

# Producción de hierros nodulares ferríticos directamente de fundición partiendo de chatarra de acero de alto manganeso

**C. DeFranch\*, T. Rodríguez Moliner\*\***

\*Centro de Investigación del Hierro Fundido. Gante, Bélgica.

\*\*Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría. Facultad de Mecánica.

Departamento de Tecnología de la Construcción de Maquinarias. Grupo de Materiales.

Calle 127 s/n, CUJAE, Marianao 15, ciudad de la habana, Cuba

Teléfono: (53 7) 27 1208

Fax: (53 7) 27 1208

Email: tania@mecanica.ispjae.edu.cu

( Recibido el 21 de diciembre de 1998; aceptado el 12 de febrero de 1999 )

## Resumen

La producción de hierros nodulares con matriz ferrítica es lograda normalmente con el uso de arrabios especiales con bajos contenidos de elementos formadores de carburos, o mediante largos y costosos tratamientos térmicos. Estos arrabios tienen altos precios, por lo que se hace necesario la búsqueda de variantes más económicas para la producción de este tipo de material. El objetivo de este trabajo es la obtención de dicho material usando como carga chatarra de acero, la cual tiene un precio mucho mas bajo.

La estructura de la matriz en el hierro nodular, depende de su composición química, su velocidad de enfriamiento, así como de la forma y cantidad de nódulos de grafito. Cuando lo que se desean son matrices ferríticas se deben mantener los elementos perlitizantes en contenidos lo más bajo posible para desfavorecer de esta forma la solidificación de acuerdo al diagrama metaestable.

El uso de chatarra plantea el problema de los niveles de manganeso presentes en la misma (generalmente entre 0.6 y 0.8%). El manganeso, que es un elemento perlitizante evita la obtención de altas elongaciones ya que la matriz nunca sería completamente ferrítica. Es por esto que si se desea usar chatarra de acero como material de carga sea necesario el estudio de formas de eliminarlo del baño.

Para la eliminación del manganeso existen diversas referencias en la literatura a procesos desarrollados a base de cloro, oxígeno, sulfatos, óxido de hierro, y procesos con el uso de hornos al vacío.

En este trabajo la eliminación del manganeso mediante el uso de óxido de hierro, Sulfato de sodio, y PVC. ha sido investigada, llegando a soluciones factibles para la producción de este tipo de hierro.

El primero de los tres métodos ha demostrado ser el más factible ya que el segundo aumenta el contenido de azufre en el baño, requiriendo una desulfuración previa al tratamiento de esferoidización y el tercero de los métodos desprende una gran cantidad de gases dañinos; lo que necesitaría de una gran inversión en cuanto a extractores y procesadores de estos gases.

Los factores críticos en el proceso que emplea óxido de hierro para la eliminación del manganeso son: temperatura, composición química del baño y elementos presentes en la escoria, con el mismo se han logrado eliminaciones del manganeso de hasta un 80% del contenido inicial y fundiciones ferríticas con elongaciones de hasta un 23%.

**Palabras claves: hierro nodular, fundición**

## 1. Introducción

Las Fundiciones Nodulares Ferríticas (FNF) que encuentran aplicaciones en aquellas piezas que necesitan de altas ductilidades, eran producidas hace unos años haciendo

uso de tratamientos térmicos. En la actualidad el uso de arrabios especiales, ha traído consigo una nueva variante donde es posible producir este tipo de material directamente de fundición.

Estos arrabios tienen una composición química bastante definida y con muy bajos porcentos de elementos perlitizantes, lo que hace que sea un material relativamente caro para determinados países. El uso de chatarra de acero en la carga pudiera representar una opción aún más económica para aquellos que están limitados en la adquisición de dichos arrabios.

El uso de chatarra trae consigo la dificultad de los niveles de manganeso presentes en la misma, por lo que sería necesario el estudio de procesos factibles para su eliminación del baño. En la literatura se ha hecho referencia a diferentes métodos usando oxígeno, cloro, óxido de hierro, PVC, sulfatos, CCL<sub>4</sub>, así como el uso de hornos al vacío.

El objetivo de este trabajo es la obtención de FNF directamente de fundición usando como carga chatarra de acero, estudiando las posibilidades de eliminación del manganeso debido a que este generalmente está presente en la misma.

En la tabla 1 se han resumido los diferentes métodos a que se han hecho referencia en la literatura hasta el momento. Como se puede apreciar los procesos mas económicos son los de óxido de hierro, sulfatos y PVC debido al bajo costo de estos materiales y la no necesidad en los dos primeros de ningún tipo de equipamiento. Es por esto, que estos tres fueron los escogidos para investigar en este trabajo.

**Tabla 1.** Resumen de diferentes métodos de eliminación del manganeso.

Características	Diferentes métodos referidos en la literatura						
	Oxígeno	Vacío	Oxido de hierro	Sulfatos	Cloro	CCl <sub>4</sub>	PVC
Necesidad de corrección de otros elementos	Si	Si	Si	Si	No	No	No
Utilización de equipamiento de alto costo	Si	Si	No	No	Si	Si	Si
Utilización de materiales costosos	Si	No	No	No	Si	Si	No

## 2. Consideraciones teóricas

La variación de energía libre muestra la posibilidad desde el punto de vista termodinámico de la ocurrencia de una reacción. Para valores negativos de energía libre la reacción contará con la fuerza motriz necesaria para su desarrollo. Las energías libres de diferentes reacciones están tabuladas para sus estados estándares, pero en la práctica los diferentes elementos no están en su condición estándar, por lo que es necesario agregarle a la energía libre en el estado tipo, la energía que proviene de las actividades reales de los componentes, es decir:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

donde:

K representa la razón entre las actividades de los elementos participantes en la reacción y no es una constante.

Cuando una reacción alcanza el equilibrio ( $\Delta G = 0$ ) y entonces  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ , en este caso K si es la constante de equilibrio de la reacción.

