

CORRELACIÓN ENTRE LA ESTRUCTURA DEL SÍNTER Y LA DEGRADACIÓN A BAJA TEMPERATURA¹

*Silvina Ramos²
Elena Brandaleze³
Martín Domínguez²
Oscar Baglivo²
Daniel Costoya²*

Resumen

El incremento de la producción de arrabio mediante el alto horno introduce nuevos requerimientos sobre los materiales de carga, teniendo sus propiedades físicas y químicas una influencia considerable sobre la performance del proceso, consumo de energía y calidad del arrabio obtenido. La calidad del sinter, su estructura y las condiciones de operación durante el proceso de reducción determinan la respuesta del material en cuanto a la degradación mecánica a baja y alta temperatura, la reducibilidad y el comportamiento de ablandamiento y fusión. Correlacionar los resultados obtenidos a partir de ensayos sobre muestras de sinter para evaluar sus propiedades y relacionando dichos resultados con las reacciones que ocurren durante el proceso de sinterización se puede incrementar el conocimiento acerca de las fases desarrolladas en la estructura del sinter y predecir su comportamiento. No menos relevante resulta la posibilidad de predecir problemas operativos en el alto horno o desarrollar cambios en los parámetros del proceso de sinterización que permitan optimizar la calidad de dicha materia prima ferrosa con objetivos de mejora que impacten en el proceso de reducción en el alto horno. El objetivo de este trabajo es comparar la degradación sufrida por dos muestras de sinter y relacionar dicha degradación con su composición química y con las fases mineralógicas presentes en cada muestra mediante un estudio que incluye composición química, difracción de rayos X, ensayo de degradación a baja temperatura, ensayo de tambor y microscopía óptica y electrónica.

Palabras clave: Sinter; Degradación a baja temperatura; Estructura.

CORRELATION BETWEEN SINTER STRUCTURE AND LOW TEMPERATURE DEGRADATION

Abstract

The increase of hot metal production by blast furnace, require new quality characteristics in the raw materials burden. As it is known sinter physical and chemical properties have an important influence on the blast furnace operation and also on coke rate. The sinter quality is defined by the structure. The reduction conditions during blast furnace process determine the behavior of sinter in relation with mechanical degradation at low and high temperature. The knowledge of sinter properties in correlation with the reactions during sintering process permits to analyze and determine the sinter structure changes. Different crystal and glassy phases developed in the structure determine sinter mechanical strength. The main objective of this work is to compare the degradation produced in two type of sinter samples with different chemical composition. Crystal phases were determined by X – ray diffraction. Also, low temperature reduction tests at 550 °C were carried out. Finally, the mechanical strength was determined by tumble test on both samples and the results were correlated with the structure studied by light and electronic microscopy.

Key words: Sinter; Low temperature degradation; Structure.

¹ Trabajo a ser presentado en el XXXVII Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias - Primas de ABM, 18 a 21 de setembro de 2007, Salvador – BA, Brasil.

² Ingeniero Asistente - Área Asistencia a Procesos, Instituto Argentino de Siderurgia (IAS), Av. Central y 19 Oeste, 2900 San Nicolás, Bs. As., Argentina.

³ Jefe de Área Asistencia a Procesos, IAS; siderurgia@siderurgia.org.ar

⁴ Técnico de Laboratorio de Materias Primas - Área Asistencia a Procesos, IAS;

1. INTRODUCCION

Actualmente, el sinter es considerado como el principal material de carga para los altos hornos, y su uso ha contribuido a la mejora de la operación del alto horno, con una disminución del consumo de combustible y el aumento de la productividad. Sin embargo, comparado con otros materiales de carga, el sinter presenta un mayor porcentaje de degradación.

Una degradación excesiva genera problemas operativos debido a la formación de finos. Se sabe que este fenómeno provoca una disminución de la permeabilidad del lecho y deslizamientos de la carga que finalmente ocasionan perturbaciones en la marcha del proceso de reducción. Se puede deducir entonces que el logro de una mejora en la calidad del sinter tendrá efectos positivos en la obtención de una operación más estable del horno.

