

CARACTERIZACIÓN DE LAS ESCORIAS DE CUCHARA DE SIDERAR

*Elena Brandaleze¹
Alejandro Martín¹
Roberto Donayo²
Jorgelina Pérez²
Adolfo Gómez²*

Resumen

Se caracterizan escorias de cuchara para comprender el comportamiento a alta temperatura y establecer la agresividad sobre los refractarios de la línea de escoria de las cucharas de acero. El propósito es aumentar el tiempo en servicio, cumpliendo con los requerimientos metalúrgicos de los aceros. Sobre muestras de varias coladas, se determinan las temperaturas críticas y se realizan ensayos de DTA-TG. Se identifican las fases cristalinas y se calculan las viscosidades. Además, se correlacionan datos con el análisis termodinámico en base a diagramas ternarios. Por último se realiza un estudio post mortem y se comparan los resultados con los obtenidos de ensayos dipping test. En este trabajo se identifican los mecanismos de desgaste ocasionado por la escoria sobre los ladrillos de MgO-C, e identificar las fases que promueven el desgaste y contribuyen a la desintegración de los granos de MgO por la penetración de líquido a través de los bordes de subgranos. La información obtenida brindó fundamentos a los cambios realizados en el proceso en cuanto al control de FeO, MnO y MgO. Se determinaron los mecanismos que actúan durante el ataque y esto finalmente proporcionó un incremento progresivo de la vida del refractario en servicio.

Palabras-clave: escoria; refractarios; magnesia-carbono; cuchara

Trabajo a ser presentado en el XXXVI Seminario de Acería de la ABM, Florianópolis, Mayo 2005.

(1) Instituto Argentino de Siderurgia, Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Prov. de Buenos Aires, Argentina. siderurgia@siderurgia.org.ar

(2) SIDERAR SAIC, Planta General Savio, Casilla de Correo 801, 2900 San Nicolás, Prov. de Buenos Aires, Argentina.

1. INTRODUCCIÓN

Los mecanismos de desgaste de los refractarios no sólo son consecuencia de la interacción con la escoria, sino que también dependen del grado de acero y la calidad del refractario. Gran parte de los mecanismos en juego no sólo están relacionados con las reacciones de equilibrio asociadas, ⁽¹⁾ sino que la complejidad del ataque involucra otros fenómenos que actúan sinérgicamente. ⁽²⁾

En este marco se debe contemplar la influencia de propiedades tales como la basicidad y viscosidad, el comportamiento durante la fusión y las fases presentes en las escorias a altas temperaturas.

Se analiza la influencia de la composición química, esto es la incidencia del FeO, MnO y MgO de distintas escorias de cuchara sobre los mecanismos que actúan en el desgaste de la línea de escoria constituida por ladrillos de MgO-C. Dichos resultados se correlacionan con la información obtenida por microscopía óptica y electrónica sobre muestras de MgO- C post mortem y sometidas a ensayos de dipping test. Esto permitió identificar los mecanismos intervinientes en el desgaste de los ladrillos.

1. DESARROLLO

Muestras: se seleccionaron 6 muestras de escorias para realizar los ensayos de dipping test sobre muestras de MgO-C. Se adoptó como criterio para la selección que presentaran distintos tenores de FeO, MgO, MnO y P₂O₅ para estudiar la incidencia de dichos óxidos sobre el desgaste de los ladrillos. Tabla 1

Tabla 1. Composición química de las escorias en estudio.

Colada	Composición química								
	Tipo	SiO ₂ (%)	CaO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	MnO (%)	FeO (%)	P ₂ O ₅ (%)	S (%)
1	DTS	4,2	50,7	35,0	11,2	0,13	1,16	0,054	0,40
2	DTS	3,9	48,5	34,8	11,7	0,26	1,69	0,013	0,56
3	DTS	2,4	49,1	34,9	16,5	0,27	1,91	0,043	0,29
4	DTS	5,2	48,0	32,5	10,7	0,18	2,01	0,023	0,74
5	DLF	3,9	48,2	32,6	8,7	1,81	5,13	0,087	0,36
6	ALF	5,7	51,3	26,6	10,2	1,84	4,19	0,11	0,44

En la determinación de las propiedades físicas de las escorias se consideraron muestras de escorias extraídas en diferentes condiciones: ALF (arriba al LF), DLF (después del LF) y DTS (luego de la estación de tratamiento) para analizar la evolución a lo largo del proceso. Por último el trabajo contempla además un estudio post mortem sobre una muestra de ladrillo de MgO-C, extraída de la línea de escoria luego de una campaña.