Específicamente en el presente trabajo habría que revisar las energías libres de las reacciones que están incluidas en cada uno de los procesos que se propone estudiar y ver su factibilidad desde el punto de vista termodinámico.

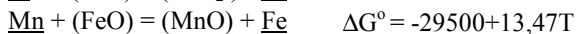
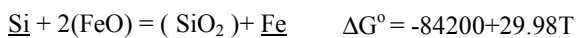
Vale señalar que la termodinámica solo puede dar una idea de la posible ocurrencia de la reacción pero nada puede decir sobre la velocidad de la misma. Para analizar la

cinética del proceso habría que desarrollar el proceso en la práctica y analizar sus resultados.

A continuación se propone analizar la termodinámica de las reacciones incluidas en los procesos escogidos. En todos los casos tendríamos hierro líquido con otros elementos disueltos como manganeso, carbono, silicio, etc. Estos últimos se encuentran en porcentos muy pequeños por lo que se pudiera usar para ellos la ley de Henry. Para los elementos en la escoria habría que aplicarles la ley de Raoult debido a sus concentraciones más elevadas.

## 3. Proceso con el uso de óxido de hierro

Las principales reacciones posibles entre el óxido de hierro y los elementos del baño son:



(Los elementos subrayados son los disueltos en el baño y los que están entre paréntesis los componentes de la escoria.. Valores de variación de energía libre en calorías.)

Si se analiza el diagrama de energías libres para la formación de óxidos en sus estados estándares (figura 1) se puede concluir que el silicio es el que tiene mayor afinidad con el oxígeno, seguido por el manganeso y el carbono, que a diferencia de los otros dos se vuelve más afín con dicho elemento a medida que aumenta la temperatura llegando a superar al Mn y al Si para las altas temperaturas. Hay que

aclarar que esto sería en las condiciones estándares ya que en la realidad estas curvas pudieran desplazarse de acuerdo a las actividades de los elementos presentes y a sus interacciones con los demás.

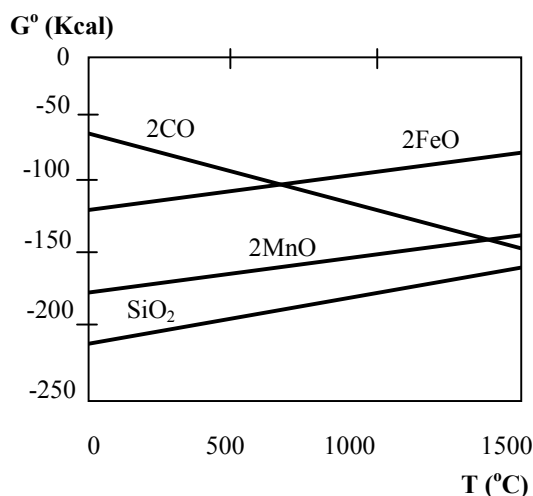


Fig. 1. Variación de energía libre para la formación de óxidos en sus estados tipos.

Analizando la condición de equilibrio para la reacción del manganeso donde:

$$\Delta G = 0,$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K,$$

siendo: K la constante de equilibrio se puede llegar a la siguiente expresión

$$\frac{h_{\text{Mn}}}{a_{\text{MnO}}} = e^{\frac{A}{RT}} a_{\text{FeO}}$$

siendo:

"h": actividad de acuerdo a la ley de Henry

"a": de acuerdo a la de Raoult. Si consideramos un sistema ideal, entonces:

$$\% \text{Mn}/(\text{MnO}) = e^{\frac{A}{RT}} (\text{FeO})$$

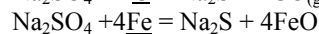
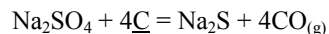
donde: A: constante para determinada temperatura

R: constante universal de los gases

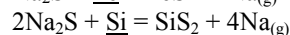
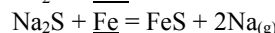
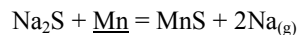
Tomando en cuenta esta ecuación se puede ver que la eliminación de manganeso estará favorecida con el uso de bajas temperaturas y altos contenidos de óxido de hierro en la escoria. También vale puntualizar que de acuerdo con los diagramas de energías libres se lograría una mayor eficiencia si las cantidades de silicio fueran lo menor posible.

#### 4. Proceso con el uso de sulfatos

El sulfato de sodio, se usa como fuente de azufre para la reacción de eliminación del manganeso. Al ponerse en contacto con el hierro fundido este se disocia de acuerdo a las siguientes reacciones:



Y a su vez el  $\text{Na}_2\text{S}$  reacciona con los elementos del baño de acuerdo a las siguientes reacciones:



Si se observa el diagrama de energías libres en los estados tipos para los diferentes elementos (fig. 2) se puede ver que el manganeso tiene la mas alta afinidad por el azufre, lo que haría factible su eliminación de esta manera. En este caso los parámetros críticos del proceso serían temperatura, cantidad de sulfato de sodio adicionada, y la composición química del baño, específicamente la actividad del manganeso en el mismo. Para lograr las mas altas eliminaciones es necesario las mayores cantidades de sulfato así como temperaturas relativamente bajas.

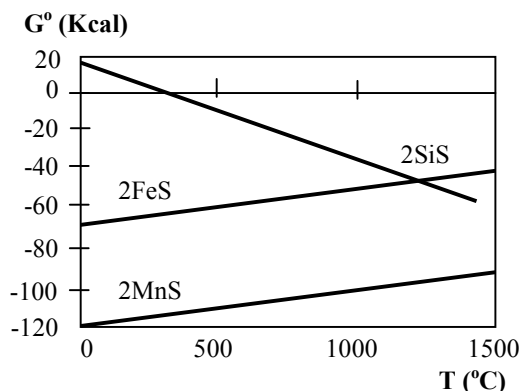
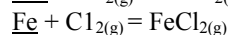
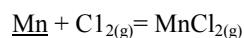


Fig. 2. Variación de energía libre para la formación de sulfuros en sus estados tipos.

