

OPTIMIZACIÓN DEL TRATAMIENTO DE INYECCIÓN DE CALCIO AP EN ACEROS BAJO CARBONO CALMADOS AL ALUMINIO

Fernando Velázquez Guzmán

Injection Alloys México S.A. de C.V

Martín Herrera Trejo

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.

Manuel de Jesús Castro Román

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.

Resumen

En el presente trabajo se estudiaron 51 coladas de acero bajo C calmado al aluminio que fueron tratadas con Ca AP (alta pureza) en una reconocida acería del Norte de México a fin de optimizar los parámetros del tratamiento de modificación de inclusiones. La eficiencia del tratamiento se evaluó en términos de % y ppm de Ca. Los parámetros optimizados fueron la velocidad de inyección y la relación kg Ca por tonelada. Se evaluó el grado de modificación de inclusiones en coladas tratadas con Ca AP. El estado inclusionario de estas coladas se caracterizó en muestras obtenidas después del tratamiento de inyección, en términos de composición química, morfología, número y fracción en área de inclusiones mediante un análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM/EDX) y análisis de imágenes. También se evaluó el estado inclusionario de coladas tratadas con AlCaFe a fin de comparar la modificación de inclusiones con ambos materiales. Se obtuvo una eficiencia con Ca AP de 32.64 %, con un promedio de 22 ppm de Ca mientras que con AlCaFe esta eficiencia oscila entre 24 y 25 %. La velocidad óptima de inyección osciló entre 140 y 160 m/min, con un promedio de 0.065 kg Ca/ton. El estado inclusionario de las coladas tratadas con Ca AP, se caracterizó de inclusiones del tipo Al_2O_3 -CaO con contenidos de MgO menores a 20 % en peso, con tamaños menores a 10 μm y de morfología globular. En las coladas tratadas con AlCaFe, el estado inclusionario se caracterizó de inclusiones sin modificar del tipo Al_2O_3 -MgO de morfología irregular y de tamaño menor a 10 μm , similares a las inclusiones analizadas antes del tratamiento con calcio. Se observó una temprana modificación de inclusiones con Calcio AP en comparación con AlCaFe.

Palabras Clave: Eficiencia, bajo carbono, inclusión, modificación.

Introducción

La creciente demanda en la producción de aceros limpios ha provocado el desarrollo de nuevas tecnologías en el tratamiento de modificación de inclusiones que beneficien la rentabilidad del proceso de inyección de encapsulados de calcio. En este rubro el desarrollo de un Calcio AP encapsulado con la tecnología Hi-Core, (70 gr Ca/m) y que tiene una chapa de acero de 1 mm de espesor, favorece la mayor penetración del calcio en el baño de acero líquido, elevando el tiempo de residencia en el mismo favoreciendo la cinética de reacción en el tratamiento de modificación de inclusiones. El objetivo del presente trabajo fue realizar un estudio de las parámetros metalúrgicos involucrados en el proceso de refinación secundaria que afectan el rendimiento del Calcio AP en el tratamiento del acero, así como, optimizar los parámetros de inyección (velocidad de inyección, kg Ca inyectados por tonelada) y evaluar las condiciones metalúrgicas ideales para incrementar el rendimiento del tratamiento. La evaluación del grado de modificación de inclusiones con el tratamiento con Calcio AP proporcionó un indicador del nivel de limpieza inclusionaria en el acero.

Desarrollo

Un total de 51 coladas de un acero bajo C (0.04 – 0.06 % C) fueron tratadas con Ca AP utilizando dos rollos de alambre, con un contenido de 0.069 kg de Ca por metro. Los parámetros de inyección de arranque se determinaron de acuerdo al tonelaje de acero de la olla y a la especificación de análisis químico de calcio (ppm Ca) al finalizar el tratamiento en el horno de refinación. Para coladas de 136.5 toneladas de acero, se comenzó inyectando 130 metros de alambre de Ca AP (8.97 Kg de polvo) a una velocidad de 140 m/min. El objetivo de ppm's de Ca se fijó en 22. Estos parámetros (velocidad de inyección, kg Ca inyectados por tonelada) se modificaron de acuerdo a las tendencias mostradas por resultados de las pruebas. La muestra de acero obtenida en el horno olla después de la inyección del alambre, fue analizada para determinar las ppm's de Ca obtenidas después de dicho tratamiento. Con este resultado, se calculó el rendimiento del tratamiento de modificación con Ca AP. Otras variables del proceso monitoreadas a fin de evaluar su impacto en el tratamiento del acero con calcio fueron los niveles de Al y S disuelto en el metal antes del tratamiento de inyección. La muestra analizada para determinar el contenido de Ca se obtuvo en el horno olla entre 3 y 5 minutos después del tratamiento de inyección. Algunas muestras de acero de varias coladas fueron seleccionadas para evaluar su limpieza inclusionaria a través de Microscopía electrónica de barrido y análisis de imágenes.

Resultados.

Análisis de resultados a nivel planta.

La Tabla I presenta el promedio de los resultados obtenidos después del tratamiento con Ca AP. En esta tabla se observa que se obtuvo un rendimiento promedio para todas las coladas tratadas de 32.64 % con una desviación estándar de 5.9 %, dando un promedio 22 ppm's de Ca con 0.065 kg Ca/ton, quedando el total de coladas dentro del rango especificado.

TABLA I. RESULTADOS GENERALES							
metros inyectados	TAL	Rendimiento promedio (%)	desviación estandar	ppm Ca promedio	kg Ca AP / colada	kg Ca /ton	kg Ca/ppm
133.43	138.20	32.64	5.90	22	9.18	0.065	0.46

Efecto de la velocidad de inyección sobre el rendimiento.

