



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS TERMODINAMICO DE LA DESOXIDACION DE ACEROS DE BAJO CARBONO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A :

PABLO GOMEZ NOGUEZ



MEXICO, D.F.



EXAMENES PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

2005

m349002



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Fidel Reyes Carmona.  
Vocal: Dr. José Antonio Barrera Godínez.  
Secretario: Dr. Alberto Ingalls Cruz.  
1er suplente: Dr. Carlos Gonzalez Rivera.  
2do suplente: M en C Héctor Cruz Mejía.

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de  
Química, UNAM.

Asesor del tema:



---

Dr. Fidel Reyes Carmona

Sustentante:



---

Pablo Gómez Noguez

## IN MEMORIAN

A mi abuelo “Papá Toño”, a quien siempre admiré su inteligencia, su calidad humana, su sabiduría, su éxito en la vida, a pesar de no haber tenido la oportunidad de ir a la Escuela. Le agradezco sus sabios consejos, que han influido mucho en mí.

A tío “Chano”, quien se caracterizó por contagiar su alegría. Siempre tuvo una visión muy positiva de la vida, ante cualquier adversidad. Le agradezco sus críticas constructivas.

A “Tato”, que más que primo, fue como otro hermano, humilde y generoso. Con una personalidad alentadora y llena de Fe.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el  
contenido de mi trabajo recepcional.  
NOMBRE: Pablo Gómez Noguez  
FECHA: 13- Octubre - 2005  
FIRMA: 

# Agradecimientos Personales.

A mi abuelita “**Mamá Domi**”, por ser el corazón de la Familia.

A mis **Padres y Padrinos**, por todo su apoyo, por sus esfuerzos y sacrificios.

A mis **hermanos: Lorena y Fernando, Miriam y Homero, Felipe, y “Pike”**, por formar una gran familia que compartimos todo y sé que nos seguiremos llevando bien.

Al pequeño “**Sam**”, y al que esperan Lorena y Fernando.

A **todos mis primos**, en especial: “Nany”, Adrián, Iván y “Serch”, por la gran convivencia que disfrutamos.

A **todos los Amigos que he tenido**, por compartir su tiempo, por crecer juntos, por los momentos alegres y los momentos difíciles.

En especial, a los IQM’s por el Campeonato conseguido en la Quema de Batas, donde quedamos Invictos en dicho torneo, con un equipo pequeño pero con gran unión. Fiel reflejo de la amistad.

Al “**Club de la Pelea**” Grupo que motiva a superarse y a seguir adelante.

# Agradecimientos académicos.

**Al Dr. Fidel Reyes Carmona**, por su confianza en la realización de este proyecto de tesis. Ha sido muy grato el haberme adaptado a trabajar a su nivel, a su exigencia y a su manera de pensar. Agradezco su preocupación y dedicación por mi aprendizaje.

**Al Dr. José Antonio Barrera Godínez**, por su entusiasmo y su disponibilidad en sus asesorías de los softwares comerciales Scientific Work Place™ y Origin Lab™. Así como sus ideas y sugerencias aportadas en la realización y presentación de esta Tesis.

**Al Dr. José Bernardo Hernández Morales**, por su ayuda, sus ideas y sugerencias en la obtención de los equilibrios termodinámicos con el software Maple™. También le agradezco por haberme dado la oportunidad de participar en el Capítulo Estudiantil FQ, UNAM – ASM/TMS.

**Al Dr. Alberto Ingalls Cruz**, por sus observaciones, opiniones y sugerencias para la presentación de esta Tesis.

**Al M en C Antonio Huerta Cerdán**, por su amistad, por compartir sus anécdotas y experiencia, así como por darme la oportunidad de relacionarme con la Industria.

**Al M en C Oscar Jesús Rendón Gómez**, por su pedagogía particular en matemáticas, que enseña la verdad y motiva mucho a la reflexión.

**Al Ing. Enrique Alonso Nájera “Cachi”**, por ser el maestro más carismático de matemáticas, quien cambió mi visión hacia la materia y la vida. Por su gran motivación llegué a ser asesor voluntario de la materia. Le agradezco su recomendación y su motivación para estudiar en la Facultad de Química.

V.J.M.J.Ch.

Creo firmemente que el momento más extraordinario  
de cualquier hombre es aquél en que,  
después de haber puesto toda su alma en una buena causa,  
yace exhausto pero victorioso en el campo de batalla.

**Vince Lombardi.**

El día de hoy me considero el hombre más afortunado sobre la faz de la tierra.

**Lou Gehrig.**

# Resumen.

En virtud de saber que todo proceso industrial de desoxidación tiene que partir del conocimiento fundamental de los equilibrios termodinámicos; y como éstos presentan discrepancias entre sí y con respecto a otros, en este trabajo se propone un método para lograr su evaluación. En este método, aunque sólo resulta ser propio para evaluar exclusivamente la autoconsistencia de los parámetros de interacción de primer orden reportados en la literatura, es suficiente para resolver la problemática de la desoxidación en aceros de baja aleación o de bajo, y hasta quizá medio, contenido de carbono.

Tras una búsqueda de los datos termodinámicos en la literatura, se ha realizado una depuración de los parámetros descritos empleando los criterios en los que se establecen los equilibrios. Esto es, en donde se satisfacen la relación de oxígeno y desoxidantes disueltos en hierro a dilución infinita, y a una actividad unitaria del óxido, lo cual ocurre en donde se satisface 1) la relación estequiométrica y 2) donde el contenido de oxígeno disuelto es mínimo.

Los resultados de este trabajo, al presentarse en escala logarítmica las concentraciones de oxígeno y desoxidante diluidos para los equilibrios de una amplia variedad de óxidos a 1873K, muestran una conducta lineal y otra que aparece como una banda de datos con una tendencia bien definida.

# Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Revisión de la Literatura</b>	<b>2</b>
2.1. Características de la desoxidación. . . . .	3
2.2. Tipos de aceros según el grado de la desoxidación. . . . .	4
2.3. Condiciones previas a la desoxidación . . . . .	5
2.4. Recopilación de datos Termodinámicos. . . . .	6
2.4.1. Equilibrio $[Al]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	7
2.4.2. Equilibrio $[Ca]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	7
2.4.3. Equilibrios $[Ce]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	8
2.4.4. Equilibrio $[Cr]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	9
2.4.5. Equilibrio $[La]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	9
2.4.6. Equilibrio $[Mg]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	10
2.4.7. Equilibrio $[Mn]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	10
2.4.8. Equilibrio $[Si]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	10
2.4.9. Equilibrios $[Ti]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	11
2.4.10. Equilibrio $[V]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	11
2.4.11. Equilibrio $[Zr]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ . . . . .	12
<b>3. Naturaleza del Problema</b>	<b>13</b>
3.1. Objetivos . . . . .	13
3.2. Metodología. . . . .	14
<b>4. Planteamiento Teórico</b>	<b>16</b>
4.1. Termodinámica de la desoxidación . . . . .	16
4.2. Definición de los puntos críticos. . . . .	20
4.2.1. Cálculo del mínimo del Equilibrio de la desoxidación. . . . .	20
4.2.2. Cálculo del punto estequiométrico. . . . .	22

<b>5. Resultados.</b>	<b>25</b>
5.1. Equilibrios Termodinámicos. . . . .	25
5.1.1. Equilibrio $[Al]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Al_2O_3$ . . . . .	26
5.1.2. Equilibrio $[Ca]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / CaO$ . . . . .	27
5.1.3. Equilibrio $[Ce]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Ce_2O_3$ . . . . .	28
5.1.4. Equilibrio $[Ce]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / CeO_2$ . . . . .	29
5.1.5. Equilibrio $[Cr]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Cr_2O_3$ . . . . .	30
5.1.6. Equilibrio $[La]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / La_2O_3$ . . . . .	31
5.1.7. Equilibrio $[Mg]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / MgO$ . . . . .	32
5.1.8. Equilibrio $[Mn]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / MnO$ . . . . .	33
5.1.9. Equilibrio $[Si]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / SiO_2$ . . . . .	34
5.1.10. Equilibrio $[Ti]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Ti_2O_3$ . . . . .	35
5.1.11. Equilibrio $[Ti]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Ti_3O_5$ . . . . .	36
5.1.12. Equilibrio $[Ti]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / TiO_2$ . . . . .	37
5.1.13. Equilibrio $[V]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / V_2O_3$ . . . . .	38
5.1.14. Equilibrio $[Zr]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / ZrO_2$ . . . . .	39
5.2. Puntos Críticos de los equilibrios. . . . .	40
5.2.1. Sistemas MO . . . . .	40
5.2.2. Sistemas MO <sub>2</sub> . . . . .	41
5.2.3. Sistemas M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	42
5.2.4. Sistemas M <sub>3</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	43
5.2.5. Diagramas Multiequilibrio . . . . .	44
5.2.6. Equilibrios Selectos . . . . .	45
<b>6. Discusión de Resultados.</b>	<b>46</b>
6.1. Periodicidad Química. . . . .	48
<b>7. Conclusiones.</b>	<b>51</b>
<b>A. Técnicas para la medición de oxígeno disuelto en el acero líquido.</b>	<b>52</b>
<b>B. Obtención de los Equilibrios Termodinámicos con Maple<sup>TM</sup></b>	<b>55</b>
B.1. Equilibrios de la desoxidación con Al . . . . .	55
B.2. Equilibrios de la desoxidación de los sistemas M <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	56
<b>C. Cinética de la desoxidación.</b>	<b>58</b>
C.1. Cinética de la reacción de desoxidación. . . . .	58
C.1.1. Nucleación. . . . .	59

---

C.1.2. Crecimiento del núcleo. . . . .	60
C.2. Cinética de la eliminación del producto de desoxidación. . . . .	60
C.2.1. Crecimiento . . . . .	61
C.2.2. Colisión de inclusiones . . . . .	61
C.2.3. Flotación. . . . .	62

# Lista de figuras

2.1. Rutas de los procesos de Aceración.[steel-technology] . . . . .	2
2.2. Sección transversal del horno olla.[Ghosh (2001)] . . . . .	4
2.3. Tipos de lingotes obtenidos de acuerdo con la desoxidación efectuada.[USSteel(1985)]	5
3.1. Diferentes equilibrios de desoxidación.[Turkdogan 1 (1983)] . . . . .	14
4.1. Equilibrios de desoxidación a $T=1600^{\circ}C$ efectuada con Al para diferentes tipos de acero, en donde se puede apreciar las diferencias de potencial de oxígeno que existe para cada acero. . . . .	19
5.1. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Al a $T=1600^{\circ}C$ .	26
5.2. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ca a $T=1600^{\circ}C$ .	27
5.3. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ce en equilibrio con $Ce_2O_3$ a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	28
5.4. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ce en equilibrio con $CeO_2$ a $T=1600^{\circ}C$ .. . . .	29
5.5. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Cr a $T=1600^{\circ}C$ .	30
5.6. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con La a $T=1600^{\circ}C$ .	31
5.7. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Mg a $T=1600^{\circ}C$ .	32
5.8. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Mn a $T=1600^{\circ}C$ ..	33
5.9. Equilibrios de la desoxidación efectuada con Si a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	34
5.10. Desoxidación con Ti en equilibrio con $Ti_2O_3$ a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	35
5.11. Desoxidación con Ti en equilibrio con $Ti_3O_5$ a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	36
5.12. Desoxidación efectuada con Ti en equilibrio con $TiO_2$ a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	37
5.13. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con V a $T=1600^{\circ}C$ .	38
5.14. Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Zr a $T=1600^{\circ}C$ .	39
5.15. Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos de los óxidos bivalentes a $T=1600^{\circ}C$ . . . . .	40

---

5.16. Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos de los óxidos tetravalentes a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	41
5.17. Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos de los óxidos trivalentes a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	42
5.18. Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos para el $\text{Ti}_3\text{O}_5$ a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 43	
5.19. Puntos críticos de todos los equilibrios analizados en este trabajo a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . 44	
5.20. Equilibrios selectos de la desoxidación a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . . .	45
6.1. Relación que existe entre el potencial de oxígeno mínimo y la electronegatividad de cada agente desoxidante. . . . .	50
6.2. Relación que existe entre el punto estequiométrico y la electronegatividad de cada agente desoxidante. . . . .	50
C.1. Caso de la nucleación Heterogenea que depende del ángulo de contacto entre el acero líquido y la inclusión.[Ghosh (2001)] . . . . .	60

# Lista de tablas

6.1. Correcciones de los parámetros de interacción de primer orden a $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . . . .	49
---	----

# Capítulo 1

## Introducción

El acero es un material metálico que ha sido de los más ampliamente utilizados en la era moderna. Sin embargo, existen algunos problemas críticos como la calidad, precio, aspectos ecológicos y ambientales, que obligan a la creación de nuevas tecnologías para su producción. Además, en los últimos años se ha exigido una mayor calidad en los aceros, lo cual ha obligado a un control del proceso estricto durante su fabricación. Para lograr el control deseado, se necesita tener el conocimiento de la termodinámica y de los fenómenos de transporte. Uno de los procesos de aceración, que se considera como el más crítico, es el de la desoxidación; ya que es en ese proceso donde se comienza a refinar el acero, con la finalidad de que éste satisfaga los más altos estándares de calidad. En este trabajo, considerando sólo la Termodinámica, se analizó el proceso de desoxidación en el horno olla, en donde se controla la composición química final del acero.

A lo largo de la práctica Siderúrgica se han desarrollado nuevos agentes desoxidantes. Sin embargo, es interesante notar que las investigaciones han obtenido diferentes resultados experimentales de los datos termodinámicos, sobretodo en la determinación de los parámetros de interacción de primer orden entre el agente desoxidante y el oxígeno en el estado estandar Henriano en base por ciento en peso ( $e_{O}^M$ ). Esto conduce a pensar que algún dato termodinámico no es correcto o que alguna técnica no es la adecuada o que con ésta no se alcanza la precisión requerida. También, pudiera no haberse alcanzado el equilibrio real o la técnica de medición fue inapropiada.

En este trabajo se presenta un análisis de esos datos termodinámicos característicos de la desoxidación. Se procedió a una revisión exhaustiva de la literatura para obtener la mayor cantidad posible de datos. Se tomó en cuenta la técnica utilizada para determinarlos, ya que ésta puede representar una limitante en su asertividad para la determinación de los datos. Así como el año en que se determinaron. Los datos termodinámicos se evalúan bajo una hipótesis matemática y una hipótesis química relacionada con la periodicidad. Se espera que los datos termodinámicos más apegados a la realidad, sigan una tendencia que obedezca a la periodicidad química.

# Capítulo 2

## Revisión de la Literatura

En la fabricación de aceros, existen dos rutas para el procesamiento primario: la convencional y la No convencional. Ambas rutas de los procesos primarios conducen al horno olla, en el cual se alcanza la composición química deseada del acero. Esto se logra mediante: el ajuste final de la composición, procesos de desoxidación, desulfurización, desgasificación, control de forma de inclusiones no metálicas, etc.

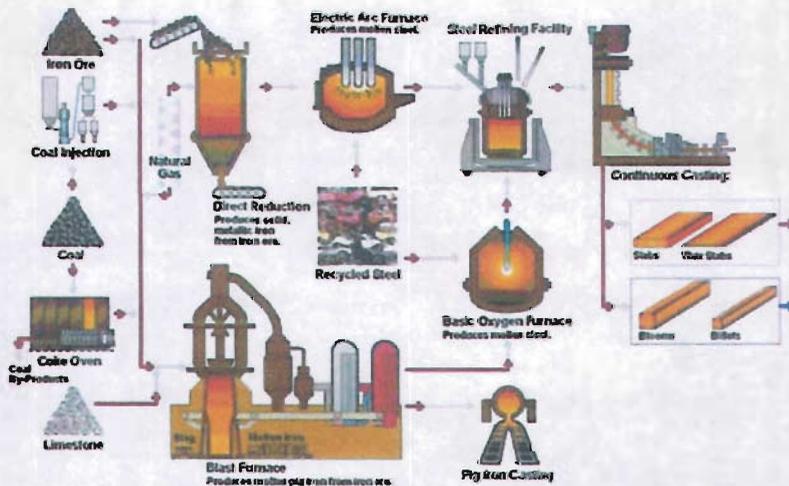


Figura 2.1: Rutas de los procesos de Aceración.

La desoxidación se considera un paso importante en la refinación. Consiste en eliminar al oxígeno disuelto del acero líquido proveniente de los procesos primarios. Esto se logra al adicionar

ferroaleaciones o elementos que tengan mayor afinidad química por el oxígeno y que reaccionen entre sí formando un óxido de mayor estabilidad y de menor solubilidad a la del oxígeno disuelto en el acero líquido [EFS (1967)]. La desoxidación se puede llevar a cabo con un sólo agente desoxidante, a la cual se le conoce como desoxidación simple, o con más de un agente desoxidante, que se le conoce como desoxidación compleja [Ghosh (2001)]. En este trabajo se evaluaron equilibrios de la desoxidación simple.

## 2.1. Características de la desoxidación.

Una reacción de desoxidación se puede representar con la reacción:



La composición del óxido en equilibrio en el acero líquido depende de la temperatura y de la composición del acero [USSteel(1985)]. Dicho óxido, el cual se conoce ordinariamente como el producto primario de la reacción de desoxidación, puede ser una fase sólida, líquida o gaseosa. En este último caso, si se hablara del carbono; el óxido formado sería el CO [Engh (1992)]. Con la excepción del Fe(Mn)O, todos los productos sólidos de la desoxidación tienen esencialmente la composición estequiométrica; en tales casos la actividad del óxido es unitaria por definición [USSteel(1985)]. Es decir, estos óxidos se consideran puros. Sin embargo, la morfología de los óxidos de Al: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, galaxias, corundum, etc, depende del contenido de oxígeno disuelto en el acero. Para el caso de la desoxidación compleja, debido a que existe la coexistencia de dos o más óxidos en equilibrio [Ghosh (2001)], la actividad de cada óxido será menor a la unidad.

Si se pretende alcanzar el control de forma de las inclusiones no metálicas, como un tratamiento posterior a la desulfurización, se desoxida óptimamente con Al y posteriormente se coadyuda a la desoxidación con una aleación de Ca-Si.

La desoxidación no termina al disminuir al oxígeno disuelto en el acero líquido, sino al eliminar el producto de la desoxidación, o a las inclusiones no metálicas, mediante un medio mecánico o con agitación magnética. De no alcanzar plenamente tal eliminación, el oxígeno disuelto aún será alto y las inclusiones serán la causa de fallas mecánicas y/o del decremento en las propiedades del acero, y de aquí que se degrade su calidad. Es importante tener el conocimiento de la termodinámica de la desoxidación, y del equilibrio que se establece con su respectivo óxido, para controlar el proceso de la desoxidación. Para llevar a cabo una desoxidación óptima, se debe determinar con suma precisión y exactitud la cantidad de oxígeno disuelto que existe en el acero líquido. Para lograr este propósito, existen técnicas calorimétricas, electroquímicas, de espectroscopía de emisión, entre otras.