2.1 Propiedades de las escorias

Temperaturas críticas: para comprender el comportamiento a las temperaturas de proceso de las escorias, se determinan en primer lugar las temperaturas críticas que incluyen: IT (temperatura inicial), ST (temperatura de ablandamiento), HT (temperatura de hemisferio) y FT (temperatura de fluidez). El ensayo se realizó mediante un equipo Leco AF500. Las muestras de escoria molida, se mezclan con dextrina en solución acuosa y se conforman los conos sobre un molde de bronce. Luego se extraen y se pegan sobre una base de alta alúmina. Se ubica dicha base

en el interior del horno y se inicia el calentamiento hasta una temperatura máxima de 1650 °C. Mediante un sensor óptico se determinan las cuatro temperaturas. Tabla 2

Tabla 2. Temperaturas críticas de las escorias de cuchara analizadas.

Colada	Tipo	IT °C	ST °C	HT °C	FT °C
1	DTS	1339	1341	1350	1367
2	DTS	1328	1337	1342	1365
3	DTS	1349	1351	1359	1371
4	DTS	1371	1372	1375	1386
5	DLF	1340	1342	1343	1345
6	ALF	1007	1026	1348	1355

* Es importante mencionar que las temperaturas críticas se determinan por duplicado.

Basicidad y viscosidad

Se calcula el índice de basicidad y la viscosidad de las escorias debido a que ambas propiedades son determinantes de las fases presentes y el comportamiento frente a la corrosión sobre la línea de escoria. En la Tabla 3, se presentan los resultados obtenidos de basicidad binaria (IB2), ternaria (IB3), cuaternaria (IB4).

Tabla 3. Basicidades de las escorias.

Colada	Tipo	IB2	IB3	IB4
1	DTS	12,2	1,3	1,6
2	DTS	12,5	1,3	1,6
3	DTS	20,5	1,3	1,8
4	DTS	9,3	1,3	1,6
5	DLF	12,35	1,3	1,6
6	ALF	8,9	1,6	1,9

IB2= CaO/SiO_2

IB3= $\text{CaO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$

IB4= $\text{CaO} + \text{MgO}/(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$

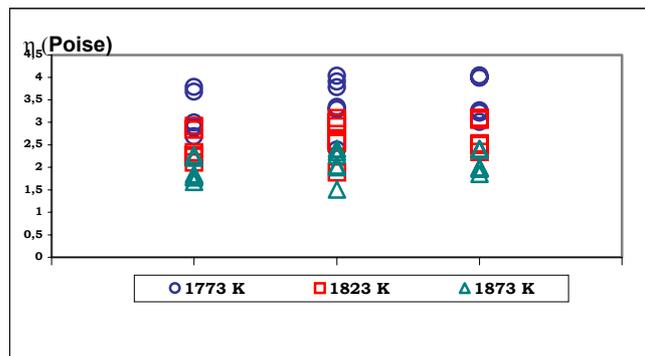


Figura 1. Evolución de las viscosidades de las escorias durante el proceso en el rango de temperaturas entre 1500 °C (1773 K) y 1600 °C (1873 K).

Los valores de viscosidad calculados mediante el modelo teórico de Urbain, en base a la composición química, se calculan sobre todas las muestras en las condiciones (ALF, DLF y DTS) para conocer la evolución de dichas propiedades durante el proceso. Figura 1.

2.2 Identificación de fases cristalinas

Se identifican las fases cristalinas presentes en las muestras de escoria (ALF, DLF y DTS) mediante difracción de rayos X. Las escorias están constituidas por las fases: hexaluminato de calcio ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), periclusa (MgO) y $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. No obstante, suelen presentarse porcentajes de CaO , Al_2O_3 y CaFeO_2 .

2.3 Análisis térmico diferencial (DTA) y termogravimétrico (TG)

En ambos casos, el ensayo se realiza sobre una muestra de 200 mg de escoria. Se calienta hasta 1400 °C a una velocidad de 10 °C / min, en crisoles de PtRh. La atmósfera empleada es de aire y dinámica. Las muestras ensayadas corresponden a las coladas 1 y 3 en la condición (DTS). Las Figuras 2, 3, 4 y 5 presentan las curvas

correspondientes al análisis térmico diferencial y termogravimétrico de las muestras. Se identifican los picos que determinan las transformaciones principales y sus valores respectivos de temperaturas. Los datos obtenidos se correlacionan con las temperaturas de líquidos de las escorias determinadas a través de diagramas de equilibrio.