#### 5. Proceso con el uso de PVC

El uso de PVC como fuente de cloro, evita la dificultad de la manipulación del cloro gaseoso y por su bajo costo pudiera representar una buena variante.

El PVC ( $\text{CH}_2\text{CHCl}$ ) al hacer contacto con el hierro fundido se disocia inmediatamente dando lugar al cloro gaseoso. Este participaría en las siguientes reacciones:



Mirando en la figura 3 el diagrama de energías libres en los estados tipos para la formación de cloruros, se puede ver que el manganeso tiene las mayores posibilidades y que su eliminación dependerá fundamentalmente de la temperatura la cual debe ser relativamente baja, de su actividad y de la presión de vapor del cloro gaseoso.

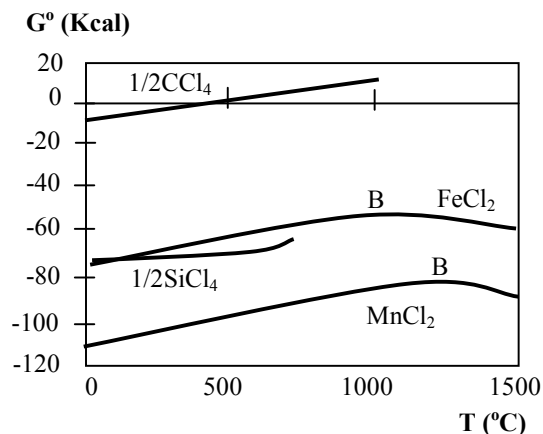


Fig. 3. Variación de energía libre para la formación de cloruros en sus estados tipos.

## 6. Parte experimental y discusiones

### Proceso con el uso de óxido de hierro

En la parte experimental fue utilizado un horno de inducción de 25 kg con revestimiento ácido. La carga utilizada fue chatarra de acero con grafito como carburante, con el objetivo de lograr una composición inicial de 3% de carbono y alrededor de 0.6% de manganeso. Adiciones de ferromanganeso fueron hechas para aumentar el contenido de manganeso en el baño en los casos necesarios.

Cuando la carga se encontraba completamente fundida y después de medir la temperatura, se le hicieron adiciones sucesivas de óxido de hierro y arena sílice. La mezcla se hizo con ayuda de barras de acero y con un tiempo de espera de alrededor de 1 minuto. Después de este tiempo se desescoriaba el baño y se tomaban muestras para análisis químico.

Al terminar todas las adiciones se añadía ferrosilicio para lograr el silicio adecuado en el metal base para la producción de hierro nodular.

El proceso de nodulización se realizó con NiMg y se inoculó en la corriente del horno a la cazuela. El metal fue vertido en moldes de bloque en Y (25mm) para la realización de ensayos mecánicos. En cada experimento fue tomada una muestra de la barra fundida para análisis metalográfico, esta muestra fue cortada a 20mm del extremo de la misma. Con la ayuda del microscopio óptico se realizó

el conteo de nódulos así como el de los porcentos de cada una de las fases.

Algunas otras pruebas fueron realizadas en un horno de alta frecuencia usando crisoles de grafito. En este caso solo fueron tomadas muestras para análisis de composición química después de haber hecho una determinada adición al baño.

Para todos los experimentos desarrollados en el horno de alta frecuencia se usaron barras de aproximadamente 200g que habían sido fundidas anteriormente con la siguiente composición:

C 3.31%, Si 0.1%, Mn 0.72%, S 0.006%, Ti 0.003%,  
V 0.017%. (1)

### Influencia de la temperatura

Para el análisis de la influencia de la temperatura fueron usados termopares Pt-PtRh que fueron introducidos en el horno antes de efectuar la adición de óxido de hierro y arena sílice; con estos fue posible grabar la temperatura durante todo el proceso de la reacción. De esta manera se pudo analizar la influencia de diferentes temperaturas en la eliminación del manganeso del baño.

Corno se puede apreciar en la figura 4 a medida que aumenta la temperatura la eliminación del manganeso se hace menor lo que esta de acuerdo con la termodinámica de la reacción. También se puede ver que el uso de temperaturas muy bajas tampoco es conveniente. Este fenómeno habría que explicarlo con la cinética del proceso, ya que a muy bajas temperaturas se desfavorece el transporte de manganeso del baño a la interfase metal - escoria que es donde tiene lugar la reacción, debido a que es un proceso difusivo y depende de la temperatura.

De aquí se pudiera sacar la conclusión de que prácticamente se deben emplear temperaturas relativamente bajas. Temperaturas entre 1300 y 1350°C son recomendadas.

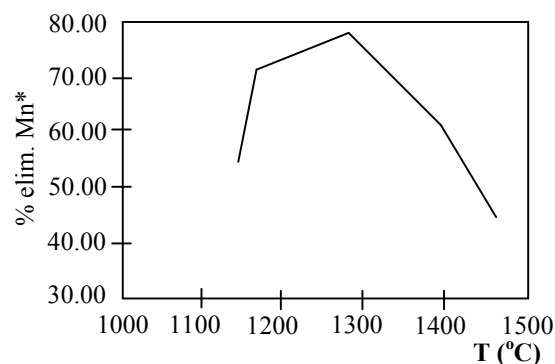


Fig. 4 Influencia de la temperatura en la eliminación del Mn.

$$*(\% \text{ elim. Mn} = \text{Mn}_{\text{inicial}} - \text{Mn}_{\text{final}}) / \text{Mn}_{\text{inicial}}$$

### Influencia de la composición de la escoria o cantidad de adición

Para el estudio de este parámetro se le adicionó al baño diferentes cantidades de óxido de hierro, analizando la

composición química después de cada una de las adiciones, usando cantidades de óxido desde un 1% de la carga hasta un 10% de la misma. Todas las adiciones fueron hechas a la misma temperatura. La carga estaba compuesta por barras con composición (1) y fue fundida en el horno de alta frecuencia, garantizando así una composición inicial constante.