En general, el intervalo de oxígeno disuelto en el acero líquido es de 100 a 200 ppm antes de

llevar a cabo la desoxidación.

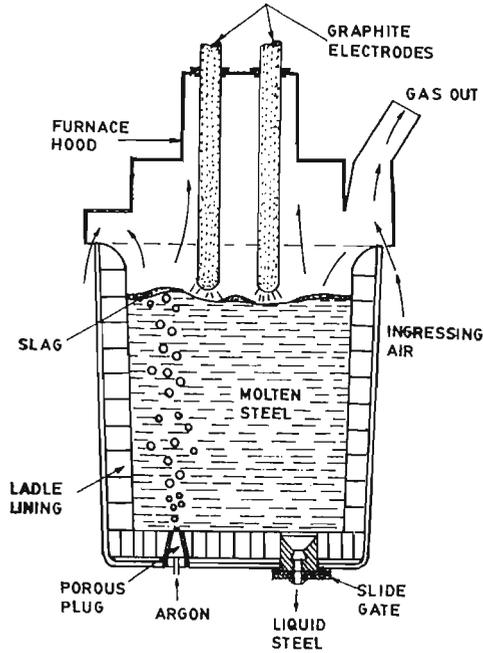


Figura 2.2: Sección transversal del horno olla.[Ghosh (2001)]

## 2.2. Tipos de aceros según el grado de la desoxidación.

Existen ocho tipos de lingotes de aceros, ya solidificados, según la cantidad final de oxígeno que se dejó después del proceso de la desoxidación. El acero "calmado" (*killed*), es aquél en el que se alcanza una desoxidación intensa, a tal grado que es insignificante la reacción del oxígeno con el carbono para formar  $\text{CO}(\text{g})$  durante la solidificación. Estos aceros se caracterizan por tener una composición química uniforme y tienen las mejores propiedades mecánicas. Como ejemplo se encuentran los aceros aleados, forjados, y aceros para carburizar.

El acero "semicalmado" (*semi-killed*), se caracteriza por tener una desoxidación de menor intensidad a la del acero calmado. El acero semicalmado, tiene suficiente oxígeno para reaccionar con el carbono y formar  $\text{CO}(\text{g})$  durante la solidificación para equilibrar la contracción. La cantidad de agente desoxidante que se utilice determina la cantidad de  $\text{CO}(\text{g})$  a formar. Los aceros

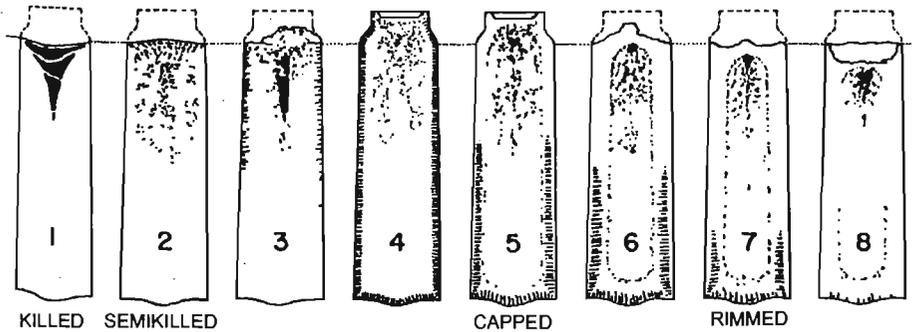


Figura 2.3: Tipos de lingotes obtenidos de acuerdo con la desoxidación efectuada. [USSteel(1985)]

semicalmados tienen un porcentaje de carbono entre 0.15 % a 0.30 %, y se caracterizan por una composición química variable, es decir, tienen una segregación positiva pronunciada en la parte superior del lingote que está entre la de los aceros calmados y la de los aceros efervescentes. Los aceros semicalmados tienen mucha aplicación en amplias formas estructurales.

En el acero efervescente (*rimmed*) no se llevó a cabo la desoxidación, por lo cual tiene una composición química muy variable. Durante la solidificación de la zona lateral, conocida como “anillo” (*rim*), la concentración de ciertos elementos se incrementan en la porción del líquido del lingote. Y al solidificar la zona central, algún incremento en la segregación ocurre en la porción superior y lateral del lingote. Estos aceros no deben contener un porcentaje significativo de elementos altamente oxidables como Al, Si ó Ti. Estos aceros se usan para planchones cuya manufactura se ve limitada por el máximo contenido de carbono y de Mn en dichos aceros.

El acero “bloqueado” (*capped*), tiene características similares al acero efervescente, pero se considera de grado intermedio entre éste y el acero semicalmado. En el acero bloqueado se puede adicionar un agente desoxidante para controlar el efecto del “anillo”. El gas formado durante la solidificación se encuentra en exceso, resultando una tendencia del acero a levantarse en el molde durante la contracción por solidificación. En la fabricación de este tipo de acero, se encuentra como limitante el tiempo de formación de porosidad excesiva en el lingote, que generalmente es de un minuto. Se utilizan estos aceros en barras, láminas, alambres, “*strip*”.

### 2.3. Condiciones previas a la desoxidación

Siempre que se adiciona un segundo soluto a una solución binaria diluida, ocurren tres tipos de interacciones, cuya aplicación a la desoxidación se visualiza como:

- solvente [Fe]- soluto 1 [O]
- solvente [Fe] - soluto 2 [M]
- soluto 1 [O] - soluto 2 [M]

y el comportamiento termodinámico del sistema está determinado por las magnitudes relativas de estos tres tipos de interacción.[Gaskell (2003)]

Para tener un buen control de la desoxidación, existen tres aspectos clave que se deben satisfacer en la práctica: [Fruehan (1985)]

1. Conocimiento de la composición química del agente desoxidante considerado antes del proceso.
2. Conocimiento de la obtención de la composición química que se desea obtener en el lingote.
3. Una vez logrado la composición química deseada, mantenerla fija hasta la colada del metal líquido.

La termodinámica se ocupa del estudio de los sistemas que estén en un estado de equilibrio. Ésta es una herramienta con la cual se puede predecir el comportamiento de un sistema. Desde este punto de vista, se pretende analizar la desoxidación, con la información reportada en la literatura.

## 2.4. Recopilación de datos Termodinámicos.

A continuación se presentan tablas de los datos termodinámicos de la desoxidación reportada en la literatura. Esta información se agrupó por equilibrio de desoxidación. En el caso de los elementos desoxidantes que forman dos ó más equilibrios de desoxidación, se integraron los datos que comparten cada equilibrio, es decir, los parámetros de interacción. Se añadieron columnas para las respectivas constantes de equilibrio de cada reacción de desoxidación. Se indica además, en la misma tabla, la metodología de obtención de dichos datos, o en su defecto, la referencia original.

Dado que hay autores que utilizaron datos de diferentes fuentes, se indica con superíndices la relación de dichas fuentes. Se indica en la parte inferior de la tabla las posibles limitantes que pudieran traer algunos datos. Se señala además, si se utilizó el modelo de conversión del parámetro de interacción de primer orden, en el caso de que no esté presente en la literatura. Es decir, se indica si se calculó el parámetro  $e_{M}^O$ , a partir del valor reportado del parámetro  $e_{O}^M$ , utilizando la siguiente ecuación:

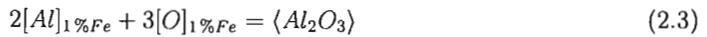
$$e_i^J = \frac{M_J}{M_i} e_i^i + 4.34 * 10^{-3} \left[ \frac{M_i - M_J}{M_i} \right] \quad (2.2)$$

donde  $M$  representa la masa atómica del elemento en cuestión.

Así, en la parte inferior de cada tabla se indica como:  $e_O^M \rightarrow e_M^O$ .

Todos los siguientes datos termodinámicos están evaluados a una temperatura de 1600 °C.

#### 2.4.1. Equilibrio $[Al]_{1\%Fe} - [O]_{1\%Fe}$



$e_O^{Al}$	$e_{Al}^O$	$e_{Al}^{Al}$	log K	Método de medición	Referencia
-4.1	-6.9	0.045	12.956	fusión infrarroja con gas inerte	[Sung-Koo (2002)]
-1.17	-1.977*	0.043	13.60	[JSPS (1988)]	[Ghosh (2001)]
-1.25	-2.12	---	---	[Itoh (1997)]	[Suzuki (2001)]
-4.09 <sup>1</sup>	-6.904*	0.043 <sup>a</sup>	13.597 <sup>a</sup>	a[JSPS (1988)] replanteo teórico	[Zhongting (2001)]
-3.847	-6.596	0.0446	13.341	[S & E (1974)]	[Karasev (1999)]
-1.17	-1.98	0.04	12.57	XRD y fusión con Ar-H <sub>2</sub>	[Hiroyasu (1997)]
-3.847	-6.596	0.0446		[S & E (1974)]	[Hiroyasu (1997)]
-5.54	-9.346	0.045 <sup>a</sup>	14.01	electrolito sólido a[S & E (1974)]	[Dimitrov 1 (1995)]
			13.106 <sup>1</sup>		[Turkdogan (1980)]
-1 <sup>2</sup>	-1.69*	0.043 <sup>b</sup>	13.62 <sup>b</sup>	b)celda bioelectrolítica b)análisis químico	[D. Janke (1976)]

1) [%Al] > 1 ppm

2) valor promedio de diferentes referencias

\* Datos calculados con el modelo  $e_O^M \rightarrow e_M^O$

#### 2.4.2. Equilibrio $[Ca]_{1\%Fe} - [O]_{1\%Fe}$



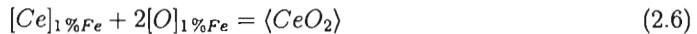
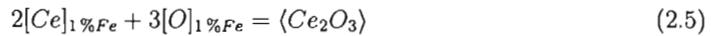
$e_{O}^{Ca}$	$e_{Ca}^O$	$e_{Ca}^{Ca}$	log K	Método de medición	Referencia
-313	-780	-0.002	9.08 <sup>3</sup>	absorción infraroja	[Taguchi (2003)]
-310	-780	0.0	7.15	XRD y fusión con Ar-H <sub>2</sub>	[Hiroyasu (1997)]
-990	-2500	-0.002		[S & E (1974)]	[Hiroki Ohta (1996)]
-3600 <sup>1</sup> -990 <sup>2</sup>	-9000 <sup>1</sup> -2500 <sup>2</sup>	-0.002	10.2	[S & E (1974)]	[Inoue (1994)]
-515	-1290	-0.002	9.08		[JSPS (1988)]
-475	-1190	-0.002	8.26	análisis químico fusión con gas inerte	[Qiyong Han (1988)]

1) [%Ca] + 2.51[%O] < 0.005

2) [%Ca] + 2.51[%O] ≥ 0.005 (hasta ~0.018)

3) 0.3 ppm < [%Ca] < 200 ppm

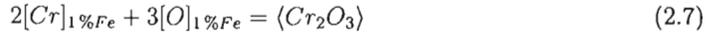
### 2.4.3. Equilibrios [Ce]<sub>1%Fe</sub>-[O]<sub>1%Fe</sub>



$e_{O}^{Ce}$	$e_{Ce}^O$	$e_{Ce}^{Ce}$	log K $Ce_2O_3$	log K $CeO_2$	Método de medición	Referencia
-0.57	-5.025*	0.004	16.969	—	recopilación de datos	[Karasev (1999)]
-12.1	-106	0.0039	17.337	9.10	electrolito sólido	[Qiyong Han (1990)]
-0.03	-0.296*	—	—	—	recopilación de datos	[Lupis (1983)]
—	—	—	18.568	—	recálculo teórico	[Turkdogan 1 (1983)]
—	—	—	17.027 <sup>1</sup>	—	electrolito sólido análisis químico	[D. Janke (1978)]
—	—	—	21.103	10.747	cálculo teórico	[DAR Kay (1976)]
—	—	—	21.087	10.733	cálculo teórico	[Wilson (1974)]
—	—	—	19.573	—	oxidación de Fe-Ce en H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub>	[Kinne (1963)]

1) 0.026 < [%Ce] < 0.47

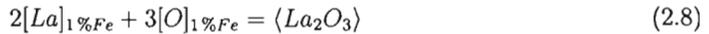
\* Datos calculados con el modelo  $e_O^M \rightarrow e_M^O$

2.4.4. Equilibrio  $[\text{Cr}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe}$ 

$e_{\text{O}}^{\text{Cr}}$	$e_{\text{Cr}}^{\text{O}}$	$e_{\text{Cr}}^{\text{Cr}}$	log K	Método de Medición	Referencia
-0.055	-0.189 <sup>1</sup>	0.0 <sup>1</sup>		[JSPS (1988)]	[Tanahashi (2003)]
-0.052	-0.14	-3E-4	3.963	fusión infraroja de gas inerte	[Sung-Koo (2002)]
-0.055	-0.188*	-3E-4		[JSPS (1988)]	[Ghosh (2001)]
—	—	-6.7E-4	3.863	[Dimitrov 2 (1995)]	[Zhongting (2001)]
-0.0485	-0.1675	-6.69E-4	3.863	electrolito sólido	[Dimitrov 2 (1995)]
—	—	—	3.767	electrolito sólido	[Geldenhuis (1990)]
—	—	—	3.152	electrolito sólido	[Heinz (1989)]
			3.969 <sup>2</sup>		[Turkdogan (1980)]
-0.0578	-0.1977	-3E-4	—		[Kim (1979)]
-0.04	-0.14	-3E-4	—		[S & E (1974)]

1) [%Cr] &lt; 3

2) [%Cr] &gt; 3

\* Datos calculados con el modelo  $e_{\text{O}}^{\text{M}} \rightarrow e_{\text{M}}^{\text{O}}$ 2.4.5. Equilibrio  $[\text{La}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe}$ 

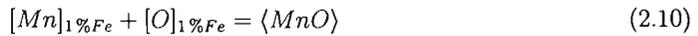
$e_{\text{O}}^{\text{La}}$	$e_{\text{La}}^{\text{O}}$	$e_{\text{La}}^{\text{La}}$	log K	Método de medición	Referencia
—	—	—	21.376	recálculo teórico	[Turkdogan 1 (1983)]
—	—	—	18.39 <sup>1</sup>	electrolito sólido análisis químico	[D. Janke (1978)]
-5	-43.44*	—	—		[S & E (1974)]
—	—	—	22.6457	cálculo teórico	[Wilson (1974)]
—	—	—	19.026	oxidación de Fe-La en H <sub>2</sub> O-H <sub>2</sub>	[Kinne (1963)]

1) 0.01 &lt; [%La] &lt; 0.6

\* Datos calculados con el modelo  $e_{\text{O}}^{\text{M}} \rightarrow e_{\text{M}}^{\text{O}}$

2.4.6. Equilibrio  $[Mg]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ 

$e_{O}^{Mg}$	$e_{Mg}^O$	$e_{Mg}^{Mg}$	log K	Método de Medición	Referencia
-370	-560	—	7.21	fusión infraroja de gas inerte	[Sung-Koo (2002)]
-300	-460		7.865	análisis químico	[Hiroki Ohta (1997)]
-280	-430	0.0	6.80	XRD y fusión con Ar-H <sub>2</sub>	[Hiroyasu (1997)]
-190	-290				[Inoue 2 (1994)]

2.4.7. Equilibrio  $[Mn]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ 

$e_{O}^{Mn}$	$e_{Mn}^O$	$e_{Mn}^{Mn}$	log K	Método de medición	Referencia
-0.021	-0.083	0.0	1.274	[JSPS (1988)]	[Dashevskii (2003)]
-0.021	-0.083	0.0		[JSPS (1988)]	[Tanahashi (2003)]
-0.05	-0.182*		1.90	espectroscopía absorción infraroja	[Sang-Beom Lee (2002)]
—	—	-0.0026	—	ZMa A.M. sinica '99v12p127-36	[Zhongting (2001)]
-0.021	-0.083	0.0	—	[S & E (1974)]	[Hiroki Ohta (1996)]
-0.0167	-0.0875		1.606	electrolito sólido	[Dimitrov 3 (1995)]
-0.021	-0.083	0.0	—	[S & E (1974)]	[Lupis (1983)]
			1.284 <sup>1</sup>		[Turkdogan (1980)]
-0.02	-0.083	0.0		[S & E (1974)]	[Kim (1979)]

1) [%Mn] > 1

\* Datos calculados con el modelo  $e_{O}^M \rightarrow e_{M}^O$

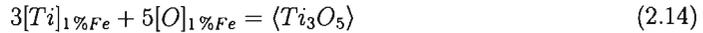
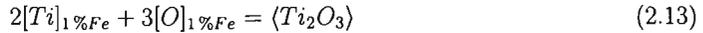
2.4.8. Equilibrio  $[Si]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ 

$e_{O}^{Si}$	$e_{Si}^O$	$e_{Si}^{Si}$	log K	Referencia Original	Referencia directa
-0.066	-0.119	0.103	4.676	[JSPS (1988)]	[Dashevskii (2003)]
-0.066	-0.119*	0.103		[JSPS (1988)]	[Ghosh (2001)]
-0.131 <sup>a</sup>	-0.233*	0.103	4.674	$\alpha$ [S & E (1974)] [JSPS (1988)]	[Zhongting (2001)]
-0.131	-0.23	0.107	4.639	[S & E (1974)]	[Karasev (1999)]
-0.131	-0.23	0.107	—	[S & E (1974)]	[Hiroki Ohta (1996)]
			4.644 <sup>1</sup>		[Turkdogan (1980)]

1) [%Si] > 20 ppm

\* Datos calculados con el modelo  $e_O^M \rightarrow e_M^O$

#### 2.4.9. Equilibrios [Ti]<sub>1%Fe</sub>-[O]<sub>1%Fe</sub>

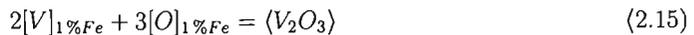


$e_{O}^{Ti}$	$e_{Ti}^O$	$e_{Ti}^{Ti}$	log K $TiO_2$	log K $Ti_2O_3$	log K $Ti_3O_5$	Método de medición Referencia Original	Referencia directa
-1.12 <sup>a</sup>	-3.361*	0.042 <sup>a</sup>	6.30	11.848	19.40	$\alpha$ [JSPS (1988)] replanteo teórico	[Zhongting (2001)]
-0.6	-1.8	0.013	—	11.732	—	[S & E (1974)]	[Karasev (1999)]
—	—	—	—	—	16.102 <sup>1</sup>		[Turkdogan (1980)]
-0.4	-1.206*	0.048		11.57	18.87	celda bieletrólítica análisis químico	[D. Janke (1976)]

1)  $0.01 < [\%Si] < 0.25$

\* Datos calculados con el modelo  $e_O^M \rightarrow e_M^O$

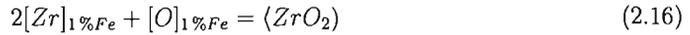
#### 2.4.10. Equilibrio [V]<sub>1%Fe</sub>-[O]<sub>1%Fe</sub>



$e_{\text{O}}^{\text{V}}$	$e_{\text{V}}^{\text{O}}$	$e_{\text{V}}^{\text{V}}$	log K	Referencia Original	Referencia directa
—	—	—	5.6383		[Oeters (1989)]
-0.30	-0.97	0.015	—	[S & E (1974)]	[Lupis (1983)]
			5.543 <sup>1</sup>		[Turkdogan (1980)]
-0.3	-0.97	0.015	—		[S & E (1974)]
-0.12	-0.39	0.02	5.885		[Bodsworth (1972)]

1) [%V] > 0.3

### 2.4.11. Equilibrio $[\text{Zr}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe}$



$e_{\text{O}}^{\text{Zr}}$	$e_{\text{Zr}}^{\text{O}}$	$e_{\text{Zr}}^{\text{Zr}}$	log K	Método de Medición	Referencia
-0.044 <sup>a</sup>	-2.6 <sup>a</sup>	0.02	9.955	a[S & E (1974)]	[Karasev (1999)]
-3	-17.12	—	—	recopilación de datos	[Lupis (1983)]
-0.5	-2.871 *	0.032	10.28	celda bielelectrolítica análisis químico	[D. Janke (1976)]
-1.0	-5.721				
-2.0	-11.42				
-0.11	-0.647	0.026	—	recopilación de datos	[Bodsworth (1972)]

\* Datos calculados con el modelo  $e_{\text{O}}^{\text{M}} \rightarrow e_{\text{M}}^{\text{O}}$

# Capítulo 3

## Naturaleza del Problema

Turkdogan ha graficado varios equilibrios de la desoxidación en conjunto, en el cual se podría pensar ya en una relación de dichos equilibrios con la periodicidad química. Este grafico ha sido muy utilizado en la literatura sin hacer un análisis a mayor profundidad de éste concepto. En el gráfico, figura 3.1, se puede observar que varios equilibrios están incompletos, es decir, no se aprecia que tales equilibrios tengan un mínimo potencial de oxígeno. Por lo tanto, en estos equilibrios no se refleja el efecto de los parámetros de interacción. Los cuales son los que inducen la desviación de la idealidad Henriana o promueven las curvaturas de los equilibrios. De aquí que, el interés de este trabajo es el de analizar los parámetros de interacción de primer orden, las constantes de equilibrio y sus efectos que tienen en los equilibrios de la desoxidación, particularmente en el efecto que produce en el potencial de oxígeno.