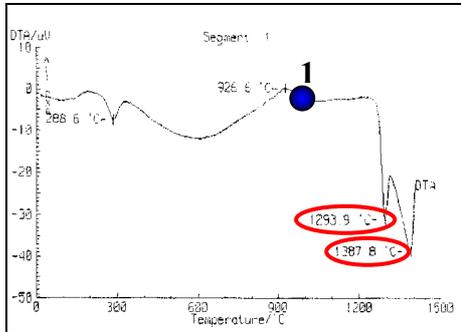


Figura 2. Curva de análisis térmico diferencial realizado sobre la muestra de la colada 1.

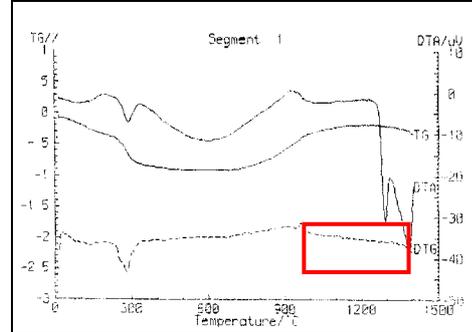


Figura 3. Curva de análisis térmico diferencial realizado sobre la muestra de la colada 1.

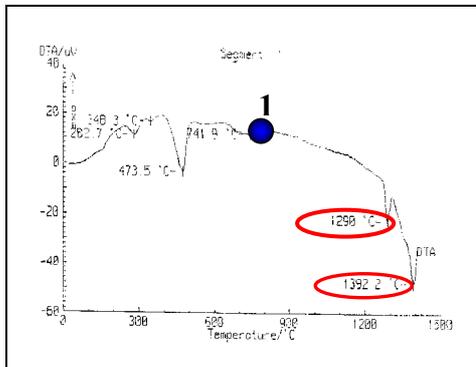


Figura 4. Curva de análisis térmico diferencial realizado sobre la muestra de la colada 3.

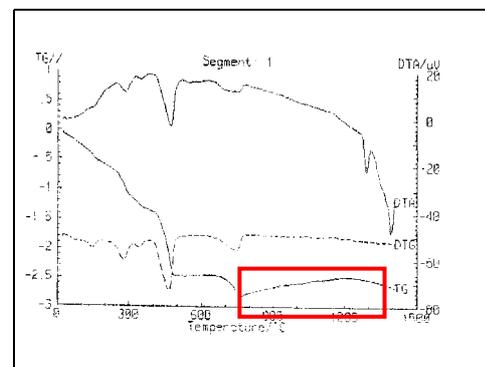


Figura 5. Curvas de análisis térmico diferencial, su derivada y termogravimétrica realizadas sobre la muestra de la colada 3.

Se inicia la fusión de las escorias en el punto 1. Se identifican dos picos de formación de fases líquidas, a temperaturas aproximadas a 1291 °C anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y a 1391 °C mayenita ($12 \text{CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3$). La fusión completa ocurre a temperaturas superiores a la de 1450 °C (temperatura límite del ensayo). Las curvas de TG y DTG permiten comprobar que las transformaciones ocurren prácticamente sin pérdida de masa.

2.4 Estudio postmortem

Se observa la muestra mediante una lupa estereoscópica Wild M5A. La escoria adherida a la superficie del refractario presenta poros y contiene granos de material refractario en su interior (Figura 6). Los granos de MgO, desprendidos del ladrillo, presentan distintos tamaños y grado de ataque. En la interfase escoria – refractario se observó una adherencia de la escoria al ladrillo de tipo química sobre los granos de MgO y la liga del refractario.

