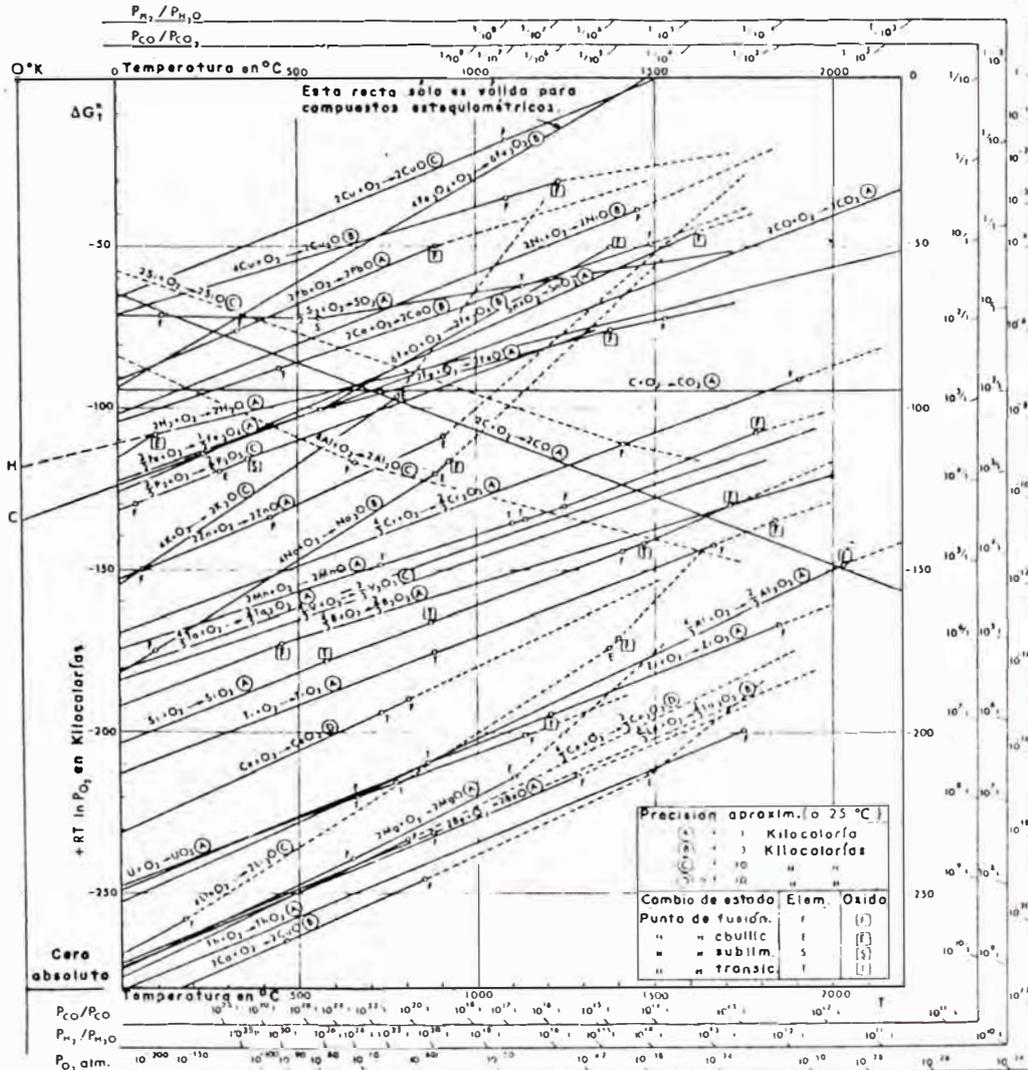


FIG. # 9: Entalpía libre de formación de algunos óxidos en función de la temperatura

4.4-2 REDUCCION DE LOS OXIDOS LIBRES

Consideramos la reacción general de oxidación exotérmica:



reacción en la que interviene una molécula de oxígeno, DG es negativo. La variación de entalpía libre DG_T que acompaña esta reacción a temperatura y presión constantes, está relacionada con la variación de entalpía libre standard DG°_T , con las actividades a_i de los cuerpos en presencia y con presión parcial de oxígeno pO_2 por la ecuación:

$$DG_T = DG^\circ_T + RT \log \frac{a_{\text{óxido}}}{a_{\text{metal}} pO_2} \quad (2)$$

Cuando DG_T es negativo la reacción (1) es termodinámicamente posible en el sentido 1; si DG_T es positivo la reacción sólo podrá producirse en sentido contrario. Cuando se establece el equilibrio a la temperatura T, DG_T es nulo: entonces la ecuación (2) nos da:

$$DG^\circ_T = -RT \log \frac{a_{\text{óxido}}}{a_{\text{metal}} pO_2} = -RT \log K_T$$

Si el óxido no se aparta de la estequiometría y si el metal y el óxido se encuentran en las condiciones standard (sólido o líquido puro) con una actividad igual a la unidad:

$$K_T = \frac{1}{pO_2}$$

$$\begin{aligned} \text{De donde: } DG^\circ_T &= DH^\circ_T - TDS^\circ_T = -RT \log \frac{1}{pO_2} = RT \log pO_2 \\ &= 4.575 \log pO_2. \end{aligned}$$

DH°_T y DS°_T son función de la temperatura pero de hecho varían poco y pueden considerarse como constantes en un intervalo de temperatura en que no interviene ninguna transformación física (alotropía, fusión, volatización) del metal o del óxido. La función $DG^\circ_T = f(T)$ es prácticamente una recta de pen-

diente-DS y de ordenada DH° en el origen. Cuando se produce una transformación del metal o del óxido, DS varía bruscamente y la función DG_T presenta una variación brusca de pendiente: si el metal funde o se volatiliza la pendiente aumenta; si el óxido funde o se volatiliza la pendiente disminuye.

4.4-3 ESTUDIO DE UNA REACCION DE REDUCCION

Consideremos las 2 reacciones:



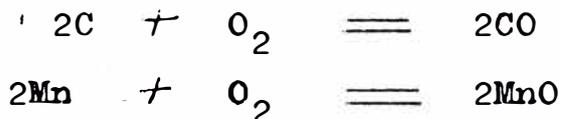
caracterizados respectivamente por las variaciones de entalpía libre DG° y DG'° . El Diagrama de Ellingham permite si, a una temperatura T, el elemento M' podrá reducir el óxido $M_x O_y$ o no. Si $DG_T'^{\circ} > DG_T^{\circ}$ en valor absoluto, el elemento M' podrá reducir $M_x O_y$: las intersecciones con la recta de abscisa T de las curvas representativas 1 y 2 son tales que el punto correspondiente a la reacción 1 se encuentra por encima del punto correspondiente a la reacción 2.

Por ejemplo a $1500^{\circ}C$ el óxido ZrO_2 puede ser reducido por Ca pero no por Mg, Ti o C; a $1000^{\circ}C$ el Cr_2O_3 puede ser reducido por Mn, Si etc.

Por otro lado, la importancia del paso de metal al estado gaseoso aparece claramente en el diagrama; así el Mg reduce al Al_2O_3 por debajo de $1460^{\circ}C$, pero a mayor temperatura es el aluminio el que reduce MgO.

Cuando existe intersección de las curvas características de dos elementos distintos hay equilibrio a la temperatura de

intercepción. A 1450°C las dos curvas que corresponden a las reacciones:



se cortan. A esta temperatura:

$$RT \log \frac{(CO)^2}{(C) \cdot pO_2} = RT \log \frac{(MnO)^2}{(Mn)^2 \cdot pO_2}$$

de donde:

$$\frac{(CO)}{(C)} = \frac{(MnO)}{(M)}$$

A 1450°C, el equilibrio:



se caracteriza por $K_T = 1$

4-4 CALCULO DE LA TENSION DE DISOCIACION DE UN OXIDO.

Veamos cómo se determina la tensión disociación del óxido de FeO a 1100°C. El Diagrama de Ellingham da el valor de $DG_{1373} = -84,000$ Calorías para la reacción de formación del óxido:

$$2Fe + O_2 = 2FeO$$

$$DG_T^0 = RT \log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} \cdot pO_2} = -RT \log K_T = -RT \log \frac{1}{pO_2}$$

donde: $K_T = \frac{1}{pO_2}$

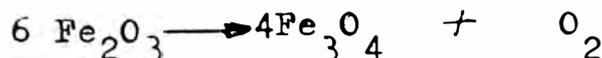
$$DG_T^0 = RT \log pO_2$$

Reemplazando datos:

$$\log pO_2 = \frac{-84,000}{4.575 \times 1373} = -13.40$$

$$pO_2 = 4 \times 10^{-14} \text{ atmf.}$$

de igual manera, la tensión de disociación de Fe_2O_3 según la reacción:



$$DG_T = - RT \log \frac{a_{Fe}^3 \cdot a_{O_2}^4 \cdot p_{O_2}}{a_{Fe_2O_3}} = - RT \log p_{O_2}$$

$$\log p_{O_2} = \frac{- DG_T^0}{RT}$$

según el diagrama a 1000°C, $DG_T^0 = 32000$ calorías.

$$\log p_{O_2} = \frac{-32000}{4.575 \times 1273}$$

o sea: $p_{O_2} = 3.2 \times 10^{-6}$, valor bastante más elevado que para FeO.

DISOCIACION DEL FeO:



A 1100°C: $DG = 84000$ calorías.

$$DG = RT \log \frac{a_{Fe} \cdot p_{O_2}}{a_{FeO}}$$

Como la actividad de los elementos puros es 1, todo se reduce a:

$$DG_T^0 = RT \log p_{O_2}$$

$$\log p_{O_2} = \frac{DG_T}{RT} = \frac{84000}{4.575 \times 1373} = 13.37$$

$$\log p_{O_2} = 13.37$$

$$p_{O_2} = 2.34 \times 10^{13} \text{ atmf.} \quad (1)$$

A 1500°C: según el Diagrama; $DG = 7300$ cal.

$$\log p_{O_2} = \frac{DG_T}{RT} = \frac{73000}{4.475 \times 1373}$$

$$\log p_{O_2} = 11.62$$

$$p_{O_2} = 4.18 \times 10^{11} \quad (2)$$

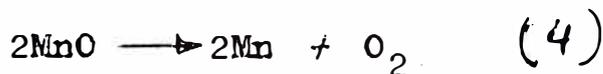
De acuerdo a (1) y (2) podemos concluir que la ecuación de asociación A se lleva a cabo en todo momento.



Del gráfico se tiene:

a 1600°C $DG = -116,000$ Cal.

Si consideramos la disociación del MnO se tiene: $DG = +116,000$ calorías.



$$DG = -RT \log \frac{a_{\text{Mn}} \times p_{\text{O}_2}}{a_{\text{MnO}}} = -RT \log p_{\text{O}_2}$$

$$\log p_{\text{O}_2} = \frac{-DG}{RT}$$

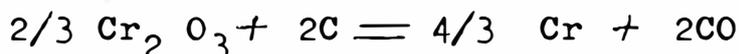
$$\log p_{\text{O}_2} = \frac{-116000}{4.575 \times 1873} = -13.53$$

$$p_{\text{O}_2} = 2.95 \times 10^{-14} \text{ atmf.}$$

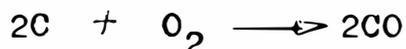
De acuerdo a este resultado podemos deducir que la ecuación 4 de disociación no se lleva a cabo tal como se escribe, sino que se cumple la reacción inversa, es decir, la ecuación 3.

3.4-5 CALCULO DE UNA PRESION DE EQUILIBRIO

Consideremos la ecuación de reducción del óxido de cromo por el Carbono:

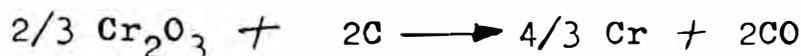


determinemos la tensión del CO a 1000°C. El valor de DG que corresponde a esta reacción se deduce de la variaciones de en talpía libre que corresponden a las 2 reacciones siguientes:



Los respectivos valores de DG_{T}° de estas 2 reacciones a 1000°C son: -128,250 y -106,250 calorías respectivamente.

Así pues para la reacción global:



DG_{T}° es igual a 22,000 calorías.

Este valor positivo de DG_{T}° prueba que la reacción tiende a pro

ducirse en sentido inverso cuando todos los cuerpos que participan en ella se hallan en su estado standard, siendo entonces la presión de CO de 1 atmósfera. El cálculo de la constante de equilibrio a 1000°C según:

$$DG_{T}^{\circ} = -RT \log K \quad \text{con } K = (p_{CO})^2$$

de la presión de equilibrio de CO a 1000°C, suponiendo que Cr_2O_3 , C y Cr están en estado puro.

$$22,000 = -4.57 \times 1273 \times 2 \log (p_{CO})$$

$$\log (p_{CO}) = -1.89$$

$$p_{CO} = 1.3 \times 10^{-2} \text{ atmf.}$$

Así el estado de equilibrio a 1000°C sólo podrá desplazarse en el sentido de la reducción de Cr_2O_3 si se tiene un vacío inferior a 10^{-2} atmósferas.

4.4-6 COMPARACION DE LOS PODERES REDUCTORES DE LOS CUERPOS

Un elemento A reducirá un número de óxido tanto más elevado cuanto $DG^{\circ}_{(AO)}$ sea más pequeña, es decir, cuanto que la recta representativa esté más baja.

A partir de los ejemplos representados sobre el diagrama mostrado, se establece fácilmente el orden de poderes reductores en el sentido decreciente.



Cuando las rectas representativas de 2 reductores se cortan el orden de los poderes reductores también se cortan. Así:

El carbono es mejor reductor que el hidrógeno a partir de 640°C.

El Hidrógeno es mejor que el óxido de Carbono a partir de 950°C.

El Carbono no es mejor que el óxido de Carbono a partir de 740°C.

Cuando se considera el Carbono, generalmente se supone que se oxida en CO_2 . Esto puede hacerse sin ningún error por-

que por encima de 900°C el carbono se oxida dando esencialmente CO .

El carbono es un reductor excepcional; en efecto, mientras que la afinidad de los metales para el oxígeno decrece cuando la temperatura se eleva, únicamente de poder reductor del carbono crece con la temperatura, para una temperatura suficiente (que puede sobrepasar los 2000°C), todos los óxidos metálicos pueden ser reducidos por el Carbono. Esto explica porqué el Carbono es utilizado para la extracción de numerosos metales.

Se insiste entonces de que, sin embargo, la teoría no permite suprimir la experimentación. No basta que una reacción sea termodinámicamente posible para que presente un interés práctico posible. Es necesario que la velocidad de reacción tenga un valor notable, esta condición necesita una temperatura suficientemente elevada y un buen contacto entre los reactivos.

Además, las hipótesis simples que hemos adoptado no nos permiten resolver más que los casos elementales.

Para estudios más profundos, no es permitido despreciar la influencia de los sólidos y líquidos en las expresiones de la entalpía libre y es necesario hacer intervenir la noción de actividad.

C A P I T U L O V
D E L A S E S C O R I A S

IV.- DE LAS ESCORIAS

4.1.- IMPORTANCIA DEL HORNO ELECTRICO DE ARCO EN LA FORMACION DE ESCORIAS REDUCTORAS.

La Metalurgia del Horno Eléctrico está fundado sobre las mismas bases que la del Horno Martin, de la cual, de hecho no difiere. Lo que cambia son las nuevas posibilidades de bidas a las siguientes características:

1º Temperatura más elevada y más fácilmente regulable; de aquí el posible empleo de escorias más refractarias, por cierto, con otras propiedades.

2º Posibilidad de tener una atmósfera neutra o reductora de aquí que sea posible el empleo de escorias muy reductoras con proporciones extremadamente pequeñas o nulas de óxidos de hierro libre. De allí la importancia de la formación de las escorias.

En realidad la mayor parte de los aceros de Horno Eléctrico se fabrican con recubrimiento básico, ya que, efectivamente en estas condiciones es cuando se pueden aprovechar las particularidades y ventajas de este proceso, ventajas que residen esencialmente en la posibilidad de una desoxidación y de una desoxidación total.

Tenemos según esto una posibilidad teóricamente simple para disminuir el contenido de óxido de hierro del baño metálico; actuar sobre el de la escoria. Bastará, pues, tener en contacto con el baño una escoria con una proporción de óxido de hierro tan pequeño como sea posible, y dejar en contacto metal-escoria bastante tiempo para que se pueda establecer el equilibrio a medida que el óxido de hierro pase del metal a la escoria, se le destruirá en ella por adiciones reducto-

ras y se llegará así a contenidos de óxidos de hierro en el metal tan pequeños como sea posible y esto sin haber producido en el metal ningún residuo puesto que las reacciones de desoxidación, propiamente dichas, se han verificado enteramente en la escoria.

Desde luego se señala que éste método no puede aplicarse más que en el Horno Eléctrico por las razones siguientes:

1° Para que el metal y la escoria puedan reaccionar, es preciso que la escoria esté bien fluída, o sea, que tenga una temperatura elevada, mayor que la que es posible alcanzar en un Horno Martin. Como veremos, la escoria contiene siempre una gran proporción de cal y, a pesar de la adición de fundentes su fusibilidad es pequeña.

