



INTERACCIÓN ENTRE EL CALCIO Y LAS PLACAS DE VÁLVULA DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}^1$

Marcelo Labadie²
Sílvia Camelli³
María Luján Dignani³

RESUMEN

Bajo las condiciones de servicio de una cuchara, las placas de válvula están expuestas a choque térmico, abrasión física por el acero y corrosión química por la acción de la escoria y el acero. En los últimos años se ha incrementado la cantidad de placas afectadas por corrosión debido al colado de aceros tratados con Ca o aceros con alto contenido de oxígeno. En función de las exigencias de cada acería, las placas de válvulas pueden ser de alúmina-grafito o de magnesia – grafito. Las primeras tienen como desventaja que son fácilmente corroídas por aceros tratados con Ca o con altos contenidos de oxígeno. En cambio, los materiales básicos presentan superior resistencia a la corrosión frente a estos aceros, pero menor resistencia al spalling térmico debido a su alto coeficiente de expansión térmica. En Ternium Siderar se utilizan placas de válvulas de $\text{Al}_3\text{O}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$. En este trabajo se presenta la evaluación de los mecanismos de ataque frente al Ca y la caracterización física, química y térmica de tres placas de válvulas de diferentes procedencias. La caracterización de las placas incluyó determinación de densidad y porosidad aparente, análisis químico mediante fluorescencia de rayos X, identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X y análisis térmico diferencial y termogravimétrico en un equipo DTG-60H hasta 1400°C. Además, se llevaron a cabo ensayos de corrosión estática con SiCa y escorias sintéticas con 50% de óxido de calcio.

Palabras clave: Placa de válvula; Corrosión química; Ataque por calcio.

INTERACTION BETWEEN CALCIUM AND $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-C}$ SLIDE GATE PLATES

Abstract

In Ternium Siderar $\text{Al}_3\text{O}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$ slide gate plates are used. In this paper, there are presented the evaluation of the wear mechanisms by calcium attack and the physical, chemical and thermal characterization of three different slide gate plates. The characterization of the slide gate plates included: determination of the bulk density and apparent porosity, chemical analysis by X-ray fluorescence, identification of mineralogical phases by X-ray diffraction and ATD/TG analysis up to 1400°C (DTG-60H equipment). Besides, there were carried out dipping tests with SiCa and synthetic slags with 50% of calcium oxide.

Key words: Slide gate plate; Chemical Corrosion; Calcium Attack.

¹ Contribución técnica al 42º Seminario de Acería, 15 al 18 de maio de 2011, Salvador, BA, Brazil.

² Ternium Siderar

³ Instituto Argentino de Siderurgia



1 INTRODUCCIÓN

La placa de válvula es una de las piezas refractarias más importantes para la colada continua de acero con funciones tales como control preciso del flujo y mantener la seguridad en operación.⁽¹⁾

Bajo las condiciones de servicio de una cuchara, las placas de válvula están expuestas a choque térmico, abrasión física por el acero y corrosión química por la acción de la escoria y acero. Por lo tanto, estas piezas deben tener resistencia tanto al choque térmico como a la corrosión.⁽²⁾ En los últimos años se ha incrementado la cantidad de placas afectadas por corrosión debido al colado de aceros tratados con Ca o aceros con alto contenido de oxígeno.⁽¹⁾

En función de las exigencias de cada acería, las placas de válvulas pueden ser de alúmina-grafito o de magnesia – grafito. Las primeras tienen como desventaja que son fácilmente corroídas por aceros tratados con Ca o con altos contenidos de oxígeno. En cambio, los materiales básicos presentan superior resistencia a la corrosión frente a estos aceros, pero presentan inferior resistencia al spalling térmico debido a su alto coeficiente de expansión térmica.⁽³⁾ En Ternium Siderar se utilizan placas de válvulas de $Al_3O_2-ZrO_2-C$.

En el siguiente trabajo se presenta la caracterización física, química y térmica de tres placas de válvulas de diferentes orígenes así como también su comportamiento frente a la interacción con escorias con contenidos variables de óxido de calcio.

2 METODOLOGÍA

Los ensayos llevados a cabo sobre las tres placas de válvulas en estudio fueron:

- Identificación de fases cristalinas mediante difracción de rayos X;
- Composición química mediante fluorescencia de rayos X;
- Determinación de la densidad y porosidad aparente de acuerdo a los lineamientos indicados en la norma ASTM 20-80a;
- Análisis térmico diferencial y termogravimétrico hasta 1400°C en un equipo DTG-60H.

Los ensayos de corrosión estática se realizaron teniendo en cuenta dos tipos de agentes agresivos: SiCa y una escoria sintética de alúmina-óxido de calcio. Los ensayos con SiCa se dividieron en tres grupos:

- Grupo I: incluyó 7 ciclos de tratamiento térmico: los primeros seis hasta 1000°C y el último hasta 1450°C;
- Grupo II: se realizaron 4 ciclos hasta 1550°C;
- Grupo III: incluyó 4 ciclos hasta 900°C.