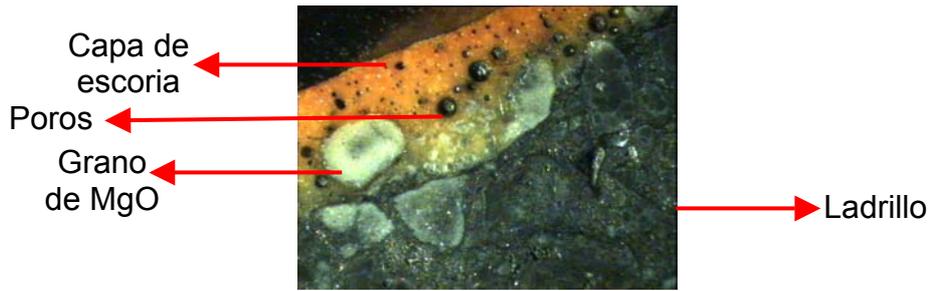


Figura 6. Escoria adherida con poros y granos de MgO en el interior. M 6x)

En el SEM se corroboró la presencia de fragmentos de granos de MgO en el interior de la capa de escoria con el mapeo de Mg. También se determinó la distribución de Ca y Al en dicha capa de escoria (figura 7). Para conocer la evolución de los óxidos presentes tanto en la escoria como en la interfase se realizan análisis secuenciales mediante la técnica de EDS, desde la superficie exterior de la muestra hacia el interior del ladrillo (figura 8).

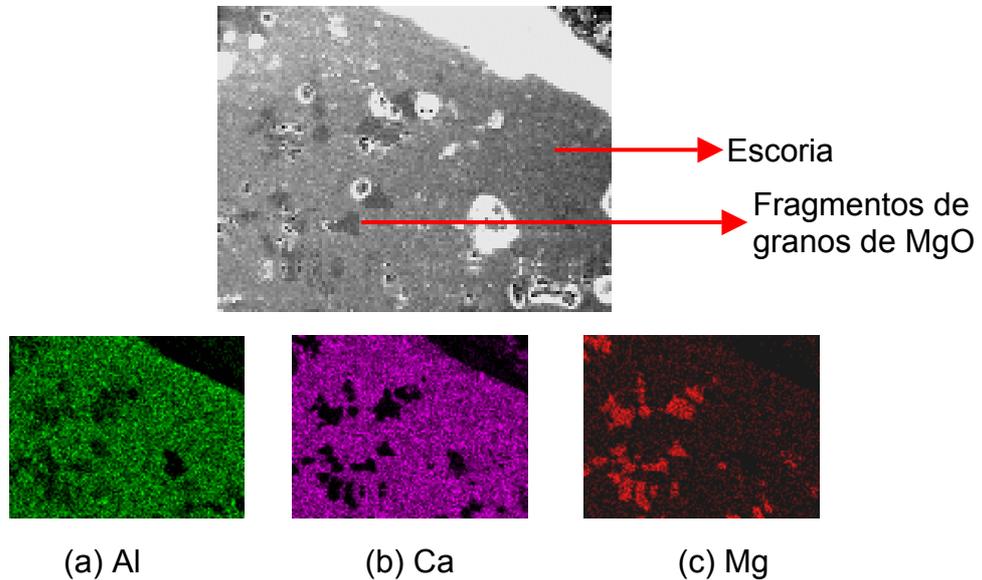


Figura 7. Capa de escoria adherida con presencia de granos de MgO y mapeos de los elementos Al, Ca y Mg. M 600x)

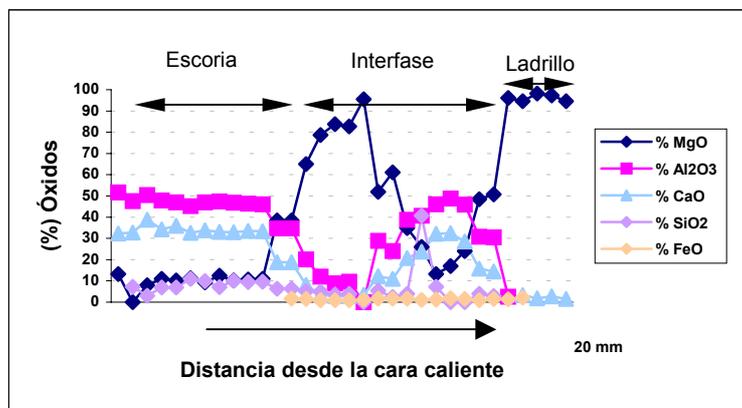


Figura 8. Evolución de los óxidos desde la cara caliente hacia el interior del ladrillo.