2° El carácter desoxidante de la escoria no puede ser mantenida mas que en una atmósfera neutra o reductora. Este no es el caso del horno Martin, donde, al contrario, los productos de la combustión son oxidantes, sea como consecuencia de un exceso de oxígeno, sea por la presencia del Anhídrido Carbónico (CO_2). Sólo el Horno Eléctrico permite obtener una atmósfera reductora, gracias a la ligera combustión de los electrodos.

Se reúnen pues en el Horno Eléctrico las condiciones para realizar una buena desoxidación por difusión (a través de la escoria). Según el tipo de escoria formada (Blanca ó Carbúrica) es de esperarse se deje en contacto con el baño durante bastante tiempo, para que el óxido de hierro disuelto en el metal tenga tiempo de difundir y reducirse dentro de la escoria; el período de desoxidación puede durar de 2 a

3 horas y algunas veces más según el grado de pureza deseado.

Durante este tiempo la composición de la escoria se mantiene constante con adiciones convenientes de cal, de espato fluor o de coque pulverizado. Además del coque se emplea frecuentemente otros reductores, cuando se quiere conseguir una desoxidación enérgica. Así tenemos el Ferrosilicio en polvo repartido periódicamente sobre la superficie de la escoria o reductora más enérgica aún, tales como el Siliciuro de Calcio o Aleaciones de Silicio-Aluminio.

Durante este período de desoxidación, la composición del baño puede conocerse mediante análisis químicos. En este momento es cuando se añaden los elementos especiales, más o menos tarde según la sensibilidad que tengan estos elementos para la oxidación. La introducción prematura de un elemento oxidable tal como el cromo (Ver Diagrama de Ellingham) en un baño desoxidado insuficientemente, entrañará una pérdida de Cromo, mientras que si se añade demasiado tarde no habrá tiempo suficiente para la decantación y eliminación de impurezas y las inclusiones apertadas por la Ferroaleación, ó, formadas por reacción del baño.

La operación termina antes de la colada, ajustando la composición del acero al tipo deseado. Falta decir que en esta operación de desoxidación no podemos más que dar ideas generales, pues la obtención de aceros de calidad necesita una técnica muy precisa y la menor falta se paga con una pureza menor en el acero, o una calidad insuficiente.

No señalaremos más que una dificultad entre las que con mayor frecuencia se presentan: La Escoria.

4.2.- PROPIEDADES DE LAS ESCORIAS.

4.2.1.- CONDUCTIBILIDAD ELECTRICA Y TERMICA.

La Sílice fundida es levemente conductora de la electricidad. Sin embargo, por adición de un fundente tal como CaO o bien FeO o MnO, aumenta notablemente la conductibilidad de las escorias que, en general, es bastante mayor que la de los óxidos puros. Esta mayor conductibilidad se explica por la formación de iones, siendo la sílice un solvente ionizante.

Las medidas de conductividad permiten determinar el grado de ionización de una escoria. En los casos de los Silicatos de Hierro y Manganeso, esta conductividad es demasiado grande para poder explicarla mediante la conducción iónica solamente. Hay que suponer entonces que la conducción es en parte electrónica.

La conductividad eléctrica de las escorias depende no solamente de los iones presentes, sino también de su movilidad que es una función de su tamaño y la viscosidad de ella en la cual se desplaza.

La conductividad térmica de las escorias es, en general, muy baja. Sin embargo, puesto que la transferencia de calor a través de las escorias líquidas se hace casi exclusivamente por convección, las pérdidas de calor a través de ellas son mucho mayores que las que se podrían calcular a partir de la conductividad solamente.

4.2.2 .- VISCOSIDAD DE LAS ESCORIAS.

La viscosidad de una escoria depende principalmente de dos factores: su composición y temperatura.

Cuando aumenta la temperatura, la viscosidad "n" de una

escoria de composición dada en forma exponencial:

$$n = A \cdot \exp(E_n/RT)$$

En esta expresión, A es una constante y E_n es la energía de activación de la escoria y depende de la composición de esta.

La disminución de la viscosidad de la Slica fundida con la temperatura es poco pronunciada, lo cual indica que la energía de activación es grande. El valor de esta Energía baja rápidamente con la adición de un fundente tal como los óxidos básicos, los cuales como se ha visto, rompen los enlaces entre los tetraedros de Sílice.

De la misma manera que los óxidos básicos se emplean como fundentes de las escorias ácidas, la Sílice sirve de fundente para las escorias básicas. En las figuras adjuntas se pueden observar cómo varía con la temperatura la viscosidad de las escorias de alto horno de distintas composiciones, tanto ácidas como básicas. Los dos diagramas permiten comprobar la disminución exponencial de la viscosidad con la temperatura. Se puede notar también que las escorias básicas a pesar un punto de fusión mucho más alto, tienen viscosidades que disminuyen con la temperatura. La Energía de activación de estas escorias es mucho menor que la de las escorias ácidas por las razones expuestas. La viscosidad más baja se obtiene con un "índice de basicidad" ($i = \text{CaO/SiO}_2$) de 1.35.

En Metalurgia cuando la viscosidad de una escoria disminuye lentamente al subir la temperatura, esta se denomina "escoria larga". Las escorias "cortas" por el contrario, son aquellas en las cuales la viscosidad decrece rápidamente con la temperatura. Las escorias ácidas son largas mientras que

las básicas son "cortas" .-

Viscosidad de Escorias de Alto Horno.-

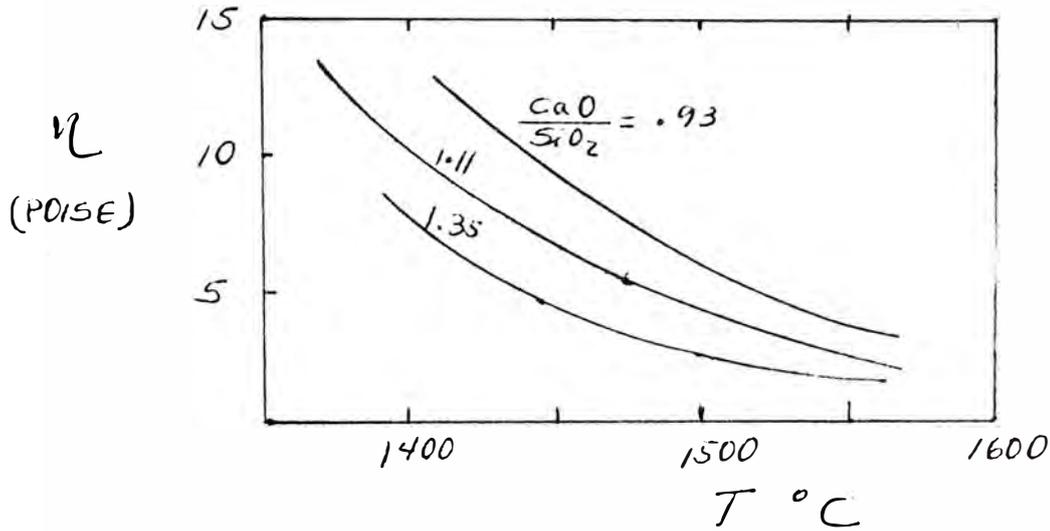


Fig. N°10 : Escorias Acidas.

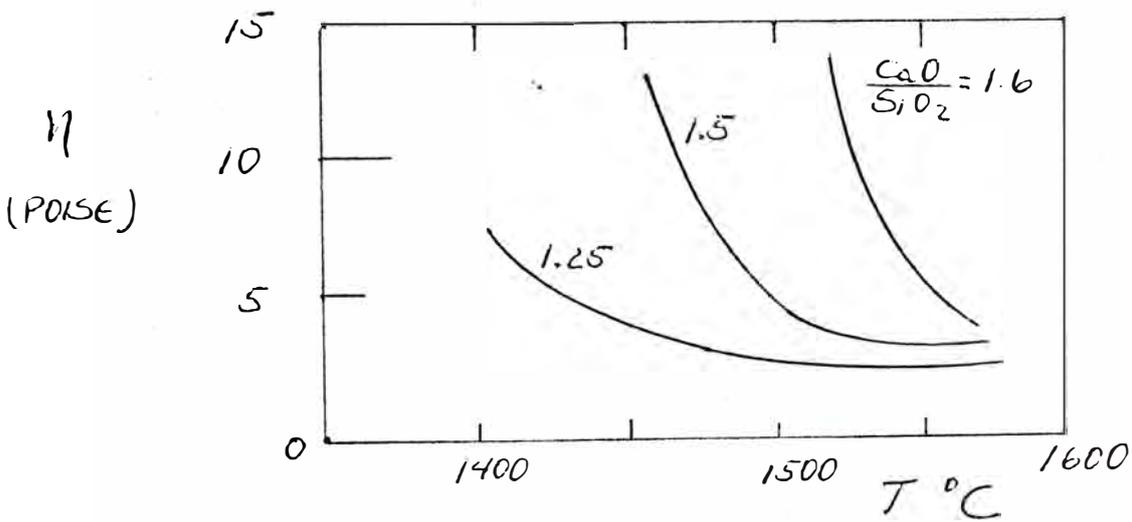


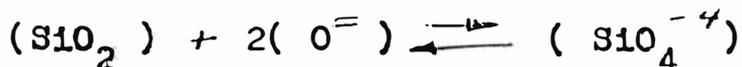
Fig. N°11 : Escorias Básicas.

4.2.3.- BASICIDAD DE LAS ESCORIAS.

Según la teoría de Bronsted, un ácido es un cuerpo capaz de suministrar uno o varios protones H^+ en soluciones acuosas, mientras una base puede captar este protón. En las escorias donde la mayor parte de los constituyentes son óxidos un ácido es aquel que absorber uno o varios aniones $O^{=}$ para formar un ion complejo, mientras una base es una fuente de iones O :



Ejemplos de ácidos son los óxidos P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 , SO_3 .



Las bases que suministran iones O son los primeros óxidos CaO , Na_2O , MnO etc.

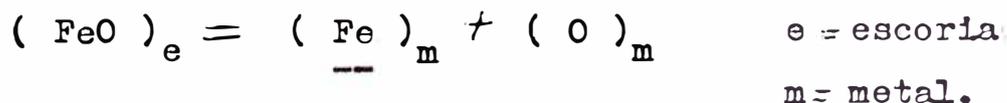


4.2.4.- PODER OXIDANTE Y REDUCTOR DE LAS ESCORIAS.

El poder oxidante y reductor de una escoria se refiere a la posibilidad que tiene esta escoria de ceder o aceptar oxígeno hacia o desde el baño metálico. Este baño contiene además del fierro como componente principal, elementos mas o menos nobles que el fierro. Los primeros se oxidarán después del fierro durante la refinación del arrabio y por consiguiente se encontrarán solamente en la fase metálica.

El poder oxidante de una escoria depende de la actividad del óxido de fierro que contenga y el equilibrio entre el Oxígeno disuelto en el baño metálico y el óxido de fierro de la escoria puede escribirse en la siguiente forma:

ma:



4.3.- EL PROCESO DE OXIDACION Y DESOXIDACION.

4.3.1.- FASE OXIDANTE O AFINO.

En los diferentes procesos de elaboración de aceros, casi todos llevan consigo una fase oxidante llamada AFINO, en el curso del cual las impurezas que contienen la carga inicial (fundamentalmente C, Si, Mn, P, etc.) son quemados gracias al aporte del Oxígeno, que para el caso de la elaboración de aceros al Manganeso, viene otorgado por la adición del mineral y por la cantidad de oxígeno que trae consigo la carga metálica.

En el curso de esta fase, el oxígeno es absorbido por el metal, pues sabemos que este oxígeno no puede ser disuelto en el hierro mas que al estado de FeO del baño, el cual, es función del contenido de este cuerpo en la escoria que la sobrenada; el coeficiente de Reparto L, constante para una temperatura dada, fija el cociente entre estos porcentajes. Sabemos, por otra parte, que el contenido de FeO del baño se encuentra en equilibrio con el C, con el Si, con el Mn y que es tanto más elevado cuanto menor sea la cantidad en que se encuentran estos elementos.

Como el Afino tiene precisamente por finalidad en muchos casos reducir a muy poco estas cantidades, se concibe que el contenido de óxido de hierro ó, en otras palabras, de oxígeno del baño, pueda ser relativamente elevado, por ejemplo 0.1 % o más, como se puede comprobar al final del Afino en el proceso Thomas.

Al lado del oxígeno disuelto encontramos en el metal residuos del período de oxidación, bajo la forma de óxidos insolubles.

lubles, en suspensión, cuya eliminación por decantación es a veces difícil.

Si el contenido en oxígeno disuelto viene fijado por las leyes físico-químicas, según la composición misma del baño, nada regula a priori la presentación de estas suspensiones que dependen de la técnica de elaboración.

Bajo estas dos formas, el oxígeno incorporado en el metal juega un papel muy importante por sus propiedades. No volveremos, sin embargo, a examinar aquí el caso del oxígeno disuelto que sólo está en relación con las leyes teóricas. En particular ¿qué pasará en el curso del enfriamiento del metal que colamos al final del afino?

El oxígeno disuelto está en equilibrio, en particular, con el Carbono, cuyas condiciones de equilibrio está en relación con la temperatura, el coeficiente de equilibrio: $K = [O] \cdot [C]$ varía en el mismo sentido que ella.

A pesar que esta variación es pequeña, es fácil de ver que corresponde, cuando la temperatura es baja, a una disminución del contenido en oxígeno, en ausencia de otros elementos susceptibles de fijarle, esta disminución no puede hacerse mas que por el paso al estado de óxido de Carbono. Es decir, que a una disminución de temperatura le corresponde un desprendimiento gaseoso. Así, si colamos en un molde o en una lingotera el acero tal como la obtenemos al final del afino, nos encontraremos, en el curso del enfriamiento, hasta el momento de la solidificación, con un desprendimiento importante de gases. De esta manera no obtendremos una pieza sana, el óxido de hierro actúa desfavorablemente sobre las propiedades intrínsecas del metal, en particular

sobre la capacidad de deformación en caliente por forja, por ejemplo, el metal se rompería bajo el pilón: se ha vuelto frágil en caliente. Es pues necesario desoxidarlo.

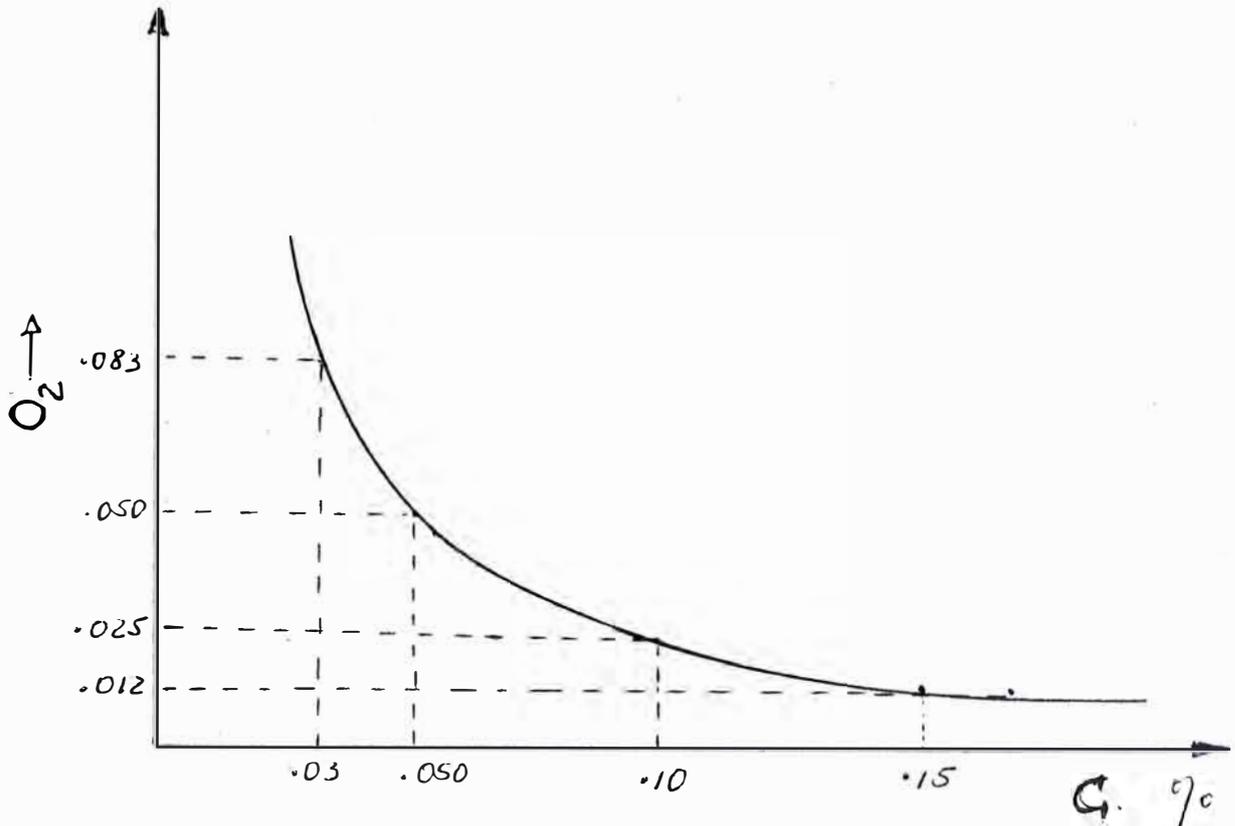
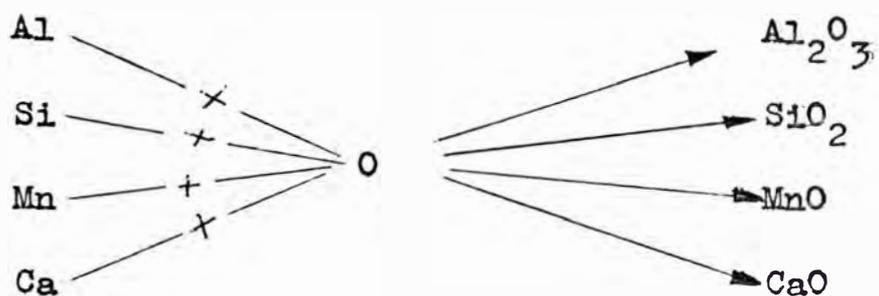


Fig. 12.-Equilibrio Carbono - Oxígeno a 1600 °C.