La Figura 1 muestra el efecto de la velocidad de inyección sobre el rendimiento del tratamiento. Al inicio de las pruebas se comenzó inyectando el alambre de Ca AP a 140 m/min asegurando con este parámetro que el alambre alcance una adecuada penetración en el baño de metal líquido antes de la fusión de la chapa, obteniendo un rendimiento promedio de 33.64 % (ver Tabla II). A medida que se incrementó la velocidad para evaluar el efecto de splashing, se observó un ligero decremento del rendimiento. Al llegar a la velocidad de inyección de 180 m/min éste decremento se hizo más notable (30.02%) además de que comenzó a observarse un incremento considerable en el splashing. El fenómeno anterior se debe a que con una velocidad de inyección alta, el alambre de Ca AP penetra lo suficiente antes de fundirse, propiciando que el calcio sea liberado en una zona donde la agitación con el argón beneficia la expulsión del mismo hacia la atmósfera disminuyendo el tiempo de residencia del calcio en el acero dando como resultado una baja disolución y un bajo rendimiento. Con estos resultados, se determinó fijar la velocidad de inyección en un rango de 140 a 160 m/min. La Figura 2 presenta la tendencia al decremento de rendimiento a medida que la velocidad de inyección se incrementó.

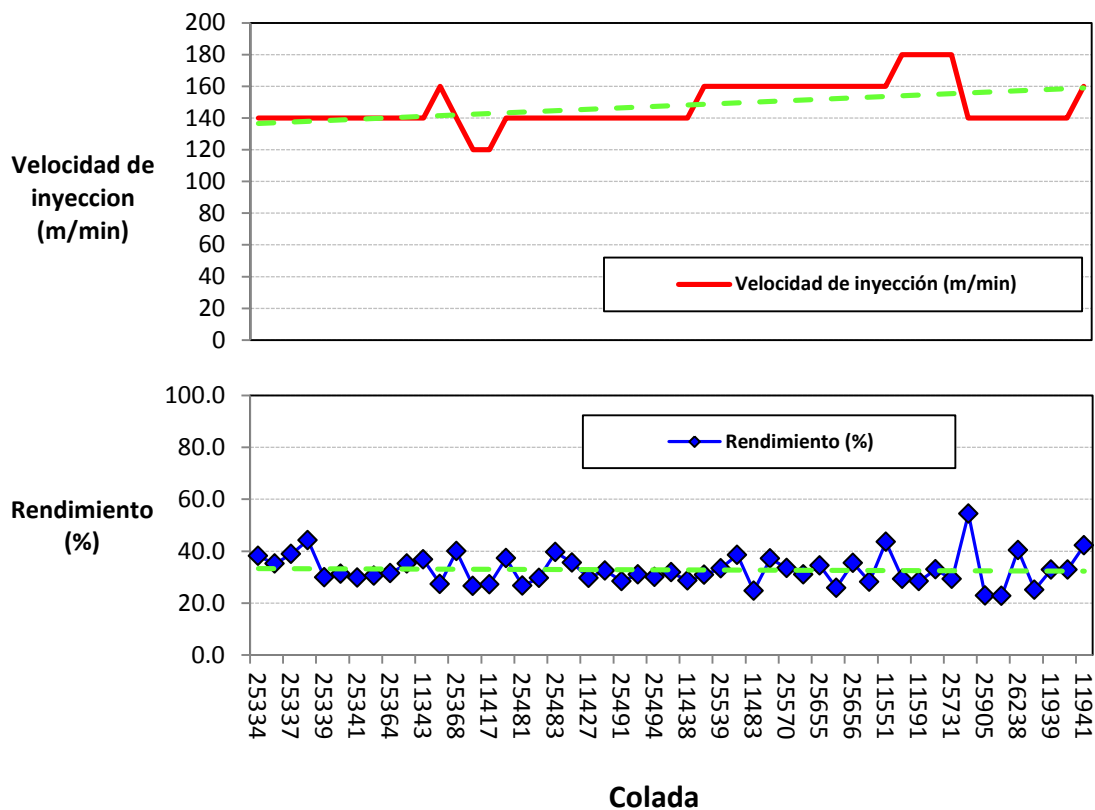


Figura 1.

TABLA II. VARIACION DE LA RENDIMIENTO EN FUNCION DE LA VELOCIDAD DE INYECCIÓN										
Velocidad de inyección (m/min)	Coladas tratadas	metros inyectados Ca AP	TAL	Rendimiento promedio (%)	Desviación estandar	Ca ppm promedio	Desviación estandar	kg Ca AP/ colada	kg Ca /ton	kg Ca /ppm
120	2	152.5	141.93	26.87	0.4	20	2.1	10.49	0.073	0.68
140	32	133.43	138.42	33.34	6.4	22	2.9	9.18	0.065	0.46
160	13	129.23	136.48	32.63	5.4	21	3.3	8.89	0.064	0.43
180	4	137.30	140.18	30.02	2	20	2.2	9.46	0.067	0.48

Efecto de la cantidad inyectada (kg Ca/ton) sobre el rendimiento.

En la Figura 3 se presenta la variación del rendimiento del tratamiento con los kg Ca/ton. En dicha gráfica se identifica un promedio de rendimiento de 32.94 % con un promedio de 0.065 kg Ca/ton, sin embargo, existieron coladas con rendimientos superiores a 40 % donde este parámetro de inyección fue menor a 0.060. La Tabla III contiene los promedios de rendimiento por kg Ca/ton. A medida que se disminuye la cantidad de calcio inyectada por tonelada (menor a 0.065 kg/ton) el rendimiento del tratamiento se incrementa debido a que se optimiza la disolución de calcio en el acero, disminuyendo la saturación del acero con dicho elemento.