Varios investigadores realizan estudios orientados a determinar los factores que influyen en la degradación a baja temperatura del sinter e incluyen estudios acerca de la correlación de propiedades físicas, generación de grietas durante al proceso de reducción y su relación con las fases mineralógicas presentes en el sinter.^[1]

En este trabajo se presenta un estudio comparativo entre dos muestras de sinter que contempla la determinación de la composición química, la identificación de las fases cristalinas mediante difracción de rayos X, la degradación física en frío y posterior a su reducción a 550 °C, con el objetivo de correlacionar los resultados obtenidos en los diferentes ensayos con la microestructura observada en el análisis microscópico de las mismas.

2 DESARROLLO

Muestras. Las muestras seleccionadas para este estudio corresponden a dos muestras de sinter identificadas como (S1 y S2) y cuya composición química (Tabla 1) se determinó mediante espectrometría de absorción atómica.

Tabla 1. Composición química de las muestras de sinter

Muestra	Fe_{total}	FeO	Al₂O₃	SiO₂	CaO	MgO	MnO	TiO₂	IB
S1	55,60	6,45	1,03	5,11	9,40	2,65	0,19	0,055	1,84
S2	57,10	6,83	1,32	4,95	7,62	1,84	0,19	0,073	1,54

Sobre ambas muestras se identificaron las fases cristalinas presentes mediante difracción de rayos X. En la Tabla 2, se pueden observar dichas fases.

Tabla 2. Fases cristalinas presentes en cada muestra de sinter identificadas mediante difracción de rayos X.

Fases cristalinas identificadas	
Muestra S1	Muestra S2
Hematita	Hematita
Magnetita	Magnetita
Silicatos de calcio	Silicatos de hierro
Silicoferrita	Ferrita de calcio
Ferrita de calcio	

2.1 Propiedades Mecánicas y Metalúrgicas

En este estudio se contempla la realización de ensayos de resistencia a la degradación en frío y después de someter a ambas muestras a un ensayo de reducción a 550°C. En el primer caso, se realizó el ensayo de tambor dado que permite obtener información acerca de la degradación que puede sufrir el sínter durante el manipuleo y traslado, como así también durante la operación de carga en el alto horno. Los resultados se pueden observar en la Tabla 3.

También se determinó la degradación sufrida por reducción a baja temperatura mediante el ensayo RDI. Luego de reducir las muestras de sínter, en un reactor a 550°C, se las somete a degradación empleando un microtambor.

Tabla 3. Resultados del ensayo de resistencia a la degradación en frío y luego de ensayo de reducción a 550 °C

<i>Indices</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>
<i>% Índice de tambor (%> 6,3 mm)</i>	60,5	41,6
<i>% Índice de abrasión (%< 0,59 mm)</i>	4,9	6,7
<i>% Índice de enteros (%> 9,351 mm)</i>	37,7	15,2
<i>Parámetro</i>	<i>S1</i>	<i>S2</i>
<i>Índice RDI (% < 2,83 mm)</i>	16,9	24,4

2.2 Estudio Microestructural

Se realiza un estudio microestructural de las muestras de sínter antes y después de ser sometidas al ensayo RDI. La observación se realiza mediante microscopía óptica y electrónica, identificando las fases presentes y correlacionando con los resultados obtenidos en los ensayos.

Muestras de sínter previo al ensayo RDI. Mediante microscopía óptica, se identificaron en ambas muestras la presencia de diferentes fases magnetita, hematita y silicatos con morfologías de tipo acicular, columnar y dendrítica.

En las Figuras 1 y 2, se puede observar el aspecto de las fases aciculares y columnares halladas en cada muestra de sínter y en las figuras 3 y 4 se presentan las fases con morfología dendrítica hallada en ambas muestras. Cabe mencionar que ambas morfologías logran un mayor desarrollo en cuanto al tamaño en la muestra S1.

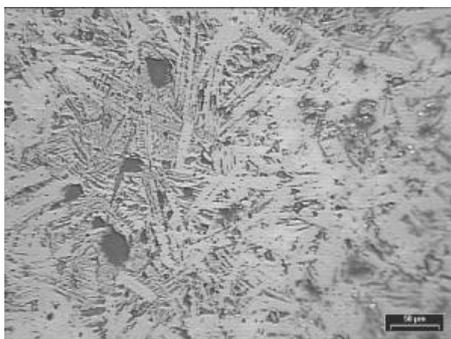


Figura 1. Fase acicular en S1 [256x]