4.3.2.- LA DESOXIDACION. METODOS.

A.- POR PRECIPITACION.

Para ello usamos las ferroaleaciones, de tal manera que con el oxígeno del baño se produzcan las siguientes reacciones:



Esto es justamente lo que se consigue cuando en los

Hornos Eléctricos Aciãos agregamos un peso de 3 Kgs. de FeSi y 3 de FeMn después de realizar el escoriado del baño metálico, en otras palabras, hacemos el calmado del baño. De igual manera esta forma de desoxidar se lleva a cabo en cuchara al final de la colada, agregando aluminio y FeSi.

De la Desoxidación se dice: es una consecuencia secundaria en la elaboración de aceros donde, para obtener determinadas propiedades, es necesario adicionar elementos ávidos de oxígeno. Su conocimiento detallado es esencial por la implicancia que ella tiene en la formación, características y eliminación de inclusiones, y tenor de oxígeno residual en el baño.

Este método de desoxidación ha motivado múltiples discusiones en cuanto a su uso y sus consecuencias hereditarias en el baño metálico: como son los productos de desoxigenación entendidas como las inclusiones no metálicas, compuestos estos, que cercenan la calidad del producto.

El Si, el Mn, y el Al, que son elementos que se añaden en los procesos para desoxidar los aceros, aparecen frecuentemente en forma de óxidos o de silicatos complejos, en este caso hay que tener presente que el oxígeno en el metal no se encuentra como FeO, debido a la incompatibilidad de estructuras (esto en el producto final).

El Manganeso suele presentarse en forma de MnS o sulfuro de Mn, la adición de Mn se hace principalmente durante los procesos de fabricación para evitar que el azufre, que contiene el acero, aparezca en forma de Sulfuro de Hierro, FeS, que es muy perjudicial, pues forma un eutéctico de bajo pun-

to de fusión.

Se ha comprobado que si el porcentaje de Mn es el adecuado, por lo menos unas 5 veces mayor que el contenido en S, este Azufre se presenta en forma de MnS, y no como FeS, y su efecto no es tan pernicioso.

El Silicio suele presentarse en forma de Silicatos que son más peligrosos que el MnS y su presencia en los aceros rebaja sus propiedades y su calidad.

El Aluminio suele presentarse en forma de alúmina.

De lo anterior se puede concluir que en nuestro caso, los aceros al Mn no tiene ese problema en cuanto a la formación de FeS pues se opera bajo una composición de 12 a 14 % de Mn. Por otro lado se ha determinado que para los productos de desoxidación sean líquidos y de esta manera estos puedan coalescer y decantar fácilmente, es necesario adiciones mixtas de Silicio y Manganeso; la incorporación de sólo silicio, se ha demostrado, no conduce a productos líquidos; así como también, la sólo incorporación de manganeso.

B.- METODO DE DIFUSION. LEY DE NERNST.

El método consiste en poner al baño en contacto con escorias reductoras :el óxido de hierro se reparte entre ambas fases (escoria-metal) y la porción que pasa a la escoria se reduce, desplazando el equilibrio, esta es la desoxidación por Difusión , practicada en el Hor no Eléctrico en particular. Con este método se busca evitar la formación de inclusiones no metálicas. Por eso en vez de introducir el desoxidante en el baño mismo, se busca poner en contacto el baño con una escoria tal, que los equilibrios físico-químicos que se es-

tablezcan, correspondan a un pequeño contenido de oxígeno del baño, de tal manera que el óxido de hierro, según la Ley de Repartición (Ley de Nernst) según la cual, a una temperatura dada, la razón entre el óxido de hierro del baño y el de la escoria es constante e igual a :

$$K = \frac{(\text{FeO})}{(f / \text{FeO})}$$

Esta constante K es función de la temperatura.

Esta Ley de Reparto es absolutamente general y se refiere y se refiere a la repartición de todo constituyente de un sistema entre dos disolventes no misibles. Nernst la estudió detalladamente y la define así:

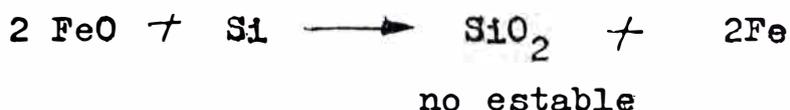
" Cuando un cuerpo disuelto se reparte entre dos disolventes no misibles hay para cada especie de moléculas a temperatura dada, un coeficiente de reparto constante entre los dos disolventes, y este coeficiente es independiente de las otras especies moleculares que puedan estar presentes" .

Esta Ley presenta para la Metalurgia una importancia particular: determinará el Reparto de un elemento o de un compuesto entre el metal y la escoria que sobrenada. Tal coeficiente es independiente de la cantidad de los disolventes que están en presencia: no dependen mas que de la naturaleza de los disolventes (de la composición de la escoria) y de la temperatura.

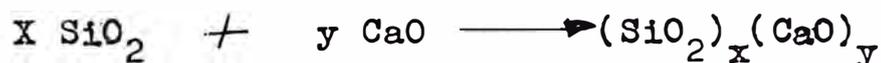
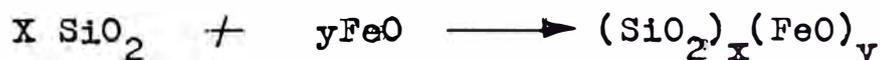
4.4.- REACCIONES Y EQUILIBRIOS QUIMICOS ENTRE LA ESCORIA Y EL METAL.

4.4.1.- OXIDACION DEL SILICIO: DATOS TERMODINAMICOS.

En la fabricación de Aceros al Manganeso no se lleva a cabo la oxidación del baño a través de tubos con corriente de oxígeno gaseoso, pero sí se agrega de 80 a 100 Kgs. de mineral al inicio de la carga el cual nos otorga un baño oxidante cuyo principal componente es el FeO, el cual, tiene los siguientes efectos:



pero no pudiendo la sílice formada, en esta primera reacción permanecer estable, reacciona con el óxido de hierro y con la cal en la siguiente forma:



Los Silicatos de cal y de hierro formados suben a la escoria quedando la cal sustituyendo al hierro tal como ocurre en una de las posibles reacciones expresadas a continuación:



a l baño

volviendo el óxido de hierro al baño donde sigue reaccionando en la misma forma que la descrita anteriormente, hasta quedar el Silicio como Silicato en la escoria .

Una nota muy importante, en esta parte, es que la cal no en la Actividad del FeO ,de igual manera el MgO.

En cuanto a la estabilidad de los compuestos químicos formados es como sigue:

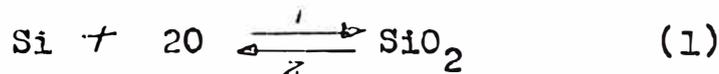
- 1.- CaO.FeO
- 2.- SiO₂.FeO
- 3.- SiO₂.Ca

Siendo 3 más estable que 2 y a la vez que 1. Este orden también obedece al Diagrama de Ellingham que ya se ha explicado.

DATOS TERMODINAMICOS.

Ya hemos visto cómo el Silicio pasa a la escoria; ahora explicaremos la evaluación de los datos termodinámicos.

De la siguiente reacción:



Es decir, en el equilibrio, el Silicio y el oxígeno disueltos en el acero líquido están en equilibrio con el SiO₂ de la escoria. La constante de acción de masas se expresa:

$$K_{\text{Si}} = \frac{a_{\text{SiO}_2}}{a_{\text{Si}} a_{\text{O}}^2} \quad (2)$$

La ecuación 1 se caracteriza por:

$$DG = -129440 + 48.44 T \quad \text{calorías.}$$

Por otro lado:

$$DG_T^\circ = -RT \ln K$$

$$\log K = \frac{-DG}{4.575 T} = \frac{129440}{4.575 T} - \frac{48.44}{4.575}$$

$$\log K = \frac{129440}{4.575 T} - 10.58 \quad (3)$$

De manera que:

$$1.- \text{ A } 1450 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (} 1723 \text{ }^\circ\text{K)}$$

Reemplazando en 3 se tiene:

$$\log K = 5.84 \quad K_{1723} = 7.0 \times 10^5 \quad .-$$

2.- A 1500 °C (1773 °K).

$$\log K = 5.37; \quad K = 2.3 \times 10^5$$

3.- A 1600 °C (1873 °K)

$$\log K = 4.52; \quad K = 3.35 \times 10^4$$

4.- A 1700 °C (1973 °K).

$$\log K = 3.76; \quad K = 5.7 \times 10^3$$

Como podemos deducir, a temperaturas bajas de fusión el Silicio tiene más efecto en su función desoxidante, esto podemos comprobarlos con los cálculos hechos; se tiene pues:

$$\text{a } 1450 \text{ °C} \quad \log K = 5.84$$

$$\text{a } 1700 \text{ °C} \quad \log K = 3.76$$

En esta parte ha y que tener en cuenta que si $\log K$ es mucho mayor con respecto a otro valor positivo significa que la ecuación (1) se lleva a cabo de izquierda a derecha con mucha mayor facilidad.

4.3.2.- OXIDACION DEL MANGANESO . DATOS TERMODINAMICOS.

A.- CALCULOS MOLARES.

La oxidación del Manganeso del baño metálico se realiza por medio del FeO ; así :



Esta reacción se caracteriza por :

$$DG_T = - 58400 + 26 T \quad (2)$$

$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{(\text{MnO})} \cdot a_{/ \text{Fe} /}}{a_{(\text{FeO})} \cdot a_{/ \text{Mn} /}} \quad (3)$$

$$\log K = \frac{DG_T}{4.575 T} = \frac{-58400}{4.575 T} - 5.7$$

Se considera: $a_{/ \text{Fe} /} = 1$; si el manganeso se encuentra en

solución ideal, $a_{\text{Mn}} = \text{fracción molar, } N_{\text{Mn}}$. La experiencia demuestra que $a_{\text{(FeO)}}$ y $a_{\text{(Mn)}}$, en el caso de escorias básicas pueden ser sustituidas por su fracción molar; por tanto:

$$K_{\text{Mn}} = \frac{N_{\text{(MnO)}}}{N_{\text{(FeO)}} N_{\text{Mn}}}$$

Para una composición dada de la escoria, el Manganeso se elimina casi completamente del baño a baja temperatura, pero una temperatura más elevada favorece la reacción en el sentido 2 y el retorno del Manganeso desde la escoria hacia el baño metálico según la figura:

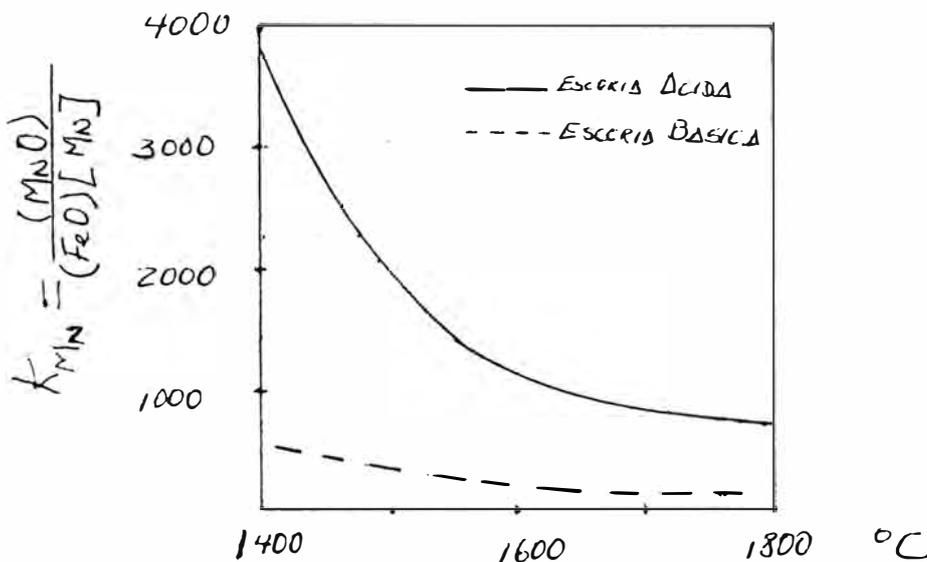


Fig. 13. Influencia de la Temperatura en el valor de la constante de

equilibrio $K_{\text{Mn}} = \frac{(\text{MnO})}{(\text{FeO}) [\text{Mn}]}$ (según Kjöbber y Oelsen).-

A una temperatura dada, la acción de la composición de la escoria se deduce de la expresión K_{Mn} . El aumento del contenido en FeO de la escoria comporta un aumento de la relación $N_{\text{(MnO)}} / N_{\text{Mn}}$ y por consiguiente una disminución de N_{Mn} : el Manganeso pasa a la escoria; el efecto es el contrario si FeO disminuye, es decir, el Mn pasa al baño.

En las escorias ácidas, la sílice no está saturada por CaO, entonces el MnO se comporta como una base más fuerte que el FeO y se encuentra en seguida fijado por SiO₂, resultando una eliminación activa del manganeso.

Por otro lado la adición de cal a una escoria manganésica (por ejemplo al final del proceso Thomas) con elevación de la temperatura, favorece el retorno del Mn al acero: es lo que los Siderurgistas llaman " La Joroba del Manganeso " en la curva que representa el contenido en Manganeso del baño en función de la duración de la operación de conversión.

B.- CALCULOS IONICOS.

Las pequeñas dudas introducidas por la aplicación de la Energía Libre del FeO a un equilibrio constante teniendo en consideración el (FeO)_t (t=total) (esto es la suma de la fracción molar de FeO más la de Fe₂O₃) pueden evitarse considerando todos los cálculos sobre bases iónicas.