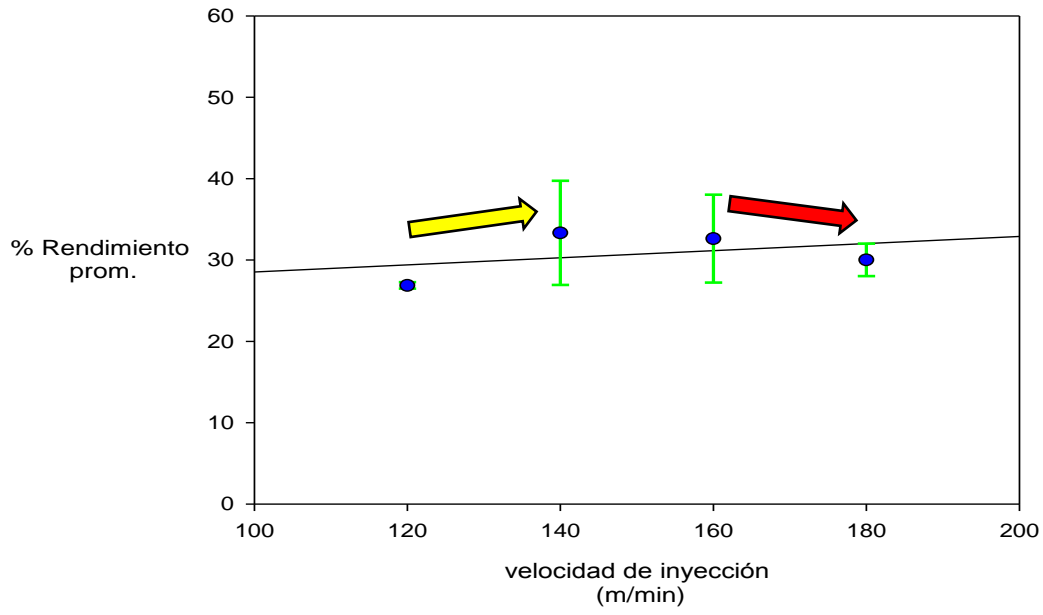


Figura 2.

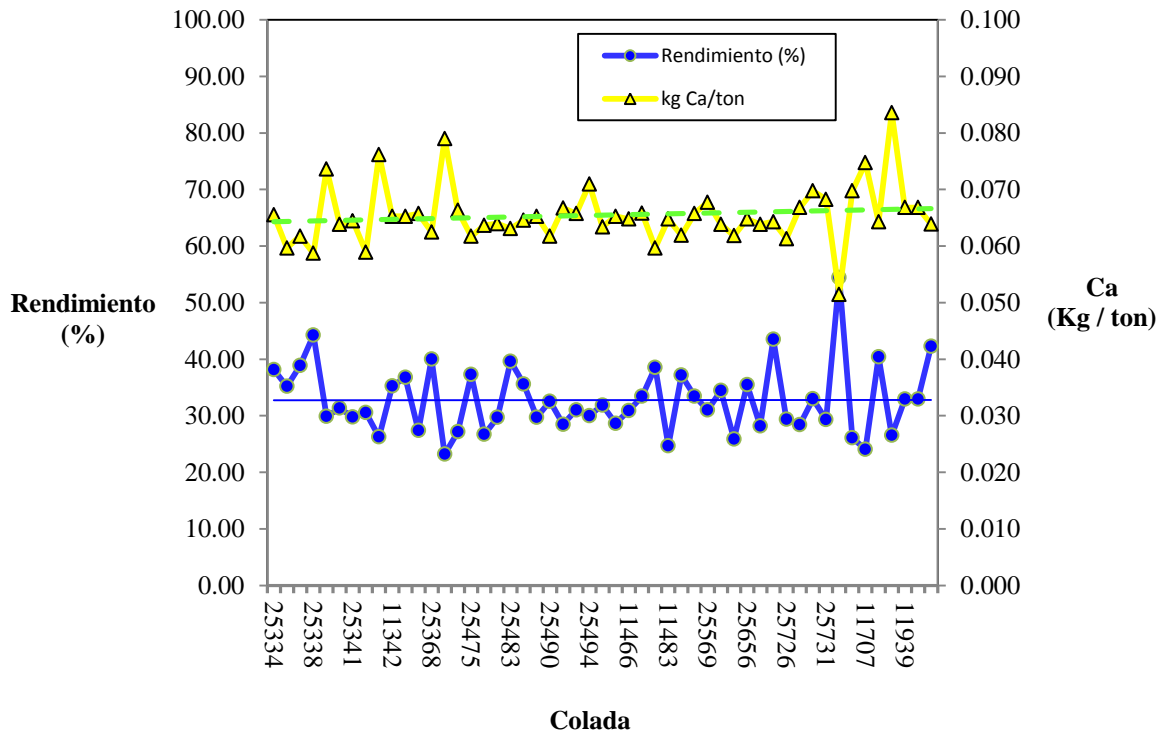


Figura 3.

La Figura 4 muestra una tendencia al incremento del rendimiento promedio a medida que se optimiza la disolución de Ca con la disminución de los kg Ca inyectados por tonelada. En esta gráfica, dicha tendencia se ve afectada por la elevada variación del rendimiento debido a la escasez de coladas tratadas con menores kg Ca/ton (7 coladas con menos de 0.064 kg Ca/ton), por lo que un mayor número de pruebas con menores cantidades inyectadas confirmará esta tendencia.

TABLA III. VARIACION DE LA RENDIMIENTO EN FUNCION DE LA CANTIDAD DE METROS INYECTADOS										
metros inyectados Ca AP	Coladas tratadas	Velocidad de inyección (m/min)	TAL	Rendimiento promedio (%)	Desviación estandar	Ca ppm promedio	Desviación estandar	kg Ca AP/colada	kg Ca / ton	kg Ca / ppm
100	3	140.0	134.57	34.86	17	20	6.7	6.88	0.050	0.45
120	2	140.0	140.18	31.03	3	21	4.2	8.26	0.058	0.50
125	2	160.0	139.50	32.22	9	20	4.9	8.60	0.061	0.46
130	38	145.8	138.00	32.94	5.1	21	2.8	8.95	0.064	0.44
>140	6	160.0	139.84	31.07	2.1	21	1.5	9.75	0.069	0.46

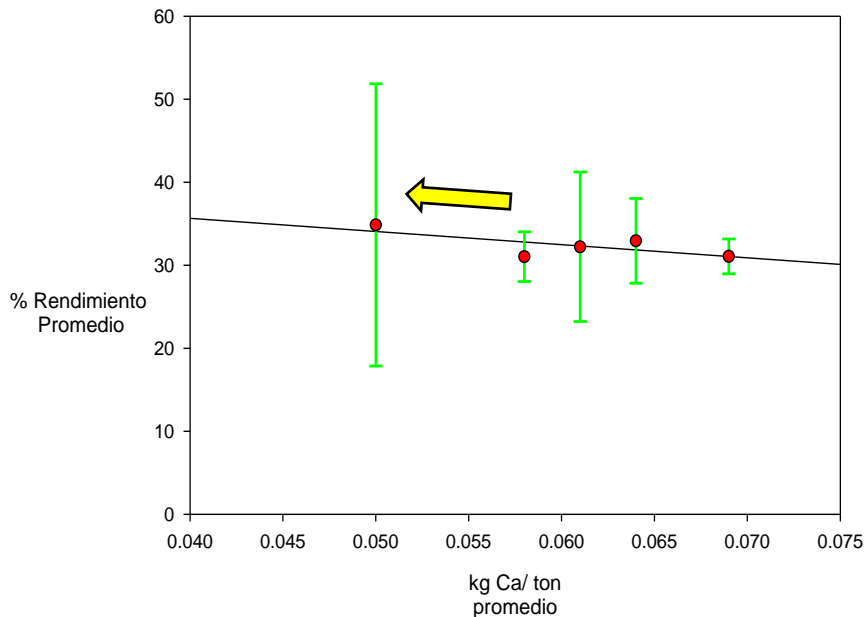


Figura 4.