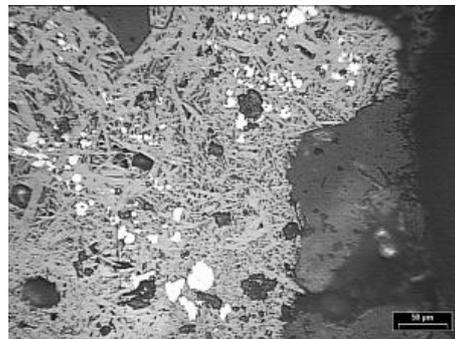


Figura 2. Fase acicular en S2 [256x]

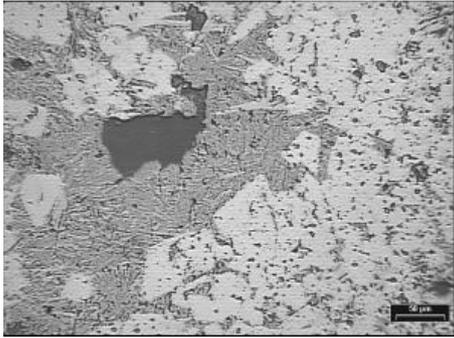


Figura 3. Fase dendrítica en S1 [256x]

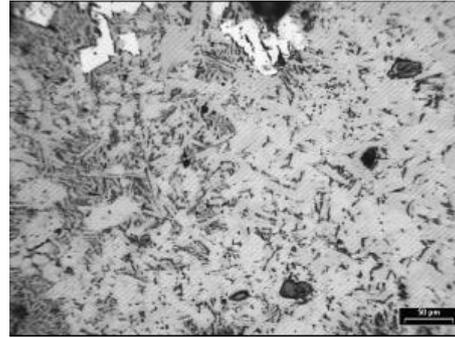


Figura 4. Fase dendrítica en S2 [256x]

La hematita se presenta con diferentes morfologías: cristales con bordes redondeados de hematita residual, se identificaron uniones de tipo puente mineral, cristales de hematita secundaria y agujas. Esta fase (hematita) aparece en cantidades cualitativamente mayores en la muestra S2 respecto de la S1, y además en todas las morfologías mencionadas.

En la muestra S1 la hematita es escasa y se encuentra en algunas zonas en forma masiva con unión de tipo puente de mineral (Figura 5) y en otras como cristales cúbicos porosos desarrollados en el interior de la matriz de ferrita de calcio.

La fase hematita en la muestra S2 se presenta como cristales con bordes redondeados agrupados (Figura 6), cristales cúbicos con escasa porosidad (Figura 7) y agujas en borde de poros y grietas (Figura 8)

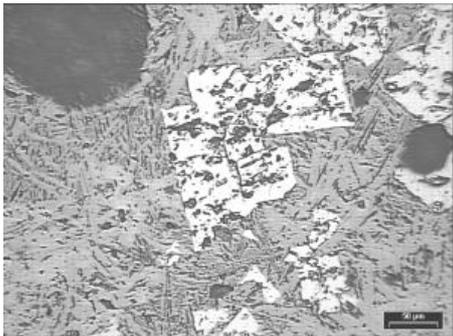


Figura 5. Cristales cúbicos de hematita en S1 [256x]

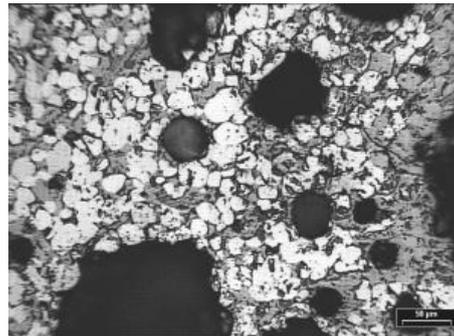


Figura 6. Cristales de hematita con bordes redondeados en S2 [256x]

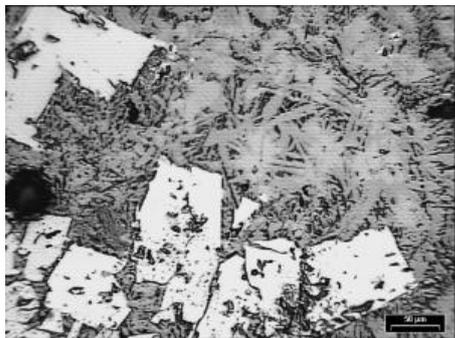


Figura 7. Cristales cúbicos de hematita en S2 [256x]