La reacción y su constante de equilibrio se expresa así:

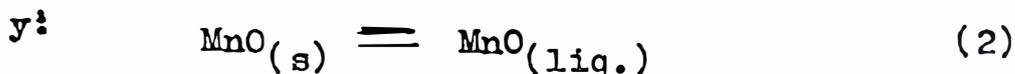


$$K_{\text{Mn}} = \frac{a_{\text{Mn}^{++}}}{a_{\text{Fe}^{++}} \cdot \% \text{ Mn}}$$

En el cálculo de K_{Mn} iónico, las ecuaciones siguientes:



con: $DG = -97,000 + 20.9 T$



con: $DG = 10,7000 - 5.2 T$

son aplicados a los iones: Mn^{++} y O^{--} como se identifica con MnO . Por otro lado asumiendo una solución ideal de Manganeso en hierro líquido, su energía libre es:

$$\underline{Mn}_{(liq)} = \underline{Mn}$$

$$DG = -9.11 T \quad (3)$$

Así mismo, para el caso Ferroso, según los cálculos de Chipman y Chang, podemos escribir:

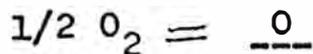
$$Fe_{(liq.)} + \underline{O} = Fe^{++} + O^{--} \quad (4)$$

$$DG = -27,450 + 11.75 T$$

$$K = \frac{a_{Fe^{++}} \cdot a_{O^{--}}}{\% O}$$

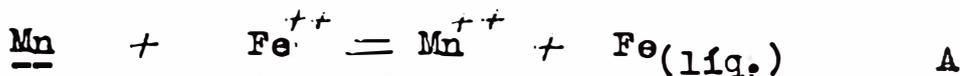
$$\log K = \frac{6000}{T} - 2.57$$

Teniendo en cuenta la ecuación de Dastur y Chipmann



$$DG = -27930 - 0.57 T \quad (5)$$

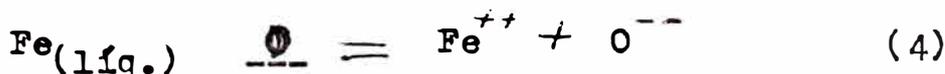
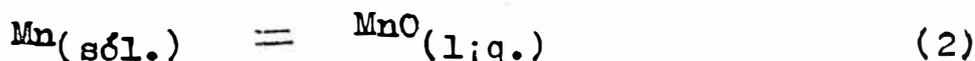
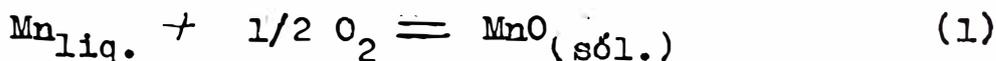
Podemos combinar las ecuaciones 1, 2, 3, 4, y 5 y obtener:



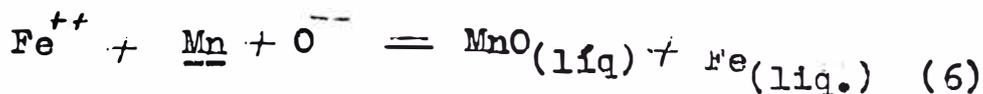
$$DG = -30,920 + 13.63 T \quad B$$

$$\log K_{Mn} = \frac{6760}{T} - 2.98 \quad C$$

Es decir se combinarán las ecuaciones:



Cambiando las ecuaciones 3 y 4 y sumando todas ellas, se tiene:



pero :



Según las investigaciones hechas por Chipman:.-

Reemplazando 7 en 6 se tiene:



Se había planteado que :

$$\log K_{\text{Mn}} (\text{calculado}) = \frac{6760}{T} - 2.98 \quad (C)$$

y la línea representativa a esta ecuación es la línea quebrada de la figura, en tanto que, la línea sólida paralela a esta nos da la mejor representación del dato. Esta ecuación es:

$$\log K_{(\text{experimental})} = \frac{6760}{T} - 3.09 \quad (D)$$

Dando valores a (D) se tiene:

1.- a 1500 °C (1773 °K)

$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{6760}{1773} - 3.09$$

$$\log K_{\text{Mn}} = 0.722 \quad K_{\text{Mn}} = 5.28$$

2.- a 1600 °C (1873 °K)

$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{6760}{1873} - 3.09$$

$$\log K_{\text{Mn}} = 0.519 \quad K_{\text{Mn}} = 3.30$$

3.- a 1700 °C (1973 °K)

$$\log K_{\text{Mn}} = \frac{6760}{1973} - 3.09$$

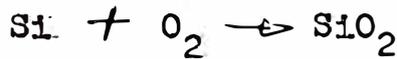
$$\log K_{\text{Mn}} = 0.17 \quad K_{\text{Mn}} = 2.16$$

4.- a 1800 °C (2073 °K)

$$\log K_{Mn} = \frac{6760}{2073} - 3.09$$

$$\log K_{Mn} = 0.17 \quad K_{MN} = 1.48$$

Comparando la función desoxidante del Mn respecto al Silicio podemos ver claramente que aquel es un débil desoxidante.-



K °C	K_{Si}	K_{Mn}	$\log K_{Si}$	$\log K_{Mn}$
1500	2.3×10^5	5.28	5.37	0.722
1600	3.3×10^4	3.30	4.52	0.519
1700	5.7×10^3	2.16	3.76	0.330

El objetivo hasta aquí es verificar cómo el Manganeseo presenta una debilidad en formar MnO a medida que se eleva la temperatura y como bien lo sostienen Korber y Oelsen, ver figura anterior, esto origina la recuperación del Mn, de la escoria al baño metálico.

De esta manera, teniendo en cuenta la cantidad porcentual en Manganeseo (12 a 14 %) en la elaboración de Aceros al Mang aneso, los efectos de toda esta teoría investigatoria no son sino de muchísimo interés en el afán de conducir un proceso acorde a todas las leyes termodinámicas.

EN CONCLUSION:

- Al final de la operación de fusión se debe tener:
- Poco FeO
 - Mantener una temperatura caliente
 - Obtener una escoria básica.

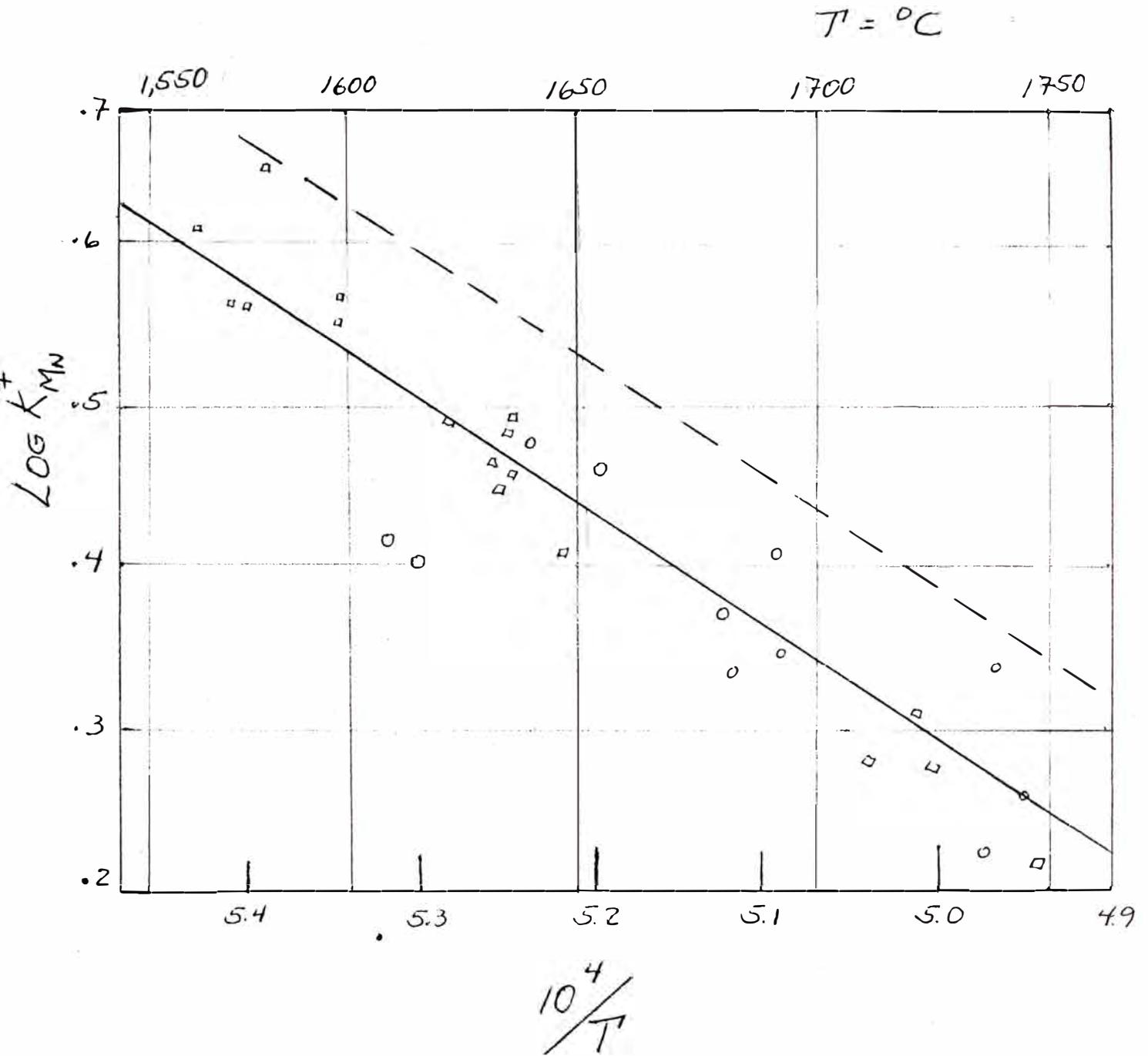


Figura N°14 :: CONSTANTE DE EQUILIBRIO DEL MANGANESO
EN TERMINOS DE LOS IONES.

Línea Quebrada : Cálculos según la Ecuación C.

Línea Sólida : Cálculos experimentales .

4.5.- ANALISIS QUIMICOS DE ESCORIAS .

A continuación presento los Análisis Químicos que llevé a cabo en el Laboratorio de Docimasia de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La primera inquietud de esta tarea fue encontrar el porcentaje de Oxido de Manganeso en la escoria, dado que en cada una de las coladas (MB -) se perdía mucho de este material.

Es preciso indicar que se tomaron , inicialmente, 2 Muestras :Una correspondiente al Fin de Fusión (antes de realizarse el Escoriado) y otra 10 minutos antes de la colada .

He aquí los resultados:

1.- Código de Colada : no anotada. Tipo: MB-1.

1° Muestra: 33.35 % MnO.

2° Muestra: 14.48 % MnO.

2.- Código: 1-25616 Tipo: MB-1

En esta muestra se analizó un segundo componente:

MnO : 37.74 %  1° Muestra

Fe₂O₃ : 2.39 %

MnO : 24.90 %  2° Muestra.

Fe₂O₃ : 4.79 %

Con estos datos ya se podía advertir la imposibilidad de eliminar la escoria rica en óxido de Manganeso. Teniendo en cuenta la teoría por los componentes en juego y sus leyes Termodinámicas que gobiernan el proceso, opté por analizar el Índice de Basicidad de tales escorias y es así

que se llega al siguiente resultado.-

Código de Colada: 1-25726

Tipo: MB-1

Aquí se toma una muestra de escoria final o sea una muestra previa al sangrado o colada del Acero líquido.

Para poder obtener un buen resultado se hicieron 2 ensayos con la misma muestra y así se encontró:

1 ^{er} Ensayo	→ SiO ₂	_____	0.22	grs.
	→ CaO	_____	0.016	grs.
	→ MgO	_____	0.1448	grs.
2 ^{do} Ensayo	→ SiO ₂	_____	0.19	grs.
	→ CaO	_____	0.02	grs.
	→ MgO	_____	0.1448	grs.

CALCULO DEL INDICE DE BASICIDAD.

$$i_1 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = \frac{.016 + .1448}{.22} = .73$$

$$i_2 = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2} = \frac{.02 + .1448}{.19} = .86$$

$$I = \frac{i_1 + i_2}{2} = \frac{.73 + .86}{2} = .80$$

$$I = 0.80$$

Aquí no se hicieron pruebas por óxido de Manganeso. Este resultado completó la razón a las pérdidas de Manganeso através del proceso, pues se trabajaba con una escoria netamente ácida que hacía posible el desgarramiento del revestimiento (nivel de escorias) del horno eléctrico, así mismo se facilita la formación del compuesto SiO₂.MnO que sube fácilmente a la escoria.

Podemos ver que dicha escoria es completamente pobre en óxido de Calcio (CaO) ; y lo inadmisibile : la inferioridad porcentual de CaO con respecto al MgO.

Hasta aquí puedo considerar el primer avance hecho en mi primera práctica ; para la segunda vez, opté por analizar la Caliza y así comprobar su calidad cuyos resultados ya se han anotado en el cuadro correspondiente.

El siguiente cuadro contiene los resultados de los Análisis Químicos correspondientes a escorias finales (antes del san grado).

COMPOSICION PORCENTUAL DE LAS ESCORIAS CORRES°-
PONDIENTES A ACEROS AL MANGANESO.

	1-27077	1-27087	1-27105	1-27149
SiO ₂	32.28	30.10	31.0	39.0
MgO	18.21	18.46	18.54	22.74
CaO	10.92	18.31	14.28	16.80
MnO	25.38	32.96	13.88	17.68
Fe ₂ O ₃	(-)	(-)	7.98	9.54

(-) No se calcularon.

Cálculos Promedios:

SiO ₂	→	33.09	%
MgO	→	19.49	%
CaO	→	15.08	%
MnO	→	24.97	%
Fe ₂ O ₃	→	8.76	%

Indice de Basicidad Promedio de Las Escorias.

$$I = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2}$$

$$I = \frac{19.49 + 15.08}{33.09}$$

$$I = 1.09$$

ANALISIS DE ESCORIAS EN LOS HORNOS ELECTRICOS
DE LA SIDERURGICA MANNESMAN (BRASIL).

El presente cuadro corresponde a los Análisis Químicos de Escorias en los Hornos Eléctricos Acidos:

PnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe	CaO	MgO	S
0.74	33.28	15.61	0.72		30.96	9.22	0.412
0.86	33.40	15.19	0.97		40.01	9.06	0.435
0.95	33.86	12.97	0.97	0.75	40.09	10.40	0.698
0.88	34.37	12.37	1.35	1.05	40.44	10.02	0.678
1.02	33.76	13.58	1.24	0.96	39.69	9.73	0.808
0.79	35.52	11.79	1.39	1.02	42.09	7.69	0.604
0.80	35.62	11.79	1.09	0.84	43.78	7.32	0.626
0.78	36.84	9.79	0.53	0.41	45.02	6.52	0.403
0.54	36.78	9.98	0.45	0.35	45.05	6.82	0.434
0.96	39.18	7.62	0.63	0.49	45.66	5.55	0.314
1.06	39.20	7.40	0.56	0.53	45.80	5.84	0.316
0.87	37.68	8.43	0.67	0.52	44.99	6.64	0.652
0.97	36.10	9.92	0.60	0.47	45.07	7.02	0.833
0.84	38.09	7.52	0.61		45.38	6.84	0.557
0.96	38.07	7.04	0.76		45.43	6.57	0.561
0.63	38.72	7.05	0.54		45.34	7.55	0.395
0.64	38.61	7.10	0.54		44.93	7.67	0.408
0.73	36.19	9.98	0.40		43.88	6.62	0.730
0.87	36.01	9.85	0.47		44.83	6.96	0.724
1.15	37.51	9.30			43.84	6.61	0.800
1.35	37.37	9.20			43.84	6.63	0.784
0.83	36.35	10.36	0.77	0.68	43.02	7.58	0.590

LOS DIAGRAMAS TERNARIOS SEGUN LA COMPOSICION DE LAS ESCORIAS ANALIZADAS.

Comenzaremos por recordar el promedio de composición:

SiO ₂	33.09	%
MgO	19.49	%
CaO	15.08	%
MnO	24.97	%
Fe ₂ O ₃	8.76	%

SISTEMA SiO₂ - MgO - CaO.-

SiO ₂	33.09	49	%
MgO	19.49	28	%
CaO	<u>15.08</u>	<u>23</u>	%
		67.66		100	%

Para ubicarnos en el Diagrama nos basaremos de las respectivas fracciones parciales de los 3 componentes.

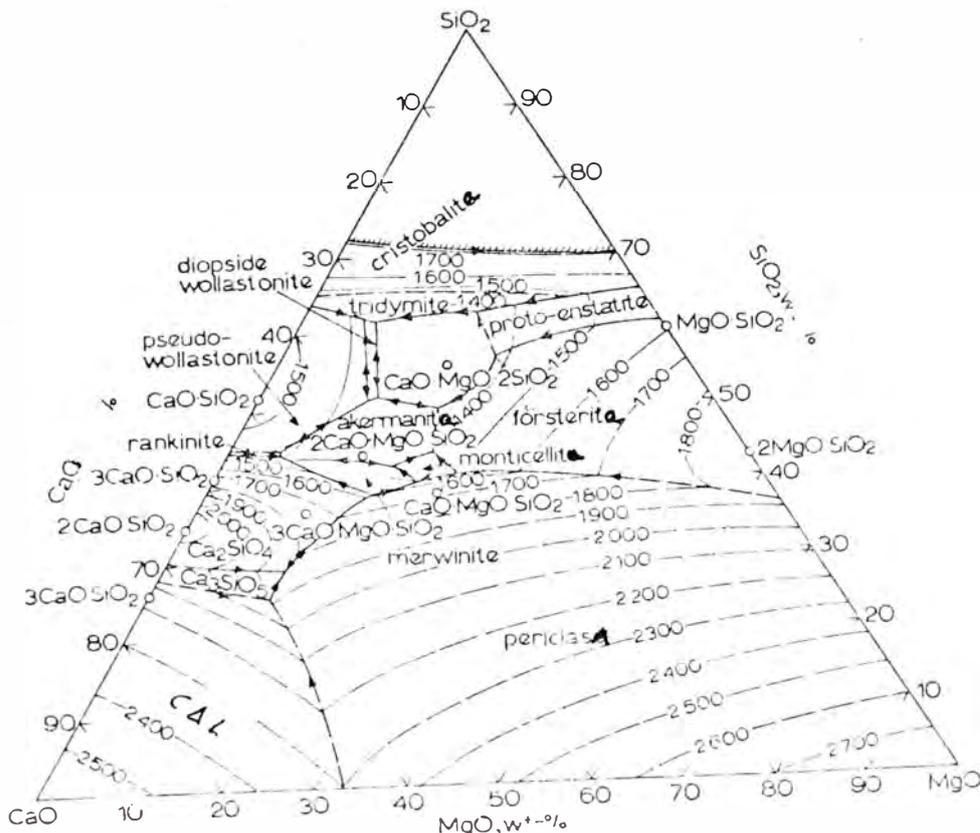


Fig # 15

Como podemos apreciar la Sílice se encuentra formando un compuesto denominado Forsterita con el MgO ($2 \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) cuyo punto de fusión es $3470 \text{ }^\circ\text{F}$ ($1910 \text{ }^\circ\text{C}$).-

SISTEMA : $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

SiO_2	33.09	59 %
CaO	15.08	27 %
Al_2O_3	<u>8.00</u>	<u>14 %</u>
	60.58		100 %

La cantidad de Alúmina es asumida en este caso.