Como se apreció en la revisión de la literatura, existe una gran gama de datos termodinámicos obtenidos por diferentes técnicas. Así, el propósito de este trabajo es evaluar dichos datos termodinámicos, planteando los siguientes objetivos:

### 3.1. Objetivos

1. Establecer un criterio para obtener una correlación de los equilibrios de desoxidación.
2. Predecir equilibrios de desoxidación a partir de las correlaciones.

La finalidad de corregir los parámetros de interacción de primer orden basándose en la periodicidad, es para que tengan una aplicación más apegada a la realidad en los cálculos termodinámicos, que sirven para llevar a cabo simulaciones y predicciones de procesos de la desoxidación. Para ello se propuso la siguiente metodología:

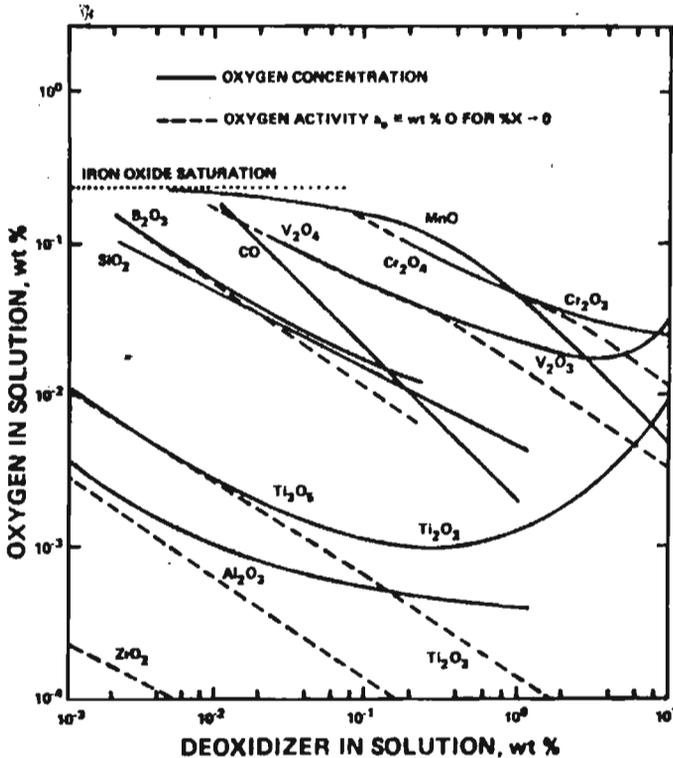


Figura 3.1: Diferentes equilibrios de desoxidación.[Turkdogan 1 (1983)]

### 3.2. Metodología.

1. Se graficaron los equilibrios de la desoxidación con los datos reportados en la literatura y sólo se tomaron en cuenta las referencias originales.
2. Para cada reacción de la desoxidación se graficó la línea estequiométrica correspondiente. Es decir, una línea que sigue la proporción  $x[M] : y[O]$  de acuerdo con la estequiometría de la reacción de la desoxidación. Esta línea estequiométrica sirve para delimitar un valor del equilibrio de la desoxidación.
3. En los gráficos se procedió a la lectura de los puntos mínimos y de los puntos estequiométricos, que es la intersección del equilibrio con la línea estequiométrica. Esto se realizó con el

software Origin Lab™.

4. Se agruparon los puntos críticos por la valencia con la cual reaccionó el agente desoxidante, para tener una mejor apreciación visual. Se observó que existe una tendencia en dichos puntos críticos.
5. Se integraron todos los puntos críticos de los equilibrios analizados. Se apreció que existe una tendencia general.
6. Se discriminaron aquellos puntos críticos que estén fuera de dicha tendencia grupal y/o general.
7. En el caso de que todos los puntos críticos de un sólo equilibrio estén en la tendencia grupal o general, se procedió a la selección de datos mediante la periodicidad química que existe entre ese elemento con el agente desoxidante más cercano.
8. Con la selección de datos se construyó un diagrama multi-equilibrio, para una mejor apreciación de las tendencias que existen.
9. Para ajustar los parámetros de interacción de aquellos equilibrios que estén ligeramente fuera de la tendencia en el diagrama multi-equilibrio, se utilizó el modelo que relaciona al parámetro de interacción  $e_O^M$ , con el mínimo potencial de oxígeno, ecuación 4.27 de la página 22.
10. Así, se presenta una tabla de los parámetros de interacción  $e_O^M$ , tomando en cuenta en la tabla, los valores extremos que se reportan en la literatura de dicho parámetro. Se observó que, en algunos equilibrios, el valor corregido de  $e_O^M$  tiene un valor fuera del intervalo que reporta la literatura.

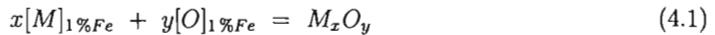
# Capítulo 4

## Planteamiento Teórico

No obstante el planteamiento teórico sea un conocimiento comúnmente encontrado en los textos, aquí se hace una revisión somera de los aspectos fundamentales de la desoxidación.

### 4.1. Termodinámica de la desoxidación

La reacción de desoxidación, ecuación 2.1 de la página 3, se vuelve a representar de la manera siguiente:



donde el subíndice  $1\%Fe$  indica la convención de representar al soluto  $[X]$  diluido en  $Fe$  en el estado estandar Henriano en por ciento en peso. Esta notación tiene mayor utilidad práctica en la industria del acero.

En termodinámica clásica (Teoría molecular), la constante de equilibrio para la reacción se define como:

$$K = \frac{\prod a_{\text{Productos}}}{\prod a_{\text{Reactivos}}} \quad (4.2)$$

Al calcular la constante de equilibrio para la reacción de desoxidación, ecuación 4.1, se obtiene:

$$K = \frac{a_{M_xO_y}}{a_O^y a_M^x} \quad (4.3)$$

Como se ha descrito en el capítulo 2, los óxidos en fase sólida satisfacen la composición estequiométrica y tienen por definición actividad unitaria. Entonces, la constante queda:

$$K = \frac{1}{a_O^y a_M^x} \quad (4.4)$$

Dado que los aceros se consideran como soluciones diluidas reales, la constante de equilibrio

se modifica de acuerdo al estado estándar Henriano:

$$K = \frac{1}{[h_O]^y [h_M]^x} \quad (4.5)$$

donde  $h$  es el coeficiente de actividad Henriano. Al obtener el inverso de la constante de equilibrio se obtiene la constante de desoxidación ( $K'$ ):

$$K' = [h_O]^y [h_M]^x \quad (4.6)$$

Al sacar el logaritmo base 10 de la constante de desoxidación se obtiene:

$$\log K' = y \log h_O + x \log h_M \quad (4.7)$$

La actividad Henriana para soluciones diluidas reales se puede calcular de la siguiente manera: Para el agente desoxidante.

$$h_M = f_M [\%M] \quad (4.8)$$

y para el oxígeno

$$h_O = f_O [\%O] \quad (4.9)$$

donde a  $f$  se le conoce como el coeficiente de interacción.

Wagner fué el pionero en proponer un formalismo para representar las propiedades termodinámicas de soluciones diluidas base fierro. Dicho formalismo se basa en series de MacLaurin para determinar a dichas propiedades termodinámicas. Para el caso del coeficiente de interacción, la ecuación que lo representa es la siguiente: [Wagner(1952)]

$$\begin{aligned} \ln f_i = \ln f_i^\circ + \sum_{J=2}^m \left( \frac{\partial \ln i}{\partial X_J} \right)_{X_{Fe} \rightarrow 1} X_J + \sum_{J=2}^m \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln i}{\partial X_J^2} \right)_{X_{Fe} \rightarrow 1} X_J^2 \\ + \sum_{J=2}^{m-1} \sum_{k>J}^m \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \ln i}{\partial X_J \partial X_k} \right)_{X_{Fe} \rightarrow 1} X_J X_k + \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

Se puede observar que Wagner trabajó el formalismo utilizando el estado estándar Henriano en base a la fracción mol. El mismo se dio cuenta que en la práctica, es conveniente utilizar el por ciento en peso en lugar de la fracción mol. Eso se logra al utilizar la ecuación siguiente:

$$[\%i] = \frac{100 X_i M_i}{X_{Fe} M_{Fe} + \sum_{J=2}^k X_J M_J} \quad (4.11)$$

Así, la ecuación 4.10 transformada al estado estándar Henriano en base por ciento en peso, se

expresa como:

$$\begin{aligned} \log f_i = & \sum_{J=2}^m \left( \frac{\partial \log i}{\partial \%J} \right)_{\%J \rightarrow 0} [\%J] + \sum_{J=2}^m \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \log i}{\partial \%J^2} \right)_{\%J \rightarrow 0} [\%J]^2 \\ & + \sum_{J=2}^{m-1} \sum_{k>J}^m \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \log i}{\partial \%J \partial \%k} \right)_{\%J, \%k \rightarrow 0} [\%J][\%k] + \dots \end{aligned} \quad (4.12)$$

Además, Wagner por razones de simplicidad, sustituye las derivadas parciales por los llamados parámetros de interacción, que respetan el orden de derivación, es decir: la derivada de primer orden es el parámetro de primer orden, y así sucesivamente.

Sustituyendo a las derivadas de la ecuación 4.12 por los parámetros de interacción, queda:

$$\log f_i = \sum_{J=2}^m e_i^J [\%J] + \sum_{J=2}^m r_i^J [\%J]^2 + \sum_{J=2}^{m-1} \sum_{k>J}^m r_i^{(J,k)} [\%J][\%k] + \dots \quad (4.13)$$

donde :

- $f_i$  es el coeficiente de interacción del elemento  $i$
- $e_i^J$  es el parámetro de interacción de primer orden
- $r_i^J$  es el parámetro de interacción de segundo orden
- $\%J$  representa al agente desoxidante en por ciento en peso
- $r_i^{(J,k)}$  representa al parámetro de interacción cruzado
- $\%k$  representa a un segundo soluto.

Dado que el presente trabajo se orienta a resolver el problema de la desoxidación en aceros de bajo carbono, para los cuales se evalúan adecuadamente con los parámetros de interacción de primer orden, el modelo termodinámico del coeficiente de interacción propuesto por Wagner se simplifica a:

$$\log f_i = \sum_{J=2}^m e_i^J [\%J] \quad (4.14)$$

el cual se conoce como Formalismo “truncado” de Wagner.

Para los fines que persigue este trabajo, sólo interesan las interacciones entre el agente desoxidante y el oxígeno. Esto se comprueba en la figura 4.1, al considerar el efecto de otros solutos. Es decir, las interacciones que existen entre los solutos en el equilibrio de desoxidación. Para los aceros de bajo carbono el otro soluto es el carbono y para los aceros aleados se toman

en cuenta los elementos aleantes de su composición nominal. Al comparar dichos equilibrios con diferentes tipos de aceros, se aprecia que cambia el potencial de oxígeno al tomar en cuenta las interacciones entre solutos.

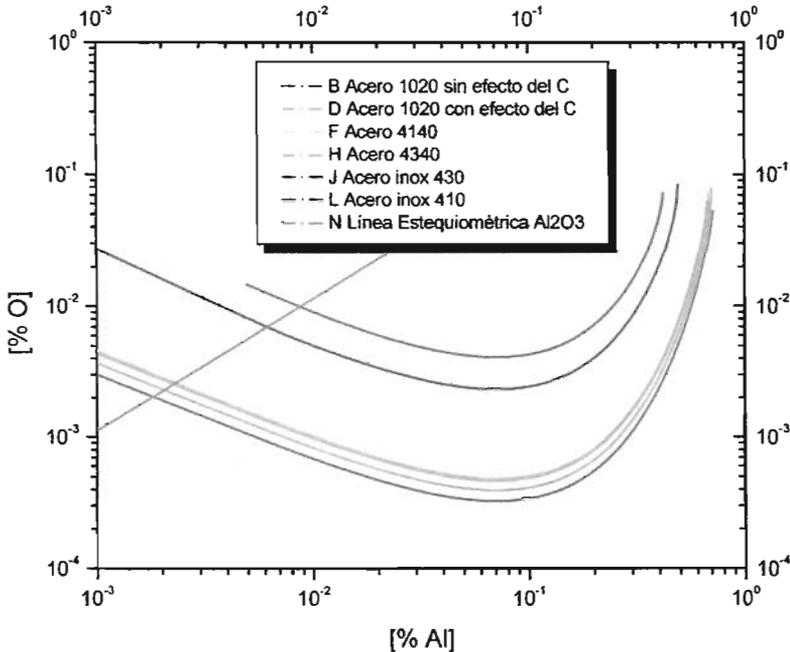


Figura 4.1: Equilibrios de desoxidación a  $T=1600^{\circ}C$  efectuada con Al para diferentes tipos de acero, en donde se puede apreciar las diferencias de potencial de oxígeno que existe para cada acero.

Se aprecia también en la figura 4.1 que para los aceros 1020, la interacción entre el carbono y el oxígeno puede despreciarse, ya que el tomarla en cuenta no afecta mucho la diferencia de potencial de oxígeno. Sin embargo, para el caso de aceros aleados es de suma importancia el tomar todas las interacciones entre los solutos y el oxígeno.

Así, el formalismo de Wagner, para los aceros de bajo carbono, se simplifica a :

$$\log f_M = e_M^M [\%M] + e_M^O [\%O] \quad (4.15)$$

y

$$\log f_O = e_O^O[\%O] + e_M^M[\%M] \quad (4.16)$$

donde  $M$  representa al metal ávido (agente desoxidante) por el oxígeno

Finalmente la constante de Equilibrio se expresa como sigue:

$$\log K = x(\log[\%M] + e_M^M[\%M] + e_M^O[\%O]) + y(\log[\%O] + e_O^O[\%O] + e_O^M[\%M]) \quad (4.17)$$

## 4.2. Definición de los puntos críticos.

De los equilibrios que representan a la desoxidación, lo que interesa considerar en el presente trabajo, son los dos puntos críticos en dichos equilibrios; esto es, (1) el mínimo de cada equilibrio, y (2) la intersección de cada equilibrio con la línea que delimita a su relación estequiométrica, al que le llamaremos simplemente punto estequiométrico.

### 4.2.1. Cálculo del mínimo del Equilibrio de la desoxidación.

Aunque las expresiones de todo equilibrio termodinámico tienen dos ó más variables que se caracterizan por ser interdependientes, lo que interesa es visualizar al potencial de oxígeno como una variable que depende de la cantidad de agente desoxidante. De hecho, así se ha reportado en la Literatura. Por esta razón, se considera en este cálculo, al equilibrio de desoxidación como una función de una variable.

Entonces, desde el punto de vista matemático, el equilibrio termodinámico se representa como una función real de una variable real. De aquí que, para encontrar analíticamente el mínimo, se procede a la aplicación de la primera derivada del cálculo elemental.

La función de interés que representa al equilibrio de desoxidación se expresa por la ecuación siguiente:

$$\log K' = y \log h_O + x \log h_M \quad (4.7)$$

De aquí que si se deriva a esta función con respecto a  $M$ , ya que el equilibrio de desoxidación representa la cantidad de oxígeno en solución en el acero líquido, como función de la cantidad de agente desoxidante:

$$[O]_{1,\%Fe} = f(M) \quad (4.18)$$

Así, la función se expresa como:

$$\frac{d}{dM} \log K' = y \frac{d}{dM} \log h_O + x \frac{d}{dM} \log h_M \quad (4.19)$$

donde "x" , "y" son los coeficientes estequiométricos de la reacción general de desoxidación.