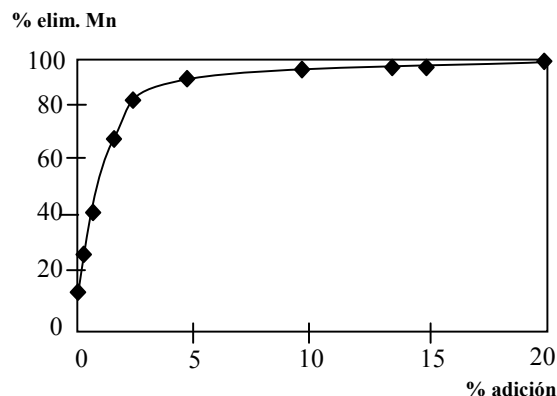
**Tabla 2.** Influencia de la cantidad de adición de óxido de hierro en la composición final del baño.

Adición	Composición después de la adición						
	C %	Si %	S %	Ti %	V %	Mn %	Mn elim.
0-25	3.29	0.1	0.007	0.003	0.018	0.62	13.89
0.5	3.35	0.08	0.007	0.003	0.018	0.55	23.61
1	3.39	0.1	0.007	0.002	0.015	0.43	40.28
2	3.29	0.05	0.007	0.001	0.01	0.22	69.44
3	3.36	0.03	0.007	0.00	0.007	0.13	81.94
5	3.37	0.02	0.007	0.00	0.003	0.06	91.67
10	3.24	0.00	0.007	0.00	0.00	0.03	95.83
13	3.17	0.00	0.007	0.001	0.00	0.01	98.61
15	3.24	0.00	0.006	0.001	0.00	0.01	98.61
20	3.22	0.00	0.005	0.001	0.00	0	100.00

Como se puede ver en la tabla 2 a medida que aumenta el contenido de óxido de hierro, aumenta la eliminación del manganeso pero el uso de porcentos más elevados que el 3 por ciento encuentran un incremento en la eliminación muy pequeño, lo que hace el aumento de la adición improductivo.

La cantidad de adición de óxido de hierro debía encontrarse entre un 3 y un 5% para un uso eficiente de la misma. En las figuras 5 y 6 se puede constatar los resultados ya presentados en la tabla 2 e incluso la correlación encontrada entre el porcentaje de manganeso final y la cantidad de adición en porcentaje.

La escoria estaba compuesta por óxido de hierro, óxido de manganeso y óxido de silicio, este último usado para disminuir la actividad del óxido de manganeso y lograr una escoria no tan fluida facilitando así su eliminación del baño, así como la protección del revestimiento.



**Fig. 5.** Eliminación del manganeso en porcentaje después de una determinada adición en porcentaje de la carga.

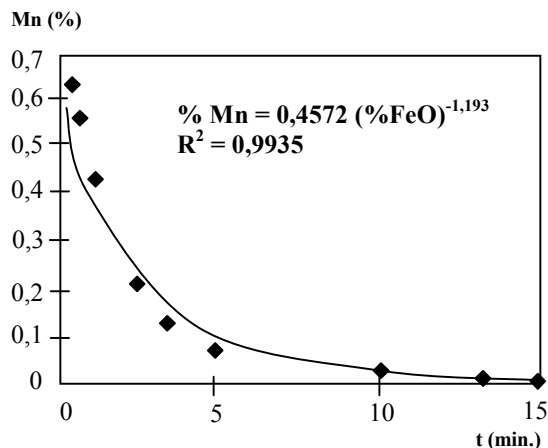


Fig. 6. Mn final después de una determinada adición en por ciento de la carga.

## Influencia de la composición química del baño

La influencia de diferentes elementos fueron analizadas, entre ellas la del silicio, el azufre, el manganeso, y el carbono, estas son explicadas a continuación.

### Silicio

El silicio tiene mayor afinidad por el óxido de hierro que el manganeso, es por esto que se trató de no tenerlo presente en la mayoría de los experimentos; para aumentar de esta forma la posibilidad de eliminación del Mn.

En uno de los experimentos se escogió un 0.3% de silicio para constatar su efecto en la eliminación del Mn comparándolo contra pruebas similares pero con porcentos de silicio muy inferiores. Como era lógico esperar las eliminaciones en este experimento fueron menores comparadas con los demás, pero el uso de hasta 0.3% de Si hacen todavía el proceso factible. Presencias superiores harían el proceso ineficiente ya que habría que eliminar primero gran parte del silicio para hacer posible la reducción de los niveles de Mn.

En la figura 7 se puede observar la comparación entre los dos procesos con diferentes cantidades iniciales de silicio

### Azufre

En el caso del azufre dos experimentos fueron hechos con diferentes porcentos de azufre, manteniendo la escoria en contacto con el baño por espacio de una hora después de la adición. Durante la hora fueron tomadas muestras de composición química cada cierto tiempo.

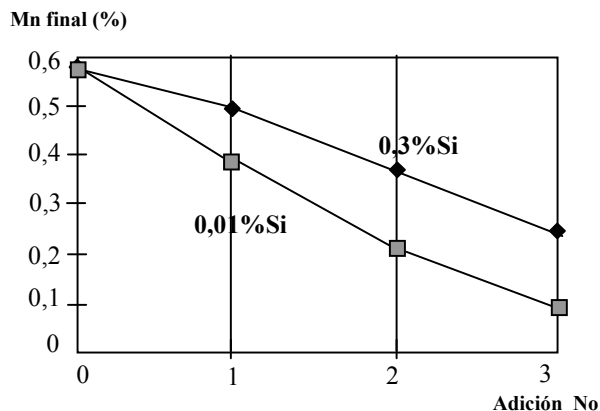


Fig. 7. Comparación entre 2 experimentos con diferentes niveles iniciales de Si.