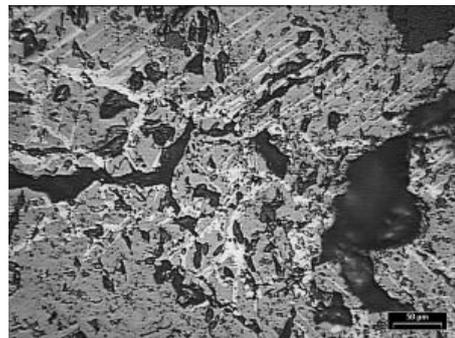


Figura 8. Agujas de hematita en S2 [256x]

Se pudo observar además, en la muestra S2, la presencia de hematita microporosa (Figura 9) y dendritas (Figura 10).

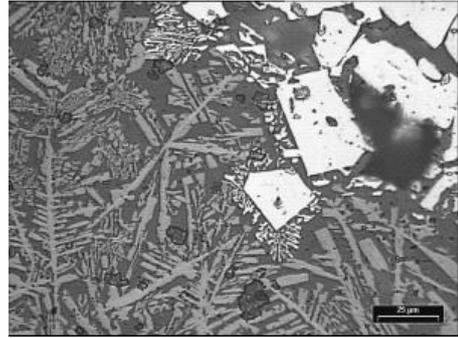
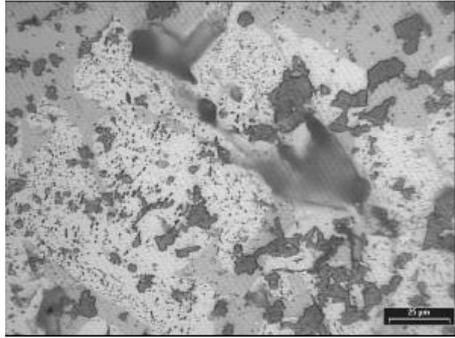


Figura 9. Zona con hematita microporosa en el sinter S2 [256x]. **Figura 10.** Dendritas en el sinter S2 [256x].

A través de la microscopía electrónica realizada se obtuvieron análisis EDS (semicuantitativos) de las muestras de sinter. En las muestras no sometidas a ensayo de reducción se identificó una fase acicular constituida por ferrita de calcio en el caso de la muestra S1. Dicha ferrita de calcio poseía pequeñas cantidades de silicio, aluminio y magnesio (Figuras 11 y 12). A diferencia, en la muestra S2 la ferrita de calcio está compuesta solamente por hierro y calcio. La fase que se halla como matriz entre las agujas de calcio ferrita se identificó como silicato de calcio y hierro.

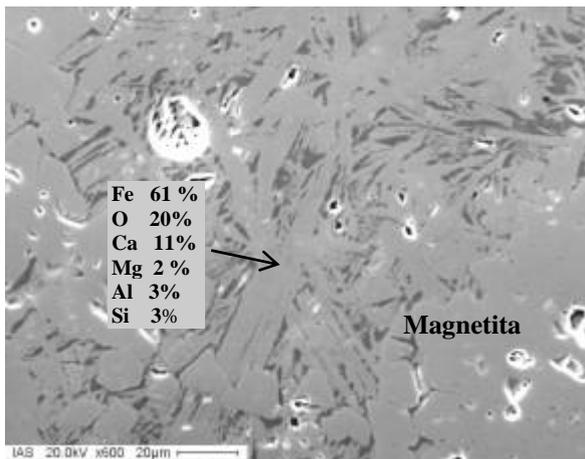


Figura 11. Fase ferrita de calcio en muestra S1 [600x].

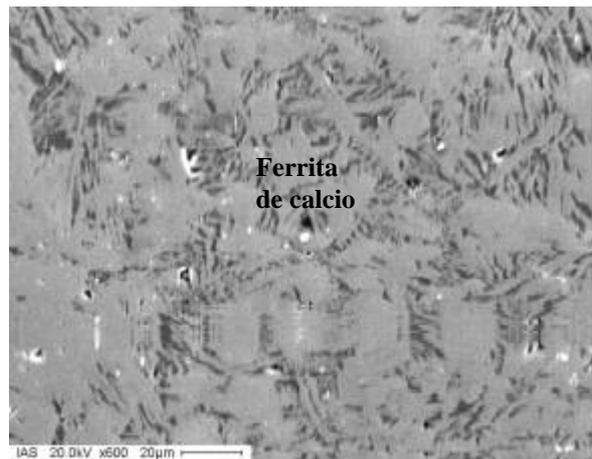


Figura 12. Fase ferrita de calcio en muestra S2 [600x].