Al sustituir los coeficientes Henrianos de acuerdo a la definición del estado estandar Henriano en por ciento en peso, se obtiene:

$$\frac{d}{dM} \log K' = y \frac{d}{dM} \log [f_o \%O] + x \frac{d}{dM} \log [f_M \%M] \quad (4.20)$$

y, si se reorganiza la expresión, al aplicar las propiedades de los logaritmos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{d}{dM} \log K' = y \frac{d}{dM} (\log [f_o] + \log [\%O]) + x \frac{d}{dM} (\log [f_M] + \log [\%M]) \quad (4.21)$$

De aquí que si, se deriva a esta función, se obtiene :

$$0 = y \left( \frac{d}{dM} [\log (f_o)] + \frac{1}{[\%O] \log e} \frac{d[\%O]}{dM} \right) + x \left( \frac{d}{dM} [\log (f_M)] + \frac{1}{[\%M] \log e} \frac{dM}{dM} \right) \quad (4.22)$$

Es interesante notar que, Wagner al proponer un formalismo para el cálculo del coeficiente de interacción, dado por un arreglo de serie de MacLaurin, definió a los parámetros de interacción. En este caso la definición del parámetro de interacción de primer orden está dada por:

$$\frac{d}{dJ} \log [f_i] \equiv e_i^J \quad (4.23)$$

Por tal razón, al sustituir dicha definición, 4.23, en la expresión 4.22, se obtiene:

$$0 = y \left( e_O^M + \frac{1}{[\%O] \log e} \frac{d[\%O]}{dM} \right) + x \left( e_M^M + \frac{1}{[\%M] \log e} \frac{dM}{dM} \right) \quad (4.24)$$

De aquí que en el mínimo, el valor de  $\frac{d[\%O]}{dM}$  es igual a cero, y como  $\frac{dM}{dM}$  es igual a 1, entonces:

$$0 = y e_O^M + x \left( e_M^M + \frac{1}{[\%M] \log e} \right) \quad (4.25)$$

Por lo que al reorganizar esta expresión se obtiene:

$$\frac{-x}{[\%M] \log e} = y e_O^M + x e_M^M \quad (4.26)$$

y si se despeja al  $[\%M]$ ,  
sabiendo que:

$$e \approx 2.71828182$$

y que

$$\log e \approx 0.434$$

entonces se encuentra que:

$$[\%M]_{\min} = \frac{-0.434 x}{y e_O^M + x e_M^M} \quad (4.27)$$

De este cálculo puede apreciarse que el mínimo del equilibrio de la desoxidación depende de los coeficientes estequiométricos de la reacción de desoxidación y de los parámetros de interacción de primer orden.

#### 4.2.2. Cálculo del punto estequiométrico.

Para calcular la intersección del equilibrio de desoxidación y la línea estequiométrica se aplica las reglas básicas de geometría analítica en la determinación de la intersección de dos líneas en un punto. Es decir, se iguala la expresión de la línea estequiométrica con la expresión del equilibrio de desoxidación. El problema que se encuentra a simple vista, es que las expresiones que representan a los equilibrios de desoxidación son funciones implícitas.

#### Obtención de una función explícita del Equilibrio de Desoxidación.

Si el equilibrio de desoxidación determinado empíricamente, se representa en forma logarítmica como:

$$a[\%M] + b \log[\%M] + c[\%O] + d \log[\%O] + k = 0 \quad (4.6b)$$

donde  $k = \log K'$

Entonces, se debe encontrar una función explícita del tipo:

$$[O]_{1\%Fe} = f(M) \quad (4.15)$$

Para ello, es más recomendable utilizar la ayuda de un paquete especializado en matemáticas. En el presente caso, se utilizó el software Maple<sup>TM</sup> para transformar la expresión del equilibrio de desoxidación, ecuación 4.6b, a una función explícita, la cual resultó ser de la forma:

$$[\%O] = \exp \left[ \frac{-a[\%M] \ln(10) + b \ln[\%M] + d \lambda + k \ln(10)}{d} \right] \quad (4.28)$$

donde  $\lambda$  representa el cociente:

$$\lambda = LambertW \left( \frac{c \ln(10) \exp \left\{ \frac{-a | \%M | \ln(10) + b \ln | \%M | + k \ln(10)}{d} \right\}}{d} \right) \quad (4.29)$$

La función de Lambert W, también conocida como función omega, es la inversa de la función:

$$f(w) = we^w \quad (4.30)$$

donde  $w$  es una variable compleja. Por tanto se tiene una función compleja.

Esta función LambertW satisface:

$$LambertW(\phi) e^{LambertW(\phi)} = \phi \quad (4.31)$$

Es interesante apreciar que las funciones explícitas que representan a los equilibrios de desoxidación, los cuales se construyen con datos reales, son funciones complejas. Sin embargo, se debe establecer que, los equilibrios de desoxidación tienen, en el intervalo de interés, la parte real de la función compleja. Es decir que la parte imaginaria en el equilibrio de desoxidación vale cero. Si se intentara graficar el equilibrio de desoxidación en un intervalo más amplio, fuera del intervalo de interés, no sería posible graficar dicho equilibrio en el plano real. Tendría que utilizarse el plano Gaussiano o el Diagrama de Argand. Esto, aunque es muy interesante de saber e investigar; por no tener una implicación práctica en este trabajo, se omite.

#### Obtención de la Línea Estequiométrica.

De la reacción general de desoxidación, ecuación 4.1, la línea estequiométrica del óxido  $M_xO_y$  se representa como:

$$y Z_O [\%O] = x Z_M [\%M] \quad (4.32)$$

la cual indica la proporcionalidad del oxígeno con el metal.

donde  $Z_x$  es la masa atómica del elemento x.

Rearreglando:

$$[\%O] = \frac{x Z_M [\%M]}{y Z_O} \quad (4.33)$$

De este modo, es muy simple obtener una expresión para la línea estequiométrica que relacione las propiedades periódicas del metal y del oxígeno directamente con el  $[\%O]$  que existe en el acero líquido.

**Obtención de la expresión de intersección.** Volviendo al Cálculo de la intersección, ya obtenida la función explícita del equilibrio de desoxidación, se procede a igualarla con la expresión de la línea estequiométrica.

$$\exp\left(\frac{-a[\%M] \ln(10) + b \ln[\%M] + \lambda d + k \ln(10)}{d}\right) = \frac{x Z_M [\%M]}{y Z_O} \quad (4.34)$$

Se puede notar que en esta expresión resulta ser complejo el despeje del valor de  $[\%M]$ , razón por la que se utilizaron opciones alternativas. Una de ellas consistió en sustituir con una nueva función, la parte lineal del equilibrio de desoxidación. Otra opción mucho más práctica fué, mediante la ayuda del software Origin Lab<sup>TM</sup>, obtener fácilmente el valor de la intersección después de graficar ambas funciones.

# Capítulo 5

## Resultados.

### 5.1. Equilibrios Termodinámicos.

En los siguientes equilibrios sólo se tomaron en cuenta las referencias originales. En caso contrario se especificará la razón para algún equilibrio en particular.

Para facilitar los cálculos, se fijó el valor del parámetro de autointeracción:  $e_O^O = -0.2$ .

Se consideraron las actividades de los óxidos  $M_xO_y$  con valor unitario por definición, ya que son equilibrios de la desoxidación simple.

No se tomó en cuenta la formación de Hercinita ( $FeO \cdot Al_2O_3$ ), para el caso del Aluminio.

Todos los siguientes equilibrios están evaluados a una temperatura de  $1600^\circ C$ .

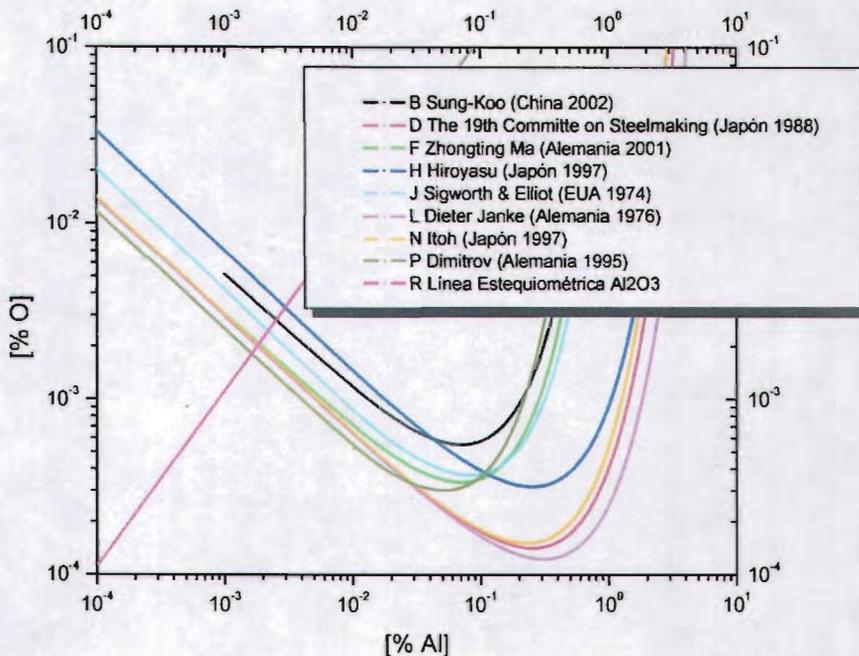
5.1.1. Equilibrio  $[Al]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / Al_2O_3$ 

Figura 5.1: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Al a  $T=1600\text{ °C}$ .

En los equilibrios de la desoxidación con Al, puede observarse que prácticamente todos tienen diferente potencial de oxígeno. Esto se debe a que los autores determinaron un diferente valor del parámetro de interacción  $e_O^{Al}$ . Cabe señalar que Itoh [Itoh (1997)], no reporta al  $\log K$  ni al  $e_{Al}^{Al}$ , por lo que se complementó utilizando los datos de [JSPS (1988)].

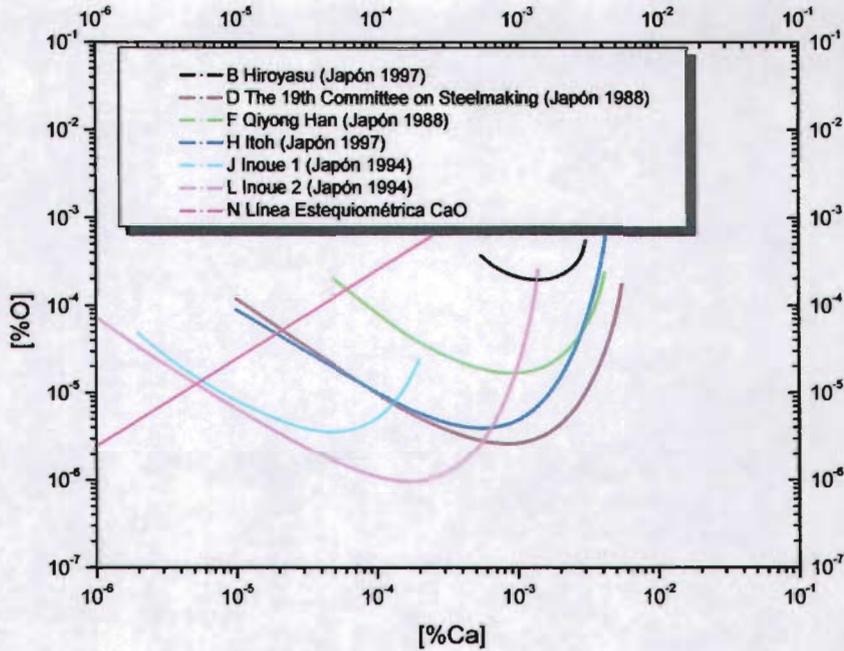
5.1.2. Equilibrio  $[Ca]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe} / CaO$ 

Figura 5.2: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ca a  $T=1600\text{ }^{\circ}C$ .

En estos equilibrios hay que resaltar que Inoue [Inoue (1994)], señala que los parámetros  $e_{O}^{Ca}$ ,  $e_{Ca}^{O}$  cambian drásticamente de acuerdo con el contenido de oxígeno y de calcio en solución. Esto se justifica con la presión de vapor tan alta del Ca a 1600 °C. Pero un conjunto de valores reportado por este autor es el que determinaron Sigworth & Elliot, [S & E (1974)], razón por la cual en el gráfico sólo aparece el segundo conjunto de valores reportado por Inoue. Cabe señalar que el Equilibrio propuesto por Hiroyasu, [Hiroyasu (1997)], es el único de todos los equilibrios analizados en este trabajo, que no llega a la línea estequiométrica.

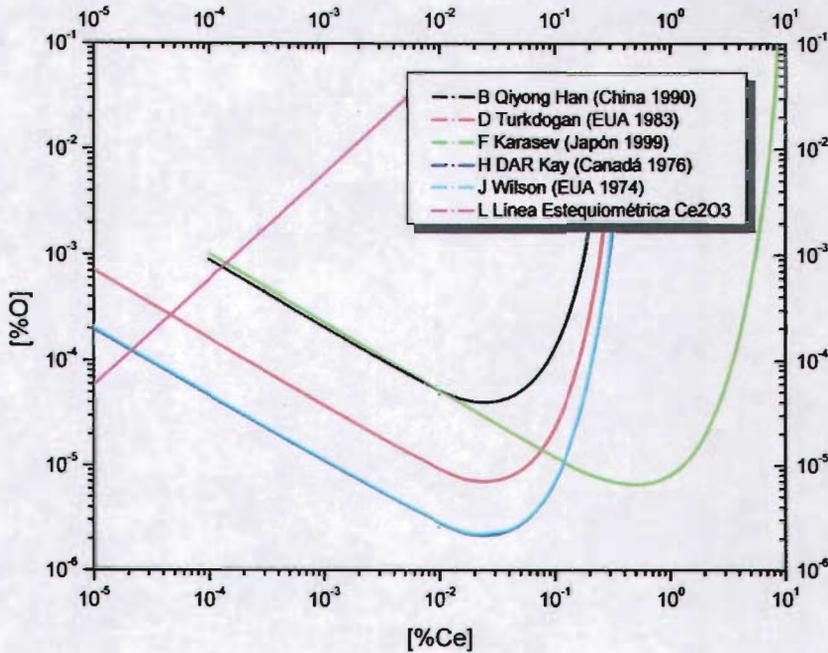
5.1.3. Equilibrio  $[\text{Ce}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{Ce}_2\text{O}_3$ 

Figura 5.3: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ce en equilibrio con  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Existen agentes desoxidantes que pueden reaccionar con diferente valencia; éstos pueden formar distintos óxidos. En este caso según sea la relación  $[\text{M}]:[\text{O}]$ . En la desoxidación con Ce hay que resaltar que Qiyong Han, [Qiyong Han (1990)], fue el único en determinar experimentalmente los datos termodinámicos para los dos equilibrios del Ce. Los demás autores sólo hicieron recopilaciones de datos o recálculos teóricos a partir de información obsoleta. Se utilizaron los parámetros de Qiyong Han y las log K de Turkdogan, Wilson y DAR Kay.

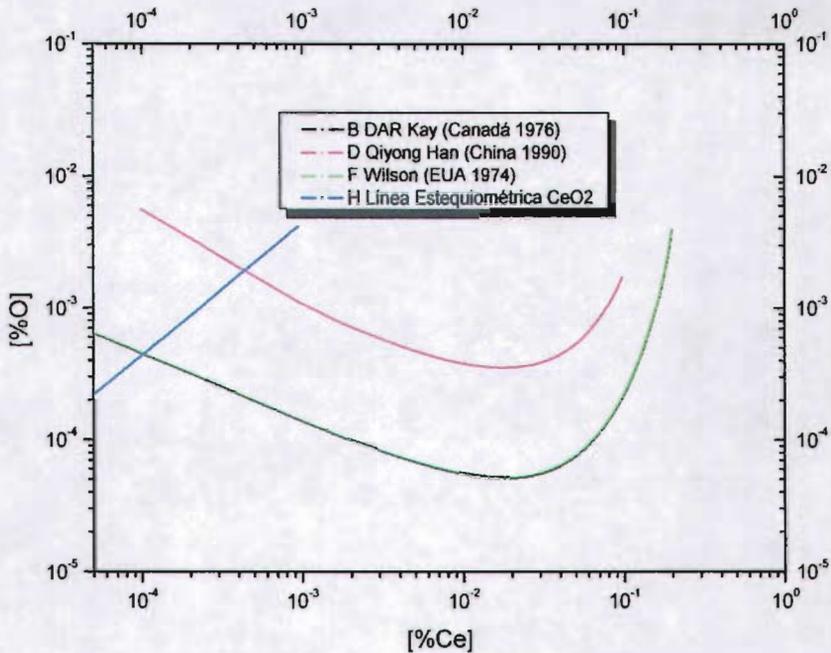
5.1.4. Equilibrio  $[\text{Ce}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{CeO}_2$ 

Figura 5.4: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Ce en equilibrio con  $\text{CeO}_2$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Se utilizó los parámetros reportados por Qiyong Han, por ser los únicos que se determinaron por el propio autor, y se utilizaron las constantes de equilibrio reportadas por Wilson y DAR Kay.

Se aprecia que Wilson y DAR Kay usaron los mismos valores termodinámicos

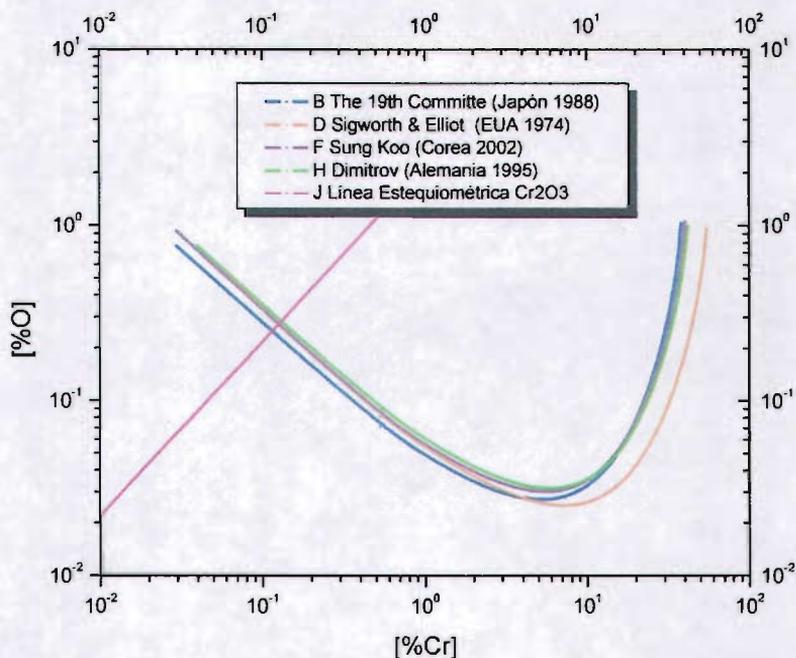
5.1.5. Equilibrio  $[\text{Cr}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{Cr}_2\text{O}_3$ 

Figura 5.5: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Cr a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En estos equilibrios se aprecia que no hay una variación considerable del potencial de oxígeno, entre cada equilibrio. Esto se debe a que los datos termodinámicos determinados por dichos autores, son muy cercanos unos a otros.