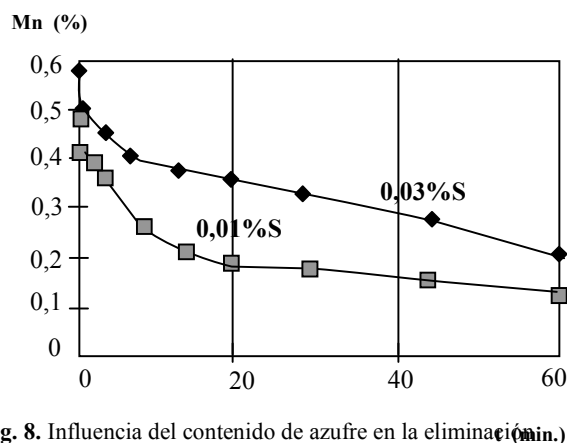


Fig. 8. Influencia del contenido de azufre en la eliminación del manganeso

Como se puede apreciar en la fig. 8 la presencia de azufre trajo consigo niveles de Mn finales mas altos en el caso de las más altas concentraciones del mismo.

Este fenómeno se pudiera explicar teniendo en cuenta el carácter del azufre que al ser un elemento activo superficialmente tiende a concentrarse en la superficie del barro creando una especie de barrera para la reacción interfacial entre el metal y la escoria. Esto trae consigo una disminución de la velocidad de reacción.

Teniendo en cuenta el efecto del azufre en el proceso, su presencia en muy bajos porcentos es deseada, sino sería aconsejable desulfurar antes de realizar el proceso con óxido de hierro.

### Manganeso

A medida que la actividad del manganeso aumenta su eliminación debe ser mayor es por esto que se realizaron diferentes experimentos, con hierros fundidos que solo diferían en su contenido de manganeso hiendo desde 0.71 hasta 0.01%. A la misma temperatura, se hicieron adiciones

similares de óxido de hierro y fue analizada la composición química después de la adición.

**Tabla 3.** Influencia de la cantidad de manganeso en su propia eliminación.

Test	Mn inicial	Mn final	Mn
M01	0.01	0.00	0.01
M03	0.03	0.01	0.02
M06	0.06	0.02	0.04
M1	0.13	0.04	0.09
M2	0.22	0.1	0.12
M4	0.43	0.17	0.26
M5	0.55	0.24	0.31
M6	0.62	0.4	0.22
M7	0.72	0.42	0.3

Como se puede ver en la tabla 3 para contenidos muy pequeños de manganeso la eliminación se hacia menos efectiva lo que nos lleva a la conclusión de que para porcentos de manganeso muy bajos el proceso se vuelve ineficiente.

#### *Carbono*

El carbono tiene interacciones negativas con el manganeso o en otras palabras disminuye su actividad, por lo que a bajas concentraciones del mismo la actividad del Mn es mayor y por consecuencia debe ser también mayor su eliminación. Cuando se toma en cuenta el efecto del carbono en la temperatura de liquido del hierro se ve que aquí el efecto sería desfavorable ya que a menores porcentos de carbono la temperatura de liquido sería mas alta y por lo tanto también menores las eliminaciones de Mn debido al efecto que tiene la temperatura en la termodinámica del proceso.

Como se ve el carbono tendría dos efectos que son contrarios en cuanto a la eliminación del manganeso. De

acuerdo a pruebas realizadas con diferentes porcentos de carbono se encontró que niveles de carbono de alrededor del 3% eran adecuados.

### **Influencia del tiempo de reacción**

Debido a las temperaturas a que ocurre el proceso la rapidez de la reacción interfacial es incuestionable y el paso limite en el proceso estaría en el transporte de Mn desde el baño hacia la interfase. Este sería un proceso difusivo en el que el Mn se trasladaría desde cualquier lugar del baño hasta la interfase.

En la figura 8 se puede observar el cambio del %Mn en el baño con el tiempo. A medida que este aumenta el contenido de manganeso disminuye. Como los tiempos de espera prolongados no son deseados los experimentos fueron hechos de manera general con tiempo de espera de 1 minuto y las eliminaciones obtenidas se consideraron satisfactorias.

### **Otras consideraciones sobre el proceso**

Se demostró que con este proceso se lograba no solo la eliminación del manganeso sino también la del titanio y vanadio, lo que traía al final obtenciones de conteos de nódulos superiores a las obtenidas en la producción de hierros ferríticos a partir de arrabios. Fue demostrado que la eliminación del Ti y V eran las responsables de este incremento en el conteo de nódulos.

Con este proceso se lograron eliminaciones de hasta un 80% del contenido inicial de Mn (con adiciones del 3% de la carga) y hierros ferríticos con elongaciones de hasta un 23%. En la tabla 4 se pueden apreciar las propiedades mecánicas alcanzadas así como las eliminaciones de manganeso para diferentes experimentos.

**Tabla 4.** Propiedades mecánicas y características de la microestructura después del tratamiento del metal fundido con óxido de hierro. Evolución de las concentraciones de manganeso durante el proceso.