Efecto de los contenidos de [Al] y [S] en el acero sobre el rendimiento del tratamiento.

La Figura 5 muestra el efecto de los contenidos de Al y S en el acero antes de tratamiento con Ca AP sobre el rendimiento. Se observa que una cantidad considerable de coladas presentaron niveles de Al y S elevados con rendimientos menores a 30 %. Dichas coladas tuvieron niveles de estos elementos propicios para la formación de aluminatos de calcio sólidos y CaS (curva de equilibrio representada en color azul) y que disminuyeron el rendimiento de modificación de inclusiones. A elevados niveles de Al en el acero (especificación de 0.025 a 0.035%, representados por las líneas verticales en color amarillo), la cantidad de calcio requerida para

efectuar la modificación de inclusiones resulta insuficiente, por lo que un bajo rendimiento del tratamiento se observa. Aunado a este comportamiento, la presencia de elevados niveles de S (mayores a 0.0050 %, especificación representada por la línea horizontal roja) provocan que el calcio inyectado reaccione en primera instancia con este elemento provocando una desulfuración del acero y la formación de las inclusiones de CaS. También se observan coladas cuyos rendimientos con Ca AP osciló entre 30 y 40 %. En dicha gráfica se observa una mejor práctica de desoxidación, dando como resultado un mejor control del nivel de Al en el acero antes del tratamiento con calcio. Como consecuencia, se logró una mejor desulfuración del acero antes del tratamiento con Ca AP (contenido de S menor a 0.0050 %) evitando así que el calcio inyectado trabajara como desulfurante (menor formación de CaS). Finalmente, aquellas coladas con niveles de Al y S antes del tratamiento dentro de su especificación tuvieron rendimientos con Ca AP mayores 40 %. En estas coladas, el contenido de Al antes del tratamiento estuvo entre 0.025 y 0.035 %, mientras que el contenido de S fue menor a 0.005 %.

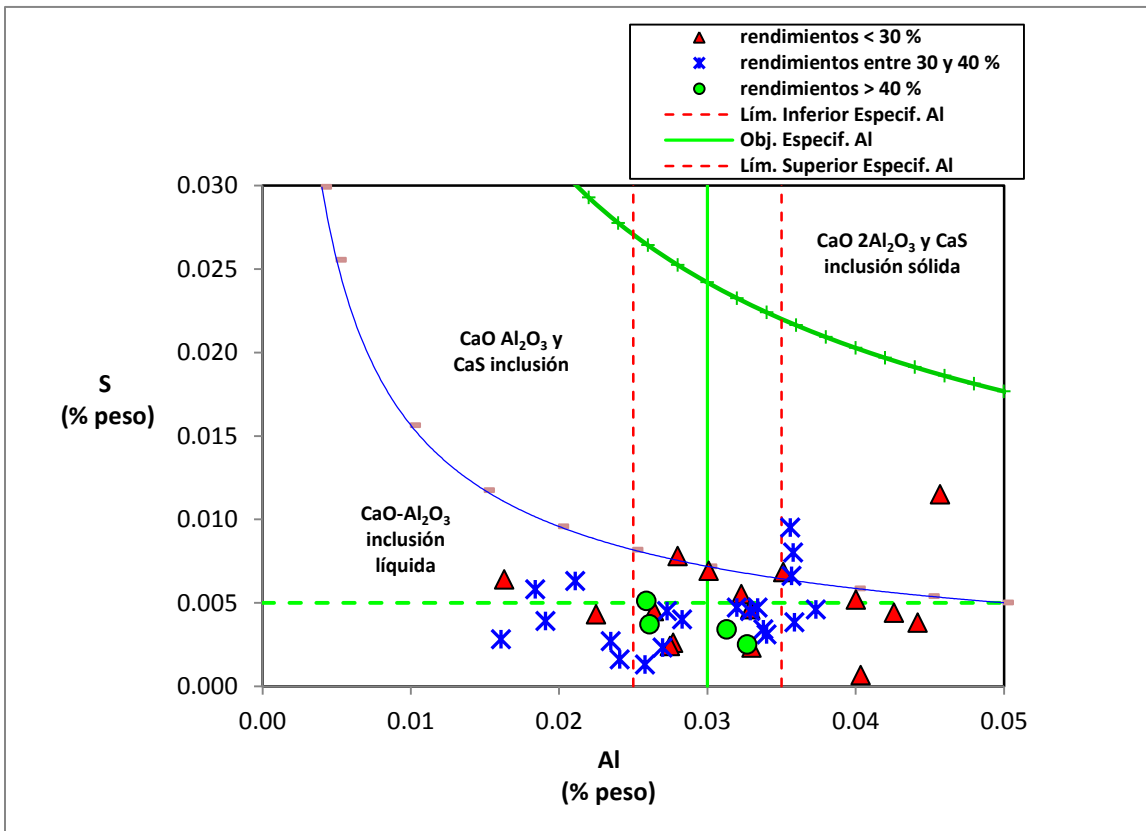


Figura 5.

Evaluación del estado inclusionario del acero

Preparación metalográfica y análisis por Microscopia Electrónica de Barrido.