A partir del gráfico se puede deducir que existe penetración de Fe, la presencia de este elemento se determina en la interfase escoria – refractario. Además, los picos

de MgO en la interfase indican una mayor concentración de éste óxido y la presencia de granos o fragmentos de granos de MgO en la capa más interna de escoria. La penetración de la escoria ocurre a través de los bordes de subgrano de MgO y el desprendimiento de los mismos es uno de los mecanismos de desgaste presentes. La distribución de elementos indica que la penetración es de aluminatos de calcio.

2.5 Ensayo de dipping test

Los ensayos de dipping test consisten en un método de evaluación de la corrosión en forma dinámica. El ensayo se realiza en un horno ASTRO, a una velocidad de calentamiento de 8 °C/ min y a hasta una temperatura de 1600 °C con atmósfera inerte. La muestra se sumerge en escoria y se rota durante 30 minutos. Los resultados obtenidos mediante microscopía óptica y electrónica se resumen en la Tabla 4.

Tabla 5. Comparación de resultados obtenidos en los ensayos de dipping test realizados sobre muestras de MgO-C.

Escoria	↳ Espesor promedio de capa de escoria adherida a la superficie de la muestra (mm) ✓ Profundidad de ataque (mm)	Observaciones
1 ↓ MnO ↓↓ FeO	↳ 1,94 mm ✓ 0,8 mm	→ Se identifican gotas de Fe metálico → Se manifiesta adherencia química de la escoria
2 ↓ P ₂ O ₅	↳ 0,35 mm ✓ 0,2 mm	→ Se identifican gotas de Fe metálico → Baja profundidad de ataque → Sobre esta muestra se determina el menor ataque de la escoria. (Se registra la menor profundidad de ataque)
3 ↓ SiO ₂ ↑↑ MgO ↑ FeO	↳ Variable entre 0,52 – 3,19 mm ✓ 0,2 mm	→ Baja profundidad de ataque. A pesar de tener 16,5 % MgO, no disminuye el ataque respecto de la colada 2
4 (DTS) ↑ SiO ₂	↳ Variable entre 0,07 – 0,13 mm -	→ La escoria presenta dos fases: silicoaluminato y otra que contiene Mg. → Se identifican gotas de una fase constituida por Fe-Mn asociada a Ti. Esta fase se ubica en la liga del ladrillo y en la liga intercrystalina de los granos de MgO.
5 ⇒ MgO ↑↑ MnO ↑↑ FeO ↑↑ P ₂ O ₅	↳ Variable entre 0,2 – 1,5 mm ✓ 1,6 mm	→ En la escoria se observan fragmentos de MgO. → Se observa penetración de la escoria en los poros del refractario → Se identifican gotas de una fase constituida por Fe-Mn-P. Esta fase se ubica no sólo en la liga del ladrillo sino que también en la liga intercrystalina de los granos de MgO. → Presenta la mayor profundidad de ataque a los 30 min de ensayo.
6 (ALF) ↑ SiO ₂ ↑ MgO ↑↑ MnO ↑↑ FeO ↑↑ P ₂ O ₅	↳ Variable entre 0,5 – 5 mm ✓ 1,1 mm	→ En la escoria se observan fragmentos de MgO y cristales de espinela. → Presenta la alta profundidad de ataque a los 30 min de ensayo

En todas las muestras se observa la presencia de grafito en la interfase que garantiza que no existió decarburación durante el ensayo. Además, se pudo

comprobar que en todos los casos la penetración de fases de la escoria es a través de la liga del ladrillo y entre los bordes de subgranos. La presencia de dendritas con Mg que se incrementan en proporción en la capa de escoria desde la superficie externa hacia el ladrillo indica que existe saturación en dicho óxido en las distintas escorias. Por último se realiza una comparación de la evolución de los óxidos desde la periferia hacia el interior de la muestra ensayada para todas las escorias con el objetivo de evaluar la agresividad de cada una sobre el refractario. En la Figura 9, se presentan los gráficos de % de óxidos vs profundidad de ataque en mm para cada escoria.