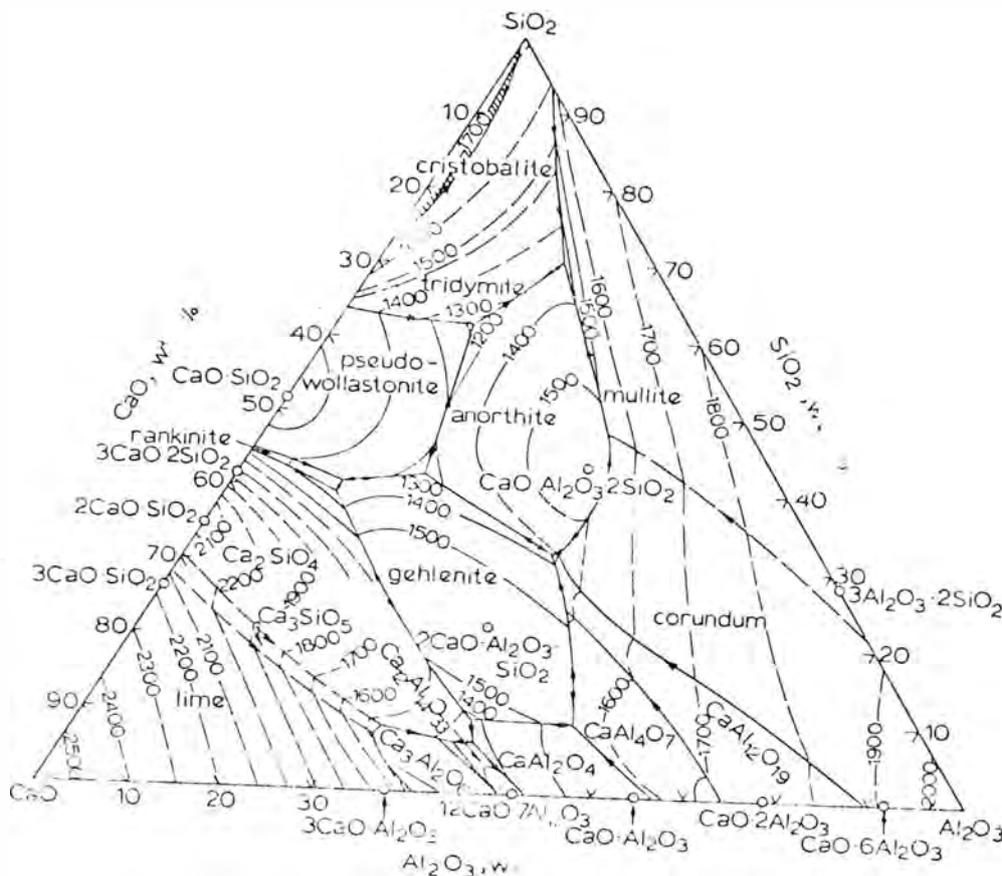


Fig # 16

En este diagrama podemos apreciar la presencia de la Pseudo Wollastonita ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) .

SISTEMA : $MgO - SiO_2 - Al_2O_3$.-

SiO_2	33.09	51 %
MgO	19.49	32 %
Al_2O_3	<u>8.00</u>	<u>17 %</u>
		60.58		100 %

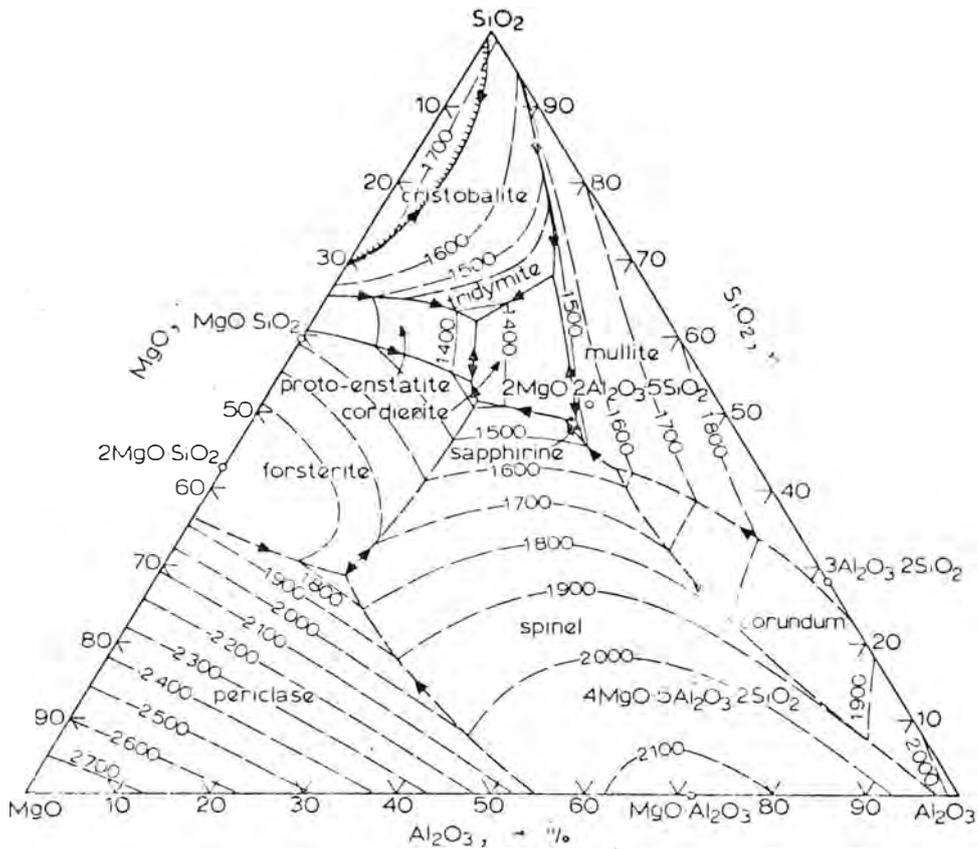


Fig. # 17

Como podemos apreciar nuevamenⁿte se ratifica la formación de forsterita, no influye en nada el tercer componente .

SISTEMA : $SiO_2 - MnO - Al_2O_3$.

SiO_2	33.09	50. %
MnO	24.97	38. %
Al_2O_3	<u>8.00</u>	<u>12. %</u>
		66.06		100 %

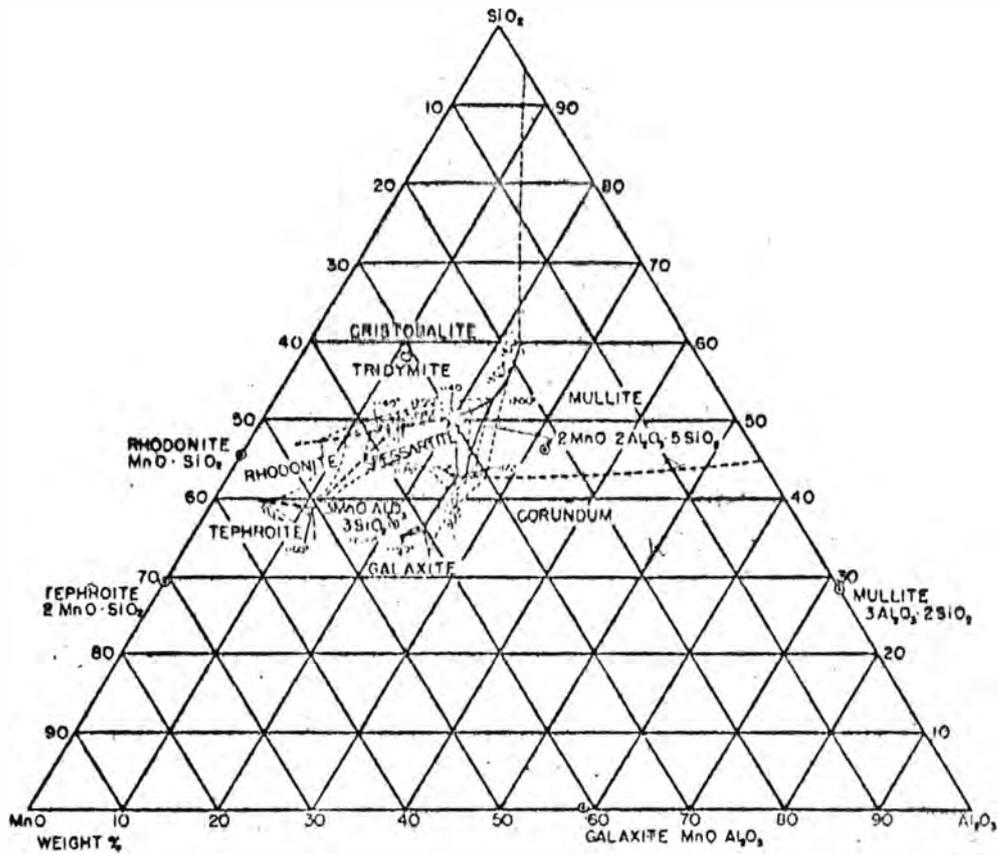


Fig. # 18

Como podemos apreciar el óxido de Manganeso se encuentra formando un compuesto denominado Rodonita con el SiO_2 .-

SISTEMA : $\text{MnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$.-

SiO_2	33.09	42 %
MnO	24.97	32 %
MgO	<u>19.47</u>	<u>26 %</u>
		77.53		100 %

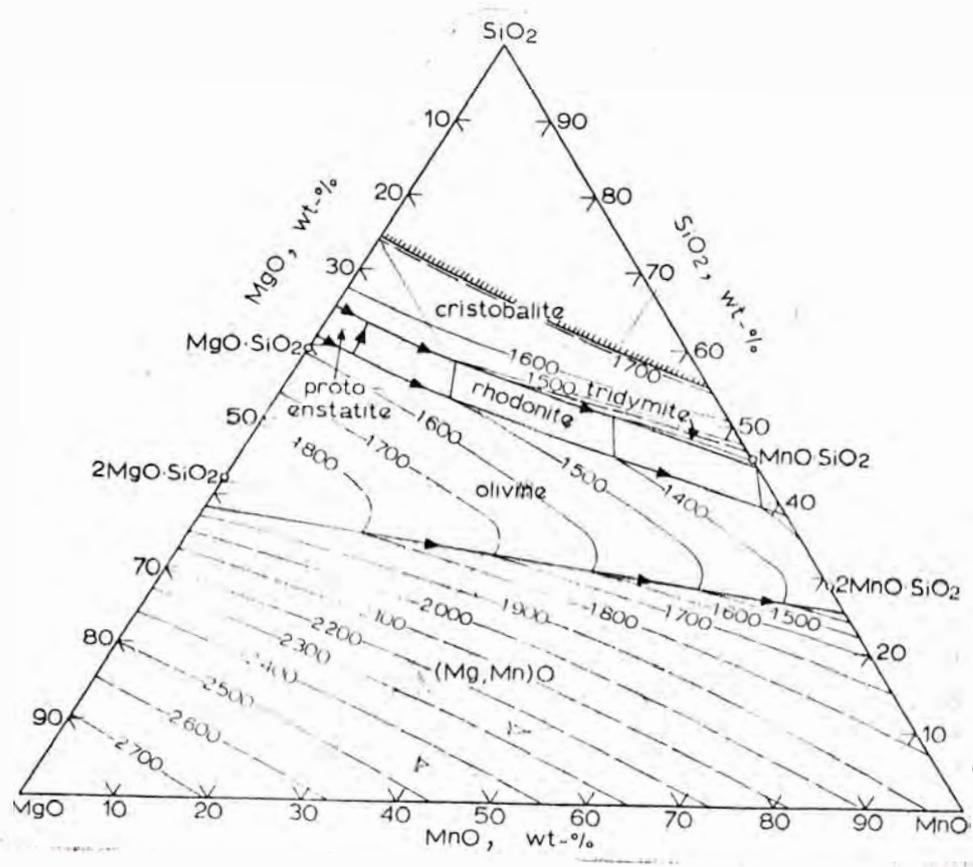


Fig. # 19

Aquí podemos apreciar la formación del Olivino (Mg,Fe)₂SiO₄.

4.7. PERDIDAS DE MANGANESO A TRAVES DE LAS COLADAS.

Para el siguiente cuadro, basado en los Reportes diarios de Colada, se tendrá en cuenta lo siguiente:

- 1.- Indica la carga base total: 5500 Kgs.
- 2.- Representa el peso efectivo de Chatarra y/o Regresos de Manganeso, los cuales se considera con una composición media de 13 % de Manganeso.
- 3.- Porcentaje de Manganeso según 2.-
- 4.- Adiciones de Ferromanganeso (FeMn) durante la colada, se considera tanto el FeMn Std. o el FeMn B.C.
- 5.- Porcentaje de Mn aportado por 4.-
- 6.- Porcentaje total de Mn aportado por el de la carga mas las adiciones.
- 7.- Porcentaje de Mn en el Análisis Final de la Colada.
- 8.- Pérdida producida expresada en Kgs.

...- PERDIDAS DE MANGANESO A TRAVES DE LAS COLADAS.

Colada	1	2	3	4	5	6	7	8
1-27059	5500	4000	9.45	620	8.45	17.90	13.0	350
1-27060	5500	4100	9.69	250	3.40	13.09	12.6	110
1-27077	"	3800	8.98	470	6.40	15.38	12.7	197
1-27105	"	4220	9.97	370	5.04	15.00	13.0	146
1-27120	"	4100	9.69	350	4.77	14.46	12.5	143
1-131	"	4200	9.92	400	5.45	15.37	13.0	174
1-27147	"	4000	9.45	420	5.72	15.17	13.5	122
1-27148	"	4200	9.92	350	4.77	14.69	12.8	138
1-27179	"	4200	9.92	500	6.81	16.73	13.5	237
1-27184	"	4200	9.92	400	5.45	15.37	12.3	220
1-27191	"	4000	9.45	390	5.31	14.76	13.5	92
1-27193	"	4000	9.45	250	3.40	12.85	12.0	62
1-27211	"	3600	8.50	530	7.22	15.72	13.0	199
1-27215	"	4040	9.54	400	5.45	14.99	12.0	219

Promedio de Pérdida de Manganeso por Colada:: 172 Kgs.

Nota: Hay que tener en cuenta que este Manganeso se agregó como una ferroaleación ó sea Ferromanganeso.-

4.8.- METODO PROPUESTO EN LA ELABORACION DE ACEROS AL MANGANESO.

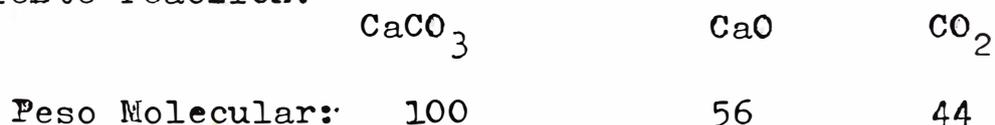
Dadas las Condiciones de Operación en el Proceso de elaboración de estos Aceros, sobre todo, a los resultados obtenidos en todos los Análisis Químicos, como son:

- Índice de Basicidad bajo (1.04),
- Elevado contenido de MnO en la escoria,
- Mucho MgO en ella y

- Poca cantidad de CaO; se optó a manera de prueba llevar a cabo ciertas modificaciones en la carga. Era indiscutible la falta de Caliza en la carga, pues a pesar de considerarse como uso patrón la cantidad de 20 a 30 Kgs. de esta por Tn. de Acero a elaborar, los 100 Kgs. usados durante el Proceso no eran suficientes para obtener una escoria básica. Una razón poderosa en el intento de aumentar la cantidad de Caliza estriba en que con ello lograremos sustituir CaO en el compuesto $\text{SiO}_2 \cdot \text{MnO}$ y de esa manera tentar el retorno del Mn al baño metálico.

CALCULOS POR CALIZAS.

Dada la calidad de las Calizas y dado que en el Proceso de Aceración, las altas temperaturas alcanzadas, permiten la siguiente reacción:



Significa que 100 Kgs. de CaCO_3 pura nos otorga 56 Kgs. de CaO activo en la escoria, disipándose 44 Kgs. como CO_2 .

Sucede que en la naturaleza no se consigue una Caliza con tal pureza pues siempre ella trae consigo impurezas como : SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y residuos.