Las muestras de acero obtenidas después del tratamiento con Ca AP, fueron seccionadas y preparadas metalográficamente, y en condición de pulido se observaron en microscopio óptico a fin de localizar inclusiones representativas. La cuantificación del número y fracción en área de inclusiones se realizó con un analizador de imágenes acoplado a un microscopio óptico Olympus Vanox Mod. AHMT3. Estas estimaciones se realizaron sobre la superficie en condición de pulido. Se evaluaron 50 campos a 200 X. La Figura 6 presenta el esquema de preparación de la muestra a analizar. Posteriormente, las muestras fueron observadas en un microscopio electrónico PHILIPS modelo XL30ESEM equipado con un microanalizador EDX para el análisis químico de inclusiones utilizando un voltaje de aceleración de 20 kV y un tiempo de análisis vivo de 30 seg.

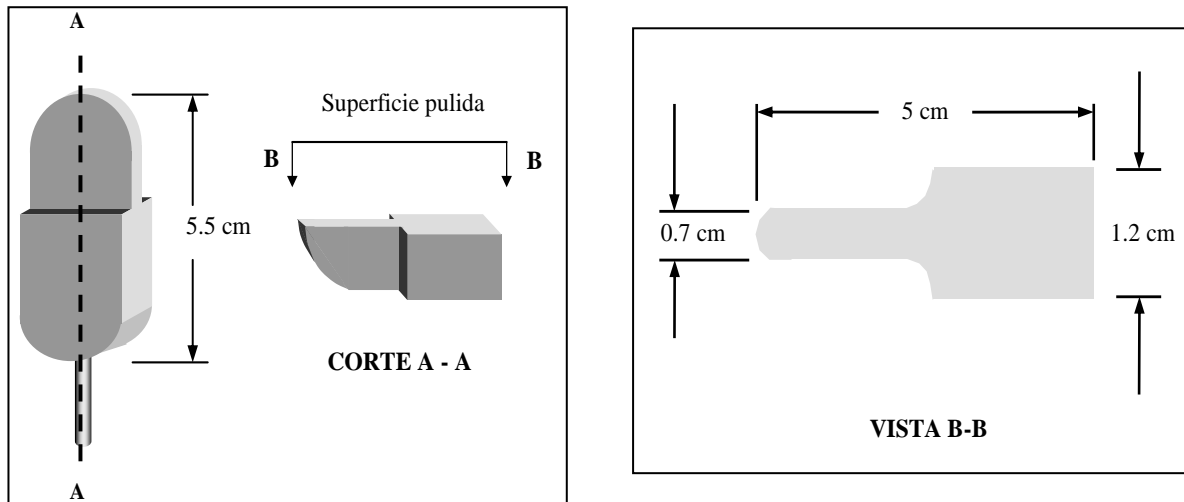


Figura 6.

Composición química y morfología de las inclusiones en coladas tratadas con Ca AP.

La química de las inclusiones se presenta sobre el sistema ternario $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO}$ respectivamente. La Figura 7 presenta la composición química de las inclusiones después del tratamiento con Ca AP al final del tratamiento de refinación en el horno Olla. Básicamente se distinguen tres tipos de partículas: a) pocas inclusiones sólidas sin modificar del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (Figura 7.A) con una composición química específica de 70-75 % Al_2O_3 y 25-30 % MgO . Este tipo de inclusión es el resultado de la asociación química de la alúmina formada por la desoxidación del acero y el producto proveniente de la erosión química del refractario de la olla (MgO) y la posible reacción con la escoria, b) inclusiones de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con una modificación incipiente a aluminatos de calcio con contenidos variables de CaO (Figura 7.B), conforme las

inclusiones de Al_2O_3 y espinelas ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$) se enriquecen en CaO , disminuyen su punto de fusión hasta volverse líquidas a la temperatura de aceración (corte isotérmico 1590°C , área delimitada por línea discontinua en rojo en el diagrama ternario de equilibrio), y c) inclusiones de aluminato de calcio $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ modificadas (7.C), cuyo punto de fusión es menor a la temperatura de aceración (1590°C) y que presentan morfología globular (tamaño menor a $7\ \mu\text{m}$). Este tipo de inclusiones debido a su menor tensión superficial, tienden a aglomerarse dando lugar a la formación de partículas de mayor tamaño que facilitan su flotación hacia la escoria mejorando la limpieza del acero.

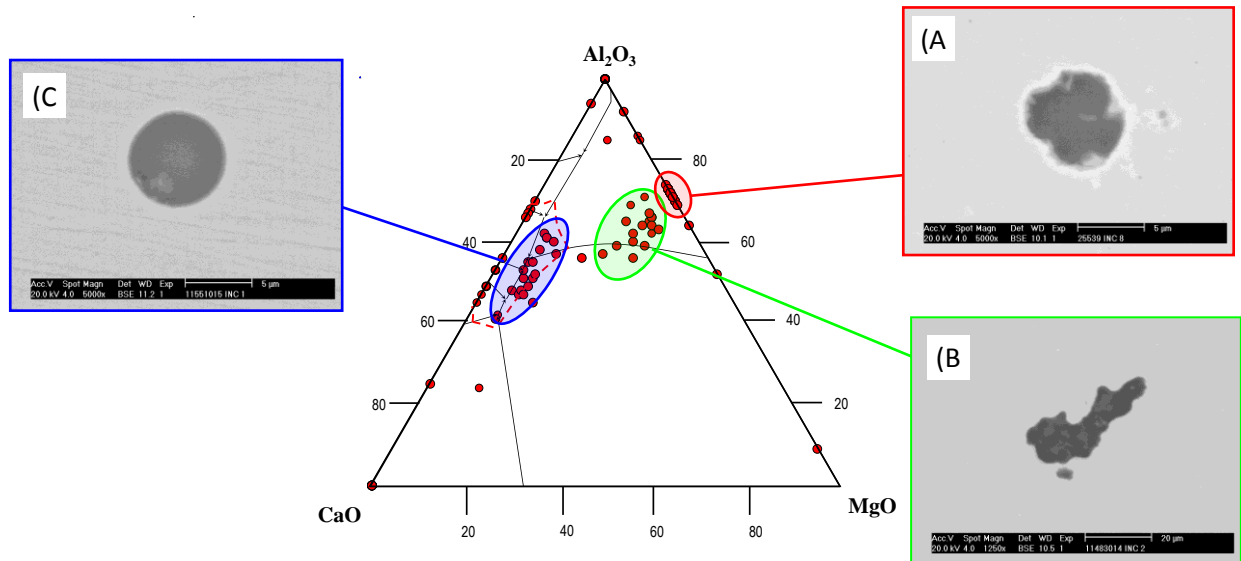


Figura 7.