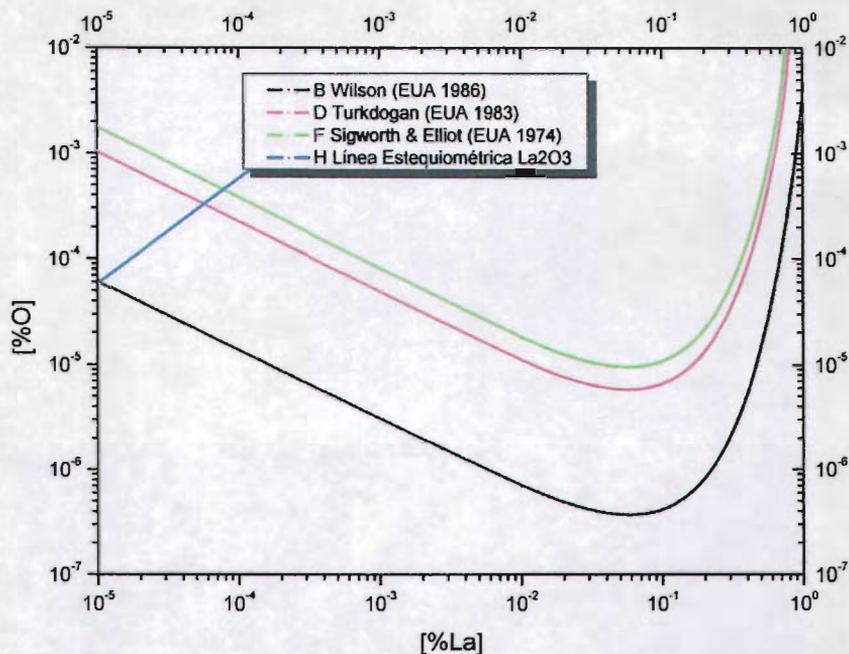
5.1.6. Equilibrio  $[\text{La}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe} / \text{La}_2\text{O}_3$ 

Figura 5.6: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con La a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Cabe aclarar que en los equilibrios del  $[\text{La}]-[\text{O}]$ , ningún autor reportó el valor del parámetro de autointeracción  $e_{\text{La}}^{\text{La}}$ . Para el cálculo de estos equilibrios, se consideró dicho valor como cero ó despreciable. Además, un sólo autor reportó el valor del parámetro de interacción  $e_{\text{O}}^{\text{La}}$  el cual se utilizó para los cálculos de otros autores. Fruehan reportó el valor de  $e_{\text{O}}^{\text{La}} = -5$  evaluado a  $1680\text{ }^{\circ}\text{C}$  que es el mismo valor reportado por Sigworth & Elliot a  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

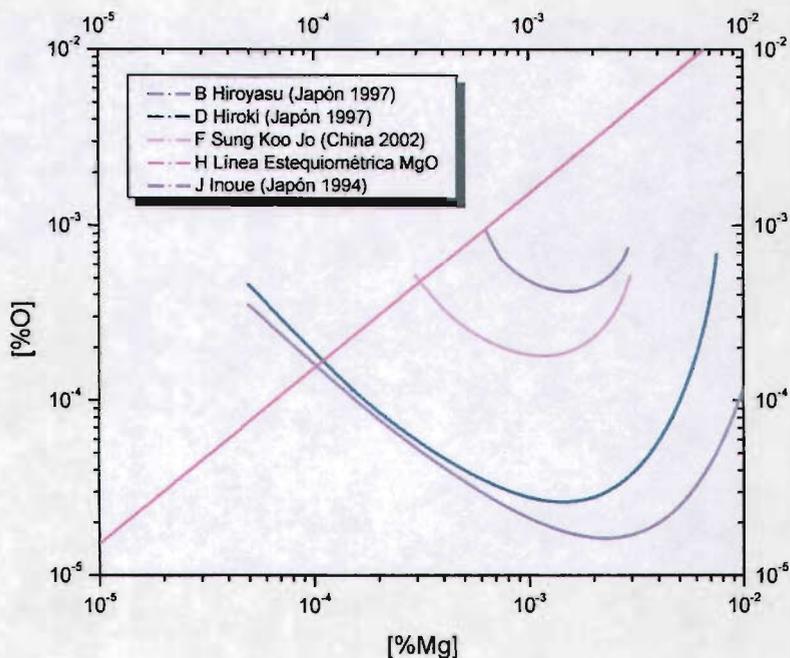
5.1.7. Equilibrio  $[Mg]_{1\%Fe} - [O]_{1\%Fe} / MgO$ 

Figura 5.7: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Mg a  $T=1600\text{ }^{\circ}C$ .

Se aprecia que hay una diferencia de potencial de oxígeno muy grande en estos equilibrios, debido a la gran variación que reportan los autores del parámetro  $e_O^{Mg}$ . El equilibrio obtenido por Hiroyasu, apenas llega a la línea estequiométrica. El equilibrio que propone Inoue, logra pasar dicha línea.

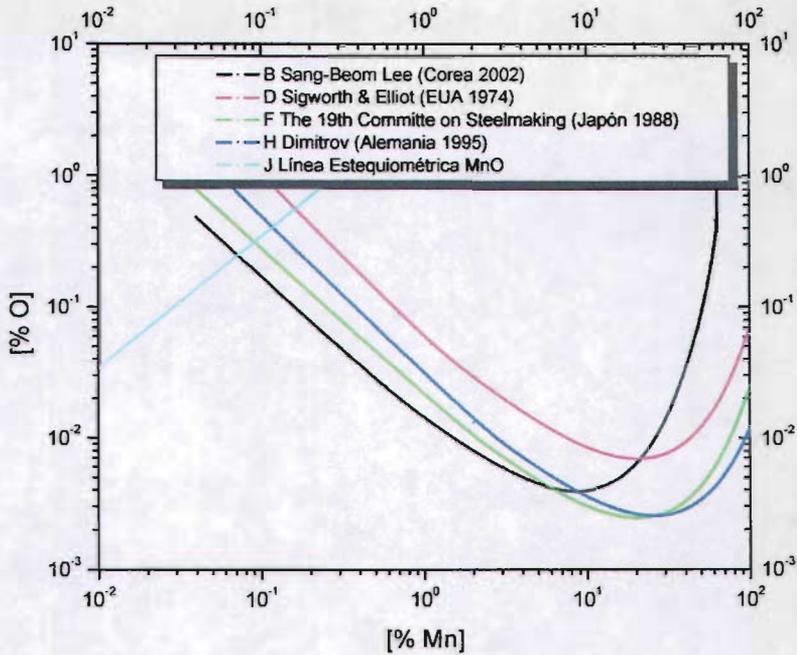
5.1.8. Equilibrio  $[\text{Mn}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe} / \text{MnO}$ 

Figura 5.8: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Mn a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}.$

Aquí en estos equilibrios se pueden comparar dos técnicas diferentes: el de Dimitrov que usó la técnica del electrolito sólido y el de Sang Beom- Lee, quien utilizó la técnica de espectroscopía de absorción infrarroja.

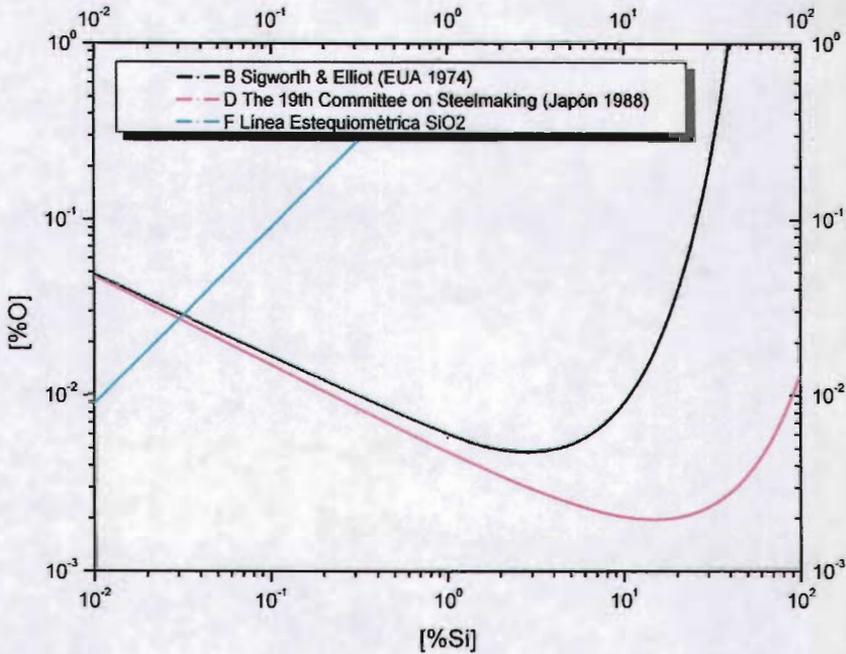
5.1.9. Equilibrio  $[\text{Si}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{SiO}_2$ 

Figura 5.9: Equilibrios de la desoxidación efectuada con Si a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Todos los datos encontrados en la literatura sobre este equilibrio, lleva a dos referencias principales, que son las que se graficaron. Llama la atención que se sigan utilizando estos datos en cálculos de la desoxidación con Si, la cual es muy practicada a nivel mundial.

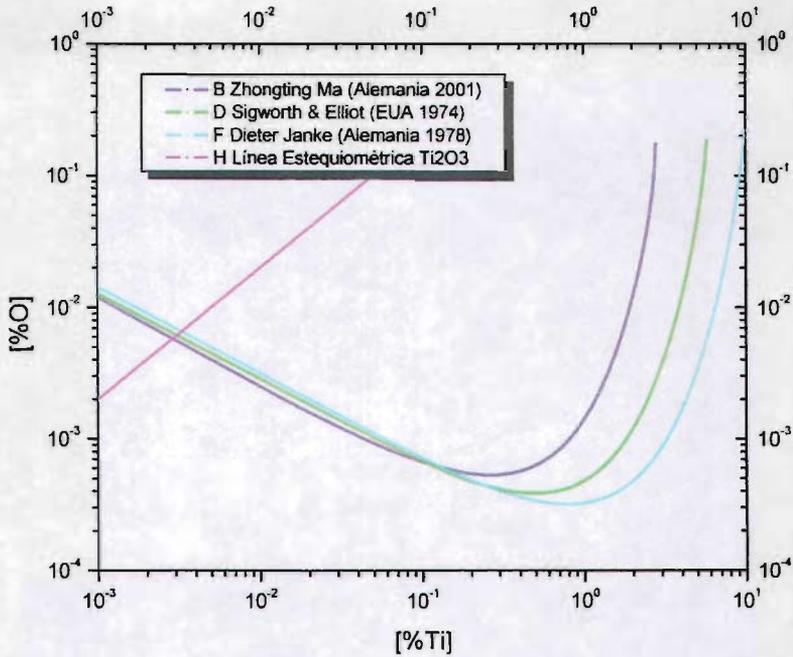
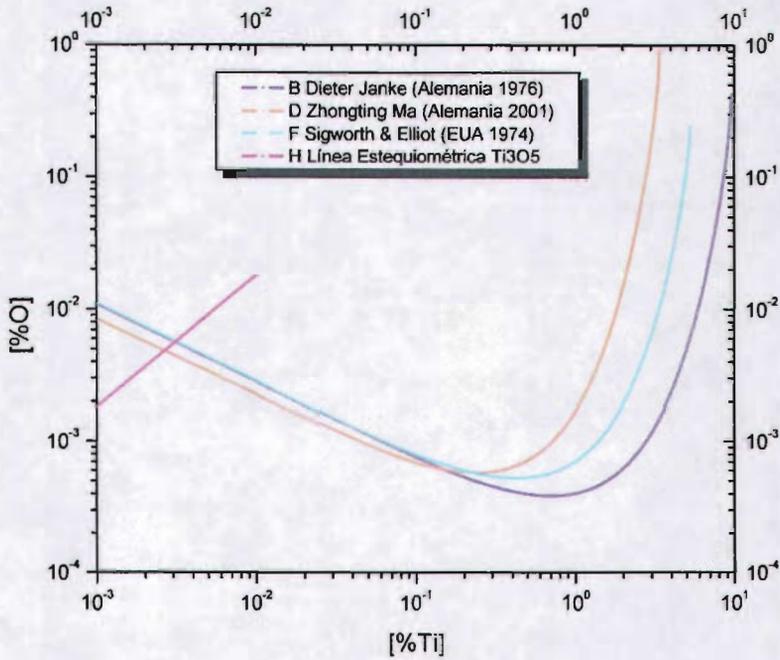
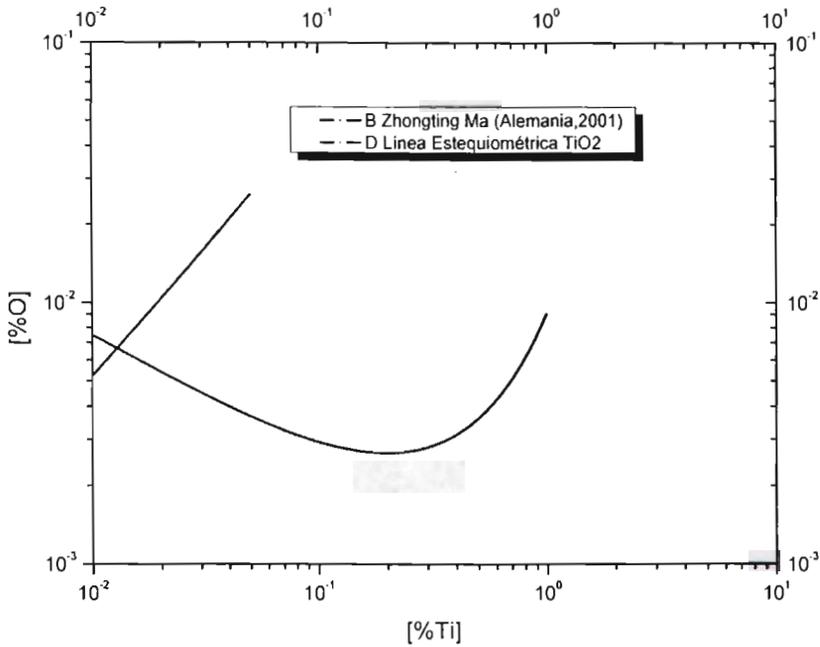
5.1.10. Equilibrio  $[\text{Ti}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{Ti}_2\text{O}_3$ 

Figura 5.10: Desoxidación con Ti en equilibrio con  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para el caso de la desoxidación con Ti, se pueden formar tres equilibrios, ya que este agente desoxidante puede reaccionar con 3 diferentes valencias.

5.1.11. Equilibrio  $[\text{Ti}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe} / \text{Ti}_3\text{O}_5$ Figura 5.11: Desoxidación con Ti en equilibrio con  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

5.1.12. Equilibrio  $[\text{Ti}]_{1\%Fe}-[\text{O}]_{1\%Fe} / \text{TiO}_2$ Figura 5.12: Desoxidación efectuada con Ti en equilibrio con  $\text{TiO}_2$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Llama la atención que sólo un autor reporte este equilibrio.

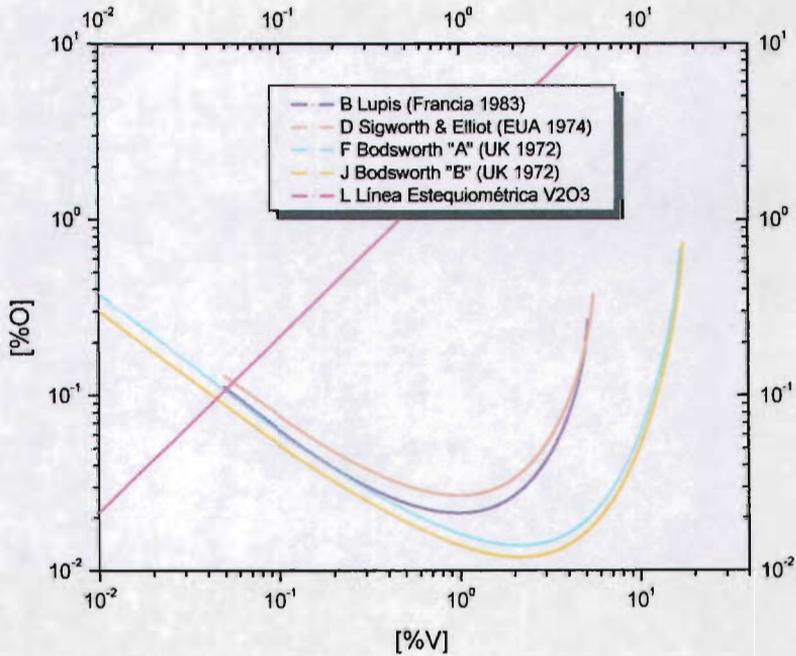
5.1.13. Equilibrio  $[V]_{1\%Fe} - [O]_{1\%Fe} / V_2O_3$ 

Figura 5.13: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con V a  $T=1600\text{ }^{\circ}C$ .

Bodsworth hace una recopilación de datos donde reporta dos posibles log K. Lupis no reporta a la log K, por lo que se utilizó la log K reportada por Oeters, [Oeters (1989)]

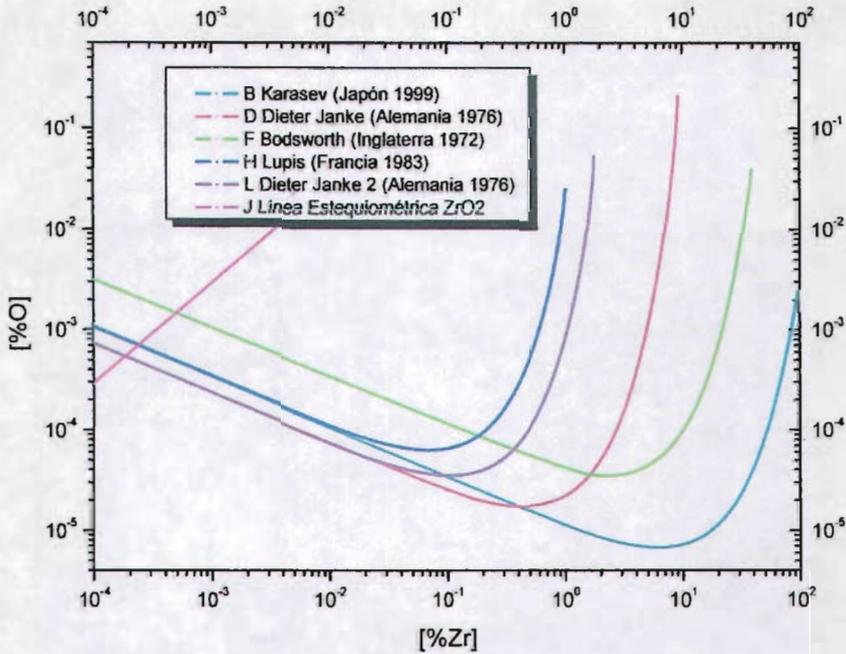
5.1.14. Equilibrio  $[\text{Zr}]_{1\%Fe} - [\text{O}]_{1\%Fe} / \text{ZrO}_2$ 

Figura 5.14: Comparación de los equilibrios de la desoxidación efectuada con Zr a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En el caso de los equilibrios propuestos por Dieter Janke, él indica que el valor de  $e_{\text{O}}^{\text{Zr}}$  oscila entre -0.5 y -2. Así que se tomaron los valores extremos para ver el intervalo al que llegó este autor. Fruehan reporta el parámetro  $e_{\text{O}}^{\text{Zr}} = -3$  pero a una temperatura de  $1680\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razón por la cual no se tomó en cuenta. Sin embargo, Lupis reporta el mismo valor de ese parámetro a la temperatura de interés,  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Todos los parámetros reportados en estos equilibrios son dudosos, ya que provienen de fuentes muy antiguas. Aunque llama la atención Dieter Janke, quien utilizó dos técnicas para la determinación de los datos termodinámicos.