Metalúrgica Peruana utiliza dos tipos de Caliza : Una Caliza gris y otra que por su color la denominamos Blanca. La composición de la Caliza Gris, como ya hemos anotado en el cuadro es:

CaCO ₃	82.85	%
CaO	46.43	%
Fe ₂ O ₃	7.35	%
SiO ₂	4.5	%

De tal manera que la adición de 100 Kgs. de caliza sólo nos otorga una cal disponible CaO de 46 Kilos; pero dada la cantidad de Sílice en ella, el porcentaje de CaO disponible disminuye pues se forma un compuesto muy estable: SiO₂.Ca; de manera que si en nuestra materia prima tenemos 4.5 % de SiO₂ este porcentaje se adhiere a 4.5 % de Ca resultando así una cal disponible de :

$$46.40 - 4.50 = 41.90$$

Por tanto: al adicionar 100 Kgs. de caliza sólo se dispondrá de 42., Kgs. de CaO aproximadamente y no 46.40 Kgs. Bien, teniendo en cuenta que la teoría aconseja el uso práctico de 20 a 30 de CaO por tonelada de carga a fundir se arriba al siguiente criterio de cálculo:

1.- CON CALIZA GRIS.

a).- Consideremos un uso práctico de 25 Kgs/ ton.

b) .- Carga: 5500 Kgs. (5.5 Ton.)

c) .- CaO requerida: $25 \times 5.5 = 137.50$ Kgs.

d).- Cantidad de caliza gris a usar: $\frac{137.50}{0.42} = 327.0$ Kgs.

2.- CON CALIZA BLANCA.

a) Uso práctico : 25 Kgs./ton.

b) Carga : 5500 Kgs.

c) CaO requerido : $25 \times 5.5 = 137.50$ Kgs.

d) Caliza Blanca a usar. DEL Análisis Químico realizado

se tiene:	CaCO ₃	86.25 %
	CaO	48.33 %
	SiO ₂	9.80 %
	Fe ₂ O ₃	1.12 %

De tal manera que:

$$\begin{aligned} \text{Cal Activa: } \% \text{ CaO} - \% \text{ SiO}_2 &= 48.33 - 9.80 \\ &= 38.53 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Caliza a usar: } & \frac{137.50}{.3853} = 356 \text{ Kgs.} \end{aligned}$$

Basado en los Análisis Químicos de escoria s así como de Calizas y los cálculos hechos con estos últimos y bajo planteamientos basados en las Leyes Termodinámicas en el Proceso de Fusión se optó por el siguiente Método Tentativo basado en los siguientes puntos importantes:

- 1.- No agregar mineral (Pellets) al inicio de la carga.
- 2.- No escoriar el baño en el Fin de Fusión.
- 3.- Uso correcto de caliza .
- 4/- Control de la temperatura del baño metálico.
- 5.- Adición de la Ferroaleaciones en momentos oportunos.

Me refiero aquí al FeMn.

El FeMn cuanto más tiempo se encuentra en el Horno Eléctrico se oxida mucho mas. He aquí algunas pruebas realizadas por Ernst Specht y el Dr. Hans Tanzen Witt).

" Para hacerse cargo de las variaciones que pueden sufrir los elementos integrantes contenidos en el hierro colado, por efecto de la fusión, damos a continuación los resultados de análisis sucesivos practicados después de fusiones repetidas.

ANALISIS	C	Si	Mn	P	S
Antes de la 1 ^{ra} Fusión	3.10	2.40	2.0	0.30	.04
Después de la 1 ^{ra} Fusión	3.30	2.32	1.09	0.31	.05
Después de la 2 ^o Fusión	3.30	2.21	0.80	0.31	.07
Después de la 3 ^o Fusión	3.30	1.90	0.66	0.31	.09
Después de la 4 ^o Fusión	3.34	1.38	0.45	0.30	.12
Después de la 5 ^o Fusión	3.33	1.20	0.37	0.30	.14
Después de la 6 ^o Fusión	3.34	1.06	0.32	0.28	.20
Después de la 7 ^o Fusión	3.38	0.90	0.27	0.30	.22

De las cifras anteriores se llega a las deducciones siguientes:

El Silicio disminuye progresivamente del 2.40 a 0.90 en proporción regular y constante, llegando hasta cerca del 60 % de su contenido inicial, con un término medio del 10 % en cada operación.

El contenido en fósforo no ha variado.

El contenido en Manganeso inicial del 2 % en la primera fusión ya se reduce a la mitad, mientras que en las fusiones sucesivas la pérdida se reduce al 20 %, lo que confirma la deducción de que la pérdida es tanto más elevada cuanto más alto es el contenido inicial.

El Azufre va aumentando casi insensiblemente en las pri-

meras fusiones, mientras que en las últimas es mucho mayor, y esta comprobación demuestra la intervención neutralizante del Manganeso, pues cuando éste existe en una proporción elevada apenas hay asimilación de Azufre.

Esta es, pues, la razón por la cual el Mn bajo la forma de ferromanganeso no debe agregarse junto con la Recarga sino cuando el metal esté completamente fundido. Esta nota es importantísima, pues de los ensayos realizados se comprobó que el Mn pasa directamente al Baño ya que en esos momentos el acero líquido se encuentra caliente.

Repito, todo esto ayudó a seguir otro camino en el proceso y es así como después de ciertos intentos se llegó a conseguir una colada muy buena u óptima, digo esto porque no se perdió Manganeso en la cantidad usual; la escoria tomó otro color; la Energía Eléctrica consumida fue mucho menor del promedio usado : 3260 KWH ; tiempo récord , 2h 5mint. ; refractario ligeramente desgarrado.

Lo importante de esto es que se consiguió una escoria de color blanquecina , con ligeros tonos marrones que, permitió la recuperación del Manganeso . Es este tipo de escorias las exigentes en conseguir las en el Horno Eléctrico Básico y sobre todo porque así garantizaremos la completa desoxidación del baño metálico conducente a la obtención de un producto de alta calidad.

A continuación presento la colada N° 1-27247 en la cual se consiguió la optimización de todos los parámetros mencionados.

1-27247 MB-1 28 - 1 - 78.

Carga:

Chatarra Paquetes:	1080	Kgs.
Regresos Mn :	<u>4200</u>	"
	5280	"
Mineral :	no se agregó.	
Caliza :	120	Kgs.
KWH :	3260	

Conectado : 10 h. 15 min.

Desconect.: 12 h 20 min.

ADICIONES:

Una vez fusionada toda la carga se agregó 150 Kgs. de FeMn Std. más 20 Kgs. de FeSi y 80 Kgs. de Caliza.

Se calentó el baño y se removi6 a fin de homogenizarlo y luego se remiti6 la muestra al laboratorio.

Resultado del "lab test":

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
1.09	12.10	0.55	0.037	0.016	0.60	0.06	0.10	0.12

El ajuste compsiación fue:

FeMn Std.: 70 Kgs. Esta vez se agregó lo necesario.

FeSi: 30 Kgs.

El resultados final nos otorg6 la razón:

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
1.14	13.10	0.88	0.042	0.015	0.58	0.06	0.08	0.11

NOTA: NO SE ESCORIO EL BAÑO EN NINGUN MOMENTO.

4.9: BALANCE ECONOMICO.

A) POR FERROMANGANESO.

Pérdida de FeMn por colada	172 Kgs.
Número de Coladas por Semana :	20
Número de Semanas asumidas (anualmente) :	50
Número de Coladas Anuales :	$20 \times 50 = 1000$
Pérdida de FeMn en Ton/Año :	$172 \times 1000 = 172$
Precio del FeMn Std.: Año 1975.	
C.I.F. ::	274.25 \$/ Ton.
F.O.B. ::	329.10 \$/ Ton.
Pérdida Anual:	$329.10 \times 172 = 66,605.20$ \$.(13'321,040 S/).

B) POR ENERGIA ELECTRICA.

Gasto Promedio de Energía Eléctrica (Kwh) en la Elaboración de Aceros al Manganeso:	3760 Kwh.
Energía Gastada en la Colada 1-27247 : ...	<u>3260</u> "
	500 "
Número de Coladas Anuales :	1000
Podría ahorrarse anualmente: 500×1000	500,000 Kwh.
Costo de un Kwh.:	10.00 S/
Anualmente se pueden ahorrar :	5'000,000 S/

4.10.- TEORIA DE LA FORMACION DE ESCORIAS
BLANCA Y CARBURICA.

La escoria, para trabajar después de la fusión total, puede ser de 2 clases: La Blanca y la de Carburo de Cal. Se procura trabajar con la última, pero hay veces que, por exigirse un acero bajo en Carbono, no se debe correr el riesgo de recarburar el baño con el carbón que hay que añadir a la escoria para formar el Carburo.

Los Aceros con menos de 0.15 % de Carbono no deben fabricarse con escorias de Carburos, pues, o hay que sobreoxidarlas mucho para empezar a operar con un carbono muy bajo o este, al final de la colada, será más elevada que la que se pide.

La escoria Blanca necesita menos Carbón que la de Carburo y lo mismo que esta, hay dos maneras de formarlas. Una: mezclando la cal, el espato fluor y el carbón fuera del horno y echándolo luego todo junto; y, la otra, la de echar primero, la cal, luego el espato y por último el carbón, este último inmediatamente después o esperando unos minutos para sacar la muestra al laboratorio como ya se ha indicado. Se aconseja este último método y también el añadir el carbón después de sacar la primera muestra, pues aunque se sabe que la escoria se desoxida más rápidamente haciendo la mezcla fuera del horno, ya que la acción es más activa, tiene el inconveniente de que puede recarburarse el acero empleando el primer método, en cambio con el segundo método se evita esto.

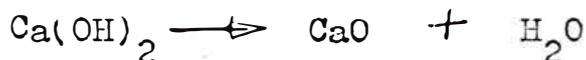
La escoria Blanca, estando desoxidado el acero, se forma rápidamente y con pequeñas cantidades de Carbón que habrá que

ir haciendo durante toda la operación, no necesitándose temperaturas elevadas. En cambio la formación de la escoria de carburo no tendrá lugar fácilmente a menos de reunir las siguientes: Aceros Desoxidados, bastante Carbón y alta temperatura, teniendo la escoria la suficiente fluidez para que entre en combinación el Carbón con la cal. Se puede tener un exceso de carbón libre y a pesar de ello la escoria no ser de carburo. Claro que existen estados intermedios en los que no es fácilmente distinguibles pero, analizadas, podemos decir que una escoria es de Carburo cuando contenga más de 1% de este compuesto. Con cantidades bastante inferiores a esta proporción, ya se siente el olor a Acetileno en cuanto se moja la escoria. La reacción que se verifica al formarse la escoria de carburo es la siguiente:



Una cal mal calcinada o con un elevado contenido de magnesia dificulta grandemente la formación de una buena escoria. Una cal apagada, bien por la exposición al aire o porque se haya apagado intencionalmente con agua, nunca debe aprovecharse para la formación de la escoria en el horno eléctrico.

Hay quienes lo hacen porque ven que esta cal cubre mejor el acero, cosa que es cierta, pero tiene graves inconvenientes. Es mucho mejor partir la cal viva en pedazos de muy poco tamaño. La cal apagada, bajo la acción del calor da lugar a la reacción:



o sea que introduce agua en el horno la cual se evapora, pero también, en la región del arco, por la alta temperatura, se descompone pudiendo el hidrógeno ser absorbido por el acero que,

en la zona del arco, se encuentra sin la protección de la escoria, dando lugar a la absorción de hidrógeno por el acero y a la formación de manchas brillantes en el producto final. Así mismo el oxígeno puede oxidar algo de acero .

1.- PREPARACION DE UNA ESCORIA BLANCA

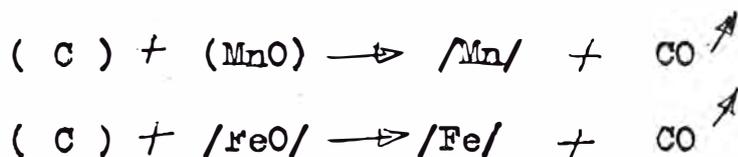
Tenemos que recalcar que cada vez que se habla de formación de una escoria, nos referimos siempre al método de desoxidación por difusión. Quiero anticiparme a ciertas dudas que puedan derivarse de la siguiente exposición: me refiero a que la siguiente técnica es aplicada en ciertas acerías en donde sí se lleva a cabo el proceso de oxigenación correspondiente, paso que se obvia para nuestro caso, como es la fabricación de los aceros al manganeso. Así mismo es preciso aclarar que no existe ninguna literatura que trate en forma específica la conducción correcta de estos aceros, de tal manera que los métodos planteados constituyen una arma de referencia con los cuales podemos basarnos en la formación de nuestras escorias específicamente, máxime se se tiene en cuenta que la materia prima usada es la misma y las reacciones a conseguir casi todas son las mismas y que lo que nosotros objetivizamos son los efectos que ellos deben generar y así tener un marco referencial del cual guiarnos, en la obtención de una mejor conducción del proceso. Una vez fundida toda la carga se prepara una mezcla de ca 1 (CaO) y Fluorita en una proporción de 8;2 y cuyo peso está en relación a la capacidad del horno; así; es el 2 % del peso del metal en hornos grandes y 3 a 4 % del peso total de metal par a hornos chicos menores a 10 toneladas.

Así por ejemplo para un Horno de 35 Toneladas se agrega 560 Kgs. de CaO y 140 Kilos de Fluorita (CaF_2) .Se forma una escoria fluida después de 10 a 15 minutos.

Si se desea una escoria completamente reductora se agrega coque molido:

CaO	:	8
CaF ₂	:	2
Coke molido	:	1

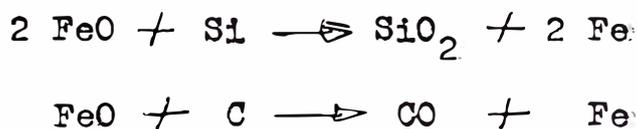
Con ello se consigue romper el equilibrio químico entre la escoria y el metal, haciendo que el oxígeno pase del baño a la escoria, tal migración se traduce en un cambio de color en la escoria. Lo peligroso de esta práctica es que, cuando el carbono ya no tiene oxígeno para sacar, este se pasa al baño y se carburiza. Las reacciones que se producen son:



En caso de tener un baño carburizado se recomienda usar la siguiente mezcla:

CaO	CaF ₂	Coque Molido	FeSi
4	1	1	1

Reacciones:



Se forma así mismo el $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.-

He aquí la composición de una escoria Blanca .

FeO	:	1 %	SiO ₂	:	15-20 %			
MnO	:	0.4 %	MgO	:	10-12 %	CaS	:	1 %
CaO	:	60 %	Al ₂ O ₃	:	2 - 3 %			

Generalmente queda algo de oxígeno en el baño, el cual se termina de sacar con aluminio en forma de Al_2O_3 .

Esta escoria es la mejor para desazufurar un baño.

2.- PREPARACION DE UNA ESCORIA CARBURICA.

Se opera bajo la misma forma que para la obtención de la blanca. Aquí el objetivo es formar el Carburo de Calcio (CaC_2) el cual es un poderoso desoxidante. Se prepara la siguiente mezcla :

CaO	CaF ₂	coque molido
3	1	1

A continuación se cierran bien las puertas del horno y se aumenta el tamaño del arco; el baño debe estar bien caliente y el horno no debe abrirse bajo ningún motivo.

Se forma el Carburo de Calcio, la cual es muy activa:



Esta escoria es altamente desoxidante. Con 4 % de CaC_2 se vuelve agresiva y llega a corroer el refractario algunas veces. Su color es de plumiza a negra, no es brillante sino de color mate, presenta manchas blancas debido a la presencia del $SiO_2 \cdot CaO$. El inconveniente es que el baño se puede recalentar en el afán de conseguir el carburo de calcio. La ventaja es que al final tiene menos del 0.5 % de FeO .

El índice de basicidad de esta escoria varía de 3 a 4.

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 3 - 4$$

Análisis químico:

FeO	:	0.3 - 0.5	%
MnO	:	0.1 - 0.2	%
CaC ₂	:	2 - 5	%
Al ₂ O ₃	:	2 - 3	%
CaO	:	55 - 65	%
MgO	:	8 - 10	%
CaS	:	1.5 - 2	%
SiO ₂	:	12 - 15	%

C A P I T U L O V

P R O P I E D A D E S D E L O S A C E R O S A L
M A N G A N E S O

5.1.- GENERALIDADES: Este Acero, de muy elevado contenido de Manganeso, se caracteriza por tener propiedades muy diferentes de las que poseen la mayoría de los Aceros que se emplean normalmente para usos industriales. Con frecuencia se les da el nombre de Aceros Hadfield en recuerdo de su descubridor, y es un acero de gran utilidad para determinadas aplicaciones, como cruzamiento de vías, elementos de dragas, forros de molinos, excavadoras, Mantles y Bowl Liner para la Chancadoras etc., debido principalmente a su gran resistencia al desgaste y al gran endurecimiento que experimenta cuando, sufre rozamientos que aumentan su dureza superficial.

Su composición clásica es: 1.20 % de Carbono y 12.50 % de Manganeso; de composición variable desde 1.0 a 1.40 % de Carbono y de 12.0 a 14.0 % de Manganeso. En general, no es recomendable que el contenido en Mn baje de 12.50 % porque la resistencia al desgaste del acero queda bastante disminuída y no conviene tampoco rebasar esa cifra porque se eleva innecesariamente el precio del acero .-

El material cuando se encuentra en estado austenítico (para tener certeza de lo cual conviene calentarlo a 1050 °C y enfriar luego, rápidamente, en agua) tiene una resistencia a la tracción bastante elevada, unos 100 Kgs./mm²; el límite elástico es más bajo, 50 Kg./mm², y el alargamiento 45 % aproximadamente, verdaderamente excepcional, muy superior al que generalmente corresponde a los demás tipos de aceros.