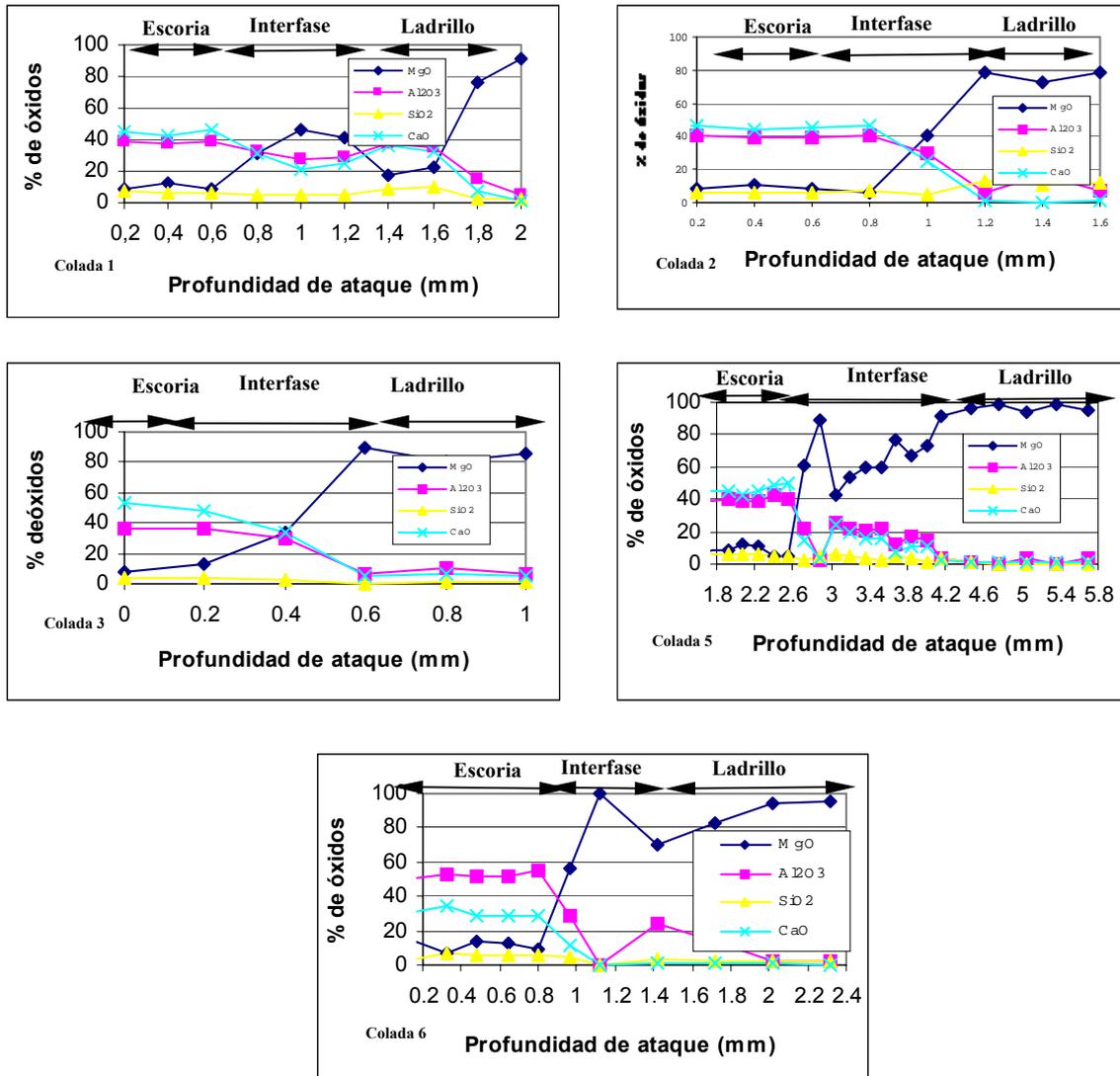


Figura 9. Comparación de la profundidad de ataque en las muestras de dipping test.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

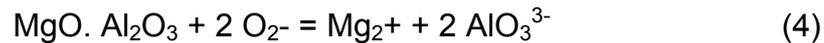
El equilibrio de las fases presentes, el comportamiento de la viscosidad de la escoria, la composición química, la presión parcial de oxígeno y la temperatura representan claves de importancia en los procesos del horno cuchara tanto como en la estación de tratamiento.

De acuerdo a los resultados obtenidos de las temperaturas críticas se pudo comprobar que las mayores temperaturas críticas se registran en las escorias que

poseen mayores contenidos de MgO (dado que dicho óxido favorece la formación de fases sólidas) y las menores temperaturas de fusión se determinaron para las escorias con mayores contenidos de FeO y MnO.