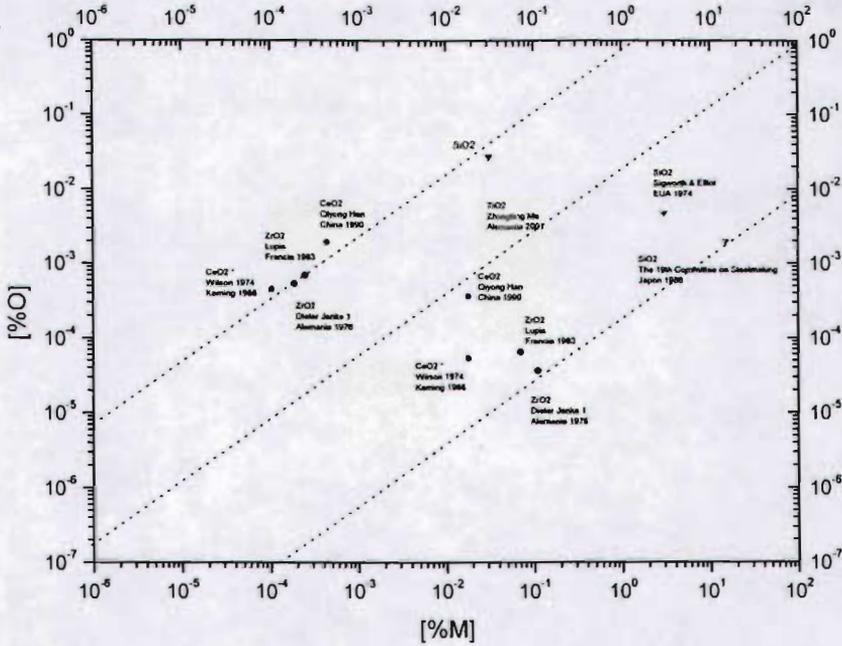
5.2.2. Sistemas  $\text{MO}_2$ 

Figura 5.16: Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos de los óxidos tetravalentes a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para estos óxidos, se seleccionó a los equilibrios del  $[\text{Zr}]-[\text{O}]-\text{ZrO}_2$  cuyos puntos mínimos se encuentren dentro de la tendencia. Dieter Janke fue el único en reconocer que el valor que determinó del parámetro de interacción  $e_{\text{O}}^{\text{Zr}}$  resultaba ser muy inexacto, como se aprecia en la tabla de datos termodinámicos, donde este autor reportó tres valores diferentes. La tendencia de los puntos estequiométricos es bastante aceptable.

5.2.3. Sistemas  $M_2O_3$

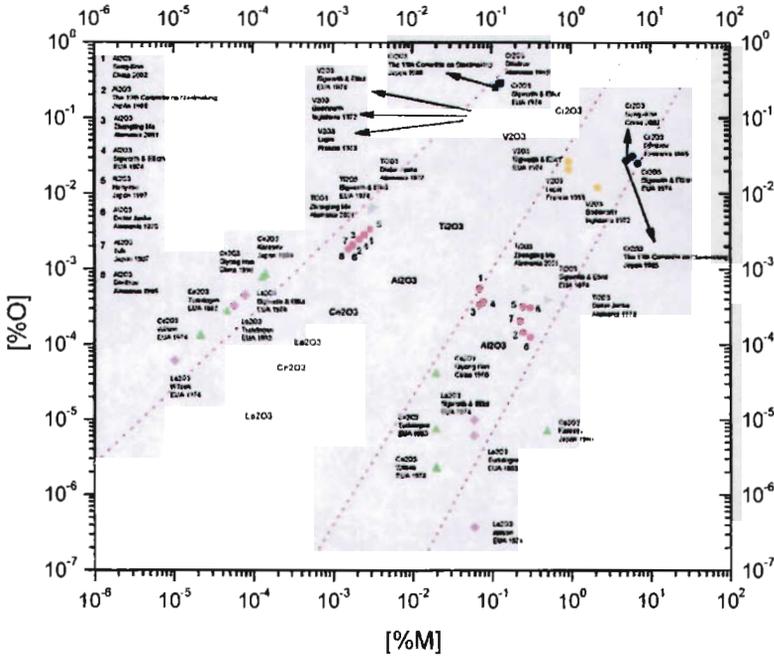


Figura 5.17: Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos de los óxidos trivalentes a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$

En este conjunto de equilibrios es donde existe una mejor apreciación de ambas tendencias de los puntos críticos. Sólomente dos puntos mínimos se encuentran fuera de dicha tendencia, los cuales son el punto mínimo del equilibrio  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  de Karasev y el mínimo del equilibrio del  $\text{La}_2\text{O}_3$  de Wilson.

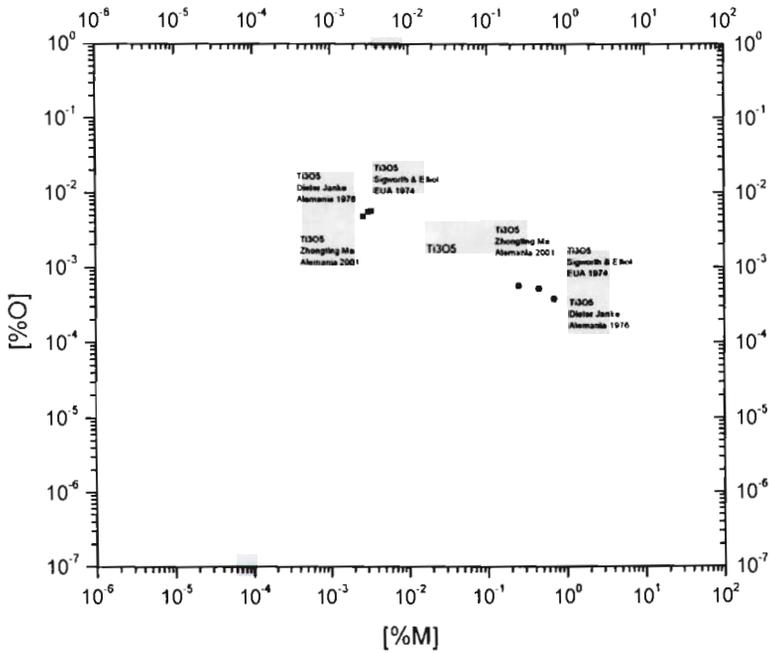
5.2.4. Sistemas  $M_3O_5$ 

Figura 5.18: Correlación de los puntos estequiométricos y mínimos para el  $Ti_3O_5$  a  $T=1600\text{ }^\circ\text{C}$ .

En este conjunto de equilibrios, sólo se encontró reportado en la literatura el  $Ti_3O_5$ , por tres autores.

## 5.2.5. Diagramas Multiequilibrio

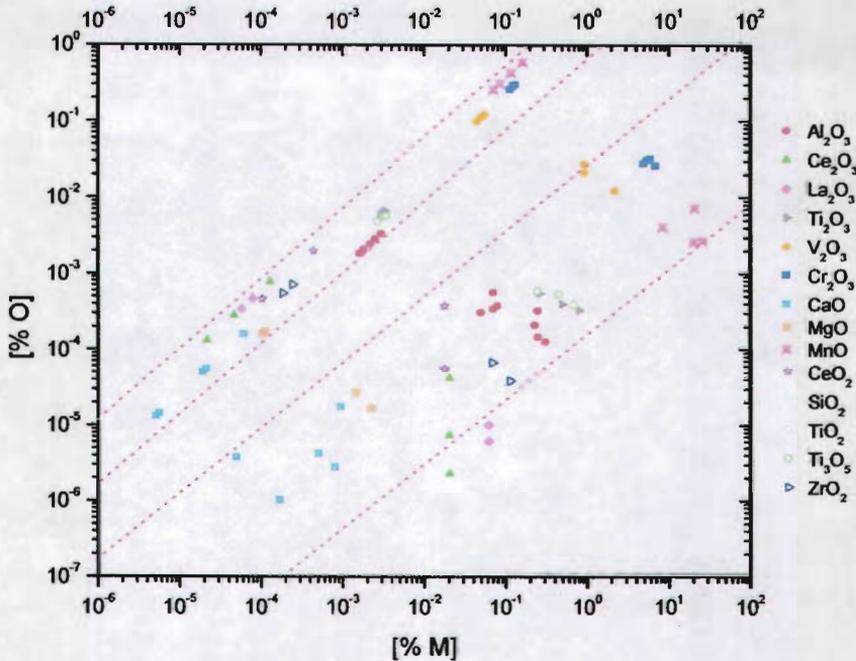


Figura 5.19: Puntos críticos de todos los equilibrios analizados en este trabajo a  $T=1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Al graficar todos los puntos críticos de todos los equilibrios analizados se aprecia que los puntos estequiométricos forman ahora una pequeña banda de tendencia, que es aceptable. Por otro lado en los puntos mínimos, la banda de tendencia es muy ancha. Razón por la cual que, se deben eliminar aquellos equilibrios que estén en los límites de dicha banda. Debe aclararse que ya no se tomaron en cuenta aquellos equilibrios que no seguían la tendencia grupal o por valencia.



## Capítulo 6

### Discusión de Resultados.

Como se aprecia claramente en todas las tablas de los datos termodinámicos, páginas 6 a 11, hay una gran variación del parámetro de interacción de primer orden entre el agente desoxidante y el oxígeno. Pocos son los autores que determinaron sus propios datos, es decir los parámetros:  $e_O^M$ ,  $e_M^O$ ,  $e_M^M$  y la constante de equilibrio de alguna reacción de la desoxidación. Sólo pocos autores trabajaron un sólo equilibrio, como Qiyong Han la desoxidación con Ce [Qiyong Han (1988)] y Dimitrov trabajó, por separado, la desoxidación con Al, Mg y Cr. [Dimitrov 1 (1995)], [Dimitrov 2 (1995)], [Dimitrov 3 (1995)].

Se aprecia también que muchos autores sólo determinaron las constantes de equilibrio, especialmente en los equilibrios del  $[Ce]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$  y  $[La]_{1\%Fe}-[O]_{1\%Fe}$ , mostrando grandes diferencias en sus resultados. En general, las referencias más antiguas sólo determinaron la constante de equilibrio de la desoxidación. Dichas constantes de equilibrio afectan al equilibrio de desoxidación desplazándolo linealmente en la dirección de las ordenadas por lo que no es tan relevante como los parámetros de interacción.

En el caso de la desoxidación con calcio, los parámetros de interacción  $e_O^{Ca}$ ,  $e_{Ca}^O$ , son los más sensibles al contenido de [%Ca] y [%O] en el acero.

Otros autores como [Karasev (1999)], [Lupis (1983)] y [Bodsworth (1972)] hacen una recopilación de los datos termodinámicos y seleccionan el más adecuado, sin ninguna aportación relevante de parte del propio autor. Sin embargo existe la idea de que, debe haber un valor del parámetro de interacción que esté más cercano a la realidad.

Bodsworth relaciona los parámetros de interacción con algunas propiedades periódicas, sin lograr una contribución, debido a que este autor partió de diferentes referencias, mucho más antiguas (de a mediados del siglo XX) y por tanto las técnicas de obtención de los parámetros, son obsoletas, dando resultados dudosos. [Bodsworth (1972)]

En la revisión de los datos termodinámicos, se observa que existen dos fuentes principales, la de Sigworth & Elliot que data de 1974 [S & E (1974)] y The 19th Committee on Steelmaking del

año de 1988 [JSPS (1988)], de los cuales llama la atención que se sigan utilizando en la actualidad y no se haya hecho una revisión, corrección ó validación de dichos datos termodinámicos.

Del análisis de los resultados, se encuentra que los parámetros de interacción de primer orden para un agente desoxidante y el oxígeno, esto es  $e_O^M$ , a una actividad unitaria del óxido y ordenados en la forma descrita, se correlacionan en escala logarítmica como una línea recta.

La coaleación de los parámetros del agente desoxidante y el oxígeno,  $e_O^M$ , constituyen un criterio confiable para discernir la validez de un parámetro de interacción de primer orden. De aquí que si se pretende relacionar a otro u otros elementos desoxidantes se tendrá:

$$\log f_O = e_O^O[\%O] + e_O^{Al}[\%Al] + e_O^{Si}[\%Si] + \dots \quad (6.1)$$

y consecuentemente:

$$e_O^J[\%J] = e_O^K[\%K] \quad (6.2)$$

para ello se puede utilizar la fórmula de conversión, ecuación 2.2 de la página 7, la cual es la siguiente:

$$e_x^y = \frac{M_x}{M_y} e_y^x + 4.34 * 10^{-3} \left[ \frac{M_y - M_x}{M_y} \right] \quad (6.3)$$

donde **M** representa al peso atómico del elemento en cuestión.

No obstante existan en la literatura fuentes de información de las que se obtienen valores de las energías libres de formación de los óxidos o sus constantes de equilibrio con un alto grado de congruencia, respecto a los valores de los parámetros de interacción reportados, no se cumple el mismo postulado. Esta discrepancia se debe a que las metodologías utilizadas en el pasado para determinar dichos parámetros dependían en gran medida de técnicas indirectas para evaluar los estados de equilibrio. En la actualidad, la confiabilidad del rastreo del potencial de oxígeno es amplia; y esto se debe fundamentalmente a que las mediciones del parámetro de interacción se realizan por medio de la celda del electrolito sólido. La fem rastreada 'in situ' es la que proviene del contacto de la celda con el fundido, y como se espera en las mediciones, previo a una calibración, se transforman a concentraciones de oxígeno disuelto; y no de oxígeno total.

Sin embargo, a la fecha no existe un criterio mediante el cual se puede discriminar y/o seleccionar los parámetros de interacción derivados de uno o de varios estados de equilibrio.

De aquí que el presente trabajo tiene como principal cometido el encontrar los valores más autoconsistentes, no del equilibrio entre el producto y reactivo de un sólo óxido, sino de varios de éstos evaluados a la luz de dos condiciones: donde se satisface estrictamente la relación estequiométrica y en donde se presenta el mínimo potencial de oxígeno. Los óxidos considerados son del tipo  $M_xO_y$  en el que M puede ser tetra, tri, bi o mono valente.

Los resultados, como se esperaba, muestran una mucho mayor congruencia cuando se correla-

cionan por su relación estequiométrica

$$x[M] : y[O] / M_xO_y \quad (6.4)$$

que cuando se evalúan con el máximo de desoxidante y/o el mínimo contenido de oxígeno disuelto. Esto se debe a que cuando se cumple la estequiometría se está obedeciendo a la teoría molecular, lo cual es un requisito a satisfacer en la termodinámica clásica. Para los puntos de mínimo potencial de oxígeno, ya no se cumple con la relación estequiométrica, por lo que el equilibrio se desplaza ligeramente a un estado metaestable o de quasiequilibrio, es decir, el agente oxidante tiende al exceso, mientras el oxígeno tiende al mínimo.

Con las correlaciones que se obtuvieron se pretende predecir el valor del parámetro de interacción más apegado a la realidad. Esto se logra obteniendo la intersección de la línea de correlación obtenida y la extrapolación del equilibrio de desoxidación. Véase la figura 5.20 de la página 45. En dicha intersección se procede a la lectura del potencial de oxígeno. Con éste dato se calcula el parámetro de interacción,  $e_O^M$ , utilizando la ecuación que lo relaciona con el mínimo potencial de oxígeno, ecuación 4.27 de la página 22 de la siguiente manera:

$$e_O^M = \frac{-x}{y} \left( \frac{0.434 + e_M^M}{[M]_{\min}} \right) \quad (6.5)$$

Claro que para calcular al parámetro  $e_O^M$  en la ecuación 6.5 se mantiene constante el parámetro de autointeracción,  $e_M^M$ . Adicionalmente, la constante de equilibrio se mantiene fija. Aunque se sabe que la variación de dicha constante de equilibrio desplaza al equilibrio de desoxidación en el eje de las ordenadas.

Así, los parámetros de interacción que se corrigieron, de los equilibrios analizados, son los siguientes:

## 6.1. Periodicidad Química.

Lo que se pretende en este apartado es dilucidar como, la correlación de los equilibrios de desoxidación, obedece a la periodicidad química. Para eso se procede a la ayuda de una propiedad periódica fundamental que tienen los elementos: la electronegatividad. Ésta propiedad periódica mide la tendencia de un átomo para atraer los electrones de otro átomo durante la formación del enlace.

De los once elementos analizados en este trabajo, de acuerdo con la tabla periódica, dos elementos químicos están en el bloque "s" (Mg y Ca), otros dos en el bloque "p" (Si y Al), dos más en el bloque "f" (La y Ce) y cinco elementos químicos se encuentran en el bloque "d" (Ti, V,

Equilibrio	$e_O^M$ valor mínimo reportado	$e_O^M$ valor máximo reportado	Corrección del $e_O^M$ equilibrios selectos
[Al]-[O]/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1	-5.54	-5.397
[Ca]-[O]/CaO	-310	-3600	-284.6
[Ce]-[O]/CeO <sub>2</sub> [Ce]-[O]/Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.03	-12.1	-12.1
[Cr]-[O]/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.04	-0.0578	-0.055
[La]-[O]/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-5	-5	-12
[Mg]-[O]/MgO	-190	-370	-183
[Mn]-[O]/MnO	-0.0167	-0.05	-0.08
[Si]-[O]/SiO <sub>2</sub>	-0.066	-0.131	-0.0473
[Ti]-[O]/TiO <sub>2</sub> [Ti]-[O]/Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [Ti]-[O]/Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	-0.4	-1.12	-1.12
[V]-[O]/V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.12	-0.3	-0.4
[Zr]-[O]/ZrO <sub>2</sub>	-0.11	-3	-3

Tabla 6.1: Correcciones de los parámetros de interacción de primer orden a T=1600 °C.

Cr, Mn, Zr). La electronegatividad aumenta de abajo hacia arriba y de izquierda a derecha en la tabla periódica.

Si para efecto de mayor claridad de estos conceptos, se comparan valores es más fácil por medio de un gráfico. Así que se graficaron las electronegatividades de cada agente desoxidante contra el potencial de oxígeno mínimo y contra el punto estequiométrico, utilizando los datos termodinámicos corregidos de los equilibrios selectos, figura 5.20, de la página 45.

En el primer gráfico, figura 6.1, se aprecia que los puntos estequiométricos tienen una tendencia lineal de acuerdo al valor de la electronegatividad que caracteriza a cada agente desoxidante. En el caso del *Ce*, las dos reacciones características que presenta este elemento, tienen el mismo potencial de oxígeno en el punto estequiométrico. Para el caso del *Ti*, que cuenta con tres equilibrios de la desoxidación, se indica entre paréntesis el óxido correspondiente al potencial de oxígeno.