Es interesante señalar que las notables propiedades que tiene este acero sólo se consiguen cuando después de un correcto tratamiento se obtiene la estructura totalmente austenítica

Si no se consigue la temperatura de austenización, si el enfriamiento no es suficientemente rápido o los contenidos de carbono ó manganeso no son los correctos, aparecen ferrita y carburos en su microestructura y sus características son muy inferiores a las que normalmente se pueden alcanzar.

El acero Hadfield es un material amagnético que por su carácter austenítico no experimenta las transformaciones que normalmente sufren otros aceros. Si es calentado hasta 750°u 800° no se endurece cuando después es enfriado en agua, ni se ablanda cuando desde esas temperaturas es enfriado lentamente hasta la temperatura ambiente.

El acero austenítico al manganeso se emplea para la fabricación de pedras moldeadas para numerosos usos industriales, como bolas, placas y piedras especiales de revestimiento de molinos para industrias del cemento, cerámica y refractarios, cangilones, mordazas, cruzamiento de vías, etc. , que conviene tengan gran resistencia al desgaste y excelente tenacidad. Por su gran capacidad de endurecimiento y resistencia a la penetración, es también muy empleado para chapas de blindajes, cascos etc.

En forma de pequeñas placas de unos 30 a 40 mm de lado y a 2mm de espesor se emplea para la fabricación de chalecos de seguridad o protección que han sido muy utilizados en aviación para la defensa personal de pilotos, observadores, mecánicos. Otra diferencia importante que conviene señalar entre este acero y los demás es que con él no se pueden utilizar las equivalencias entre durezas y resistencias a la tracción, correspondientes a los aceros, debido a que por su constitución aus

tenítica, su comportamiento en los ensayos es totalmente diferente a lo normal.

5.2 .- RESISTENCIA AL DESGASTE

Aunque el acero de 12% de manganeso es indiscutiblemente el mejor acero para resistir a ciertas formas de desgaste, no es de aplicación universal. Cuando este acero se utiliza para fabricar piezas que deben tener gran resistencia al desgaste, hay que tener en cuenta que, en general, la tenacidad es un factor de interés. En los aceros en que no importa que el material sea frágil, hay otros materiales como, por ejemplo, las fundiciones especiales, que pueden ser más baratas y dar además mejores resultados que estos aceros. En cambio, cuando las piezas además de gran resistencia al desgaste deben tener buena resistencia al choque, el acero al manganeso es sin duda el mejor.

5.3 .- MAQUINABILIDAD

El acero austenítico al manganeso es muy difícil de mecanizar. En la práctica normal de los talleres se considera in-mecanizable con máquinas herramientas y sólo se mecaniza en en casos muy especiales de pequeños trabajos en los que hay gran interés en conseguir una terminación muy especial. Las piezas de acero al manganeso se suelen fabricar moldeadas y la terminación se suele hacer por rectificado.

La dificultad del mecanizado es debido al gran endurecimiento que experimenta el material en el punto en que es atacado por la herramienta . Los mejores resultados se obtienen con herramientas de acero rápido de cobalto o con herramientas de carburos. Se mejora mucho el trabajo lubricado las herramientas con azufre o compuestos de azufre y trabajando con ba

jas velocidades y grandes avances. Tambien es recomendable el empleo de herramientas de ángulo negativo.

5.4 .- MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS AL MANGANESO.

Para facilitar el estudio de las propiedades y transformaciones que sufren estos aceros, es muy interesante conocer la situación de sus puntos críticos. En el Diagrama de equilibrio de los aceros de 13 % de Mn., según la figura # 1, se ve cómo para diversos porcentajes de carbono, la línea Acm que señala el límite inferior de la zona austenítica se eleva desde 630°C para 0.45 % de Carbono, hasta unos 1000 °C para 1.2 % de Carbono.

Se observa que hay una zona entre Acl y Acm en la que los constituyentes estables son austenita y carburos y, finalmente otra a más baja temperatura por debajo de la cual se encuentran solo Ferrita y Carburos. La composición eutectoide corresponde a 0.4 % de Carbono aproximadamente.

Observando la figura # 1 se comprende que para austenizar un acero de 1.2 % de Carbono por ejemplo, hace falta rebasar los 1000 °C y en los tratamientos industriales de austenización convendrá, por lo tanto, calentar a 1050 °C aproximadamente.

Para conseguir a la temperatura ambiente una microestructura austenítica de la máxima tenacidad, que es la que corresponde los mayores alargamientos, hay que calentar el acero hasta la austenización completa y luego realizar el enfriamiento rápidamente, siendo necesario casi siempre enfriar en agua. En perfiles muy delgados basta con enfriar en aceite, pero en perfiles de algún espesor conviene enfriar en agua.

En cambio cuando el enfriamiento es lento, al descender la temperatura, la austenita se transforma en otros constituyentes intermedios y la estructura final aparece formada por austenita, carburos y ferrita, en cantidades variables, según sea la velocidad de enfriamiento, y los valores de ductilidad y tenacidad que se obtienen son, como ya se ha dicho antes, inferiores a los que corresponden a la estructura austenítica.

La influencia en los alargamientos de la velocidad de enfriamiento cuando el acero es calentado hasta la austenización (1050 °C aproximadamente), y luego es enfriado, se puede ver en la figura #21. Se observa que con enfriamientos rápidos se obtienen muy buenos alargamientos (30 a 40 %) y, en cambio con enfriamientos lentos, debido al empleo de un medio poco energético de enfriamiento o por tratarse de piezas de regular espesor, los alargamientos son muy bajos. Con el acero al Manganeso cuando el tratamiento no ha sido el correcto llegan a obtenerse alargamientos muy bajos hasta el 5 a 15 % lo que a veces llega a impedir la utilización del material. En estos casos a los mayores alargamientos corresponden estructuras totalmente austeníticas de gran tenacidad y a bajos alargamientos corresponden estructuras frágiles en las que además de austenita aparecen carburos, ferrita etc.

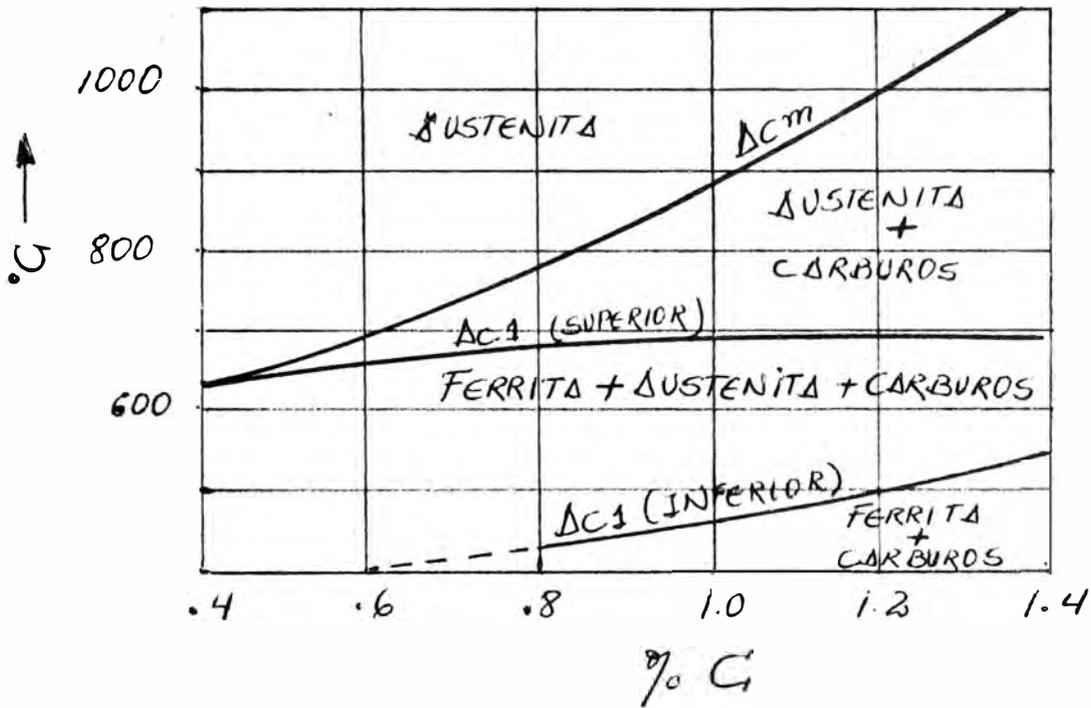


Fig.: N°20-

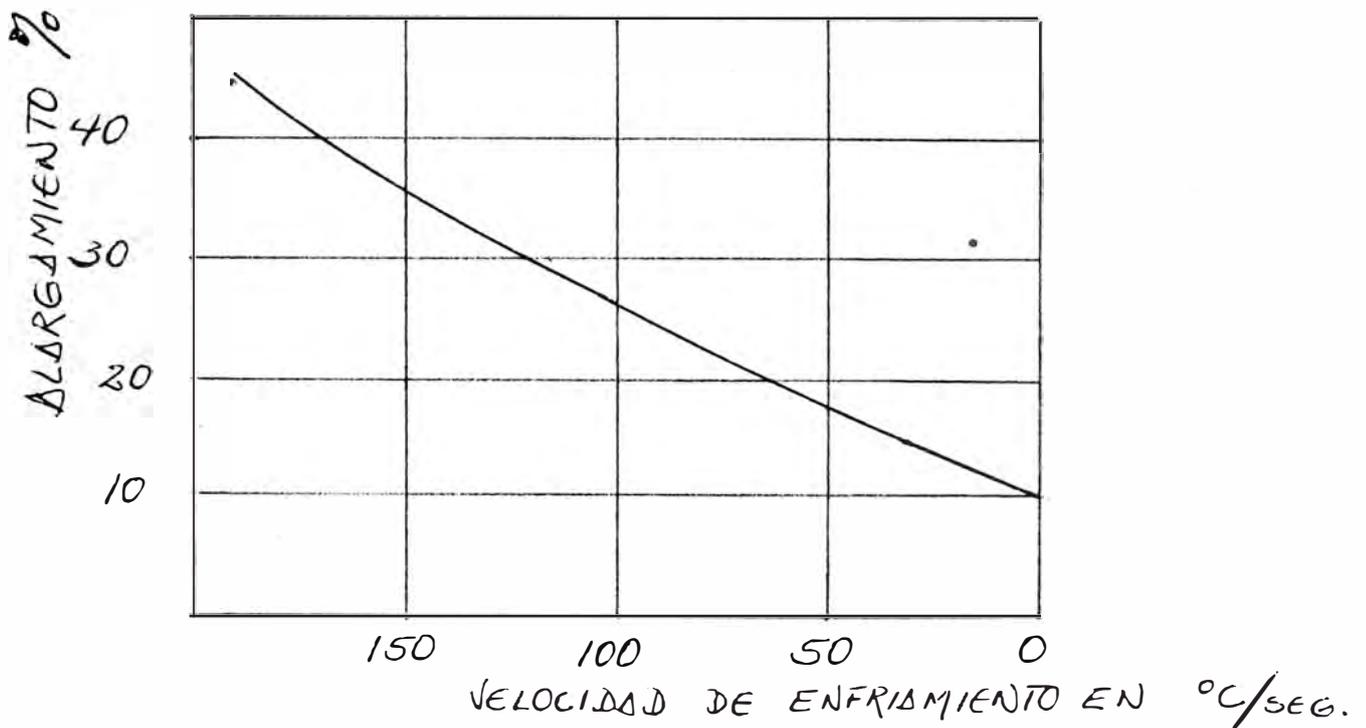


Fig. N°21 ::

C A P I T U L O VI

U S O S D E L O S A C E R O S A L M A N G A N E S O
E N L A S C H A N C A D O R A S

6.1.- LOS BOWL LINERS Y LOS MANTLES.

Estas piezas de Aceros al Manganeso tienen una función especial en las Chancadoras Secundarias y Terciarias, pues entre ellos se realiza la trituración del mineral.-

Antes de Analizar el Cuadro siguiente es preciso anotar que los datos corresponden a piezas importadas, pues, en uso práctico correspondiente a piezas Nacionales no se tienen datos estimados ;de tal manera que este cuadro se convierte en un punto referencial.

Considero personalmente que las Empresas dedicadas a fabricar Blindajes Mineros tienen un reto con estas piezas, cuales, la de abastecer a nuestro sector.

En el cuadro se anota B.L y M dando a entender que ese mes se cambió la pieza respectiva pero se olvidó de registrar la hora acumulada por el contómetro del tablero correspondiente a la chancadora.

Así mismo:

M ----- Mantle,

B.L. ----- Bowl Liner

-- No se registró.

OUTPUT; Horas registradas en el momento de sacar un B.L ó un Mantle.

INPUT : Horas registradas en el momento de colocar un Bowl Liner ó un Mantle.

	CHANCAD. SECUND. #1	CHANCAD. SECUND. #2	CHANCAD. TERCER. #1	CHANCAD. TERCER. #2	CHANCAD. TERCER. #3	CHANCAD. TERCER. #4	CHANCAD. TERCER. #5	CHANCAD. TERCER. #6
JULIO			10,393			66,141		
AGOSTO					13,870	14,478		
SEPTIEMB.		15,349		13,507			14,075.3	
OCTUBRE	15,388.5		11,884.6					
NOVIEMB.		16,842		15,672.2				10,101
DICIEMB.	17,097				16,096			

6.1.2. - VIDA UTIL - HORAS TRABAJADAS DE LAS PIEZAS.

	CHANCADORA SECUNDARIA # 1		CHANCADORA SECUNDARIA # 2		CHANCADORA TERCIARIA # 1		CHANCADORA TERCIARIA # 2	
	B. L	M	B. L	M	B. L	M	B. L	M
OUTPUT	17,092	15,788.5	16,842	16,842	11,484	7,333	13,507	13,507.0
INPUT	13,925	13,925.0	15,349	11,844	8,783	10,393	10,125	11,283.2
WORKED HOURS	3,167	1,863.5	1,493	4,998	2,701	3,060	3,382	2,223.8

	CHANCADORA TERCIARIA # 3		CHANCADORA TERCIARIA # 4		CHANCADORA TERCIARIA # 5		CHANCADORA TERCIARIA # 6	
	B. L	M	B. L	M	B. L	M	B. L	M
OUTPUT	15,672.2	16,096	14,199	14,478	14,075.3	14,075.3	10,724	10,724
INPUT	9,760	13,870	10,235	11,555	11,378.0	11,378.0	-	8,292
WORKED HOURS	5,912	2,226	3,964	2,923	2,697.3	2,697.3		2,432

BOWL LINERS		MANTLES	
Horas	Días	Horas	Días
3167	132	1863	78
1497	62	4998	208
2701	112	3060	127
3382	141	2224	93
5912	246	2226	93
3964	165	2923	122
2697	112	2697	122
		2432	101
Promedio:	139		117

C A P I T U L O V I I

O B S E R V A C I O N E S Y C O N C L U S I O N E S

7.1.- OBSERVACIONES,

7.1-1 Los Análisis Químicos realizados por Calizas, otorgan: bajos contenidos de CaO, alto SiO₂ en la Caliza Blanca y aceptable contenido en la Caliza Gris.

7.1-2 En cuanto a la composición de la escoria encontramos:

- Elevado contenido de MnO,
- Alto contenido de MgO,
- Alto contenido de SiO₂ y
- Bajo contenido de CaO.

7.2.- CONCLUSIONES

7.2-1 Adquirir una Caliza de mejor calidad.

7.2-2 Utilizar la cantidad necesaria de caliza en la carga.

7.2-3 Obtener una Escoria Básica y Reductora, indispensable en estos procesos.

7.2-4 El tiempo de Duración promedio en la elaboración de Aceros al Manganeso, de acuerdo al Método Mepsa es de 2 horas 45 minutos.

7.2-5 El tiempo de Duración según el Método Propuesto se consiguió a 2 horas 5 minutos.

7.2-6 Números de coladas que debería alcanzar Mepsa: 6.5 .

Así:

24 h x 60' 1440 mint.

Entre colada y colada

existe una parada de 15'%. 24 h x 15' 360 mint.

Minutos efectivos diarios: 1080 "

Como 2 h 45 mint. representan 165 minutos:

$$\frac{1080}{165} = 6.5 \text{ Coladas/día.}$$

7.2-7 Número de coladas diarias según el Método Propuesto:

8.6 . Así:

Minutos efectivos diarios: 1080 mint.

Tiempo de duración de colada: 125 " .

$$\frac{1080}{125} = 8.6 \text{ Coladas/día.}$$

7.2.8.- La adición de Pellets otorga un baño oxidante con formación de FeO en la Escoria, el cual, no facilita la recuperación del Manganeso de la escoria al baño.-Es decir, se impide la Reversibilidad de la Reacción:



7.2.9.- El Índice de Basicidad es de 1.09 (Promedio) el cual cual corresponde al de un Alto Horno y no a un Horno Eléctrico Básico el cual oscila de 2 a 3.-

7.2.10.- Se sugiere el uso de Cal Viva (Caliza tratada) en vez de Caliza .-

7.2.11.- El Método Propuesto en la Elaboración de Aceros al Manganeso resulta muy significativo.