Tanto el coeficiente de actividad del MnO como el de los óxidos de hierro Fe₂O en la escoria cambian en función del agregado de MgO.

De acuerdo a Park y Lee (3), la basicidad (IB3) presenta un buen ajuste con la solubilidad del MgO. Realizando el análisis sobre el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ a 1600 °C, el máximo de solubilidad del MgO (14%) y se presenta para el valor IB3 = 0,7. A dicha basicidad se forma en general el film de MgO. Al₂O₃ sobre el refractario. El equilibrio entre la escoria y la espinela se puede describir a través de (4).



Las escorias en estudio presentan en general valores de basicidad que resultan dentro del área remarcada determinados y superiores a 1 (figura 10). A medida que la basicidad se incrementa desde 1,1 a 1,6 la solubilidad del MgO disminuye desde 8 % a 6 %.

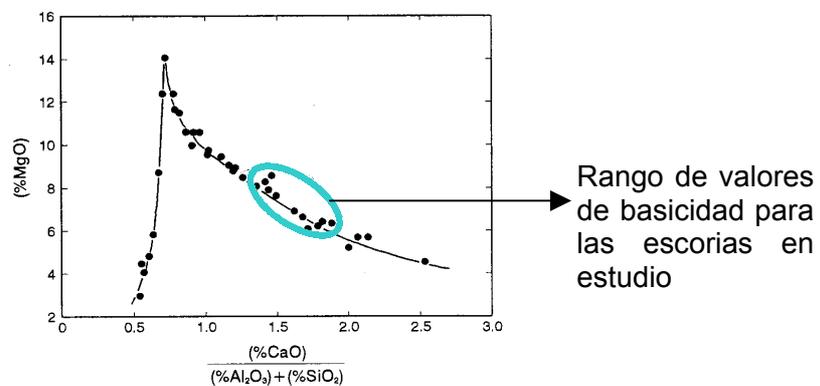


Figura 10. Efecto de la basicidad sobre la solubilidad del MgO en el sistema CaO-Al₂O₃-SiO₂ a 1600 °C.

Los resultados obtenidos a través del ensayo de DTA-TG, el análisis en bases a los diagramas ternarios asociados y los datos de temperatura de fluidez permiten pensar que las fases líquidas anortita (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) y mayenita (12CaO·7Al₂O₃) comienzan a penetrar en el ladrillo a temperaturas de 1291 °C en adelante.

El estudio post mortem realizado a través de la microscopía óptica y electrónica permitió determinar que la escoria adherida al ladrillo estaba constituida por capas, una más externa constituida por silicoaluminato de calcio (matriz) y la capa más interna que contiene mayor porcentaje de MgO. En esta última se hallaron fragmentos de granos de MgO dispersos o granos de MgO completos desprendidos del ladrillo.

Se observa también la penetración de FeO de la escoria hasta aproximadamente 18 mm de profundidad en el ladrillo. De acuerdo a Seetharaman la disolución del MgO en el sistema CaO-FeO-SiO₂ bajo condiciones estáticas produce la formación de magnesiowustita o (Mg,Fe)O en solución sólida, ella sufre una disolución instantánea en la escoria permitiendo la concentración de MgO en la interfase.⁽⁴⁾ Esto permite justificar en parte, la mayor concentración de este óxido en la capa más interna de la escoria adherida al ladrillo.

Los ensayos de dipping test corroboraron los mismos mecanismos de acción de la escoria sobre el refractario, a excepción de la penetración del Fe que no fue observada debido al tiempo de ensayo (30 min).

Se comprobó que las escorias más agresivas son aquellas que presentan los mayores porcentajes de MnO, FeO y en algunos casos aquellas que contienen P₂O₅. Se observa que la colada 5 alcanza la mayor profundidad de ataque (1,6 mm). En las escorias 5 y 6 se observan nuevas fases líquidas que contienen Fe-Mn con o sin P, que acentúan la acción corrosiva. Esto se deduce a partir de los sistemas FeO_x – P₂O₅ y FeO_x – MnO. ^(5,6)

Se pudo comprobar también que las escorias se hallaban saturadas y que porcentajes de MgO mayores al 12 %, no resultan en mayores beneficios para la protección del refractario, sacrificando los requerimientos metalúrgicos sobre las mismas.