En la Figura 8 se presenta la composición química de las inclusiones analizadas en las muestras obtenidas en el molde del distribuidor de Colada Continua (después de colar 60 toneladas), para las coladas que fueron tratadas con Ca AP . Para estas coladas se presentan gran cantidad de inclusiones modificadas de aluminatos de calcio (Figura 8.A). Las inclusiones del tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO}$ (Figura 8.B) que presentaron una modificación incipiente al final del tratamiento en la olla, han alcanzado el equilibrio termodinámico metal-inclusión por lo que han emigrado a la zona de líquidus en el sistema ternario enriqueciendo la población de estas inclusiones y que posteriormente flotarían hacia la escoria mejorando la limpieza del metal. Este tipo de comportamiento es el resultado de un eficiente tratamiento de modificación de inclusiones con Ca AP .

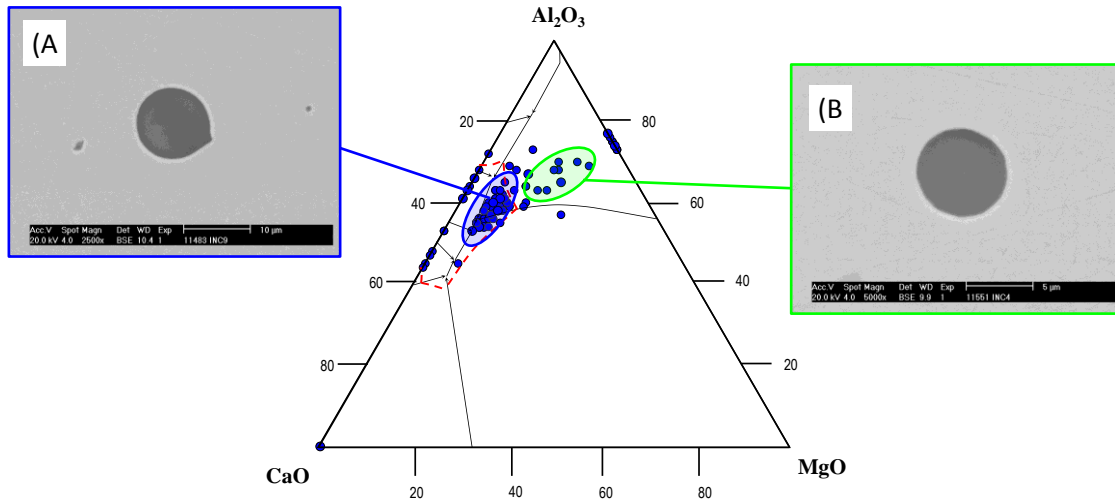


Figura 8.

Composición química y morfología de las inclusiones en coladas tratadas con AlCaFe.

A fin de comparar el nivel de limpieza inclusionaria obtenido en las coladas que fueron tratadas con Ca AP, se realizó el mismo estudio de limpieza en algunas coladas que fueron tratadas con AlCaFe. Personal de acería, facilitó algunas muestras de acero obtenidas de varias coladas tratadas con este material. Las muestras fueron: antes de inyección de AlCaFe, después de la inyección de AlCaFe y algunas muestras del molde de colada continua. Todas estas muestras se obtuvieron de forma similar a las muestras obtenidas en las coladas tratadas con Ca AP. La Figura 9 presenta la composición química de las inclusiones analizadas en las muestras obtenidas antes del tratamiento con AlCaFe. En general se observa que todas estas inclusiones son del tipo espinela, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con contenidos de 70-75 % Al_2O_3 y 25-30 % MgO . La Figura 10 muestra el resultado de la inyección de AlCaFe, donde se observa una nula modificación de inclusiones a aluminatos de calcio. En esta etapa de proceso (después del tratamiento con AlCaFe), las inclusiones deberían mostrar una incipiente modificación con Ca, sin embargo, para el caso de estas coladas tratadas con AlCaFe este comportamiento no fue así. Las inclusiones que prevalecieron son del tipo espinela, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ con contenidos de 70-75 % Al_2O_3 y 25-30 % MgO .

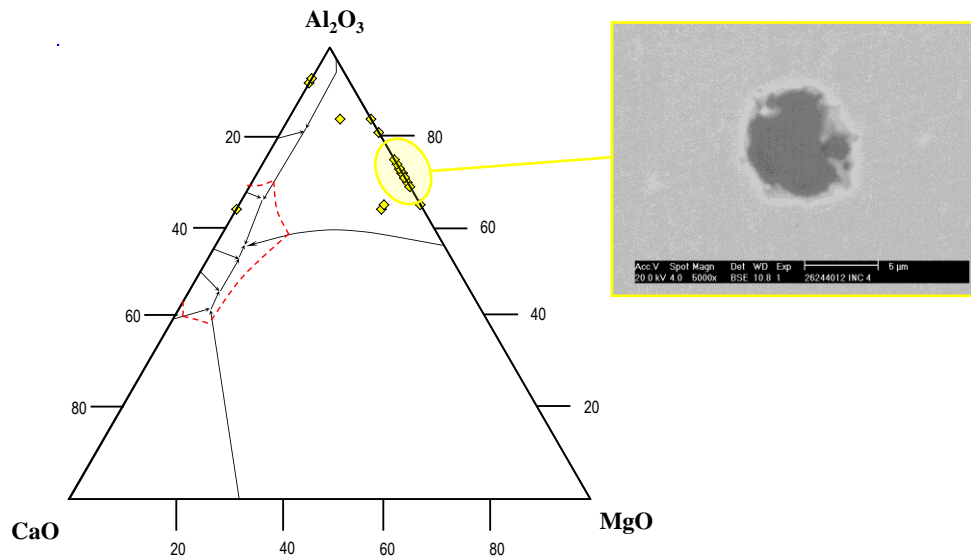


Figura 9.