Test	C %	Si %	Mn %	S %	Mg %	Nna	Nnl	g %	P %	Ferrita %	Rt(N/mm)	Elong	HB
5	3.49	2.91	0.26	0.013	0.063	253	97	9.85	7.9	82.25	511	18.4	185
6	3.41	3.1	0.15	0.012	0.058	311	110	5.23	1.12	89.65	488	21.8'	174
7	3.48	2.71	0.15	0.011	0.058	242	101	9.8	3.9	86.3	465	20.4	174
9	3.37	2.7	0.13	0.012	0.044	321	112	9.5	1.4	89.4	449	22.2	163
10	3.42	2.57	0.12	0.012	0.039	282	106.7	8.5	5.5	86	457	19.6	161
11	3.54	2.83	0.1	0.014	0.041	241	103	10.02	3.35	86.63	449	20.4	164
12	3.35	2.5	0.09	0.014	0.038	290.4	115	11.52	4.35	84.13	449	20.6	164
13	3.56	2.43	0.15	0.012	0.045	273	105.8	8.91	13.91	77.18	480	16.6	170
14	3.56	2.21	0.17	0.013	0.039	---	---	---	---	---	464	13.8	168
15	3.44	2.68	0.23	0.012	0.043	185	93.16	10.47	17.64	71.89	488	11.7	167
16	3.33	2.77	0.42	0.013	0.036	240.6	104.9	11.85	20.93	67.22	527	16.8	186

**Tabla4.** Continuación.

Test	Mn ini	Mn 1	Mn 2	Mn 3	Mn4
5	0.81	--	0.36	0.21	0.26
6	0.6	0.48	0.27	0.1	0.15
7	0.58	0.45	0.25	0.19	0.15
8	0.59	0.4	0.21	0.09	--
9	0.64	0.44	0.3	0.18	0.13
10	0.6	0.37	0.21	0.1	0.72
11	0.47	0.32	0.17	0.07	0.1
12	0.46	0.27	0.14	0.06	0.09
13	0.57	0.391	0.22	0.11	0.15
14	0.59	0.38	0.23	0.14	0.17
15	0.88	---	0.42	0.2	0.23
16	0.61	0.4	0.19	0.1	0.42

Nna: Conteo de nódulos en el área

Nnl: Conteo de nódulos lineal.

Mn ini: Contenido de manganeso inicial antes de la adición.

Mn 1: Contenido de manganeso después de la primera adición.

Mn 2: Contenido de manganeso después de la segunda adición.

Mn 3: Contenido de manganeso después de la tercera adición.

Mn 4: Contenido de Manganeso después de la adición del FeSi

Corno se puede apreciar este es un proceso factible para la producción de FNF y para ello habría que considerar:

- Porcientos de Silicio lo mas bajo posible, hasta un 0.3% sería aceptable.
- Porcientos de azufre lo mas bajo posible.
- Temperaturas entre 1300 y 1350°C
- Contenidos de carbono de alrededor de 3%
- Adiciones de óxido de hierro en cantidades como máximo de un 5% de la carga

La desventaja del proceso está en la influencia que tiene el silicio en el mismo, ya que de haber presencia elevada de silicio la eliminación del manganeso no tiene lugar.

## Proceso con el uso de sulfato de sodio

Los experimentos fueron desarrollados en el horno de alta frecuencia, usando crisoles de grafito y una carga de alrededor de 200g con una composición igual a (1). El sulfato de sodio fue usado en forma de polvo y fue adicionado a la superficie del metal fundido. La influencia de la cantidad de adición, el tiempo de reacción y de la temperatura fueron analizadas.

## Influencia de la cantidad de adición

Fueron realizados experimentos variando la cantidad de adición desde un 0.5 % de la carga hasta un 10 % de la misma. Como se puede apreciar en la tabla 5 y en la figura 9 a medida que aumenta el porcentaje de adición disminuye la cantidad final de **Mn**.

**Tabla 5.** Composición final del baño después de una determinada adición de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

% de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Mn %	S %	Si %	Ti %	V %	% Elim Mn.
0	0.72	0.006	0.1	0.003	0.017	0
0.5	0.62	0.035	0.09	0.003	0.017	13.88
1	0.56	0.056	0.07	0.002	0.016	22.2
3	0.37	0.102	0.09	0.002	0.01	48.61
5	0.37	0.18	0.07	0.003	0.001	48.61
7.5	0.22	0.155	0.03	0.002	0.006	69.44
10	0.13	0.198	0	0.001	0.004	81.94

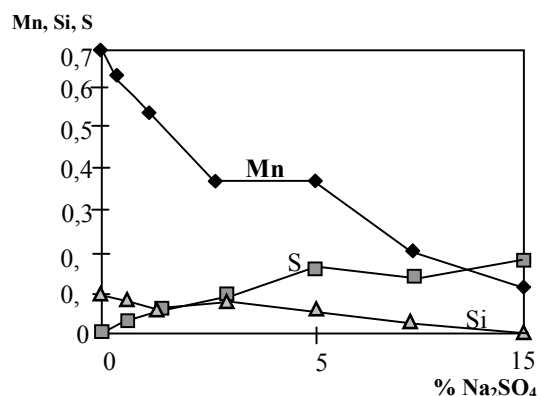
Disminuciones del % de Si y aumentos en el de azufre fueron también observados. La reacción se muestra un poco violenta y hay posibilidades de salpicaduras de metal debido a la evolución de gases que se desarrolla especialmente cuando las adiciones son grandes.

Adiciones de más del 5% no son aconsejables debido a la salpicadura o habría que tomar precauciones especiales en estos casos, para evitar la pérdida de metal.

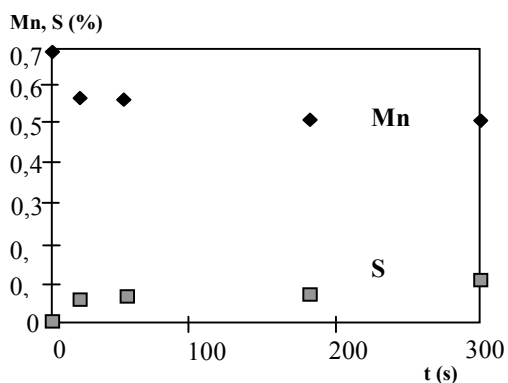
## Influencia de la cantidad de silicio en el baño

Como se puede apreciar en la tabla 6 para cantidades de silicio aumentando, disminuye la eliminación del manganeso, ya que una parte del azufre reacciona con el silicio. Es por esto que cantidades de silicio menores de 0.5% son deseables.