En la muestra S1 se determina la coexistencia de tres fases (Figura 13); magnetita, silicato de calcio y silicato de Mg. En particular los granos de silicato de magnesio presentan pequeñas cantidades de aluminio, hierro y calcio rodeada por silicato de calcio.

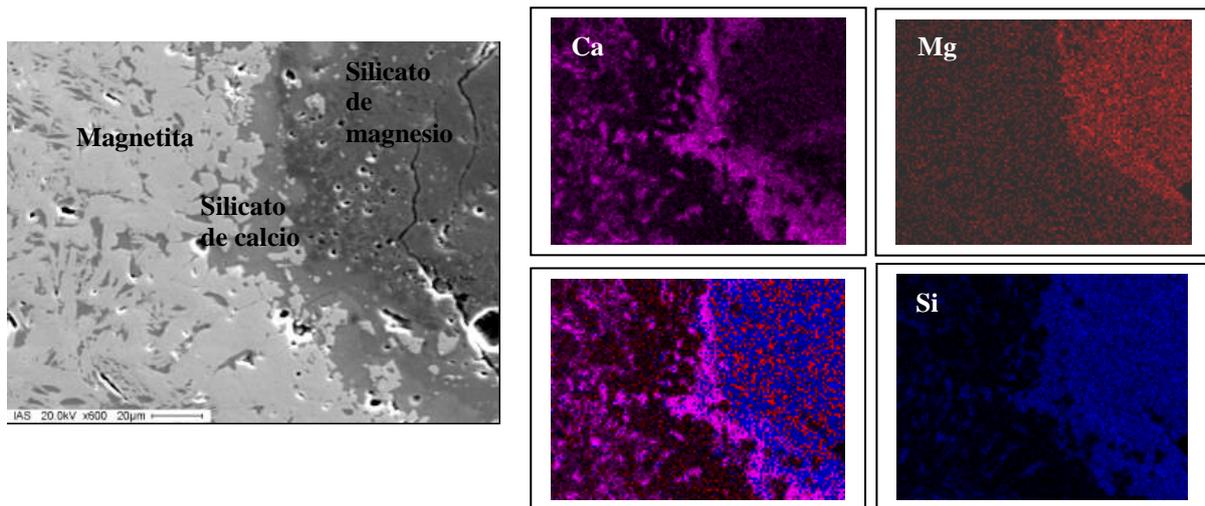


Figura 13. Silicato de magnesio rodeado por silicato de calcio y mapeo que indica la distribución de elementos en la muestra S1 [600x].

El tipo de ferrita con morfología dendrítica (Figura 14) se identificó en la muestra S1 y se analizó mediante EDS. La fase más oscura correspondería a un silicato de calcio y hierro y la fase clara fue identificada como una ferrita de calcio con pequeñas cantidades de silicio y aluminio.

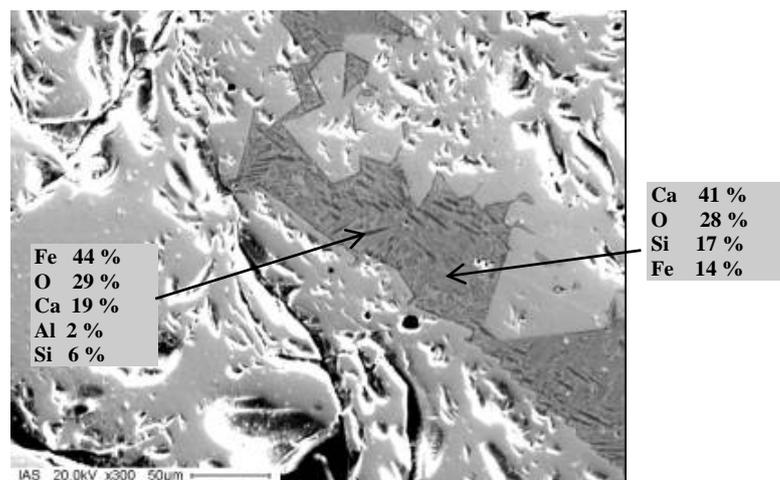


Figura 14. Ferrita de calcio de tipo dendrítica en muestra S1

En la muestra S2 se encontraron zonas extensas oscuras correspondientes a la fase silicato de magnesio, calcio y hierro (Figura 15). Esta fase actuaría como matriz en la cual se pudo identificar la presencia de ferrita de calcio con magnesio y hierro y partículas groseras conteniendo Cr. El detalle a mayor aumento de esta fase y el mapeo correspondiente a sus elementos mayoritarios se pueden observar en la Figura 16.

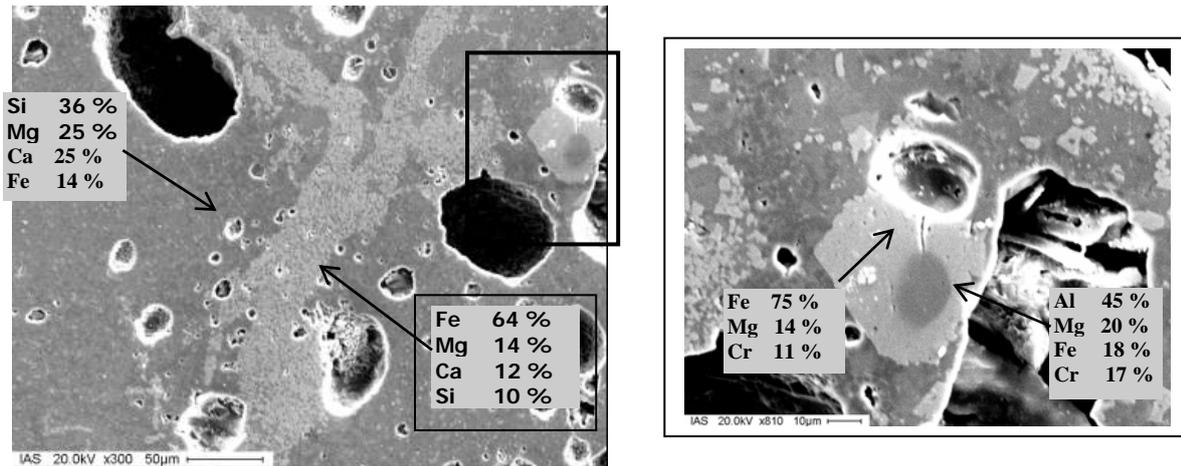


Figura 15. Extensa zona con fase silicato de magnesio donde se alojan ferritas de magnesio con calcio y cromo.

En la Figura 16 se observan dentro de la matriz de silicato de magnesio un grano de ferrita con magnesio calcio y cromo, además de presencia de grietas y poros.

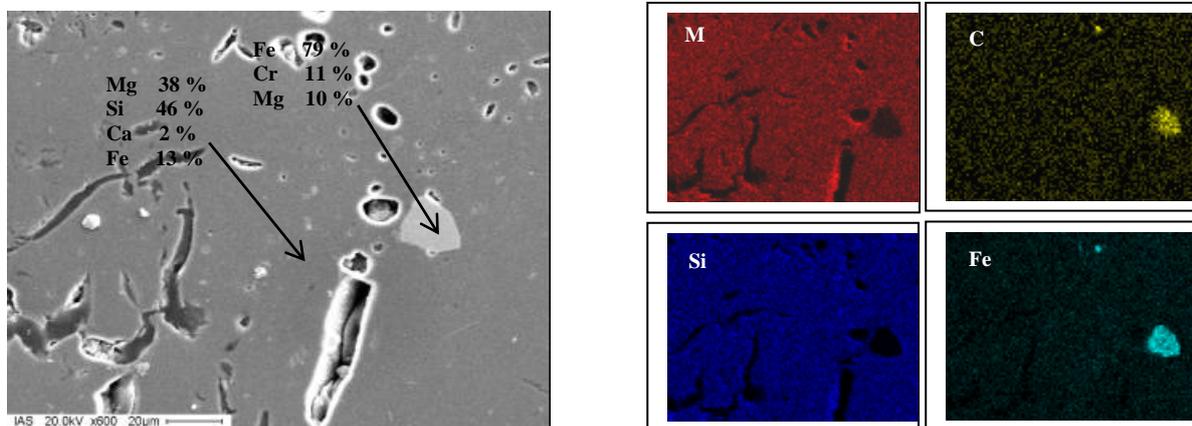


Figura 16. Zona con silicato de magnesio con calcio y hierro contenido en un grano de ferrita con cromo y mapeo de los elementos presentes.

Se identificaron dendritas en la muestra S2 que se analizaron mediante EDS, a partir de estos resultados se deduce que las mismas corresponden a ferrita de calcio con silicio y aluminio. La fase interdendrítica corresponde a un silicato de calcio con hierro y aluminio.

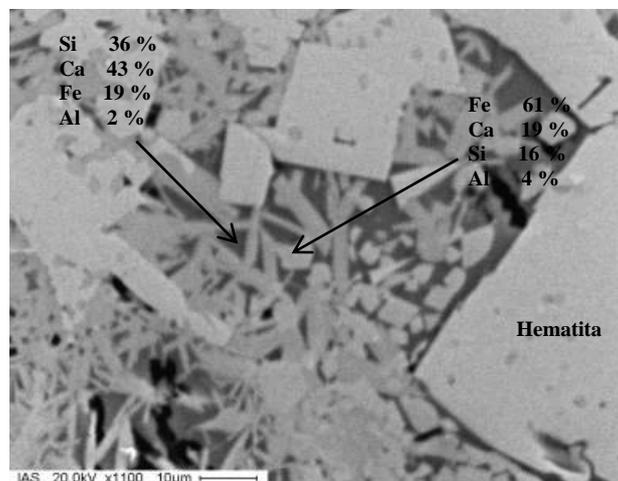


Figura 17. Dendritas de ferrita rodeada de granos de hematita.

Muestras de sínter después del ensayo RDI

Las muestras de sínter, luego de ser sometidas a 550 °C en el ensayo RDI evidenciaron la presencia de magnetita, agujas de ferrita en menor proporción y pequeñas cantidades de hematita (Figuras 18 y 19). La magnetita aparece en ambas muestras con morfología reniforme y con presencia de uniones de tipo puente de mineral. A diferencia, la hematita presenta no sólo morfologías reniforme, sino que se observa irregular con uniones puente de mineral y en forma de cristales bien desarrollados y con forma poligonal. Las agujas de ferrita son escasas y se encuentran rodeadas por hematita o magnetita.

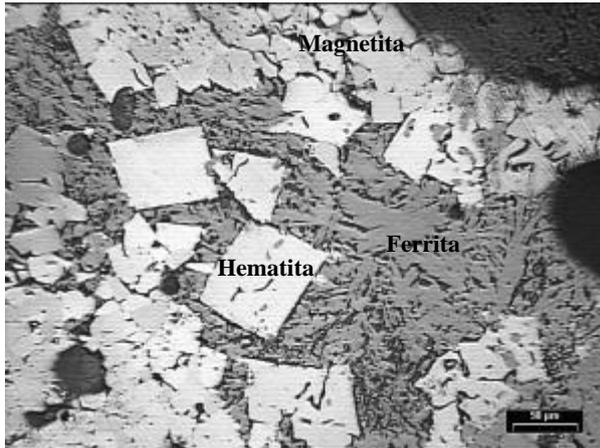


Figura 18. Fases encontradas en el sínter S1 [256x].

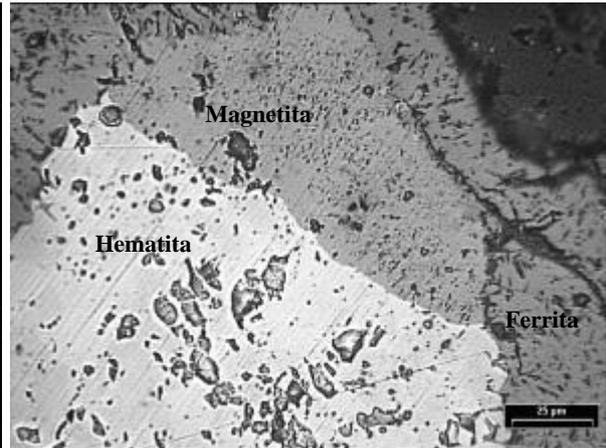


Figura 19. Fases encontradas en el sínter S2 [640x].