En todos los casos el tiempo de permanencia fue de 45 minutos a alta temperatura y posterior enfriamiento en el horno.

El ensayo de corrosión estática con escoria sintética se realizó a 1600°C durante 1 hora en un horno Carbolite.

En la figura 1 se presenta un esquema de los crisoles fabricados con el material de cada placa y las tapas de los mismos materiales con la finalidad de evaluar el ataque por la acción de los vapores de calcio.

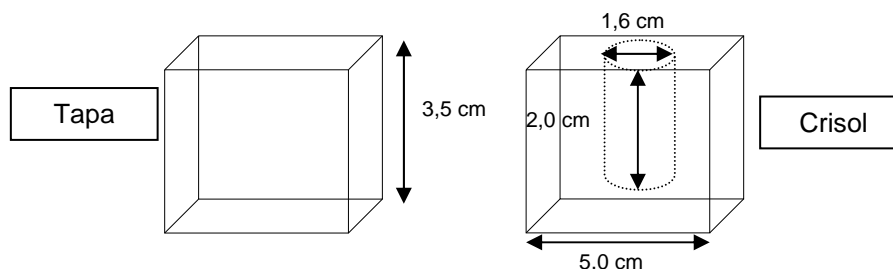


Figura 1. Esquema de los crisoles y tapas fabricados con el material de cada placa.

3 RESULTADOS

3.1 Composición Química

En la Tabla 1 se muestran los análisis químicos realizados mediante fluorescencia de rayos X de las tres placas de válvula en estudio.

Tabla 1. Composición química de las distintas placas de válvula sin uso por FRX

Oxidos (%)	I	II	III
Al ₂ O ₃	74,8	73,4	71,6
SiO ₂	11,5	13,8	12,6
ZrO ₂	7,1	4,9	4,7
Fe ₂ O ₃	<0,1	0,4	1,1
CaO	<0,1	<0,1	0,1
P*C	5,4	6,9	9,2

3.2 Densidad y Porosidad Aparente

En la Tabla 2 se presentan los resultados de densidad y porosidad aparente correspondiente a las distintas placas de válvula.

Tabla 2. Porosidad y densidad aparente de las distintas zonas de las placas en estudio

Material	Porosidad aparente	Densidad
I	5,1	3,28
II	5,0	3,31
III	4,1	3,10

3.3 Identificación de Fases Cristalinas

En la Tabla 3 se presentan las fases cristalinas identificadas en las placas en estudio.

Tabla 3. Principales fases cristalinas identificadas

Fases	I	II	III
Óxido de Aluminio (Corindón) – Al ₂ O ₃	✓	✓	✓
Silicato de Aluminio (Mulita) – Al ₆ Si ₂ O ₁₃	✓	✓	✓
Óxido de Zirconio (Baddeleyita) – ZrO ₂	✓	✓	✓
Óxido de Silicio (Cuarzo) – SiO ₂	✓	-	Trazas
Silicato de Aluminio – Al ₂ Si ₄ O ₁₀	-	✓	-
C – Grafito	-	✓	✓
Aluminio – Al	Trazas	-	-
Silicio – Si	-	-	Trazas
Aluminio-Silicio	Trazas	-	-



3.4 Ensayo de Corrosión con SiCa

En la Tabla 4 se presenta la composición química determinada mediante FRX del SiCa utilizado en los ensayos y en la Tabla 5 se muestran las temperaturas críticas del mismo con una temperatura de fluidez de 1429°C.

Tabla 4. Composición química del SiCa utilizado en los ensayos de corrosión

Elementos (%)	SiCa
Al	<1
Si	51
Ca	43
Fe	5

Tabla 5. Temperaturas críticas del SiCa

Muestra	IT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
SiCa	1419	1426	1428	1429

Grupo I. (7 ciclos: 6 hasta 1000°C y el último hasta 1450°C). En las Figuras 2, 3 y 4 se presenta el aspecto de las diferentes placas en estudio donde se observa principalmente el avance de la decarburación. En el caso del material III, también se observó, a partir del segundo ciclo, alteración superficial en la cara interna de la tapa.

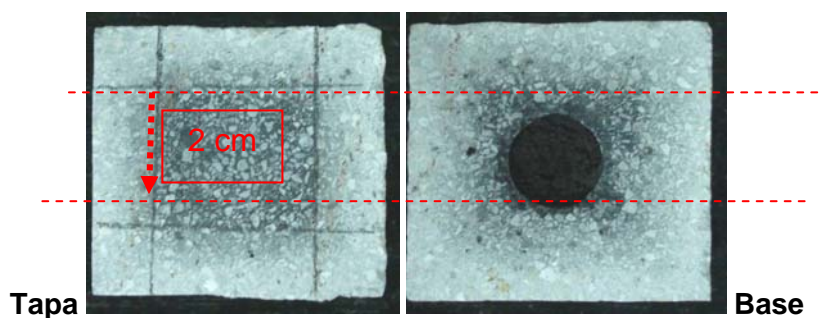


Figura 2. Aspecto interno de la tapa y superficie del crisol luego del sexto ciclo. Material I.