**Fig. 9.** Variación de la composición para diferentes adiciones de sulfato de sodio.

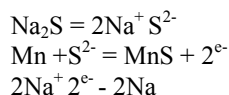


**Fig. 10.** Variación de la composición con el tiempo para una adición del % de sulfato de sodio.

**Tabla 7.** Influencia del tiempo de espera después de la adición en la composición química final.

Elementos %	Contenido Inicial	Tiempo de espera después de la adición			
		30 seg.	1 min.	3 min.	5 min.
Mn	0,72	0,56	0,56	0,54	0,54
C	3,31	3,21	2,98	3,02	2,78
S	0,006	0,056	0,064	0,069	0,119
Si	0,1	0,07	0,05	0,06	0,01

Esto se podría explicar si viéramos la reacción desde el punto de vista iónico



La recomendación en cuanto a este parámetro es mantenerlo lo mas corto posible, entre 30 segundos y 1 minuto.

**Tabla 6.** Influencia del Si en la eliminación del Mn en el proceso con sulfatos.

% Si inicial	Composición final	
	Mn %	Si %
0,5	0,46	0,27
1	0,54	0,56
2	0,54	1,02

### Influencia del tiempo de reacción.

Fueron realizados experimentos con tiempos de espera variando desde 30 segundos hasta 5 minutos después de la adición, tomando muestras para composición química en cada uno de ellos.

Como se puede observar en la figura 10 y con más claridad en la tabla 7 después de un tiempo corto de eliminación la cantidad de manganeso se mantenía constante y el contenido de azufre se incrementaba. En los primeros segundos del proceso es que ocurre el desprendimiento del sodio gaseoso lo que genera burbujeo y así cataliza la reacción o mejor dicho el transporte de los productos de la reacción hacia la escoria. Después de esta evolución de gases el transporte se hace mas difícil, lo que explicaría la no variación de los porcentos de manganeso. A medida que pasa el tiempo se disuelve una cantidad mayor de azufre desde la escoria hacia el baño que reacciona con el manganeso pero que demora tiempo en transportarse hacia la superficie.

### Influencia de la temperatura

Adiciones a temperaturas variadas entre 1170 y 1400°C fueron hechas para estudiar la influencia de la misma. Los resultados se pueden observar en la figura 11. Aunque la influencia de la temperatura no es grande, como se puede apreciar, es aconsejable el uso de temperaturas no elevadas; ya que a medida que la temperatura aumenta la reacción se hace más violenta y mayor aun es la salpicadura.

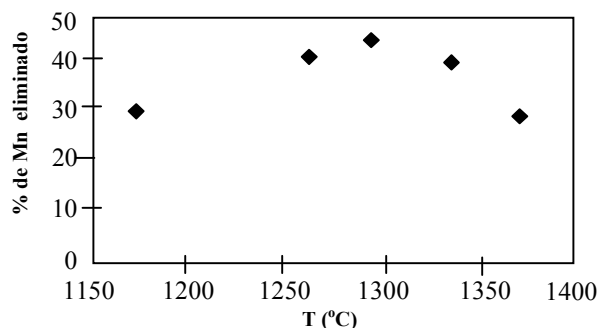


Fig. 11. Influencia de la temperatura en la eliminación del manganeso usando sulfato de sodio.

## Ventajas y desventajas del proceso

Se pueden lograr eliminaciones adecuadas de las cantidades de manganeso (hasta el 80%), pero el incremento en los porcentos de azufre es bastante grande lo que hace necesario el uso de desulfuración previa al tratamiento con Mg.

El Silicio también es eliminado y cuando se encuentra en porcentos elevados hace disminuir la eliminación del Mn.

Como resumen se pudiera decir que es necesario:

- % de silicio no mayores de 0.5 %.
- Temperaturas alrededor de los 1300°C.
- Eliminar la escoria un tiempo corto después de la adición.
- Se hace necesario desulfurar antes de efectuar el tratamiento de nodulización.

## Proceso con el uso de PVC

Para los experimentos fue empleado PVC en forma de granos. A un hierro con composición (1) le fueron añadidas diferentes cantidades de PVC a la superficie del metal, teniendo lugar un gran desprendimiento de gases de color oscuro. Al analizar la composición química después de la adición (tabla 8) se puede observar que la eliminación fue nula o en otras palabras que el rendimiento del PVC fue cero. Esto es debido a que todo el cloro gaseoso abandonó el baño inmediatamente sin reaccionar.

Tabla 7. Manganeso final después de una adición de PVC en la superficie del baño

Adición en la superficie	
% PVC adic.	Mn final
0,5	0,67
1	0,69
3	0,67
5	0,59
7,5	0,61

T oC	Mn final	% elim.
1172	0,51	29,17
1267	0,42	41,67
1293	0,4	44,44
1331	0,42	41,67
1372	0,51	29,17

10	0,63
----	------

Tabla 8. Composición química final después verter el metal sobre el PVC.

Adición en el fondo del crisol				
% PVC adic.	Si final	C final	Mn final	% de elim.
0,5	0,12	3,27	0,56	22,22
1	0,1	3,32	0,49	31,94
3	0,11	3,55	0,36	50,00

De esta forma se demostró que la adición a la superficie es completamente ineficiente y el uso de formas diferentes de adición son necesarias. Otra de las formas intentadas hasta ahora es la de verter el metal en un crisol el cual contiene en el fondo el PVC. Diferentes adiciones fueron hechas variando desde un 0.5 a un 3% de adición. Con la última de las adiciones hubo bastante salpicadura y pérdida de metal debido a la violencia de la reacción. Los resultados de estos experimentos se pueden ver en tabla 7. Esta parte del trabajo esta aun en proceso de investigación y requiere de más experimentos pero hasta ahora se puede concluir que:

- Puede llegarse a una buena eliminación siempre y cuando se use un método de adición adecuado
- Hay ligeros incrementos en el contenido de carbono
- El contenido de Silicio no se afecta con el proceso.