En el segundo gráfico, figura 6.2, también se aprecia la tendencia lineal para los puntos mínimos relacionado con la electronegatividad. Cabe aclarar que para el caso del *Ce*, existe una diferencia de potencial de oxígeno entre sus óxidos. Y para el *V* y el *Cr*, sus potenciales de oxígenos son muy cercanos.

Estos gráficos, figuras 6.1 y 6.2, se pueden utilizar para corroborar el valor del parámetro de interacción de primer orden,  $e_O^M$ , reportado en la literatura, el cual afecta al valor del potencial de oxígeno en los puntos críticos.

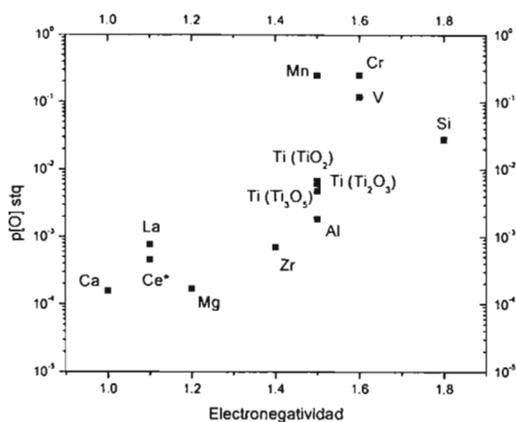


Figura 6.1: Relación que existe entre el punto estequiométrico y la electronegatividad de cada agente desoxidante.

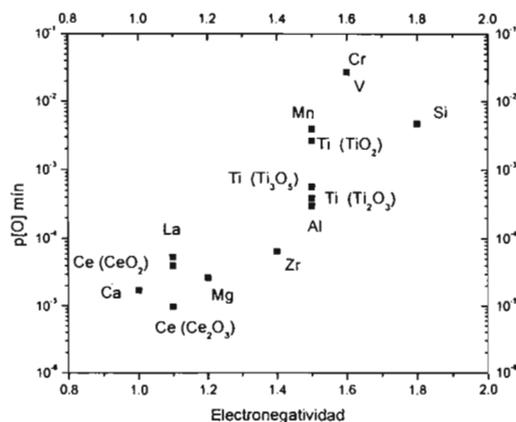


Figura 6.2: Relación que existe entre el potencial de oxígeno mínimo y la electronegatividad de cada agente desoxidante.

# Capítulo 7

## Conclusiones.

1. Se ha establecido un criterio confiable para discernir la validez de un parámetro de interacción de primer orden.

# Apéndice A

## Técnicas para la medición de oxígeno disuelto en el acero líquido.

En la determinación de la cantidad de oxígeno en los procesos de desoxidación, existen técnicas que se clasifican en directas e indirectas. Las técnicas directas calculan el contenido de oxígeno disuelto, que es el de interés mientras que las técnicas indirectas calculan la cantidad de oxígeno total, es decir tanto el oxígeno disuelto y el oxígeno contenido en los productos de desoxidación.

Dentro de las técnicas indirectas se encuentran:

- Análisis químicos por fusión al vacío o en presencia de gas inerte.
- Espectrómetro de emisión.
- Métodos calorimétricos.

La técnica por análisis químico consiste en tomar una muestra de acero en un recipiente de grafito y calentarla aproximadamente a  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo una presión de vacío o bajo una atmósfera altamente purificada e inerte. La muestra se funde y el contenido de oxígeno reacciona muy rápido formando CO. La cantidad de CO es medida por instrumentos como el analizador infrarrojo, el cual determina la cantidad de oxígeno. Este aparato se ha caracterizado por ser exacto y rápido.

El espectrómetro de emisión atómica se basa en la relación empírica entre el poder de la radiación emitida por una longitud de onda particular y la cantidad correspondiente del elemento de la muestra.

Los métodos calorimétricos determinan el calor de formación de los óxidos. En una bomba calorimétrica se introduce la sustancia a oxidar en forma de polvo o en láminas delgadas con un exceso de oxígeno y a una presión de 25 atm. Se debe controlar el gas durante la reacción, el cual puede explotar violentamente. Berthelot fue el primero en utilizar esta técnica para determinar el calor de formación de la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en 1881. Ésta técnica tiene como limitante que la sustancia a

## A. Técnicas para la medición de oxígeno disuelto en el acero líquido. 53

oxidar debe ser lo más pura posible, ya que la mínima impureza afecta considerablemente a la medición.

Dentro de las técnicas directas, se encuentran las técnicas electroquímicas y de espectrometría de emisión de medida directa. La técnica que ha tenido mayor vanguardia en la industria del acero, ha sido la técnica del electrolito sólido que fue desarrollado por Kiukkola y Wagner, quienes determinaron las energías libres de formación de los óxidos. Antes de esta técnica, el control de la desoxidación estuvo basado en el contenido del oxígeno total, basándose en la relación que existe con el contenido de carbono.

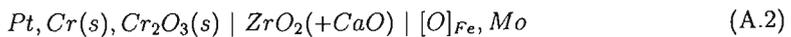
Un electrolito sólido es un semiconductor que conduce iones de oxígeno a alta temperatura [USSteel(1985)]. En una celda galvánica que emplea un electrolito sólido, los electrodos están separados por un óxido el cual es un conductor de iones de oxígeno con una conductividad electrónica despreciable. Dichos electrodos están a diferentes potenciales de oxígeno. Debido a que el electrolito sólido sólo conduce iones de oxígeno, la fuerza electromotriz de la celda está relacionada sólo con la diferencia de potenciales químicos de oxígeno,  $\mu_{O_2}$ , en los dos electrodos:

$$\mu_{O_2}(\text{acero líquido}) - \mu_{O_2}(\text{electrodo de referencia}) = -Z F E \quad (\text{A.1})$$

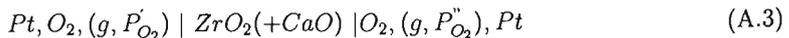
donde:

- $E$  es el voltaje de la fem
- $F$  es la constante de Faraday =  $23\,061 \text{ cal volt}^{-1} \text{ eq}^{-1}$
- $Z$  es el número de equivalentes por mol =  $4 \text{ eq mol}^{-1}$  para este caso.

Turkdogan y Fruehan aplicaron la técnica del electrolito sólido a la desoxidación, usando como electrolito sólido al  $ZrO_2$ -(15% mol de CaO), y como electrodo de referencia al Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El 15% mol de CaO ha dado la máxima conductividad electrónica en las mediciones.



Esta celda electroquímica A.2 obedece a la celda general:



cuyas reacciones en sus electrodos son:



## A. Técnicas para la medición de oxígeno disuelto en el acero líquido. 54

y



así, se puede ver claramente que el número de equivalentes que se emplea en la ecuación A.1 es de  $4 \text{ eq mol}^{-1}$ .

Las características que debe tener un electrolito sólido son: [Turkdogan 2 (1983)]

1. Debe ser un conductor iónico con una conductividad electrónica despreciable.
2. Deben tener una insignificante permeabilidad para los iones de oxígeno, y debe estar libre de microfracturas y poros, para una difusión muy pequeña de oxígeno gaseoso.
3. Debe evitar la polarización en la interface del electrodo-electrolito
4. No debe reaccionar con el acero líquido ni con el electrodo de referencia.

Se ha preferido utilizar como electrodo de referencia a un metal - óxido metálico que a un gas ya que en éste puede presentarse la difusión molecular del oxígeno, alterando la lectura del oxígeno disuelto. Las condiciones que debe tener el electrodo de referencia son: [Turkdogan & Fruehan (1972)]

1. No se debe fundir a la temperatura de interés.
2. No debe reaccionar con los componentes de la celda.
3. La disociación por presión, del oxígeno del óxido, debe estar en el intervalo que no afecte a la conductividad electrónica.

## Apéndice B

# Obtención de los Equilibrios Termodinámicos con Maple<sup>TM</sup>

Dado que son muchos equilibrios los que se analizaron, basta con presentar una muestra pequeña de la técnica empleada.

En esta codificación no se va a presentar los “outputs” por razones de espacio.

### B.1. Equilibrios de la desoxidación con Al

```
restart:with(plots):
> #x=[%Al], y=[%O]
> Hiroyasu Japan 1997
> f1:= solve(-3.424*x +2*log10(x) -4.482*y +3*log10(y) +12.564=0,y):
> Turkdogan 1980
> f2:= solve(11.61*x -2*log10(x) + 13.8*y -3*log10(y) -13.1057=0,y):
> Sung-Koo China 2002
> f4:= solve(-12.21*x +2*log10(x) - 14.40*y +3*log10(y)+12.959 =0,y):
> Dieter Janke Germany 2000
> f5:= solve(11.61*x -2*log10(x) + 13.8*y -3*log10(y) -13.597=0,y):
> Kim Canada 1979
> f6:= solve(11.61*x -2*log10(x) + 13.8*y -3*log10(y) -13.3457=0,y):
> Dimitrov 1995
> f7:= solve(11.61*x -2*log10(x) + 13.8*y -3*log10(y) -13.995=0,y):
> Elliot 1963
> f8:= solve(11.61*x -2*log10(x) + 13.8*y -3*log10(y) -13.334=0,y):
> Ghosh India 2001
```

```

> f9:= solve(12.356*x -2*log10(x) + 14.3188*y -3*log10(y) -13.60=0,y):
> Zhongting Germany 2001
> f10:=solve(-12.184*x +2*log10(x) - 14.352*y +3*log10(y) +13.597=0,y):
> Karasev Japan 1999
> f11:=solve(-10.5518*x +2*log10(x) - 12.592*y +3*log10(y) +13.341=0,y):
> Línea Estequiométrica Al2O3
> f19:=solve( 16*3*y-27*2*x=0,y):
>
> F1:=loglogplot(f1,x=1E-3..1,color=red, thickness=2,legend=["Hiroyasu Japan 1997"]):
> F2:=loglogplot(f2,x=1E-3..1,color=tan, thickness=2,legend=["Turkdogan 1980"]):
> F4:=loglogplot(f4,x=1E-3..1,color=aquamarine, thickness=2,legend=["Sung-Koo China 2002"]):
> F5:=loglogplot(f5,x=1E-3..1,color=blue, thickness=2,legend=["Dieter Germany, 2000"]):
> F6:=loglogplot(f6,x=1E-3..1,color=green, thickness=2,legend=["Kim Canada 1979"]):
> F7:=loglogplot(f7,x=1E-3..1,color=turquoise, thickness=2,legend=["Dimitrov 1995"]):
> F8:=loglogplot(f8,x=1E-3..1,color=cyan, thickness=2,legend=["Elliot (1963)"]):
> F9:=loglogplot(f9,x=1E-3..1,color=magenta, thickness=2,legend=["Ghosh India 2001"]):
> F10:=loglogplot(f10,x=1E-3..1,color=gray, thickness=2,legend=["Zhongting Germany 2001"]):
> F11:=loglogplot(f11,x=1E-3..1,color=pink, thickness=2,legend=["Karasev Japan 1999"]):
> F19:=loglogplot(f19,x=1E-3..0.1,color=black, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica de la Alúmina"]),
> display({F1,F2,F4,F5,F6,F7,F8,F9,F10,F11,F19},title="Diagramas de Equilibrio del Al",
> labels=["[%Al]", "[%O]"]);

```

## B.2. Equilibrios de la desoxidación de los sistemas $M_2O_3$ .

```

restart:with(plots):
>
> # x=[%M] Agente desoxidante,
> # y=[%O] oxígeno disuelto en Fe
> 2[Al]+3[O]=<Al2O3> by Dieter Janke (2000)
> f1:= solve(-10.5518*x +2*log10(x) -12.592*y +3*log10(y) +13.341=0,y):
> 2[Ce]+3[O]=<Ce2O3> by Qiyong Han (1990)
> f2:= solve(-36.292*x +2*log10(x)-212.60*y +3*log10(y) +17.337=0,y):
> 2[La]+3[O]=<La2O3> by Sigworth & Elliot (1974)
> f3:= solve(-15*x +2*log10(x) -87.08*y +3*log10(y) +16.969=0,y):
> 2[Ti]+3[O]=<Ti2O3> by Eng (1992)

```

```

> f4:= solve(-1.54*x + 2*log10(x) - 4.2*y + 3*log10(y) + 11.732=0,y):
> 2[V]+3[O]=<V2O3> by Engh (1992)
> f5:= solve(-0.87*x + 2*log10(x) - 4.2*y + 3*log10(y) + 5.9673=0,y):
> 2 [Cr] + 3[O] =<Cr2O3> by Dimitrov (1995)
> f6:= solve(-0.147*x - 0.935*y + 2*log10(x)+ 3*log10(y) + 3.863=0,y):
>
> Líneas Estequiométricas:Al2O3,Ce2O3,La2O3,Ti2O3,V2O3,Cr2O3.
> f1a:= solve(16*3*y-27*2*x=0,y):
> f2a:= solve (16*3*y-2*140.12*x=0,y):
> f3a:= solve(16*3*y-2*138.91*x=0,y):
> f4a:= solve (3*16*y-2*47.90*x=0,y):
> f5a:= solve(3*16*y-2*50.942*x=0,y):
> f6a:= solve(3*16*y-2*52*x=0,y):
> F1:=loglogplot(f1,x=1E-4..10,color=magenta, thickness=2,legend=["Al2O3 (Dieter Janke
2000)"]):
> F2:=loglogplot(f2,x=1E-4..10,color=yellow, thickness=2,legend=["Ce2O3 (Qiyong Han 1990)"]):
> F3:=loglogplot(f3,x=1E-4..10,color=brown, thickness=2,legend=["La2O3(S & E 1974)"]):
> F4:=loglogplot(f4,x=1E-4..10,color=navy, thickness=2,legend=["Ti2O3 (Engh 1992)"]):
> F5:=loglogplot(f5,x=1E-4..10,color=green, thickness=2,legend=["V2O3 (Engh 1992)"]):
> F6:=loglogplot(f6,x=1E-2..100,color=red, thickness=2,legend=["Cr2O3 (Dimitrov 1995)"]):
> F1A:=loglogplot(f1a,x=1E-4..10,color=magenta, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de Al2O3"]):
> F2A:=loglogplot(f2a,x=1E-4..10,color=yellow, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de Ce2O3"]):
> F3A:=loglogplot(f3a,x=1E-4..10,color=brown, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de La2O3"]):
> F4A:=loglogplot(f4a,x=1E-4..10,color=navy, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de Ti2O3"]):
> F5A:=loglogplot(f5a,x=1E-4..10,color=green, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de V2O3"]):
> F6A:=loglogplot(f6a,x=0.5E-2..100,color=red, thickness=2,legend=["Línea estequiométrica
de Cr2O3"]):
> display({F1,F2,F3,F4,F5,F1A,F2A,F3A,F4A,F5A,F6A},title="Diagramas de Equilibrio ",labels=["[%M]", "[%O]"]);

```

# Apéndice C

## Cinética de la desoxidación.

La cinética de la desoxidación se divide en dos partes:

- Cinética de la reacción de desoxidación.
- Cinética de la eliminación del producto de desoxidación del acero líquido.

### C.1. Cinética de la reacción de desoxidación.

La cinética de la reacción de desoxidación consiste de cuatro etapas:

1. Disolución del agente desoxidante en el acero líquido.
2. Reacción química entre el oxígeno disuelto y el agente desoxidante en una fase homogénea o en el límite de una fase.
3. Nucleación del producto de desoxidación.
4. Crecimiento del núcleo, principalmente por difusión.

Al adicionar el agente desoxidante, el oxígeno diluido decrece rápidamente al cabo de treinta segundos. Esto es seguido por la segunda etapa, la cual exhibe menor rapidez de decremento del oxígeno disuelto. Los factores que gobiernan la rapidez de decremento del oxígeno diluido son: dinámica de fluidos, densidad, punto de fusión, conductividad térmica y tamaño del agente desoxidante, así como el sobrecalentamiento del acero líquido.

**C.1.1. Nucleación.**

La desoxidación involucra la formación de una nueva fase, esto es, el producto de la reacción de desoxidación. Una nueva fase comienza debido al proceso de nucleación y crecimiento. La nucleación se refiere a la formación de pequeños embriones de la nueva fase que son capaces de crecer. Un embrión, también llamado núcleo crítico, consiste en un número pequeño de moléculas que tiene una dimensión del orden de  $10^{-10}$  m.

Existen dos mecanismos de nucleación:

- Nucleación homogénea, la cual ocurre en la propia fase o matriz.
- Nucleación heterogénea, la cual ocurre con la ayuda de un sustrato.

De acuerdo con la teoría clásica, la energía  $\Delta G_n$  requerida para formar un núcleo esférico homogéneo está dado por:

$$\Delta G_n = 4\pi r \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\Delta G}{\nu}\right) \tag{C.1}$$

donde:

- $r$  : es el radio del núcleo.
- $\sigma$  : es la tensión interfacial entre el acero líquido y el producto de la desoxidación.
- $\Delta G$  : es el cambio en la energía libre por mol, para la reacción de desoxidación. Ec 2.1
- $\nu$  : es el volumen molar del producto de desoxidación, es decir la nueva fase.

Se ha determinado un radio crítico  $r^\circ$ , que limita la espontaneidad del crecimiento del núcleo. Al considerar en la expresión C.1  $r = r^\circ$  queda:

$$\Delta G_n^\circ = \frac{16}{3}\pi \sigma^3 \left(\frac{\nu}{\Delta G}\right)^2 \tag{C.2}$$

Como en el presente trabajo no tiene por propósito el profundizar en este tema, se presenta a continuación una tabla de las ecuaciones fundamentales de la Nucleación.

	Homogénea	Heterogénea
$r^\circ$	$\frac{2\sigma}{\Delta g}$	$\frac{2\sigma}{\Delta g}$
$n^\circ$	$\frac{-32\pi}{3\nu} \left[\frac{2\sigma}{\Delta g}\right]^3$	$\frac{-32\pi}{3\nu} \left[\frac{2\sigma}{\Delta g}\right]^3 f(\theta)$
$\Delta G_n^\circ$	$\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta g^2}$	$\frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{\Delta g^2} f(\theta)$

En la tabla se hizo la siguiente simplificación:

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{\nu} \quad (\text{C.3})$$

En el caso de la nucleación heterogénea puede observarse que depende del ángulo de contacto que existe entre la inclusión y el acero líquido, como se aprecia en la figura C.1.