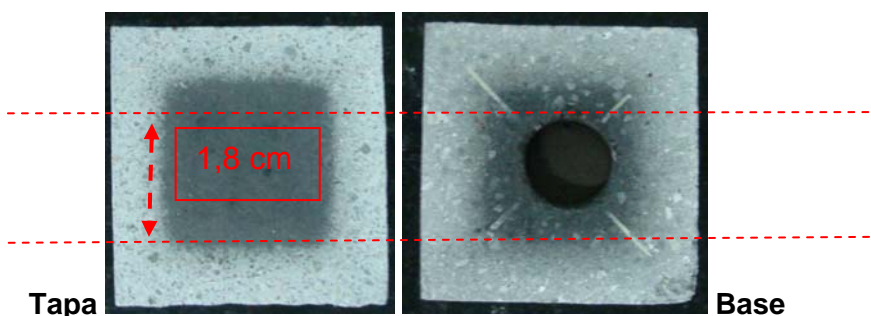


Figura 3. Aspecto interno de la tapa y superficie del crisol luego del sexto ciclo. Material II.

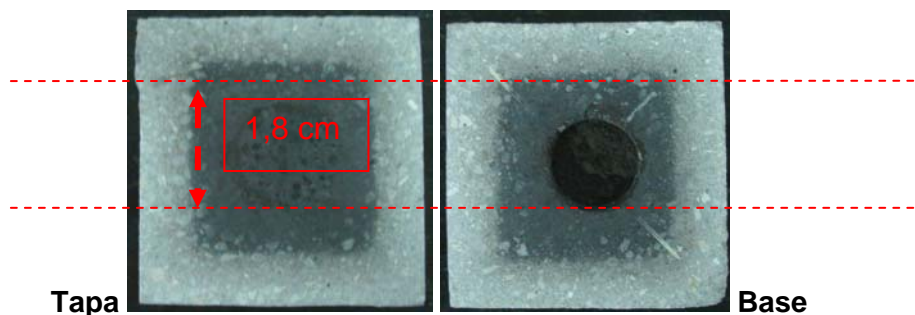


Figura 4. Aspecto interno de la tapa y superficie del crisol luego del sexto ciclo. Material III.

En la Tabla 6 se presentan los espesores decarburados en forma comparativa después de cada ciclo por material de los ensayos realizados dentro del grupo 1.

Tabla 6. Espesor decarburado de los materiales – Grupo I

Temp.	Ciclos	I	II	III
< 1000°C	1º ciclo	5,4 mm	3,2 mm	4,1 mm
	2º ciclo	7,5 mm	5,5 mm	6,1 mm
	3º ciclo	9,8 mm	6,5 mm	7,6 mm
	4º ciclo	11,5 mm	7,5 mm	8,5 mm
	5º ciclo	13,1 mm	8,5 mm	9,8 mm
	6º ciclo	13,3 mm	10,1 mm	11,8 mm

En la Tabla 7 se presenta el promedio del porcentaje de óxido calcio y el valor máximo identificado en cada muestra en función de los análisis EDS superficiales sobre cada una de las tapas de los diferentes materiales.

Tabla 7. Resumen de los análisis EDS superficiales

Temp.	Ciclos	%CaO	I	II	III
< 1000°C	1º a 6º ciclo	Promedio	0,9	1,2	1,0
		Máximo	1,2	1,7	1,5
1450°C	7º ciclo	Promedio	0,5	0,3	0,5
		Máximo	0,6	0,5	0,8

Grupo II. (4 ciclos hasta 1550°C). En el crisol I, después del 4to ciclo, se observó vitrificación del material en torno al orificio, formación de una costra densa adherida sobre la pared interna del mismo y sobre la superficie del SiCa; presencia de cristales de sílice. En la tapa se presentó adherencia del material del crisol y de la costra (Figura 5). En la figura 6 se presenta el aspecto del material II después del 4to ciclo, donde se observa leve vitrificación del material en torno al orificio y en la tapa se marcó el perímetro del mismo.

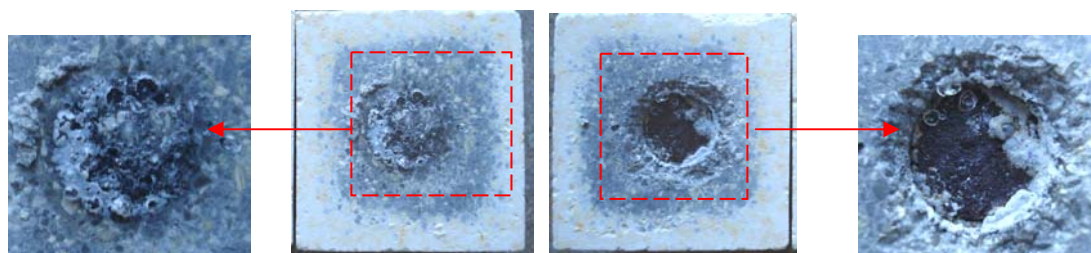


Figura 5. 4º ciclo hasta 1550°C - Aspecto interno de la tapa y del crisol. Material I.