Con el uso de PVC se generan una gran cantidad de gases, cloruros específicamente que son dañinos para el hombre y el ambiente por lo que se requieren de algunas inversiones para su uso adecuado.

## 7. Conclusiones

Con este trabajo se ha demostrado que es posible la eliminación del manganeso con cada uno de los procesos estudiados, y que el uso de óxido de hierro se muestra como

el mas factible debido a su bajo costo y a los altos porcentajes de eliminación posibles.

Para un buen aprovechamiento de este proceso es necesario el uso de temperaturas relativamente bajas, concentraciones iniciales de silicio bajas y adiciones de óxido de hierro de acuerdo con los niveles de manganeso. Los hierros nodulares producidos por este método presentaron buenas propiedades mecánicas con conteos de nódulos superiores a los producidos con arrabios.

El proceso que usa sulfato de sodio como agente para la eliminación, presenta el problema de que hace aumentar los contenidos de azufre en el baño por lo que es necesario una desulfuración posterior al tratamiento con dicho sulfato.

El inconveniente presente con el uso de PVC es la generación de cloruros gaseosos que son altamente dañinos por lo que su uso conlleva a determinadas inversiones en cuanto a extractores y procesadores de gases.

El uso de cualquiera de estos métodos hace factible la producción de hierros nodulares ferríticos directamente de fundición, y la selección del método adecuado tendrá que ver con las características específicas de cada fundición. El uso de chatarra de acero se percibe como una variante más económica para la producción de este tipo de material directamente de fundición.

## Bibliografía

1. C.F.Wilford, J.A.Behring "A new technique for producing as-cast Ductile iron." *Modern Casting* p 32, Mayo 1992.
2. D.M.Stefanescu, "Production of as-cast ferritic and ferritic-pearlitic ductile iron in green sand molds." *AFS International Cast Metals Journal* p 23, junio 1981.
3. A.Reynaud, "Procédés de affinage sélectif du manganeso des fontes" *Fonderie-Fondeur D'aujourd'hui* p 16, diciembre 1994.
4. M.Svilar, J.F.Wallace "Removal of aluminium from gray cast iron to reduce pinholes." *AFS Transactions* 78-128, p 421.
5. A.A.Saffah, F.R. Sale "Influence of carbon on the removal of copper from iron melts with sulfide slags, *Journal of the Iron and Steel Institute* p 52, enero 1972.
6. Harry V. Makar, Beverly W. Dunning Jr, "Use of sodium sulfate for copper removal from molten iron". *Journal of Metals* p 19, julio 1969.
7. "roshi Horie y otros, "Removal of manganese from molten cast iron using potassium sulphide" *Cast Metals* volume 7, number 3, p 135,
8. R.N. Andrews y otros "Removal of excess manganese from gray iron using polyvinylchloride as a chlorine source", *AFS Transactions* 84-54 p 505.
9. Herbert.H.Kellog "Thermodynamic relationships in chlorine metallurgy", *Journal of Metals*, Junio 1950, *Transactions AINM*, vol 188 p862.
10. R.B Coates, H.J. Leyshon, "Refining molten iron by chlorine treatment", *BCIRA Journal* julio 1963, p 451.
11. A.P. Prasad y otros "External refining of molten cast iron", *Cast Metals* volume 5, number 4, 1993, p 22.
12. R.W. Heine, "Major aspects of processing cast irons" *AFS Transactions* 94-201, p 985.
13. J. Elliot y otros "Thermochimistry for Steelmaking" Pergamon Press 1963.
14. O. Kubaschewski y E. LL. Evans "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press 1956.
15. G.R. Belton, "How fast can we go? The status of our knowledge of the rates of gas-liquid reactions.", *Metallurgical Transactions B* volume 24B, abril 1993, p 241.
16. D.R. Sain, G.R. Belton, "The influence of sulphur on interfacial reaction kinetics in the decarburization of liquid iron by carbon dioxide", *Metallurgical Transactions B* volume 9B, septiembre 1978, p 403.

---

## Production of ferritics nodular irons directly from foundry leaving of high manganese scrap steel

### Abstract

The production of nodular irons with main ferritic is usually achieved with the use of special arrabios with contained first floor of elements formadores of carbides, or by means of long and expensive thermal treatments. These arrabios has high prices, for what becomes necessary the search of more economic variants for the production of this material type. The objective of this work is the obtaining of this material using like load steel scrap, which has a price a lot but I lower.

The structure of the womb in the nodular iron, depends on its chemical composition, its cooling speed, as well as of the form and quantity of graphite nodules. When is wanted a main ferritics, the elements who make the perlitic structure they should be maintained in contents the lowest thing possible for less suseful this way the solidification according to the diagram.

The scrap use outlines the problem of the present manganese levels in the same one (generally between 0.6 and 0.8%). The manganese that is an element who make the perlitic structure avoids the obtaining of high elongations since the womb it

would be never completely ferritic. It is for this reason that if she/he wants himself to use steel scrap as load material it is necessary the study in ways of eliminating it of the bathroom.

For the elimination of the manganese diverse references exist in the literature to processes developed with the help of chlorine, oxygen, sulfates, iron oxide, and processes with the use of ovens to the hole.

In this work the elimination of the manganese by means of the use of iron oxide, Sulfate of sodium, and PVC. it has been investigated, arriving to feasible solutions for the production of this iron type.

The first of the three methods has demonstrated to be since the most feasible the second the content of sulfur it increases in the bathroom, requiring a previous desulfuración to the esferoidización treatment and the third of the methods remove a great quantity of harmful gases; what would need of a great investment as for extractors and processors of these gases.

The critical factors in the process that uses iron oxide for the elimination of the manganese are: temperature, chemical composition of the bathroom and present elements in the scum With the same one eliminations of the manganese have been achieved of until 80% of the initial content and foundries ferríticas with elongations of until 23%.

**Key words: Iron nodular, foundry.**