

Generación de inclusiones no metálicas y su efecto sobre el bloqueo de boquillas de colada continua en aceros ultra bajo carbono estabilizados con titanio

O. Vega-Becerra*, O. Reyes*, F-Chávez-Alcalá* y A. Romero-Serrano*

Resumen En este trabajo se presenta un análisis termodinámico y experimental de las fases que precipitan en inclusiones no metálicas en función de los contenidos de aluminio (Al), titanio (Ti) y oxígeno (O) en el acero y su influencia sobre el bloqueo de boquillas de colada continua. Para el análisis termodinámico se utilizó el programa FACT-WIN (*Facility For The Analysis of Chemical Thermodynamics*) subrutina Equilib. Las pruebas experimentales se realizaron en un horno TAMMANN, en atmósfera de argón. El control del contenido de oxígeno disuelto se llevó a cabo mediante sensores de electrolito sólido base zirconia. La caracterización de las inclusiones se realizó por SEM, EDS y mediante la técnica de reducción fraccionada con carbono. Se observó una buena concordancia entre las predicciones termodinámicas y los resultados experimentales.

Palabras clave Inclusiones. Desoxidación. Aluminio. Titanio. Boquillas.

Generation of non-metallic inclusions and its effect on the nozzle clogging in continuous casting of ultra low carbon steels stabilized with Ti

Abstract This work presents a thermodynamic and experimental analysis of the phases that precipitate in the non metallic inclusions depending on the contents of aluminium (Al), titanium (Ti) and oxygen (O) in the steel, and their influence on the nozzle clogging. For the thermodynamic analysis, the program FACT-WIN (*Facility For The Analysis of Chemical Thermodynamics*) subroutine Equilib. was used. The experimental tests were carried out in an TAMMANN furnace, in an argon atmosphere. The control of the content of dissolved oxygen was carried out by means of sensors of solid electrolyte bases zirconia. The characterization of the inclusions was carried out with SEM, EDS and by means of the technique of fractional reduction with carbon. A good agreement was observed between the thermodynamic predictions and the experimental results.

Keywords Inclusions. Deoxidation. Aluminium. Titanium. Clogging.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las diversas etapas en la producción del acero, la desoxidación juega un papel importante en la calidad final del producto^[1-6].

La precipitación de inclusiones en aceros desoxidados con titanio fue analizado por Lehmann y Gaye^[6 y 7] mediante el sistema de equilibrio multifásico CEQCSI basado en el modelo de escorias del IRSID, y concluyeron que la naturaleza de las inclusiones formadas en aceros desoxidados con aluminio y estabilizados con titanio depende del contenido local del primero. Se forma Al_2O_3 a

altos contenidos de aluminio, mientras que el TiO_x se forma en aceros que contienen poco o pueden ser resultado de reoxidación.

Turkdogan y Fruehan^[8 y 9] determinaron las condiciones termodinámicas de formación y precipitación de inclusiones en aceros tratados con titanio. Así, para contenidos de nitrógeno superiores a 70 ppm y contenidos mayores de 0,2 % de titanio, el TiN precipitará como un sólido en el acero mientras es colado.

Goto^[10] investigó el efecto del contenido de oxígeno sobre la formación de óxidos en aceros de bajo carbono desoxidados con titanio y concluye

(*) Departamento de Ingeniería Metalúrgica IPN-ESIQIE, Apartado Postal 118-431, 07051, México, D.F.

que el número y diámetro de óxidos complejos, compuestos principalmente de titanio (Ti), Al_2O_3 y MnO, se incrementa con el aumento del contenido de oxígeno en el acero.

En este trabajo, se analiza la influencia del contenido de oxígeno disuelto en el acero y del aluminio y titanio empleados como elementos desoxidantes, sobre el comportamiento de formación y precipitación de inclusiones no metálicas en aceros ultra bajo carbono estabilizados con titanio y se analiza su influencia en el bloqueo de boquillas de colada continua por formación de depósitos.

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización inicial del acero

Muestras de acero ultra bajo carbono proporcionadas por *Inland Steel* fueron caracterizadas para determinar las propiedades de las inclusiones presentes y, posteriormente, compararlas con las inclusiones generadas en la experimentación. La composición química del acero empleado se muestra en la tabla I.

2.2. Análisis termodinámico

Con los resultados obtenidos del programa FACTWIN, subrutina EQUILIB, variando los contenidos de aluminio, titanio y oxígeno a 1873 K, se trazaron gráficas de estabilidad de óxidos, donde se denota la influencia de la concentración de los elementos desoxidantes y del grado de desoxidación sobre la formación de inclusiones.

2.3. Pruebas de fusión en horno TAMMANN

Se fundieron 400 g de acero ultra bajo carbono en un horno vertical de resistencia tipo TAMMANN con un tubo de reacción de alúmina de 5,5 cm de diámetro, en crisoles de alúmina de alta pureza de 10 cm de alto, preparados por la técnica de vaciado de suspensiones y sinterizados a 1873 K. El acero fue desoxidado paulatinamente con aluminio y/o

titanio puros, el contenido de oxígeno fue registrado permanentemente y se tomaron muestras de acero con un tubo de cuarzo por succión, que fueron enfriadas rápidamente sumergiendo el tubo en agua, estas muestras se caracterizaron para analizar inclusiones.

Durante la experimentación se introdujeron trozos de la buza en el baño para observar posibles reacciones y se hizo circular argón para evitar la reoxidación del acero líquido.

La tabla II muestra las condiciones a las que se llevaron a cabo los experimentos.

El control experimental del contenido de oxígeno disuelto se llevó a cabo con el uso de sensores de electrolito sólido de ZrO_2 estabilizada con CaO-MgO y como sistema de referencia mezcla de polvos de Cr-Cr₂O₃.

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización inicial de acero

En el acero original se distinguen predominantemente inclusiones de 1 a 5 μm de tamaño. La tabla III presenta la distribución de tamaños de las inclusiones caracterizadas de la muestra inicial del acero.

Tabla II. Condiciones experimentales para las pruebas de fusión

Table II. Experimental conditions for the melting tests

Serie	Desoxidante	Oxígeno (ppm)	Tiempo (min)
1	Al	200-50	10, 20 y 40
2	Al	200-50	10, 20 y 40
3	Al/Ti	200-50	10, 20 y 40
4	Al	200-50	10, 20 y 40
5	Al/Ti	200-50	10, 20 y 40

Tabla III. Distribución de tamaños de inclusiones presentes en el acero ULC original

Table III. Distribution of sizes of inclusions in ULC steel

Tamaño	Elementos predominantes	Porcentaje
> 20 μm	Al, O, Si	6
10-19 μm	Al, O, Ti, S	17
1-9 μm	Al, O, Ti, Si	65
< 1 μm	Al, O	12

Tabla I. Composición química del acero empleado (% masa)

Table I. Chemical composition of used steel (mass %)

C	Al	Ti	Mn	N	P	S
0,003	0,005	0,08	0,2	0,006	0,008	0,009

3.2. Gráficas de estabilidad de óxidos

Los resultados obtenidos con el FACT-WIN se ilustran en la figura 1. Se puede observar que en aceros desoxidados, solo a contenidos menores de 40 ppm de aluminio se evitarían las inclusiones de Al_2O_3 , para obtener inclusiones de TiO_x , lo cual depende fuertemente del contenido de titanio presente.

3.3. Caracterización de inclusiones de pruebas de fusión

La composición química del acero y los valores registrados por el sensor durante la secuencia experimental n° 3 se presenta en la tabla IV.

Las inclusiones detectadas en esta serie se encuentran en un intervalo de 2 a 6 micras, compuestas en su totalidad por óxidos de titanio conteniendo pequeñas cantidades de Al, C, N y Si.

La figura 2 muestra una micrografía de una inclusión caracterizada en esta serie, junto con su respectivo microanálisis.

Tabla IV. Composición química del acero durante la secuencia experimental n° 3.

Table IV. Chemical composition of the steel during No. 3 experimental sequence.

	C (%)	S (%)	Al (%)	Ti (%)	Voltaje(V)	O ₂ (ppm)
E3M1	0,058	0,016	0,0077	0,87	-0,15	179
E3M2	0,097	0,015	0,009	0,63	-0,12	123
E3M3	0,15	0,015	0,009	0,55	-0,10	96
E3M4	0,26	0,015	0,006	0,24	-0,08	75

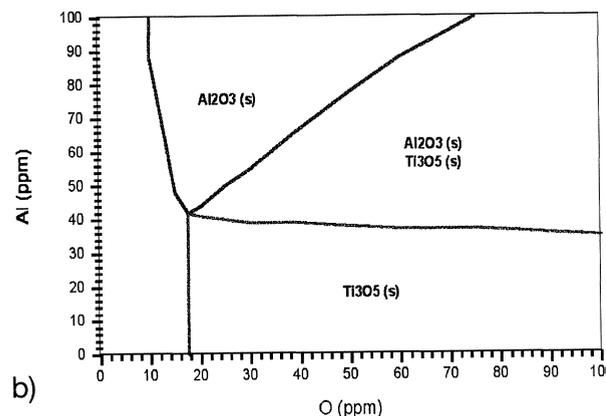
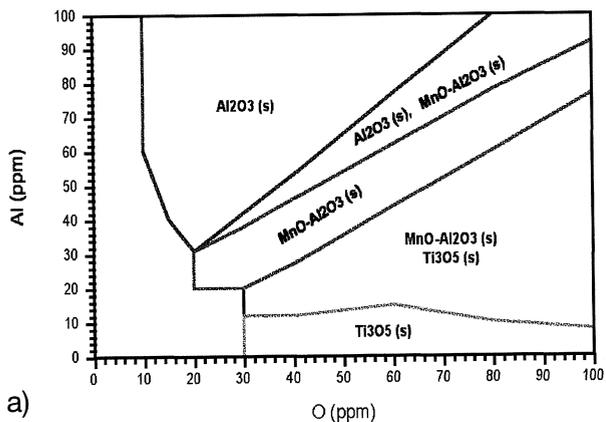


Figura 1. Fases a formarse con (a) 0,05 % de Ti, (b) 0,14 % de Ti.

Figure 1. Phases to be formed with (a) 0.05 % of Ti, (b) 0.14% of Ti.

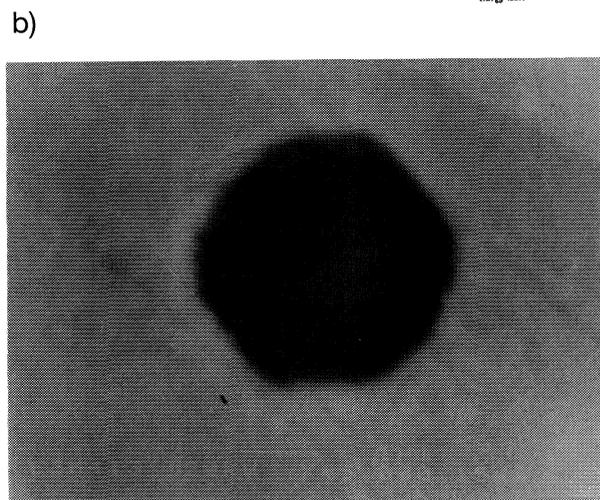
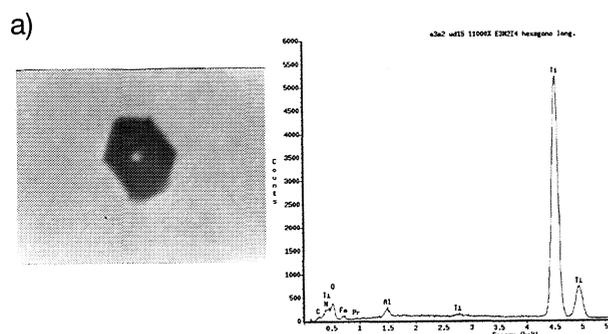


Figura 2. (a) Micrografía y microanálisis de una inclusión de TiO_x , E3M2, x 1000, 3 μm ; (b) Micrografía de una inclusión de TiO_x , E3M4, x 15000, 3 μm .

Figure 2. (a) Micrograph and microanalysis of an inclusion of TiO_x , E3M2, x 1000, 3 μm ; (b) Micrograph of an inclusion of TiO_x , E3M4, x 15000, 3 μm .

Los cálculos, empleando la composición final del acero mostrada en la tabla IV, y variando los contenidos de oxígeno se realizaron en el FACT-WIN, subrutina EQUILIB para determinar las fases en equilibrio. Estos resultados se resumen en la tabla V y, en la tabla VI, se muestran los resultados de la caracterización de inclusiones de la misma secuencia.

Tabla V. Fases en equilibrio de la secuencia experimental n° 3

Table V. Phases in balance of No. 3 experimental sequence

	O ₂ (ppm)	Especies en equilibrio
E3M1	50-100	Ti ₃ O ₅ (s)
E3M2	50-100	Ti ₃ O ₅ (s)
E3M4	50-100	Ti ₃ O ₅ (s)

Tabla VI. Resultados de la caracterización de inclusiones secuencia experimental n° 3.

Table VI. Results of characterization of inclusions of No. 3 experimental sequence

Experimento	Sistema	Forma	Intervalo (μm)	Promedio (μm)
E3M1	Ti - O	Irregular	2 - 6	4
E3M2	Ti - O	Irregular	2 - 10	5
E3M3	Ti - O	Irregular	1 - 5	3,5
E3M4	Ti - O	Irregular	2 - 4	3

3.4. Análisis de inclusiones mediante reducción fraccionada

Se analizaron muestras obtenidas en las pruebas de fusión del horno TAMMANN, obteniendo los resultados mostrados en la tabla VII, los cuales son análisis promediados de tres muestras.

3.5. Efecto de la composición sobre las características de las inclusiones

El efecto del contenido de oxígeno disuelto y del aluminio sobre el tamaño de las inclusiones caracterizadas en las series experimentales n° 2, 3 y 4 se presentan en forma gráfica en la figura 3. Se observa como al aumentar el contenido de oxígeno y de aluminio, existe un incremento en el tamaño promedio de las inclusiones.

4. DISCUSIÓN

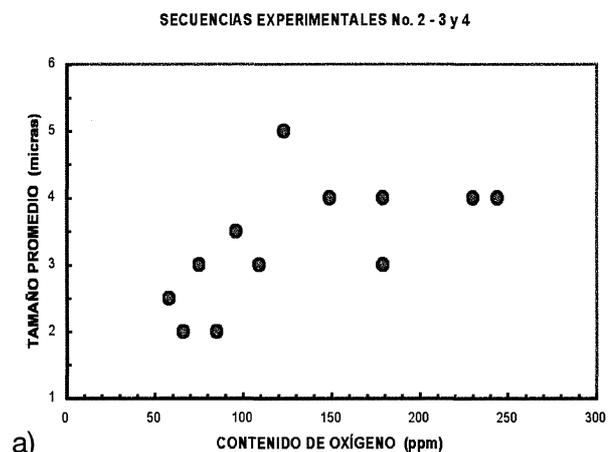
4.1. Caracterización inicial del acero ULC

De las muestras caracterizadas de acero ULC, se puede resaltar el alto grado de limpieza que presenta el acero, en especial las zonas más alejadas al

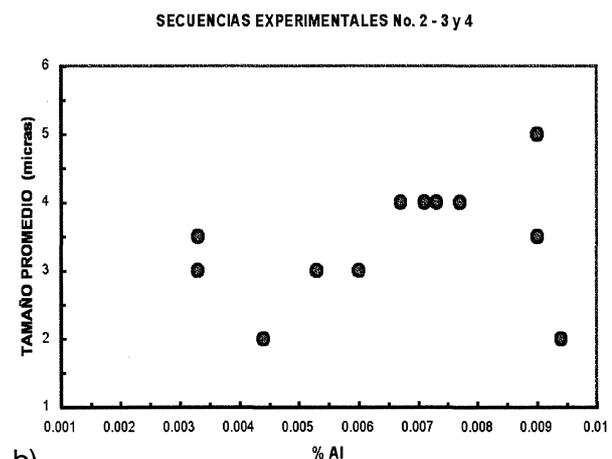
Tabla VII. Resultados de análisis de inclusiones por reducción fraccionada

Table VII. Results of inclusions analysis for fractional reduction

	E3M2	E3M4
O ₂ como SiO ₂ .	2	2
O ₂ como silicato u otro óxido.	88	22
O ₂ como óxido de alto punto de fusión.	68	23
O ₂ total.	159	47



a)



b)

Figura 3. (a) Relación entre el tamaño de las inclusiones y el contenido de oxígeno; (b) Relación entre el tamaño de las inclusiones y el contenido de aluminio.

Figure 3. (a) Relationship between the size of the inclusions and the oxygen content; (b) Relationship between the size of the inclusions and the aluminium content.

centro del planchón, así como el hecho de que algunas inclusiones contienen pequeñas cantidades de nitrógeno como lo revela el resultado del microanálisis, suponiendo que esté en combinación con el titanio en forma de nitruro de titanio.

4.2. Diagramas de estabilidad de óxidos

Al aumentar el contenido de titanio en el baño, las zonas de estabilidad de los óxidos de titanio van desplazando las regiones de Al_2O_3 , $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, hasta que estas especies no forman parte del equilibrio, no así la región de Ti_3O_5 la cual crece y al final aparece la región de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ti}_3\text{O}_5$.

4.3. Secuencias experimentales

Los resultados obtenidos en el programa termodinámico FACT-WIN, considerando las condiciones experimentales encontradas en los experimentos 2, 3 y 4, indican la precipitación al equilibrio de las fases Al_2O_3 , Ti_3O_5 y Al_2O_3 , respectivamente. Esta predicción de fases a precipitar concuerda con la caracterización de las inclusiones de las muestras de acero de los experimentos mostrados en la tabla VI.

4.4. Efecto de la composición sobre las características de las inclusiones

Se observó que el tamaño promedio de las inclusiones no metálicas presentes en el acero, aumenta con el incremento en los contenidos de oxígeno disuelto, de aluminio y de titanio. Esto, se puede explicar debido a que existe gran cantidad de estos elementos para reaccionar entre sí y formar inclusiones no metálicas más grandes y en mayor número. En la caracterización de los trozos de buza sumergidos se detectó el inicio del crecimiento de depósitos a partir de impurezas.

5. CONCLUSIONES

Se encontró una buena concordancia entre las predicciones termodinámicas de las diferentes fases a precipitar, con la caracterización de las inclusiones

no metálicas bajo las condiciones estudiadas. Existe una predominancia clara a formación de Al_2O_3 .

La forma, tamaño y composición de las inclusiones formadas en el acero dependen de los contenidos de desoxidantes adicionados y del contenido de oxígeno disuelto. A mayores cantidades de estos, se encuentran mayores cantidades de inclusiones y de mayores tamaños. La técnica de reducción fraccionada de óxidos con carbono permite determinar la composición de las inclusiones, sin las limitaciones de la microscopía óptica. Se corrobora el uso de sensores electroquímicos de electrodo sólido base zirconia, para la medición de oxígeno disuelto en acero líquido.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo recibido a través de los organismos IPN, CONACYT y SNI para sus actividades de investigación.

REFERENCIAS

- [1] H. GAYE y C. GATELLIER, *Turkdogan Symp. Proc.* (1994) 113-124.
- [2] R. KIESS y N. LANGE, *Non-metallic inclusions in steel*, The Metals Society, 2ª edición, Londres, Inglaterra, 1978, pp. 7-118.
- [3] F.B. PICKERING, *Inclusions*, *The Institution of Metallurgist*, EU, 1979, pp. 12-45.
- [4] E.T. TURKDOGAN, *Arch. Eisenhuettenwes.* 2 (1983) 174-181.
- [5] R.J. Fruehan, *Ladle metallurgy principles and practices*, Bookcrafters, Chelsea, 1985, pp. 1-105.
- [6] J. LEHMAN y H. GAYE, *Scand. J. Metall.* 29 (2000) 206-212.
- [7] H. GAYE, *Steel Res.* 8 (1999) 356-361.
- [8] B. OZTURK y R.J. FRUEHAN, *Metall. Trans. B* 26 (1995) 563-567.
- [9] L. LIAO y R.J. FRUEHAN, *I & SM* (1989) 91-97.
- [10] H. GOTO y K. MIYAZAWA, *ISIJ Int.* 35 (1995) 286-291.