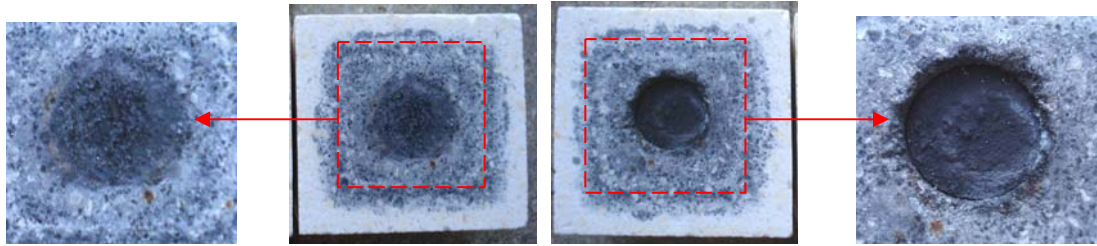


Figura 6. 4º ciclo hasta 1550°C - Aspecto interno de la tapa y superficie del crisol. Material II.

En la Figura 7 se presenta el aspecto de las probetas del material III, después del 3º ciclo, donde se observó una leve vitrificación del material entorno al orificio, inicio de formación de una estructura de aspecto espumoso y cristalización de partículas esféricas y transparentes de sílice. En la tapa se presentó decarburación acentuada, desprendimiento superficial de material y cambio de coloración en la interfase oxidada y el resto de la placa. En el 4º ciclo se observó vitrificación de la superficie del material y transformación de la espuma en una costra adherida sobre la pared interna del orificio. En la tapa se presentó adherencia de la costra.

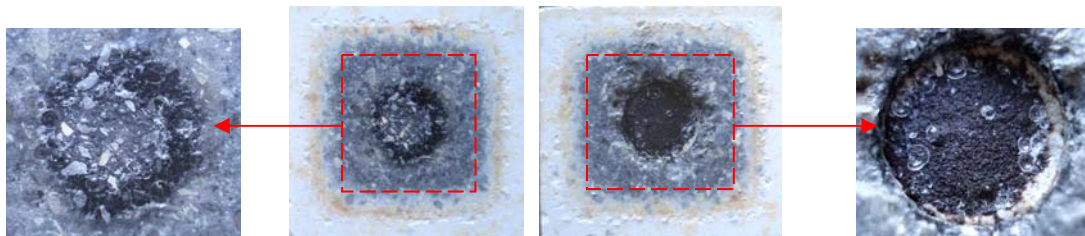


Figura 7. 3º ciclo- 1550°C - Aspecto interno de la tapa y de la superficie del crisol. Material III.

En la Tabla 8 se resumen los espesores decarburado de las muestras del Grupo II, una vez finalizado cada ciclo.

Tabla 8. Espesor decarburado de las muestras del grupo II luego de cada ciclo

Temp.	Ciclos	I	II	III
1550°C	1º ciclo	3,2 mm	2,4 mm	4,1 mm
	2º ciclo	4,8 mm	3,3 mm	6,5 mm
	3º ciclo	6,7 mm	4,4 mm	9,2 mm
	4º ciclo	8,1 mm	5,7 mm	9,9 mm

Luego del cuarto ciclo, se realizaron análisis EDS secuenciales sobre la superficie de la placa en contacto con el orificio, tal como se indica en las Figuras 8 a 10.

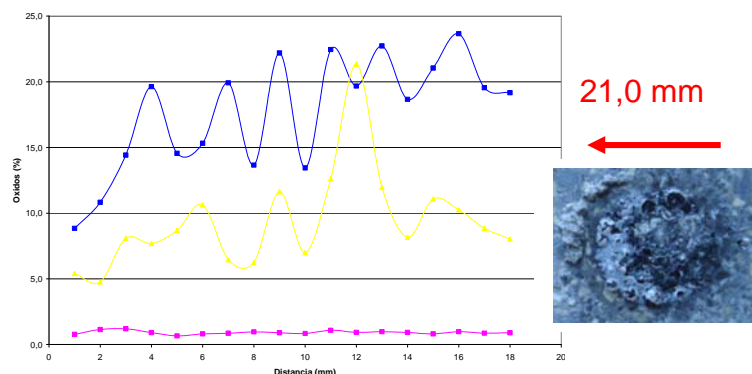


Figura 8. Análisis EDS secuenciales en la tapa de la placa I luego del cuarto ciclo.

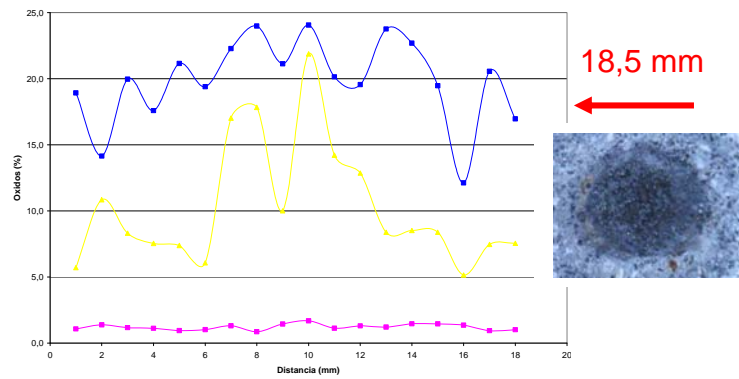


Figura 9. Análisis EDS secuenciales en la tapa de la placa II luego del cuarto ciclo.

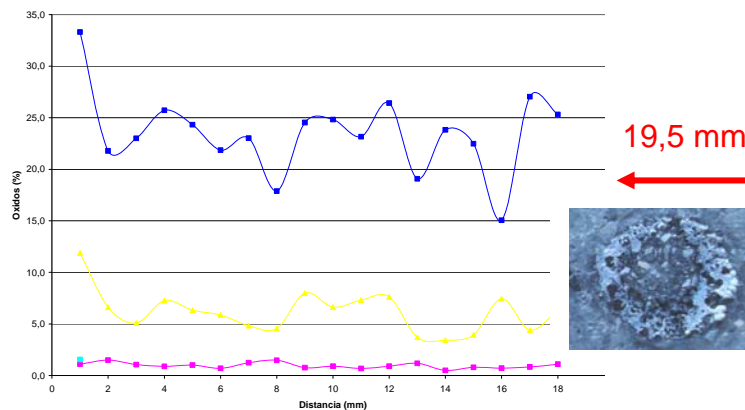


Figura 10. Análisis EDS secuenciales en la tapa de la placa III luego del cuarto ciclo.

Grupo III. (4 ciclos hasta 900°C). El aspecto de las muestras luego del último ciclo se presenta en las Figuras 11, 12 y 13. En general se observó decarburación y cambio de coloración en el centro de la tapa. En la tabla 9 se indica la evolución del espesor decarburado una vez finalizado cada ciclo.

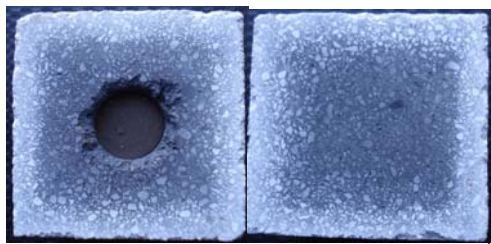


Figura 11. Aspecto de la muestra I luego del 4^{to} ciclo.



Figura 12. Aspecto de la muestra II luego del 4^{to} ciclo.

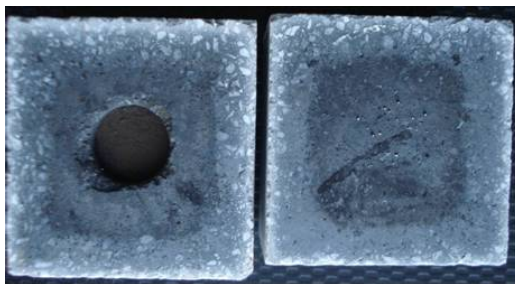


Figura 13. Aspecto de la muestra III luego del 4^{to} ciclo.

Tabla 9. Espesor decarburado de las muestras del grupo III

Temp.	Ciclos	I	II	III
900°C	2º ciclo	3,3	1,7	2,5
	3º ciclo	7,0	5,1	5,8
	4º ciclo	8,4	7,2	6,8

3.4 Ensayo de Corrosión con Escoria Sintética – Al₂O₃/CaO

En la Tabla 10 se presenta la composición química realizada mediante FRX de la escoria sintética Al₂O₃/CaO utilizada y en la Tabla 11 se muestran las temperaturas críticas de la misma con una temperatura de fluidez de 1517°C.

Tabla 10. Composición química de la escoria sintética Al₂O₃/CaO.

Elementos (%)	Al ₂ O ₃ /CaO
MgO	5
Al ₂ O ₃	42
SiO ₂	2
CaO	37
Fe ₂ O ₃	1
PxC	12

Tabla 11. Temperaturas críticas de la escoria sintética

Muestras	IT (°C)	ST (°C)	HT (°C)	FT (°C)
Al ₂ O ₃ /CaO	1483	1502	1514	1517

En la Figura 14 se presenta el aspecto de cada uno de los materiales después del tratamiento hasta 1600°C. El material I presentó degradación de la integridad estructural de la placa: decarburación, fisuras, concentraciones de hierro y desprendimiento de material (Figura 14a). Los materiales II y III mantuvieron su integridad estructural a pesar de la decarburación (Figuras 14 b y c).



(a) Material I



(b) Material II



(c) Material III

Figura 14. Aspecto de las muestra luego del ensayo de corrosión estática hasta 1600°C durante 1 hora con escoria sintética.



Se realizó un corte transversal en cada uno de los crisoles con el fin de evaluar el grado de degradación en el interior del material luego del ensayo (Figuras 15 y 16). Se observa claramente que la muestra con mayor grado de degradación es la identificada como I.

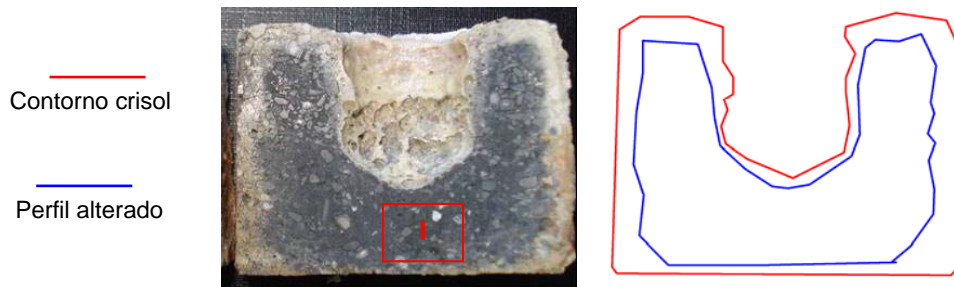


Figura 15. Aspecto interno del crisol del material I luego del ensayo, perfil de desgaste y penetración de escoria correspondiente a cada uno de los crisoles.

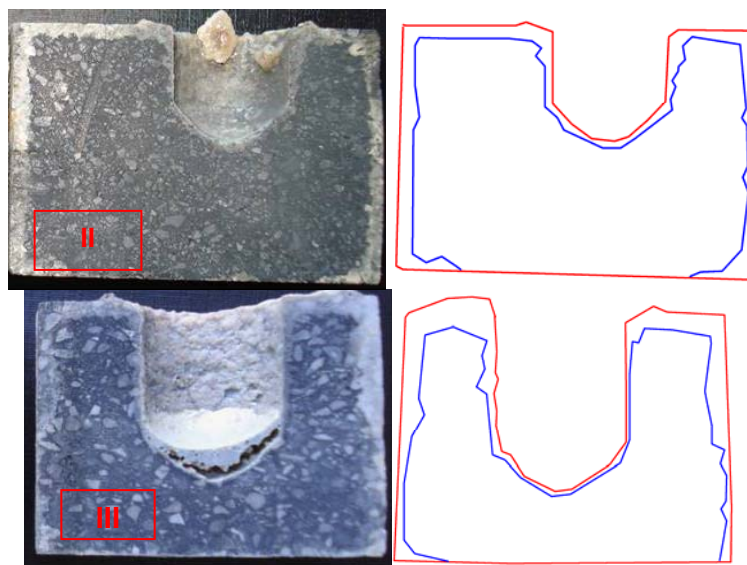


Figura 16. Aspecto interno de los crisoles de los materiales II y III luego del ensayo, perfil de desgaste y penetración de escoria correspondiente a cada uno de los crisoles.

3.6 Curvas ATD-TG

Las curvas correspondientes a cada material en estudio se presentan en la Figura 17.

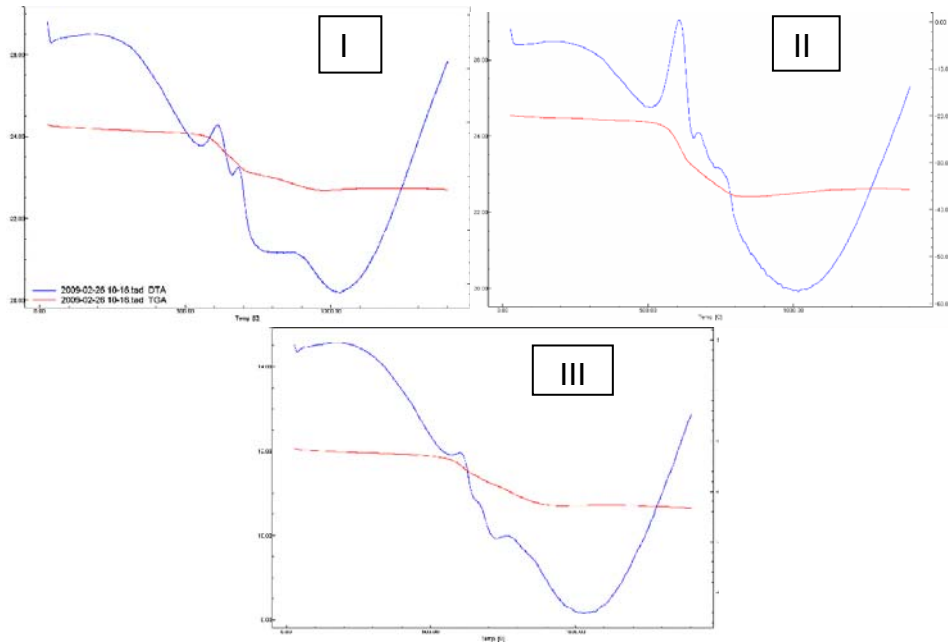


Figura 17. Curvas ATD/TG correspondientes a los materiales en estudio.

4 DISCUSIÓN

El grado de severidad de las diferentes solicitaciones químicas, físicas y térmicas que afectan la performance en servicio de las placas de válvulas dependerá de la composición del acero, de su temperatura, de la velocidad y del tiempo de colado.⁽⁵⁾

Dentro de las causas principales de desgaste de estas piezas se puede nombrar: incremento del diámetro del orificio de colado por erosión, generación de fisuras y grietas por choque térmico, daños superficiales como descascaramiento de la superficie de la placa deslizante y adherencia de acero, corrosión química por la acción del acero y la escoria.^(2,5)

Una de las principales propiedades requeridas tanto para las placas fijas como deslizantes es la resistencia al choque térmico. Los materiales que mejor se comportan frente a esta solicitación son base corindón, con contenidos de alúmina entre 85 a 95% y una matriz mullítica.⁽⁵⁾

En la Tabla 12 se presenta un resumen de las propiedades evaluadas en los tres materiales de placa de válvula en estudio, los cuales presentan:

- contenidos de alúmina dentro del mismo orden;
- presencia de mullita, corindón y baddeleyita. El material I, presenta mayor porcentaje de óxido de circonio y presencia de sílice;
- el material III presenta mayor pérdida por calcinación, tanto a 950°C como a 1400°C;
- picos exotérmicos correspondientes a la oxidación de compuestos orgánicos⁽⁴⁾ y oxidación del grafito a partir de los 700°C.⁽⁶⁾



Tabla 12. Temperaturas críticas de la escoria sintética

	I	II	III
Al ₂ O ₃ (%)	74,8	73,4	71,6
SiO ₂ (%)	11,5	13,8	12,6
ZrO ₂ (%)	7,1	4,9	4,7
P*C (%) a 950°C	5,4	6,9	9,2
Fases cristalinas:			
- Corindón	✓	✓	✓
- Mulita	✓	✓	✓
- Baddeleyita	✓	✓	✓
- Grafito	-	✓	✓
- Antioxidantes	✓	-	✓
- Sílice	✓	-	Trazas
Densidad (g/cm³)	3,28	3,31	3,10
Porosidad (%)	5,1	5,0	4,1
ATD- TG:			
Pico exotérmico (°C)	573-652	552-644	580-639
Perdida de peso asociada (%)	2,0	4,0	2,4
Pico exotérmico (°C)	665-715	662 - 707	644-726
Perdida de peso asociada (%)	1,2	1,1	2,4
Pico exotérmico (°C)	-	707 - 800	726-900
Perdida de peso asociada (%)		1,8	3,8
Perdida de peso total (%) a 1400°C	6,5	7,9	11,6

Con la finalidad de obtener aceros de alta limpieza inclusionaria se utilizan pequeños porcentajes de calcio durante el proceso de la metalurgia secundaria para minimizar la formación de inclusiones de sulfuros y globulizar las inclusiones de alúmina minimizando el clogging de las buzas de repartidor. La presencia de este calcio acelera el desgaste de las placas refractarias,⁽⁷⁾ por lo cual se lo considera un elemento de alta influencia en el costo de los refractarios de la válvula de cuchara.

En la bibliografía se analizan dos mecanismos de desgaste por corrosión de las placas por acción del calcio. El primero se refiere a la formación de óxido de calcio (CaO) a través de la combinación del calcio con el oxígeno disuelto en el acero o del propio aire, que posteriormente reacciona con la alúmina y la sílice presentes en la estructura del refractario, formándose fases de bajo punto de fusión (<1395°C), que son líquidas a la temperatura de colado (1560°C).⁽⁷⁾

En los ensayos realizados con SiCa a 1550°C, además de determinar la incorporación de calcio en los materiales en estudio, se observó una generación de una costra sobre la superficie de los crisoles y vitrificación superficial de los mismos en torno del orificio, comportamiento asociado a la interacción entre el Ca y los diferentes constituyentes de los materiales refractarios.

Respecto al ensayo realizado con la escoria sintética, se determinó que el material identificado como I presentó la menor resistencia a la corrosión por esta escoria y con desintegración estructural del material refractario: fisuras, concentraciones de hierro y desprendimiento de material. Este material presenta sílice libre, óxido susceptible a la formación de compuestos de bajo punto de fusión. De acuerdo con el diagrama ternario Al₂O₃-CaO-SiO₂, el óxido de calcio al reaccionar con las fases presente en el material refractario de la placa, forma compuestos de bajo punto de fusión, tales como: anortita (CaO.Al₂O₃.2SiO₂) y gelenita (2CaO.Al₂O₃.SiO₂), que generan severos desgastes por corrosión.

El desgaste de las placas de válvulas por la acción del vapor de calcio es otro mecanismo de corrosión de estas piezas.⁽⁷⁾ formación del vapor de Ca que migra



directamente a las “zonas muertas” de la placa de válvula, durante el colado del acero cuando el sistema de placas opera parcialmente abierto (estrangulamiento de las placas). Los óxidos presentes en la estructura del refractario (SiO_2 y Al_2O_3), son reducidos por el calcio, desestabilizando la matriz refractaria, generando desgaste por corrosión en la superficie. Las reacciones son:

1. $[\text{Ca}] + \text{SiO}_2 = 2\text{CaO} + \text{Si}$
2. $[\text{Ca}] + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{CaO} + 2\text{Al}$

En función de los diferentes tratamientos térmicos llevados a cabo en el laboratorio se identificó la presencia de calcio en la tapas de los crisoles con SiCa en su interior. Este fenómeno se asocia a la formación de vapor de Ca, el cual tiene una temperatura de ebullición de $1440^\circ\text{C}^{(8)}$ y de generación de vapor a partir de los $840^\circ\text{C}^{(9)}$. Se determinaron valores promedios de 1% de CaO y contenidos máximos de 1,7% en los tratamientos realizados a 1000°C .

5 CONCLUSIONES

Los diferentes mecanismos de desgaste de las placas de válvulas están asociados a las condiciones de operación de cada acería (composición del acero, temperatura de colado, estrangulamiento del chorro, etc.) y al tipo de material refractario utilizado en la fabricación de las mismas.

A través de los ensayos realizados se corroboró la susceptibilidad de los tres tipos de materiales $\text{Al}_3\text{O}_2\text{-ZrO}_2\text{-C}$ frente a la acción del Ca, bajo los dos mecanismos de corrosión: formación de CaO y formación de vapor de Ca.

El material identificado como I, fue el que presentó menor resistencia a la corrosión frente a la escoria sintética, debido a la presencia de sílice que interacciona con la alúmina y el óxido de calcio con formación de fases de baja refractariedad.

El estudio llevado a cabo servirá como base para determinar el tiempo en servicio de las diferentes placas de válvula, además de considerar otros parámetros de procesos (ppm de Ca en el acero, manganeso en el acero, velocidad de colado, apertura con oxígeno, etc.).

REFERENCIAS

- 1 SURUGA, T., AKAMINE, K., YOSHITOMI, J., ASANO, K. The basic slide gate plate for casting of Ca-alloy treated and high oxygen steel. In: ICS Proceedings. 2005. P. 167-174.
- 2 SATO, M., MIKI, T., ITOH, K., MINEOI, S. Improvement of the service life of slide gate plates for ladle applications – Part 1. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, v. 24, n. 4, p. 278-284, December. 2004.
- 3 KIYOTA, Y., IKEGAMI, H., AINDA, K., NAMBU, M. Development of basic sliding nozzle plates for steel ladles. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan, v. 24, n. 4, p. 255-261. December. 2004.
- 4 CRIADO, E., et. all. Caracterización de grafitos empleados en refractarios. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr., v. 28, n. 2, p. 105-115. 1989.
- 5 OSÓRIO RIBEIRO, P., DE CARVALHO, J.C. Sistema válvula de gaveta. Propriedades e mecanismos de desgaste das placas refratárias. Metalurgia ABM, v. 39, n. 308, p. 351-357, Julho. 1983.



- 6 DE AZA, A., VALLE, F.J., ORTEGA, P., OENA, P., DE AZA, S. Analytical characterization of a magnesia-graphite refractory. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 89, n. 5, p. 1704-1708, May. 2006.
- 7 MORAIS, A., VALADÃO CARDOSO, A., et. ali. Efeito de cálcio no desgaste das placas refratárias de válvula gaveta de distribuidor no processo de lingotamento contínuo. In: SEMINÁRIO DE ACIARIA - INTERNACIONAL, 37, 2006, Porto Alegre. RS: ABM, 2006. p. 347-358.
- 8 STULL, D.R, PROPHET, H. JANAF Thermochemical Tables. Second Edition. National Standard Reference Data System, 1971.
- 9 FRUEHAN, R. Fundamentals of Iron and Steelmaking. In: *The Making, Shaping and Treating of Steel*. 11th Edition. Steelmaking and Refining Volume. Pittsburgh: The AISE Steel Foundation, 1998. cap. 2, p. 20.