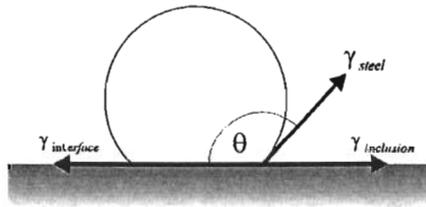


Figura C.1: Caso de la nucleación Heterogénea que depende del ángulo de contacto entre el acero líquido y la inclusión.[Ghosh (2001)]

Dicha dependencia del ángulo de contacto, está definida como una función,  $f(\theta)$ , por la siguiente ecuación:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad (\text{C.4})$$

### C.1.2. Crecimiento del núcleo.

El crecimiento de la inclusión se puede dar por varios mecanismos. Sin embargo, el crecimiento por difusión puede contribuir a la reacción para disminuir el contenido de oxígeno disuelto. Se ha especulado que este tipo de crecimiento sea muy rápido, completándose al cabo de unos segundos. Esto es, en vista de la cantidad grande de núcleos que se formaron, del orden de  $10^5$  a  $10^7$  núcleos por  $\text{cm}^3$  de acero líquido.

## C.2. Cinética de la eliminación del producto de desoxidación.

En esta parte la remoción del oxígeno total lleva en promedio de 10 a 15 minutos. Por ser más lenta la cinética de remoción de inclusiones, ésta es de mayor importancia para controlar la calidad de los aceros. La cinética de la eliminación de inclusiones consiste de las siguientes etapas:

1. Crecimiento
2. Movimiento a través del acero líquido hacia la superficie o la pared del refractario.
3. Flotación ó adhesión hacia la pared del refractario.

### C.2.1. Crecimiento

#### Crecimiento por Difusión.

El crecimiento por difusión, se ha considerado el más importante, ya que a esa temperatura, de 1600 °C, la difusión se lleva acabo en segundos. Sin embargo se han hecho cálculos teóricos que han demostrado que el tamaño más grande que puede tener una inclusión es de 2  $\mu\text{m}$ , debido a la cantidad de núcleos que hay, limitando el crecimiento. Al corroborar estos cálculos con ayuda de la microscopía electrónica, se encontró que el tamaño de las inclusiones eran mayores a 50  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto hay otros mecanismos que tienen un rol importante en el crecimiento de las inclusiones.

#### Crecimiento por colisiones.

Sano, Lindberg y Torsell fueron los primeros en considerar otros mecanismos de crecimientos a parte de la Difusión. El primer mecanismo que analizaron fue el de Difusión-Coalescencia, que también se le conoce como Ostwald Ripening, en el cual las inclusiones grandes crecen a costa de las inclusiones pequeñas. Sin embargo, este mecanismo no contribuye realmente al crecimiento de las inclusiones.

### C.2.2. Colisión de inclusiones

#### Colisión de Stokes.

En un fluido cuyo flujo sea laminar, una partícula sólida de forma esférica, en estado estable, se mueve de acuerdo a la Ley de Stokes, donde su velocidad terminal está dada por:

$$v = \frac{2(\rho_{\text{acero}} - \rho_{\text{inclusión}}) g r^2}{9\mu} \quad (\text{C.5})$$

donde:

- $g$  es la gravedad
- $r$  es el radio de la partícula

- $\rho_{acero}$  es la densidad del acero líquido
- $\rho_{inclusión}$  es la densidad de la inclusión (partícula)
- $\mu$  es la viscosidad del acero líquido ( $T=1600^{\circ}C$ )

En esta ecuación C.5 se puede apreciar que  $v \propto r^2$ , y que las demás variables son constantes. Por lo tanto, las partículas de diferentes tamaños se moverán a diferentes velocidades. Durante este proceso, muchas partículas colisionan unas con otras. Lindberg & Torsell, véase la referencia [Ghosh (2001)], consideraron que al colisionar se forma una partícula de mayor tamaño. A este mecanismo se le conoce como crecimiento por colisión de Stokes.

Debido al tamaño pequeño de las inclusiones y a la alta viscosidad del acero líquido, la velocidad de las inclusiones está limitada alrededor de  $30 \mu m s^{-1}$  [Dekkers (2002)].

### Colisión por gradiente.

Este tipo de colisión se da cuando se procede a la agitación de la olla, generando flujos turbulentos en el acero líquido. Existen procesos de agitación mecánica y de agitación magnética. En el caso de la mecánica se suele realizar con Argón, suministrándolo en la parte baja de la olla a una rapidez constante de acuerdo al modelo:

$$\frac{d}{dt}[O_T]_{Fe} = k_o [O_T]_{Fe} \quad (C.6)$$

donde:

- $k_o$  es la rapidez constante del gas
- $[O_T]_{Fe}$  es la cantidad de oxígeno total en el acero.

Se ha determinado que la frecuencia de las burbujas ( $F$ ) y su tamaño ( $A$ ), asumiendo forma esférica, es directamente proporcional a la rapidez  $k_o$ , es decir:

$$k_o \propto F A \quad (C.7)$$

### C.2.3. Flotación.

Para homogeneizar el acero y para mejorar las colisiones entre el acero y las inclusiones, se procede a la agitación. Ésta puede ser mecánica ó magnética.

La agitación contribuye a que el crecimiento de las inclusiones sea más rápido :

### Agitación por inducción.

En este tipo de agitación, las partículas se mueven con una corriente eléctrica que crea un campo magnético. La fuerza motriz está dada por la Ley de Lorentz :

$$\vec{F} = \vec{i} \times \vec{B} \quad (\text{C.8})$$

La dirección de  $\vec{F}$  es perpendicular a  $\vec{i}$  y a  $\vec{B}$ , de acuerdo con la regla de Flemings de la mano derecha. Alrededor de 10 minutos de agitación es suficiente para improvisar la limpieza del acero.

### Modelos de la agitación.

Engh y Lindslog presentaron un modelo de decremento exponencial, no mecanístico sino empírico, para la remoción de inclusiones del acero líquido: [AISE (1998)]

$$\frac{C_t - C_f}{C_i - C_f} = e^{-\alpha t} \quad (\text{C.9})$$

donde:

- $C_t$  es el contenido de oxígeno total después del tiempo de agitación  $t$ .
- $C_f$  es el contenido final de oxígeno total después varias agitaciones. Estado Estable.
- $C_i$  es el contenido inicial de oxígeno total.
- $\alpha$  es la constante de tiempo para la remoción de inclusiones.

Este modelo C.9 está simplificado, ya que no toma en cuenta las condiciones de operación así como el tipo de inclusión, tipo de refractario, los cuales son variables de la remoción de inclusiones.

Se han aplicado muchos experimentos con agitación magnética, variando la potencia específica de la agitación,  $\epsilon$ , llegando a la siguiente relación para determinar la constante de tiempo  $\alpha$  de la ecuación C.9:

$$\alpha(\text{mín})^{-1} \approx \frac{\epsilon}{27} \quad (\text{C.10})$$

Esta expresión C.10 sólo es una aproximación y es válida para la agitación por inducción moderada. Si la cantidad final de oxígeno total,  $C_f$ , es mucho menor a  $C_i$  y a  $C_t$  entonces el modelo C.9 se puede simplificar a :

$$\frac{C_t}{C_i} \approx \exp\left(-\frac{\epsilon t}{27}\right) \quad (\text{C.11})$$

La potencia específica de la agitación  $\dot{\epsilon}$  está definida por la relación de Pluschkell:

$$\dot{\epsilon} = 14.23 \frac{V T}{w} \log \left( \frac{1 + H}{1.48 P_o} \right) \quad (\text{C.12})$$

donde:

- $\dot{\epsilon}$  = potencia de agitación (W Ton<sup>-1</sup>)
- $\dot{V}$  = rapidez del flujo del gas (Nm<sup>3</sup> mín<sup>-1</sup>)
- $T$  = temperatura del acero líquido (K)
- $w$  = peso del acero líquido (Ton)
- $H$  = profundidad de la inyección del gas (m)
- $P_o$  = presión del gas en la superficie del acero líquido (atm)

# Bibliografía

- [AISE (1998)] KOR, G.J.W. GLAWS, P.C: Ladle refinig and vacuum degassing. The making, shaping and treating of steel, vol 2: Steelmaking & Refining. Ed AISE steel Foundation, 11a ed Pittsburgh 1998. pp 670, 672-673.
- [Barin (1995)] BARIN, I: Thermochemical data of pure substances. Ed VCH, 3a ed, Weinheim, Alemania. 1995.
- [Bodsworth (1972)] BODSWORTH, C. BELL, H.B: Physical chemistry of iron and steel manufacture. Ed longman, 2a ed Londres 1972.
- [DAR Kay (1976)] KAY, D.A.R. VAHED, A: "Thermodynamics of rare earths in steelmaking". Metallurgical & Materials Transactions, vol 7B, # 3, septiembre 1976. pp 375.
- [Dashevskii (2003)] DASHEVSKII, V.Y. *et al*: "Deoxidation equilibrium of manganese and silicon in liquid iron-nickel alloys". ISIJ International, vol 43, # 10, octubre 2003. pp 1488.
- [Dekkers (2002)] DEKKERS, R: Non-metallic inclusions in liquid steel. PhD thesis. Katholieke Universiteit Leuven, Bélgica 2002. pp 100, 133-134.
- [Dimitrov 1 (1995)] DIMITROV, S. WEYL, A. JANKE, D: "Control of the aluminum-oxygen reaction in pure melts". Steel Research, vol 66, # 1, enero 1995. pp 3-7.
- [Dimitrov 2 (1995)] DIMITROV, S. WEYL, A. JANKE, D: "Control of the chromium-oxygen reaction in pure iron melts". Steel Research, vol 66, # 6, junio 1995. pp 39-44.
- [Dimitrov 3 (1995)] DIMITROV, S. WEYL, A. JANKE, D: "Control of the manganese-oxygen reaction in pure iron melts". Steel Research, vol 66, # 3, marzo 1995. pp 90-91.
- [D. Janke (1976)] JANKE, D. FISCHER, W. A: "Deoxidationsgleichgewichte von Titan, Aluminum und Zirconium".

- Archiv für das Eisenhüttenwesen, vol 47, # 4, abril 1976. pp 195-197.
- [D. Janke (1978)] JANKE, D. FISCHER, W.A: "Deoxidation equilibria of cerium, lanthanum and hafnium in liquid iron". Archiv für das Eisenhüttenwesen, vol 49, # 9, septiembre 1978. pp 429.
- [EFS (1967)] CHIPMAN, J. ELLIOT, J.F: Physical chemistry of liquid steel, capítulo 16 de: Electric Furnace Steelmaking, vol II, part III. Ed AIMMPE, 1a ed 1967. pp 133-134,137.
- [Engl (1992)] ENGH, T.A: Principles of Metal Refining, Ed Oxford University Press, 1a ed Nueva York 1992.
- [FACTweb] <http://www.crct.polymtl.ca/fact/>
- [Fruehan (1985)] FRUEHAN, R.J: Ladle Metallurgy principles and practices; Ed ISS, 1a edición Chelsea 1985. pp 19.
- [Fruehan & Turkdogan (1969)] FRUEHAN, R.J. TURKDOGAN, E.T: "Development of a galvanic cell for the determination of oxygen in liquid steel". Transactions of the Metallurgical Society of AIME, vol 245, julio 1969.
- [Gaskell (2003)] GASKELL, D.R: Introduction to the thermodynamics of Materials. Ed Taylor & Francis, 4a ed, Nueva York 2003. pp 450.
- [Geldenhuis (1990)] *GELDENHUIS, J. DIPPENAAR, R. Proc. Sixth Int. Iron and Steel Congr, vol 1 Fundamentals ISIJ 1990. pp 529-536.*
- [Ghosh (2001)] GHOSH, A: Secondary Steelmaking, principles and applications. Ed. CRC Press, 1a edición Kanpur 2001.
- [Heinz (1989)] HEINZ, M. KOCH, K. JANKE, D: "Oxygen activities in Cr-containing Fe and Ni-based melts". Steel Reserch, vol 60, # 5, Junio 1989. pp 246-249.
- [Hiroki Ohta (1996)] OHTA, H & SUITO, H: "Activities in CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags and deoxidation equilibria of Si and Al". Metallurgical & Materials Transactions, vol 27B, # 6, diciembre 1996. pp 944, 946.
- [Hiroki Ohta (1997)] OHTA, H & SUITO, H: "Deoxidation equilibria of calcium and magnesium in liquid iron". Metallurgical & Materials Transactions, vol 28B, # 6, diciembre 1997. pp 1135, 1139.

- [Hiroyasu (1997)] ITOH, H. *et al*: "Thermodynamics on the formation of spinel nonmetallic inclusion in liquid steel". Metallurgical & Materials Transactions, vol 28B, # 5, octubre 1997. pp 953-956.
- [Inoue (1994)] INOUE, R. SUIITO, H: "Calcium desulfurization equilibrium in liquid iron". Steel Research, vol 65, # 10, octubre 1994. pp 403.
- [Inoue 2 (1994)] INOUE, R. SUIITO, H: "Thermodynamics of O, N and S in liquid Fe equilibrated with CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO slags". Metallurgical & Materials Transactions, vol 25B, # 2, abril 1994. pp 239.
- [Itoh (1997)] ITOH, Y. HINO, M. BAN-YA, S: Tetsu-to Hagané, 83. 1997. pp 773.
- [JSPS (1988)] The Japan Society for Promotion of Science: "The 19th Committee on Steelmaking". Steelmaking Data Sourcebook. Ed Gordon & Breach Science Publishers, 1a edición Nueva York 1988.
- [Karasev (1999)] KARASEV, A. SUIITO H: "Quantitative evaluation of Inclusion in deoxidation of Fe-10 mass pct Ni alloy with Si, Ti, Zr and Ce". Metallurgical & Materials Transactions, vol 30B, # 2, abril 1999. pp 252
- [Kim (1979)] KIM, C.K. McLEAN, A: "Thermodynamics of iron-manganese aluminate spinel inclusions in steel". Metallurgical & Materials Transactions, vol 10B, # 6, diciembre 1979. pp 575, 579-582.
- [Kinne (1963)] KINNE, G. Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, vol 6, # 5, 1963. pp 65-70.
- [Kiessling (1989)] KIESSLING, R: Non-metallic inclusions in steel, part V. Ed The Institute of Metals, 1a ed, Londres 1989. pp 188.
- [Kubaschewski (1989)] KUBASCHEWSKI, O. & ALCOCK, C.B: Metallurgical Thermochemistry; Ed Pergamon Press, 5a ed Singapore 1989. pp 75-76, 157-164.
- [Kurz (1998)] KURZ, W. FISHER, D.J: Fundamentals of Solidification. Ed Trans tech publications, 4a ed Suiza 1998. pp 26-28.
- [Lupis (1983)] LUPIS, C.H.P: Chemical Thermodynamics of Materials. Ed North Holland, 1a edición, Nueva York 1983.
- [Mathworld] <http://mathworld.wolfram.com/LambertW-Function.html>

- [Oeters (1989)] OETERS, F: Metallurgie der Stahlherstellung; Ed Springer-Verlag, 1a ed Berlín 1989. pp 16-19.
- [Qiyong Han (1988)] QIYONG HAN, *et al*: "The Calcium-Phosphorus and the simultaneous Calcium-Oxygen and Calcium-Sulfur equilibria in liquid iron". Metallurgical & Materials Transactions, vol 19B, # 4, marzo 1988. pp 617.
- [Qiyong Han (1990)] QIYONG HAN, *et al*: "Equilibria between Cerium or Neodymium and Oxygen in molten Iron". Metallurgical & Materials Transactions, vol 21B, # 2, abril 1990. pp 299-300.
- [Rao (1985)] RAO, Y.K: Stoichiometry and Thermodynamics of Metallurgical Processes. Ed Cambridge University Press, 1a edición Washington 1985.
- [Ross (1982)] ROSS, A: The control of oxygen during continuous casting. Master degree Thesis, University of Toronto, Canadá 1982.
- [Sang-Beom Lee (2002)] SANG-BEOM LEE: "Manganese deoxidation equilibrium in liquid Fe-36 pct Ni at 1773K". Metallurgical & Materials Transactions, vol 33B, # 6, diciembre 2002. pp 931.
- [steel-technology] [http://www.steel-technology.com/projects//projects/sparrows\\_cold/sparrows\\_cold1.html](http://www.steel-technology.com/projects//projects/sparrows_cold/sparrows_cold1.html)
- [Sung-Koo (2002)] SUNG-KOO JO, *et al*: "Thermodynamics on the formation of spinel (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) inclusion in liquid iron containing chromium". Metallurgical & Materials Transactions, vol 33B, # 5, octubre 2002. pp 704-707.
- [Suzuki (2001)] SUZUKI, K. BAN-YA, S. HINO, M: "Deoxidation equilibria of Cr - stainless steel with Si at temperatures from 1823K to 1923K". ISIJ International, vol 41, # 8, agosto 2001. pp 815.
- [S & E (1974)] SIGWORTH, G.W., ELLIOT, J.F: "The Thermodynamics of liquid dilute iron alloys". Metal Science. vol 8 1974.
- [Taguchi (2003)] TAGUCHI, K. *et al*: "Deoxidation and desulfurization equilibria of liquid iron by calcium". ISIJ International, vol 43, # 11, noviembre 2003.
- [Tanahashi (2003)] TANAHASHI, M. FURUTA, N: "Standard  $\Delta G_f$  of MnO saturated (MnO · Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) solid solution at 1873K". ISIJ International, vol 43, # 1, enero 2003. pp 10.

- [Turkdogan (1980)] TURKDOGAN E.T: Physical Chemistry of high temperature technology; Ed Academic Press, 1a ed, New York, 1980. pp 246-248, 379-384.
- [Turkdogan 1 (1983)] TURKDOGAN E.T: "Ladle deoxidation, desulphurisation and Inclusions in Steel Part 1: Fundamentals". Archiv für das Eisenhüttenwesen vol 54, # 1, enero 1983. pp 1-3.
- [Turkdogan 2 (1983)] TURKDOGAN E.T: Ladle deoxidation, desulphurisation and Inclusions in Steel Part 2: Observations in practice. Archiv für das Eisenhüttenwesen vol 54, # 2, febrero 1983. pp 45-46, 48-49.
- [Turkdogan & Fruehan (1972)] TURKDOGAN, E.T. & FRUEHAN, R.J: Review of oxygen sensors for use in steelmaking and of deoxidation equilibria". Canadian Institute of Mining and Metallurgy Quaterly, vol II, 1972.
- [USSteel(1985)] TURKDOGAN, E.T. & FRUEHAN, R.J: Chapter 13: Physical chemistry of iron and Steelmaking, part V: Ladle Treatment of Steel. The Making, shaping, and treating of Steel; Ed AISE, 10a edición Pittsburgh, 1985. pp 482.
- [Wagner(1952)] WAGNER, C: Thermodynamics of Alloys, Ed Addison-Wesley, 1a edición, Massachussets 1952.
- [Wilson (1974)] WILSON, W.G. *et al*: "The use of thermodynamics and phase equilibria to predict the behavior of the rare earth elements in steel". Journal of Metals, vol 26, # 5, mayo 1974. pp 15, 16.
- [Zhongting (2001)] ZHONGTING, Ma: "Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters". Metallurgical & Materials Transactions, vol 32B, # 1, febrero 2001. pp 87-89, 93, 97.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA