

Estudio termodinámico de las reacciones de intercambio en la fabricación de aceros por el proceso de electroescoria

F. Ruiz-Valdepeñas^(*), M. Chapa^(*), A. Quispe^(*) y S.F. Medina^(*)

Resumen Para aplicar el proceso de electroescoria a la fabricación de aceros es necesario comprender los complejos procesos termodinámicos que tienen lugar, en los que intervienen los óxidos componentes de la escoria, los aleantes disueltos en el acero líquido y los elementos de las ferroaleaciones y desoxidantes que se adicionan. Calculando las actividades termodinámicas de los elementos en el metal fundido y de los óxidos en la escoria, se plantean los equilibrios teóricos de oxidación de los elementos con mayor afinidad por el oxígeno, así como sus equilibrios de intercambio mutuo. Comparando los equilibrios teóricos con los resultados experimentales se puede interpretar cómo evoluciona el sistema durante la refusión y ajustar la composición de la escoria y demás parámetros para fabricar un acero de composición distinta a la del electrodo.

Palabras clave: **Refusión por electroescoria. Actividad. Equilibrio termodinámico.**

Thermodynamics of exchange reactions in the manufacturing of microalloyed steels by the ESR process

Abstract Microalloyed steels can be manufactured by electroslag remelting provided that a good understanding of the complex thermodynamics in this process is achieved. Slag components, elements dissolved in liquid steel, ferroalloys and deoxidizers play a significant role. Theoretical calculations based on the concept of thermodynamic activity are proposed which describe the oxidation and exchange reactions of the elements with affinity for oxygen. Experimental results are interpreted and it is then possible to propose an overview of the outstanding phenomena which take place. It is therefore possible to adjust the process to the manufacturing of steels with different composition from electrode.

Keywords: **Electroslag remelting. Activity. Thermodynamic equilibrium.**

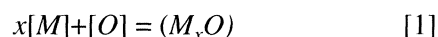
1. INTRODUCCIÓN

El proceso de refusión por escoria electroconductor consigue buenas características en los productos metálicos obtenidos: alta ductilidad y tenacidad en la dirección transversal a la forja o laminado, bajo nivel de segregación de impurezas y de inclusiones, etc. Estas ventajas convierten al proceso ESR en especialmente indicado para la fabricación de aceros microaleados (1).

Varios estudios referentes a la desoxidación en el proceso de refusión por electroescoria han esta-

blecido relaciones prácticas entre la variación en la composición química del lingote respecto al electrodo y las adiciones de ferroaleaciones y desoxidantes al baño de escoria fundida (2).

La principal función de los desoxidantes es reducir el contenido de FeO en la escoria. La actividad del oxígeno en el metal está relacionada con dicho contenido de FeO. Sin embargo, las reacciones de desoxidación pueden estudiarse como simples reacciones entre el desoxidante y el oxígeno disuelto en el acero líquido (4) según:



Extendiendo la reacción [1] a los aleantes con afinidad por el oxígeno, en nuestro caso aluminio,

(*) Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM (CSIC), Avda. de Gregorio del Amo 8, 28040-Madrid (España).

titanio, silicio y manganeso, puede afrontarse una descripción teórica cualitativa del equilibrio termodinámico del sistema.

2. MATERIALES EMPLEADOS Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se realizaron cuatro refusiones en un horno de electroescoria con capacidad para producir lingotes de 30 kg en un molde de 90 mm de diámetro en la parte superior y 110 mm en la inferior y una altura de 700 mm.

Las escorias empleadas se componen de distintas mezclas de CaF₂ para conferir punto de fusión y viscosidad relativamente bajos, y óxidos CaO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ y MnO (Tabla I).

El desoxidante añadido (Ca-Si) y las ferroaleaciones tienen la siguiente composición (% en masa): Siliciuro de calcio (29 %Ca y 62 % Si), Ferroaluminio (32 % Al), Ferrotitanio (73 % Ti), y Ferromanganeso nitrogenado (77 % Mn y 5 % N).

Los electrodos de partida son barras de 60 mm de diámetro del acero 42CrMo4, cuya composición química se muestra en la tabla II. El análisis de la composición química del lingote y el electrodo se realizó por espectroscopía de emisión óptica para todos los elementos, excepto el oxígeno y el nitrógeno, para los que se utilizó radiación infrarroja y termoconductancia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La velocidad de fusión es creciente con la potencia eléctrica aplicada. A su vez, una mayor velocidad de fusión implica temperatura más alta en el baño de escoria fundida. En trabajos anteriores (5), se han medido temperaturas de la escoria fundida en la misma instalación para casos similares a los presentes con escorias de resistividad eléctrica parecida. Para ello, se emplearon termopares de W/Re y las temperaturas obtenidas fueron del orden de 1.800 °C, que coinciden con los valores obteni-

dos por otros autores (6) en hornos de electroescoria de similares características. Estas consideraciones permiten estimar la temperatura de la escoria fundida según la velocidad de fusión en cada caso como se muestra en la tabla I.

En la tabla II se muestra la composición del electrodo y de los lingotes (en su zona media) obtenidos en cada refusión. Teniendo en cuenta las adiciones practicadas, pueden calcularse las pérdidas netas de cada elemento en tanto por ciento respecto a la composición del electrodo. Como ya se ha indicado, las pérdidas en los elementos con mayor afinidad por el oxígeno se producen por oxidación (7):

$$\frac{2}{3}[Al] + [O] = \frac{1}{3}(Al_2O_3) \quad \log K_3 = \frac{19440}{T} - 6 \quad [3]$$

$$\frac{1}{2}[Ti] + [O] = \frac{1}{2}(TiO_2) \quad \log K_4 = \frac{15182,5}{T} - 5,1 \quad [4]$$

$$\frac{1}{2}[Si] + [O] = \frac{1}{2}(SiO_2) \quad \log K_5 = \frac{15112,5}{T} - 5,78 \quad [5]$$

$$[Mn] + [O] = (MnO) \quad \log K_6 = \frac{12440}{T} - 5,33 \quad [6]$$

La energía libre de estas reacciones puede calcularse en función de la constante de equilibrio a la temperatura estimada. En la figura 1 se representan las pérdidas de los elementos frente a la energía libre de su reacción de oxidación correspondiente. Se observa con claridad que se verifica la tendencia natural de mayor tendencia a la oxidación (mayores pérdidas) cuanto más negativa es la energía libre. Estos resultados parecen indicar que los elementos con afinidad por el oxígeno tienden a alcanzar el equilibrio termodinámico de sus respectivas reacciones de oxidación [3] a [6].

Sin embargo, este es meramente un esquema simplificado y algunos puntos divergen de esta tendencia (en concreto, las refusiones S12 y S14). Para describir la evolución del sistema, es necesario considerar las interacciones entre elementos y óxidos distintos. Las reacciones de intercambio posibles para los

TABLA I.- Escorias empleadas, adiciones efectuadas y condiciones de las refusiones

TABLE I.- Slags and additions used and remelting conditions

Ref.	Vel. fusión g/min	T ^a °C	Escoria (% peso)						Adiciones (g/min)			
			CaF ₂	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	MnO	CaSi	FeMnN	FeAl	FeTi
S10	577	1810	71	-	20	5	3	1	-	0,456	1,174	0,265
S12	568	1780	57	20	18	4	-	1	1,000	0,456	1,174	0,265
S13	547	1770	71	-	20	3	4	2	0,758	0,441	0,958	0,204
S14	647	1850	68,5	-	24	3	2,5	2	1,200	0,441	2,744	0,204

TABLA II.— Composición química de electrodo y lingotes (% en masa)

TABLE II.— Chemical composition of electrode and ingots (mass %)

	Electrodo	S10B	S12B	S13B	S14B
C	0,41	0,37	0,36	0,39	0,39
Si	0,28	0,27	0,29	0,33	0,41
Mn	0,89	0,88	0,83	0,91	0,89
P	0,012	0,012	0,009	0,012	0,012
S	0,012	0,010	0,005	0,009	0,011
Ni	0,20	0,19	0,20	0,20	0,20
Cr	1,07	0,99	1,03	1,04	1,01
Mo	0,22	0,22	0,20	0,21	0,22
Ti	0,004	0,012	0,041	0,018	0,028
Al	0,013	0,008	0,024	0,010	0,034
N	0,0072	0,0091	0,0094	0,0098	0,0099
O	0,0031	0,0066	0,0054	0,0050	0,0062

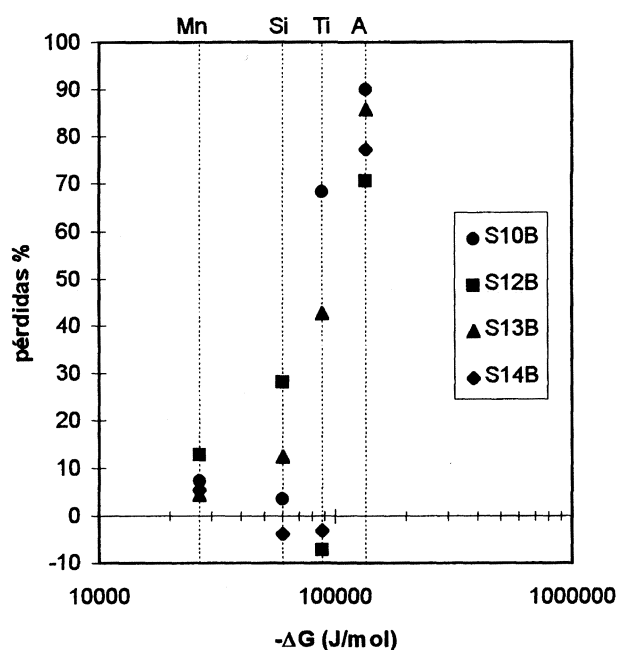


FIG. 1.— Pérdidas (en %) en el contenido de los aleantes en función de la energía libre de su reacción de oxidación a 1800°C.

FIG. 1.— Losses (% wt) of the alloy elements against oxide free energy at 1800°C.

elementos considerados de interés son seis: Al-Ti, Al-Si, Al-Mn, Ti-Si, Ti-Mn y Si-Mn. Sus constantes de equilibrio pueden deducirse de las ec. [3] a [6].

Para un análisis detallado, tanto de los equilibrios de oxidación como de los intercambios, es preciso el cálculo de las actividades de los óxidos en la escoria fundida y de los elementos en el baño metálico.

La actividad de los elementos en el acero puede calcularse aplicando sobre la concentración (% en masa) del elemento en el acero el coeficiente de actividad. Para determinar este coeficiente, es necesario considerar, a su vez, los coeficientes de interacción entre los elementos existentes (8). Cuando la concentración del elemento es pequeña (< 0,1 % en masa), puede considerarse la actividad igual a la concentración (coeficiente de actividad igual a la unidad).

El cálculo de las actividades de los óxidos componentes de la escoria es más complicado debido a la ausencia de datos termodinámicos para temperaturas tan altas, especialmente en escorias con muchos componentes. Es necesario, por tanto, plantear ciertas simplificaciones. La primera suposición consiste en considerar que el CaF_2 actúa como un componente inerte y que la escoria fundida es una mezcla de óxidos en la que éstos están disociados en iones. A las elevadas temperaturas del proceso, puede suponerse que las fuerzas de atracción o repulsión entre los iones son suficientemente débiles como para considerar que la escoria se comporta como dos disoluciones de Raoult ideales e independientes, de aniones y cationes, respectivamente. La teoría sigue el concepto de disoluciones iónicas ideales de Temkin (9), que expresa las actividades de los iones como la fracción molar de cationes y aniones en sus respectivas subdisoluciones. En nuestro caso, sólo se ha considerado, además del anión O^{2-} , el anión SiO^{4-} , ya que el SiO_2 es el único óxido ácido presente en la escoria. Con los valores de actividad de los óxidos calculados según esta teoría, se representan los equilibrios teóricos de oxidación (Fig. 2) y de intercambio (Fig. 3) para cada refusión junto con los puntos experimentales.

La refusión S13 puede calificarse como “refusión controlada”. No se aprecia segregación de los elementos aleantes a lo largo del lingote (Fig. 4). La tendencia de mayores pérdidas de un elemento cuanto más negativa es la energía libre de su reacción de oxidación, se verifica claramente en este caso (Fig. 2). Este mismo orden Al-Ti-Si-Mn se reproduce también en cuanto a cercanía del punto experimental al equilibrio teórico correspondiente en la figura 2. Se puede afirmar, en este caso, la ausencia de reacciones de intercambio, pues todos los puntos están suficientemente alejados de sus respectivos equilibrios teóricos de intercambio (Fig. 3).

En la refusión S10, aunque está también bastante controlada, sí se aprecia cierto grado de segregación, sobre todo en el manganeso, a lo largo del lingote (Fig. 4). El manganeso está prácticamente sobre su línea teórica de oxidación (Fig. 2). Las pérdidas de manganeso, algo superiores a las esperadas (Fig. 1), indican que en este caso sí tiene importancia la reacción [6]. La adición de manganeso, contenido en el ferromanganeso, y la

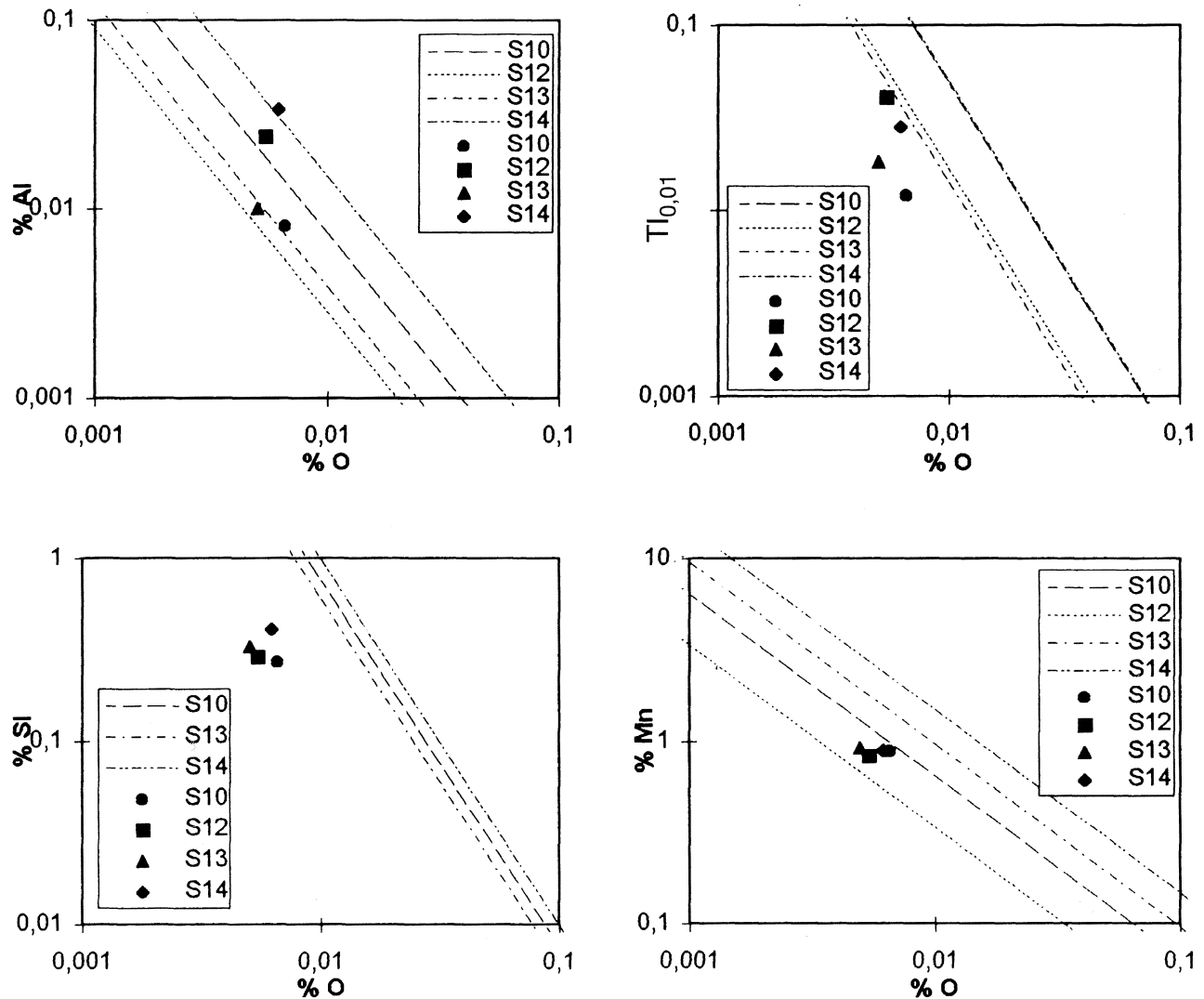


FIG. 2.— Equilibrios teóricos de oxidación y puntos experimentales.

FIG. 2.— Oxidation equilibria and experimental contents.

relativamente baja actividad del MnO en la escoria han favorecido el desplazamiento del equilibrio en el sentido de la formación de MnO. Por tanto, en esta ocasión, además del aluminio, que también está cerca de su equilibrio de oxidación, también el manganeso ha actuado como desoxidante. Como confirmación de que son el aluminio y el manganeso los elementos termodinámicamente más activos en este sistema, se observa que sólo en su reacción de intercambio (Fig. 3) se aproxima el punto experimental al equilibrio teórico.

En la refusión S12 se observa que las pérdidas de titanio (Fig. 1) son claramente menores de lo que cabría esperar teóricamente, y las de silicio son, a su vez, algo mayores. Al mismo tiempo, se observa, a lo largo del lingote (Fig. 4), una creciente segregación del titanio de pie a cabeza y del silicio decreciente de pie a cabeza. Todo ello indica claramente la ocurrencia de la reacción de intercambio Si-Ti. El proceso que ha tenido lugar se debe a la

falta inicial de SiO₂ en la escoria, por lo cual se ha desplazado el equilibrio en el sentido de formación de SiO₂ y liberación de titanio. Esto se produce con más fuerza al inicio de la refusión (pie) y se va atenuando después, pues una vez que se ha formado cierta cantidad de SiO₂ se amortigua la cinética de esta reacción.

El comportamiento en la refusión S14 es distinto a las anteriores. El aluminio actúa fuertemente como desoxidante, y es el único elemento de los cuatro que actúa como tal (Fig. 2). El punto experimental está justo sobre su equilibrio teórico de oxidación. Por otra parte, en esta refusión las pérdidas de silicio y titanio (Fig. 1) son muy inferiores a las esperadas en función de la energía libre de las reacciones [4] y [5]. Observando la segregación en el lingote (Fig. 4) vemos que el tanto por ciento de manganeso decrece desde el pie a la cabeza, mientras que el titanio y el silicio crecen. El sistema parece haber alcanzado el equilibrio de las

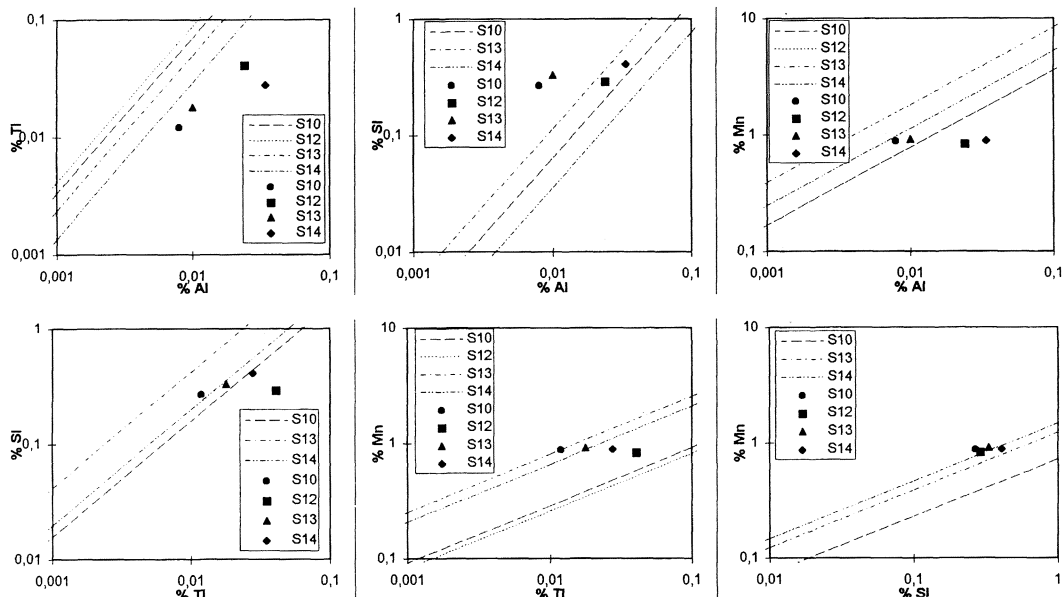


FIG. 3.— Equilibrios teóricos de intercambio y puntos experimentales.

FIG. 3.— Exchange equilibria and experimental contents.

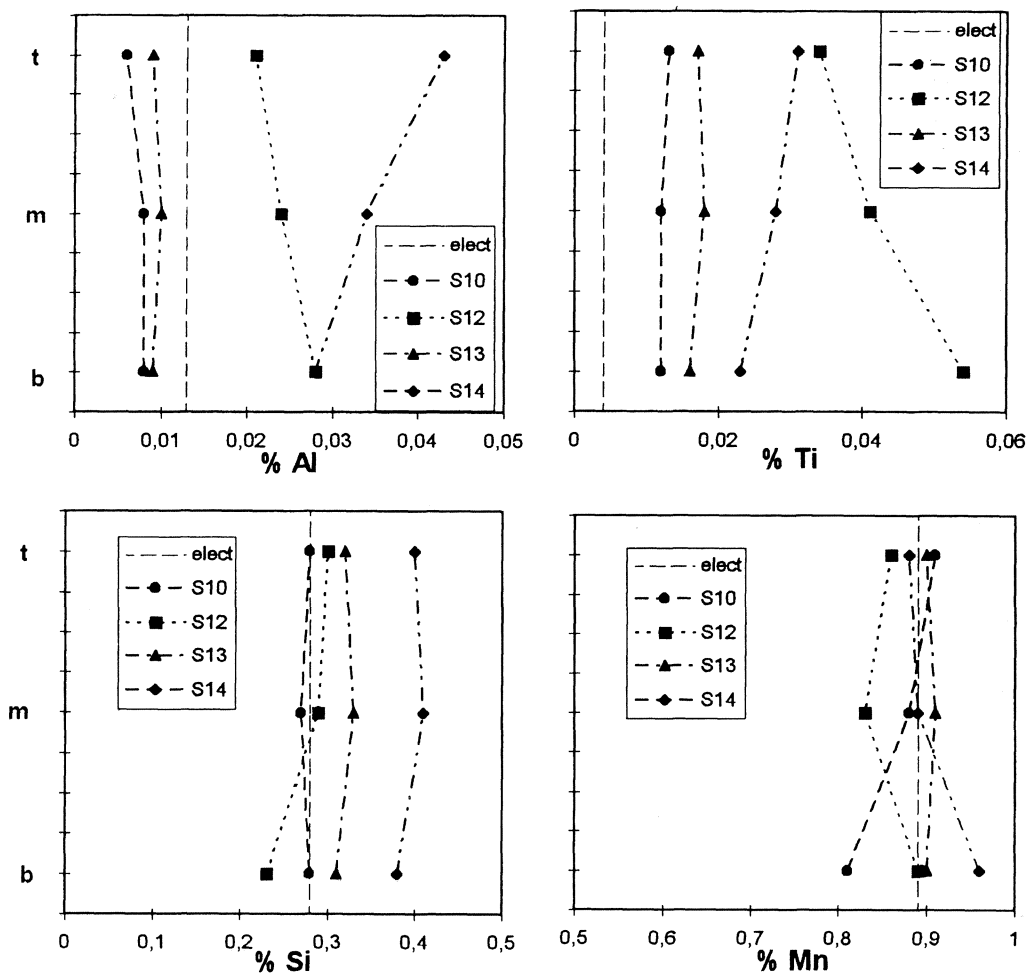


FIG. 4.— Variación del contenido (% masa) de los aleantes a lo largo del lingote.
b = pie; m = centro; t = cabeza.

FIG. 4.— Longitudinal distribution in ingot of alloy elements.
b = bottom; m = middle; t = top.

reacciones de intercambio Mn-Si y Mn-Ti. El manganeso ha producido la reducción del SiO₂ y el TiO₂ de la escoria: así se explica la anomalía de que haya ganancia neta de silicio y titanio.

4. CONCLUSIONES

Se comprueba la posibilidad de aplicar el proceso de refusión por electroescoria a la fabricación de aceros microaleados con titanio.

La magnitud de las pérdidas de los elementos más reactivos guarda relación creciente con la energía libre de su reacción de oxidación correspondiente.

La aplicación de la teoría del cálculo de actividades en escoria y metal fundido, así como las reacciones de oxidación e intercambio, explican, de modo cualitativo, la evolución termodinámica del sistema metal-escoria en la refusión por electroescoria.

Para evitar segregación de un elemento a lo largo del lingote es preciso que en la escoria esté

presente su óxido correspondiente que impida una reacción de intercambio nociva.

REFERENCIAS

- (1) MEDINA, S.F. y CORES, A. *ISIJ Int.*, 33 (12), 1993, 1244-1251
- (2) KNIGHTS, C.F. y PERKINS, R. Proc. Conf. Electroslag Refining. Iron and Steel Inst., Londres (R.U.) 1973, 35-40
- (3) HOYLE, G. *Electroslag Processes*. Applied Science Publishers, Londres (R.U.), 1983, 36-52
- (4) MITCHELL, A., REYES-CARMONA, F. y SAMUELSSON, E. *Trans. ISIJ* 24, 1984, 547-556
- (5) MEDINA, S.F. y DE ANDRÉS, M.P. *Ironmaking Steelmaking*, 14 (3), 1987, 110-121
- (6) SPERANSKII, Y., SHUL' TE, A. y GAREVSKIKH. *Avtom. Svarka*, 1963 (1), 9-14
- (7) MEDINA, S.F., LOPEZ, F. y COEDO, A.G. *Ironmaking Steelmaking* 24 (4), 1997, 329-336
- (8) SIGWORTH, G.K. y ELLIOTT, J.F. *Met. Sci.*, 1974 (8), 298-310
- (9) TEMKIN, M. *Acta Physicochi.*, 1945 (4), 411-420