Por lo tanto las adiciones de dolomita que eleven sobre este valor el contenido de MgO, no garantizan una vida más prolongada de la línea de escoria. Sin embargo, es relevante aquí evitar el paso de escoria del convertidor, que incrementa los contenidos de FeO, MnO y P₂O₅ o evitar (en el caso de prácticas de adición de escorias recirculadas de cuchara) posibles contaminaciones con escorias de convertidor.

De acuerdo a lo expresado por Lee,⁽⁷⁾ la escoria penetra por fenómenos de capilaridad a través de la porosidad abierta del refractario. La viscosidad de la escoria influye en la velocidad de disolución tanto como la relación de tensiones interfaciales y difusión en los procesos de corrosión que además están fuertemente determinados por la temperatura. De modo que a mayor temperatura mayor velocidad de corrosión.

Los resultados de este trabajo proporcionaron fundamentos a los cambios realizados en las practicas operativas proporcionando un incremento en la vida de la línea de escoria. En la Figura 11, se presentan los resultados de la evolución de los refractarios en estudio durante el año 2004.

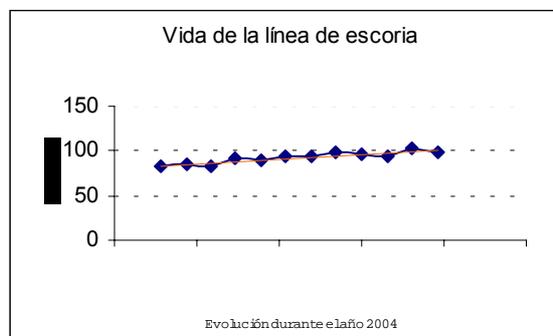


Figura 11. Evolución de la línea de escoria durante el año 2004.

6. CONCLUSIONES

1. El estudio post mortem asociado a los resultados obtenidos mediante DTA-TG y la difracción de rayos X, permitieron determinar que los mecanismos de desgaste ocasionados por la escoria sobre los ladrillos de MgO-C involucran la penetración de escoria por capilaridad; las fases líquidas anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) y mayenita (12CaO.7Al₂O₃) ingresan a través de la liga del ladrillo y por bordes de subgranos causando el desprendimiento de los mismos. Con tiempos prolongados en servicio se detecta la penetración de FeO.
2. La variación localizada de composición química en la escoria da lugar a la precipitación de MgO que con el tiempo contrarresta en parte la corrosión.

3. Para ciertos contenidos de MnO, FeO y P₂O₅ se forman fases líquidas que promueven aun más el ataque por actuar tanto en la liga del ladrillo como en la liga intercrystalina de los granos de MgO.
4. Los ensayos de dipping test permitieron corroborar los mecanismos de desgaste y establecer la agresividad de las escorias.
5. Los contenidos mayores al 12 % de MgO no contribuyen a disminuir el desgaste del refractario.
6. A partir de los resultados obtenidos en este trabajo se pudo brindar fundamentos a las prácticas que se realizan en la planta que dieron lugar a un incremento en la vida de la línea de escoria.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. JANSSON, S.; BRABIE, V. BOHLIN, L. Corrosion mechanism and kinetic behaviour of refractory materials in contact with CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slags, In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES & SALTS, 7., 2004, Cape Town, South Africa. **Proceedings...** p. 341-347.
2. LEE, W.E. ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories, **International Materials Reviews**, v. 44, p. 77-104, 1999.
3. PARK, J.M.; LEE, K.K. Reaction equilibria between liquid iron and CaO-Al₂O₃-MgO_{sat}-SiO₂-Fe_tO-MnO-P₂-P₂O₅ slag. **Steelmaking Conference Proceedings**, v.79, p.165- 171, 1996.
4. FREDRIKSSON, P.; SEETHARAMAN, S. Thermodynamic studies of FeO-containing flux and the impact on the ladle refining process. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MOLTEN SLAGS, FLUXES & SALTS, 7., 2004, Cape Town, South Africa. **Proceedings...** p.285-291.
5. PRETORIUS, E. Slags and relationship with refractory life and steel production, Course Notes, ABM, 2002, p. 79-87.
6. SANO, N.; KAO LU, W.; RIBOUD, P.V. **Advanced physical chemistry for process metallurgy**. London: Academic Press, 1997.
7. LEE, W.E.; . ZHANG, S. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. **International Materials Reviews**, v. 44, n.3, p. 77-104, 1999.