7.2.12.- Las satisfacciones conseguidas en la Colada N° 1 - 27247 refleja alta producción, bajo eficacias económicas para la Empresa Metalúrgica Peruana S. A.-

C A P I T U L O V I I I

A N E X O S

8.1.- GASES EN EL METAL

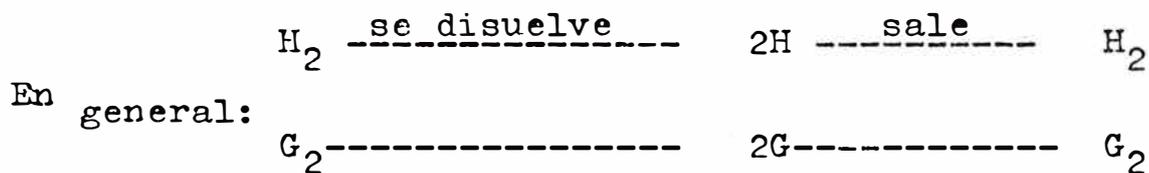
Hay 4 razones por las que es importante estudiar la presencia de gases en el metal:

- 1)- El Porcentaje de carbón, silicio, y otros elementos es función del porcentaje de gas en solución (oxígeno por ejemplo) y de su composición.
- 2)- La principal causa de presencia de porosidades es la existencia de gas en solución en el metal líquido.
- 3)- Los productos de desoxidación del acero, como son inclusiones, películas no metálicas, etc., tienen gran importancia en las propiedades físicas.
- 4)- El porcentaje de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno tienen la misma importancia que el de elementos sólidos como Carbón y Silicio.

Para simplificar este tema se puede decir que las reacciones de los gases con el metal son de 2 tipos:

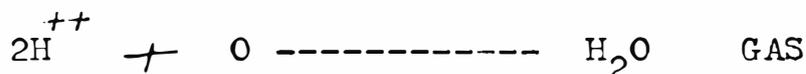
A) TIPO SIMPLE:

El gas se disuelve en el metal, enseguida precipita y vuelve a la forma inicial. Por ejemplo:

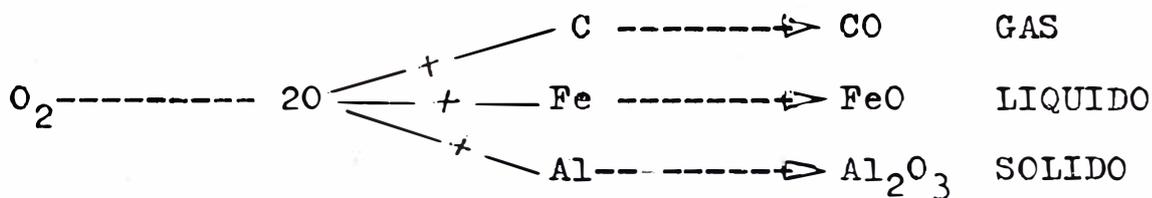


B) TIPO COMPLEJO:

Uno o varios elementos se disuelven en el metal y reaccionan químicamente para formar un compuesto líquido, sólido o gaseoso. Por ejemplo:



Por ejemplo: Reacción del oxígeno con el acero.



A-1.- EL HIDROGENO: Su solubilidad en Hierro -

En la figura mostrada se observa la cantidad máxima de Hidrógeno que se disuelve en hierro puro, como una función de la temperatura y con una presión de una atmósfera sobre el baño. De ella se desprende 2 características:

a)- La cantidad de Hidrógeno disminuye rápidamente al solidificarse el metal, de 0.0026 % a 0.0007%.

b)- La cantidad de Hidrógeno en solución aumenta con la temperatura.

Los datos de esta curva se obtuvieron a una presión de una atmósfera, de hidrógeno puro. Si se tiene una presión de hidrógeno, distinta al porcentaje del hidrógeno disuelto se podrá determinar aplicando La Ley de Sievert. Ella establece que la cantidad de gas disuelta en un metal varía con la raíz cuadrada de la presión de ese gas en la atmósfera sobre el metal fundido.

$$\% H = K \sqrt{P_{H_2}}$$

Es decir, si se cambia P_{H_2} (presión del hidrógeno sobre el metal) de 1 atm. a 0.01 atmf. la cantidad de metal no cambiará 100 veces sino que solamente la raíz cuadrada, o sea, es muy importante notar que estas cantidades se obtienen usando una atmósfera de hidrógeno puro. Ahora bien, cuando se funde el horno no se tiene esta atmósfera, de dónde viene el hidrógeno? del agua de cualquier material que toca el

metal, por ejemplo, el horno, al escoria, el refractario, la chatarra, la cuchara o el molde.

Esta agua se disocia dando origen a hidrógeno:



Es importante observar que cuando la cantidad de hidrógeno que puede ser disuelto parecería ser pequeña, el volumen desplazado en el momento de solidificar es grande, ejemplo, una cuchara de agua da origen a aproximadamente 25 lts. de H_2 . De la figura 7-2 se desprende que a mayor presión de agua hay un mayor contenido de hidrógeno en el metal, en ella se puede ver la cantidad de hidrógeno que resulta de concentraciones diferentes de agua, ejemplo, $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.003$ corresponde a un día seco en el invierno y $P_{\text{H}_2\text{O}} = 0.06$ a un día húmedo. También se observa el efecto de la cantidad de O_2 presente. Una colada claramente desoxidada puede disolver más hidrógeno sobre un metal libre de escorias.

Durante el hervido hay menos hidrógeno a mayor cantidad de oxígeno. Esto se expresa matemáticamente así:

$$K_T = \frac{C_H^2 \times C_O}{P_{\text{H}_2\text{O}}}$$

C_H -- Concentración de H_2

C_O -- Concentración de O_2

En donde : $\log K_T = \frac{-10.37}{T} + 7.84$

A cierta temperatura, K es constante y si se tiene una presión de vapor " p ", $C_H^2 \times C_O = \text{Constante}$

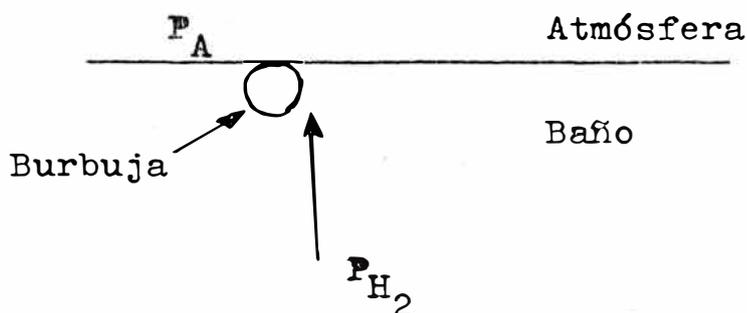
de donde, si se vacía en la cuchara acero líquido bien desoxi

dado entonces la concentración de Oxígeno C_O es muy baja y el líquido podrá disolver más hidrógeno.

Se ha examinado la presencia de hidrógeno en solución en hierro líquido bajo una atmosfera de hidrógeno puro, y en una atmósfera que contiene vapor de agua, corresponde ahora como eliminarla.

En general tratándose de hidrógeno no hay método simple de eliminación, pues, no hay ninguna sustancia que agregada lo elimina en forma de escoria o como vapor, sin embargo hay métodos para eliminar hidrógeno. Uno de ellos:

(1) Prácticamente todos los métodos de deshidrogenación se basan en la aplicación de la Ley de Sievert, esto es, recordando que la cantidad de hidrógeno en solución, es función de la presión de hidrógeno (P_{H_2}) sobre el baño; tratar de reducir esta presión. Por lo tanto si se aplica un vacío sobre el baño el hidrógeno irá a la atmósfera. Es indispensable analizar el fenómeno físico que se da en este método; para ello es preciso examinar las condiciones que deben haber para que exista una burbuja de gas debajo de la superficie de la escoria.



La burbuja crecerá si la presión en su interior es mayor que la presión de la atmósfera. Además, se sabe que la presión en la burbuja es:

$$P_{H_2} = K \cdot (\% H)^2 \quad \text{Ley de Sievert.}$$

De donde si P_A , o presión de la atmósfera, es menor que P_{H_2} , se verá hervir violentamente las burbujas del baño, cuando la burbuja sale del baño el hidrógeno también sale.

B.- TIPO DE GASES COMPLEJOS

B-1 : CO EN ACERO:



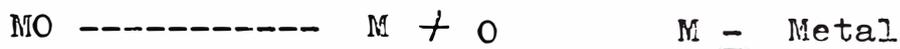
Para examinar esta importante reacción es preciso analizar primero la solubilidad de oxígeno en un baño de hierro puro (1600°C). Es posible disolver hasta 0.2 % de O_2 en un baño de hierro líquido. Sin embargo, la solubilidad en hierro sólido es inferior a 0.01 %. Ahora bien, si no hay carbón u otros elementos, el exceso de oxígeno precipita como óxido de hierro en la forma de pequeñas esferas grises en la microestructura. Por otra parte si hay carbón se formará CO gaseoso. De la misma manera que con los gases simples se tiene un equilibrio entre el baño y el gas.

Si no se desea formar CO en la piezas es preciso reducir el oxígeno a un valor muy pequeño. Para ello es preciso añadir elementos como manganeso, Silicio, aluminio, titanio o zirconio con un mayor poder desoxidante que el carbono

B.2 - INCLUSIONES

Las reacciones que se acaban de analizar dan origen a productos sólidos que se han llamado inclusiones, que aún cuando haya tiempo de hacerlas flotar en la cuchara volverán a formarse a causa de 2 efectos:

(1) Hay equilibrio entre la inclusión y el baño:



Esta reacción se desplaza a la izquierda a medida que disminu

ye la temperatura formándose inclusiones.

(2) Mientras el chorro de metal líquido fluye en el aire hacia el molde es posible disolver en él más oxígeno.

Las inclusiones están formadas por materiales que no tienen ductilidad; por eso, cuando se aplica tensión las inclusiones se romperán pudiendo iniciarse grietas en el metal. Este efecto es muy lamentable si las inclusiones forman una red entre los gramos de metal.

Hay dos tipos de inclusiones:

a) Inclusiones Endógenas, ejm.: $Mn + S \rightarrow MnS$

b) Inclusiones Exógenas, ejm.: $Al + SiO_2 \rightarrow$ Mezcla vítrea

Estos 2 tipos de inclusiones se dividen en 4 grupos:

- 1.- Oxidos : de aluminio, fierro (Spinels)
- 2.- Sulfuros: de Manganeso, fierro, aluminio.
- 3.- Silicatos.
- 4.- Nitritos y Carburos estables.

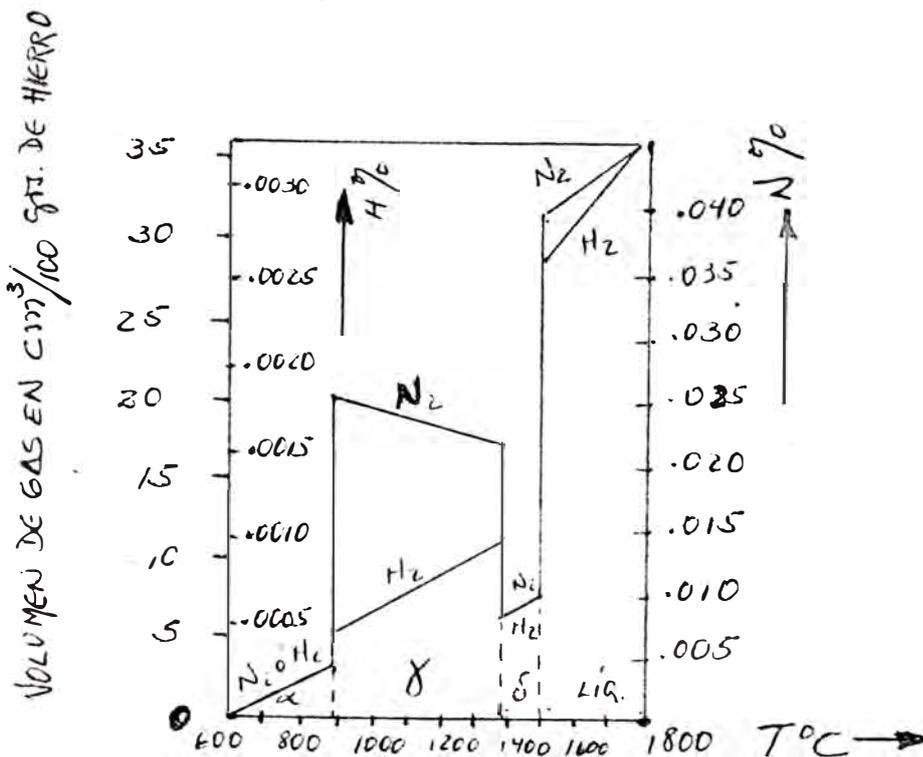


Fig.22 : Influencia de la Temperatura en la Solubilidad del H₂ i del N₂ en el Hierro a la Presión Atmosf.

8.2. - PRINCIPALES REFRACTARIOS - CARACTERISTICAS.

MATERIAL	FORMULA	TEMPERAT. DE ABLANDAM.	PESO ESPECIFICO	COEFICIENTE DE EXPANSION	CONDUCTIVIDAD - TERMICA.	CALOR ESPECIFICO	ATAJADO POR ESCORIA.
CUARZO	SiO_2	1680	2.4	5.4	.0045	.27	BASICAS ALTO FeO Ca F ₂
OLIVIANA	$(Mg Fe)_2 SiO_4$	1910	3.4	12.5	.0085	.22	ACIDAS
ZIRCON	$Zr SiO_4$	2015	4.6	4.2	.0046	.13	BASICAS Ca F ₂
CAOLIN	$Al_2 Si_2 O_5 (OH)_4$ (44% $Al_2 O_3$)	1680	2.6	4.3	.0045	.25	BASICAS
MULLITA	$Al_6 Si_2 O_{13}$ (60% $Al_2 O_3$)	1840	3.3	4.5	.0044	.25	BASICAS
ALUMINA	$Al_2 O_3$	2050	3.9	8.1	.0055	.20	POCO
ALTO $Al_2 O_3$	70% $Al_2 O_3$ + 30% SiO_2	1650	2.7	—	.0034	.25	POCO
SUPERCLUTY	44% $Al_2 O_3$ + 56% SiO_2	1740	2.6	5.4	.0034	.25	BASICAS
MAGNESIA	MgO	2200	3.4	14.7	.0087	.23	ACIDAS
DOLOMIA	$(Mg Ca)O$	-	-	-	-	-	ACIDAS
CAL	CaO	-	-	-	-	-	ACIDAS
CROMITA.	$(Fe Mg)(Fe Al Cr)_2 O_4$	1950	4.1	10.4	.0040	.21	POCO

MANGANESE

PRELIMINAR DE AFINO														ANALISIS FINAL										ESCORIA									
ADICIONES														ADICIONES A CUCHARA					ANALISIS FINAL										ESCORIA				
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	FeS	FeMn STD	FeMn EC	Al	CaSi	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	CaO	SiO ₂	MgO	FeO ₂	MnO	I.					
.90	13.90		.030	.012	.18	.19	.030	.10	7.3	80	2.90	.8	5.5	1.00	13.0	1.08	.035	.014	.70	.10	.040	.09											
												10	5.5																				
1.20	14.70	1.08	.047	.016	.24	.60	.035	.13	10	20		10	5.5	1.14	17.70	.58	.045	.016	.54	.08	.035	.12	10.70	34.25	18.21	-	25.35						
1.20	17.60	.28	.054	.016	.65	.18	.05	.13	50		70	10	5.5										18.24	30.10	15.44	-	32.76	1.					
												10	5.5										14.28	31.0	18.54	7.98	13.88	1.					
									20			10	5.5	1.08	12.30	.18	.047	.017	.66	.14	.035	.12											
												10	5.5	1.14	13.50	.13	.040	.020	.42	.10	.04	.10											
1.17	13.50	.83	.043	.019	1.38	.14	.085	.11				10	5.5	1.14	12.80	.82	.044	.024	.76	.09	.05	.10											
												10	5.5	1.22	12.90	.85	.034	.030	.138	.15	.065	.12	16.80	37.0	22.74	9.58	12.69	1.					
												10	5.5	1.14	12.30	.55	.035	.023	1.68	.12	.10	.09											
												10	5.5	1.19	13.50	.65	.045	.017	.60	.12	.05	.13											
									10			10	5.5	1.09	12.0	.54	.034	.016	.78	.08	.06	.13											
												10	5.5	1.21	13.50	.75	.044	.016	.92	.16	.065	.13											
												10	5.5	1.12	13.0	.81	.044	.019	.70	.10	.06	.10											
												10	5.5	1.14	12.80	.98	.040	.02	.30	.10	.035	.14											
												10	5.5	1.14	13.10	.88	.042	.015	.58	.08	.06	.11	38.42	16.24	7.42	-	8.36	1.					
												10	5.5										AL ₂ O ₃ = 8.23										