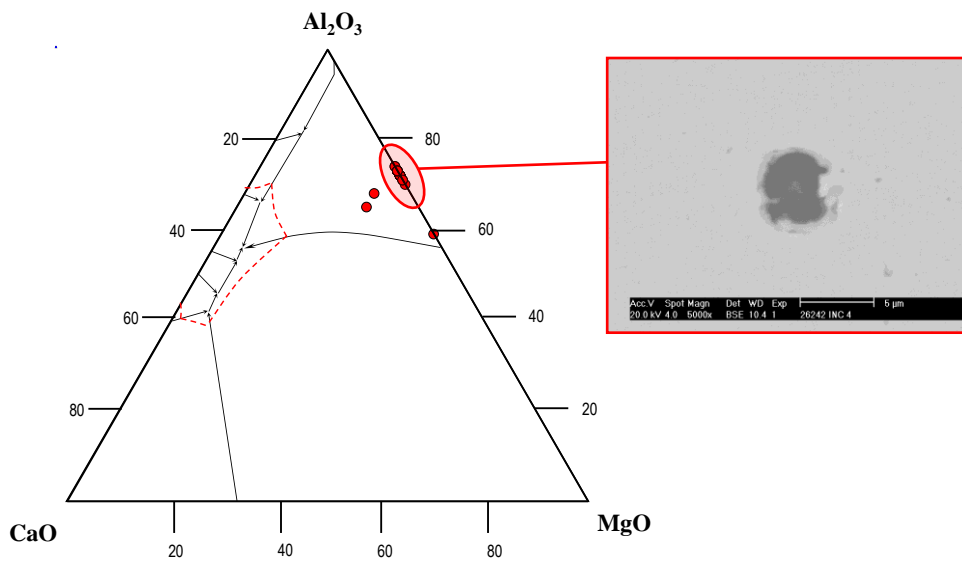


Figura 10.

La composición química de las inclusiones analizadas en las muestras obtenidas en el distribuidor, se presenta en la Figura 11. A pesar de que en las muestras obtenidas después de la inyección de AlCaFe, sólo se encontraron inclusiones sin modificar ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$), para el caso de las muestras obtenidas en el molde, en general se encontraron inclusiones modificadas de aluminatos de calcio $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ (Figura 11.A) con contenidos variables de MgO. Esta modificación de inclusiones es el resultado del equilibrio alcanzado por aquellas inclusiones con un incipiente enriquecimiento en Ca analizadas en las muestras obtenidas al final del tratamiento de inyección con AlCaFe. Este equilibrio se logra con la disminución de la temperatura del acero

en el proceso de colada continua. Esta disminución de temperatura también propicia el enriquecimiento de las inclusiones con MgO (Figura 11.B) no cual no es recomendable.

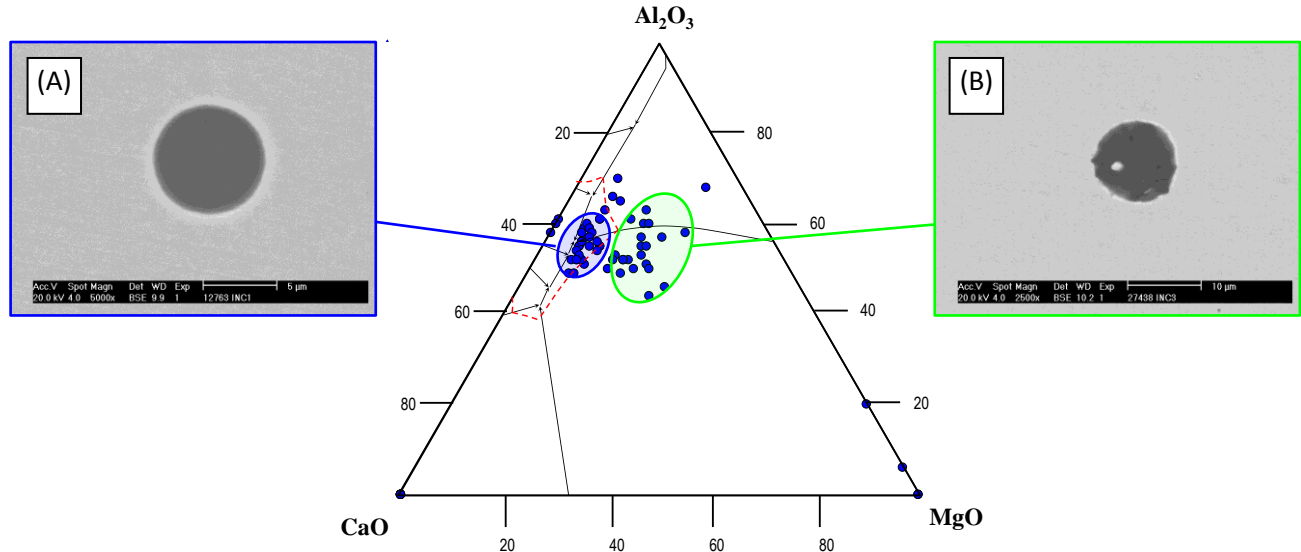


Figura 11.

En general, la cinética de reacción para la modificación de inclusiones es menor con AlCaFe que con Ca AP, debido a la influencia que ejerce el Al inyectado en el alambre. La adición de Al favoreció la formación de inclusiones más ricas en alúmina, retardando así el proceso de modificación. Una vez consumido el aluminio inyectado puede ocurrir el proceso de modificación.

Evaluación del nivel de limpieza inclusionaria del acero en coladas tratadas con Ca AP y AlCaFe.

Las estimaciones realizadas en el analizador de imágenes (INM/ mm^2 y fracción en área $\times 10^3$) sobre las muestras de acero obtenidas en el distribuidor, se graficaron vs colada tratada ya sea con Ca AP o con AlCaFe. La Figura 12 presenta esas estimaciones. En dicha figura se observa que las coladas tratadas con Ca AP mostraron menores valores de número de inclusiones por mm^2 (1.1 - 1.5 INM/ mm^2) dando lugar a un acero más limpio en esta etapa de proceso (molde). Para el caso de las coladas tratadas con AlCaFe, este resultado fue mayor a 2 INM/ mm^2 . Esta mejoría de limpieza inclusionaria fue lograda por la temprana modificación de inclusiones justo después del tratamiento de inyección de Ca AP. Al modificarse las inclusiones de alúmina con la inyección de Ca AP, estas inclusiones rápidamente alcanzan el equilibrio por lo que tienen tiempo suficiente para flotar hacia la escoria. En la Figura 13 se presentan los valores obtenidos de fracción área de las inclusiones analizadas. Nuevamente las coladas tratadas con Ca AP

presentaron menores valores de este parámetro (menores 0.01×10^3) dando un indicador de mejor limpieza de acero para dichas coladas. Para el caso de las coladas tratadas con AlCaFe, este resultado osciló entre 0.015 y 0.02×10^3

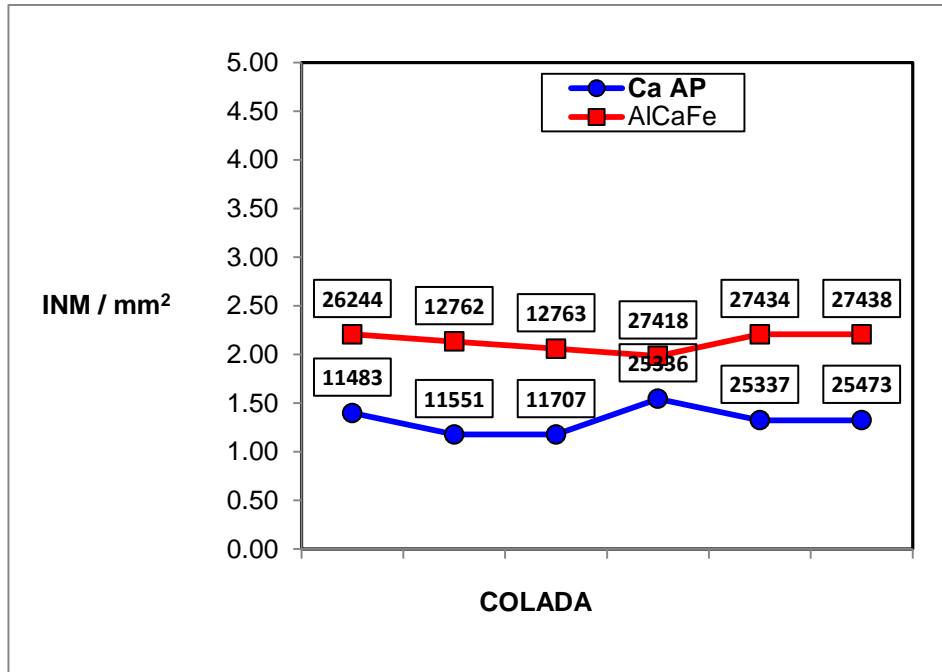


Figura 12.

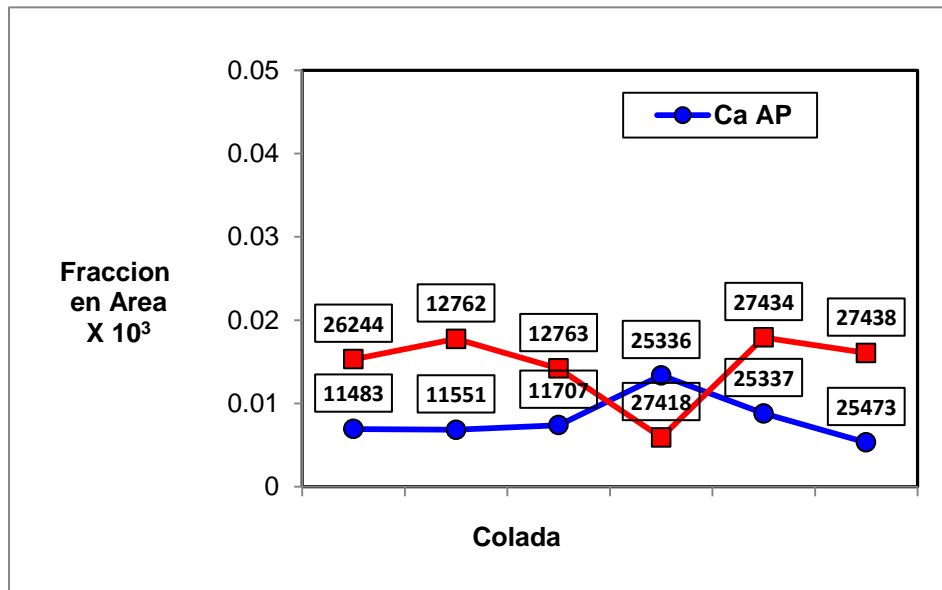


Figura 13.

Conclusiones

Parámetros de inyección y rendimientos.

De los resultados obtenidos de las pruebas de inyección realizadas con Ca AP a nivel planta, se concluye lo siguiente:

1. Se obtuvo mejor rendimiento promedio en el tratamiento de acero con Ca puro (32.64%) que con AlCaFe (24-25%) El consumo promedio para obtener este rendimiento fue de 0.065 kg Ca/ton.
2. Se determinó que la velocidad de inyección debe estar entre 140 y 160 m/min para obtener los mejores resultados, y disminuir considerablemente el splashing.
3. Se obtuvieron mejores rendimientos (34.86 %) inyectando 100 metros de Ca puro con un promedio de 20 ppm's de Ca, similares a las obtenidas con cantidades mayores inyectadas.

Limpieza inclusionaria del acero.

En cuanto al nivel de limpieza inclusionaria del acero obtenida con el tratamiento con Ca AP se concluye lo siguiente:

1. Se obtuvo una mejor modificación de inclusiones con Ca AP con respecto a la obtenida con AlCaFe. Esto indica una mejor cinética de reacción provocada por la inyección de Ca AP la cual favoreció una temprana modificación de inclusiones.
2. La adecuada modificación de inclusiones es favorecida por el control en los contenidos de [Al] y [S] en el acero antes del tratamiento con Calcio.
3. Mejores niveles de limpieza inclusionaria se asocian a la temprana modificación de las inclusiones (justo después de la inyección de Ca AP), favoreciendo su flotación debido al mayor tiempo que tienen para este efecto, obteniendo con ello un producto terminado de mejor calidad, disminuyendo los rechazos por defectos de inclusiones que surgen en el proceso de laminación.
4. En general, por la tecnología Hi-Core con la cual se obtiene un potencial de inyección, se favorece la correcta modificación de inclusiones con menores cantidades de calcio a inyectar y con el consecuente incremento del rendimiento.