El estudio de microscopía electrónica de la muestra S1 revela la presencia de hematita, ferrita de calcio con aluminio y silicio y silicatos entre los granos (Figura 20). Además se identificó la presencia silicato de magnesio con calcio y hierro similar a la encontrada en las muestra de sínter sin ensayo RDI, limitada por silicato de calcio y hierro (Figura 21).

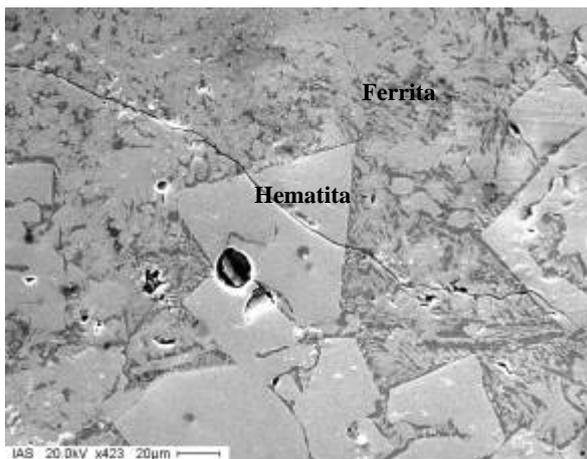


Figura 20. Fases identificadas en la muestra S1

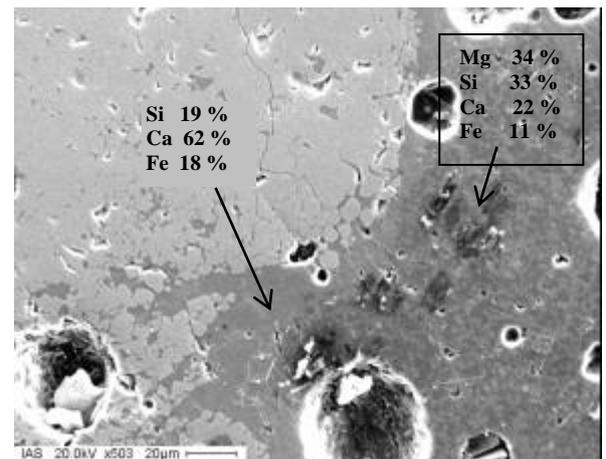


Figura 21. Silicato de magnesio en la muestra S1

En la muestra S2 se pudo identificar la presencia de estructura preferentemente de morfología reniforme e irregular con escasa cantidad de agujas de ferrita (Figura 22)

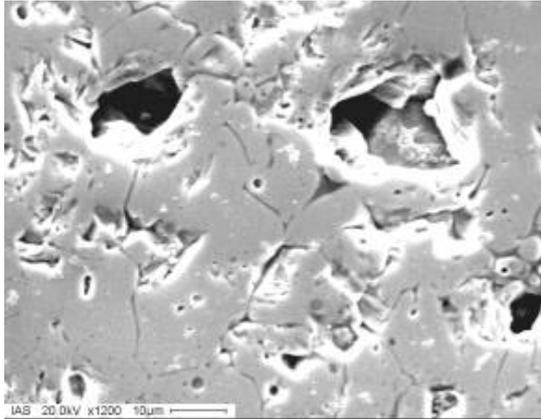


Figura 22. Aspecto general de la estructura con morfología irregular presente en la muestra S2.

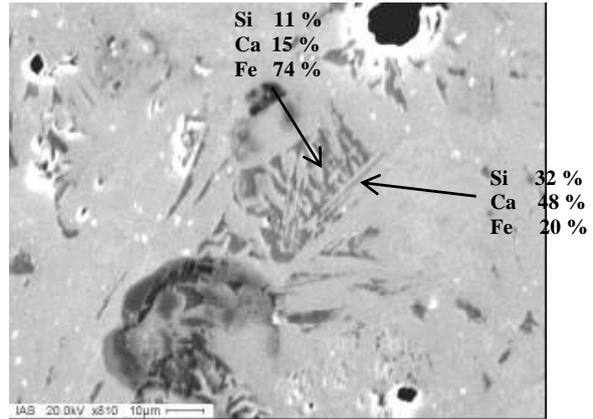


Figura 23. Agujas de ferrita de cal con silicio.

3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

En base a la composición química se pudo comprobar que la muestra S1 presenta contenidos de Fe total, FeO y Al_2O_3 levemente inferiores a la muestra S2, en tanto que los contenidos de CaO y MgO son levemente superiores en la muestra S1 (Figura 24).

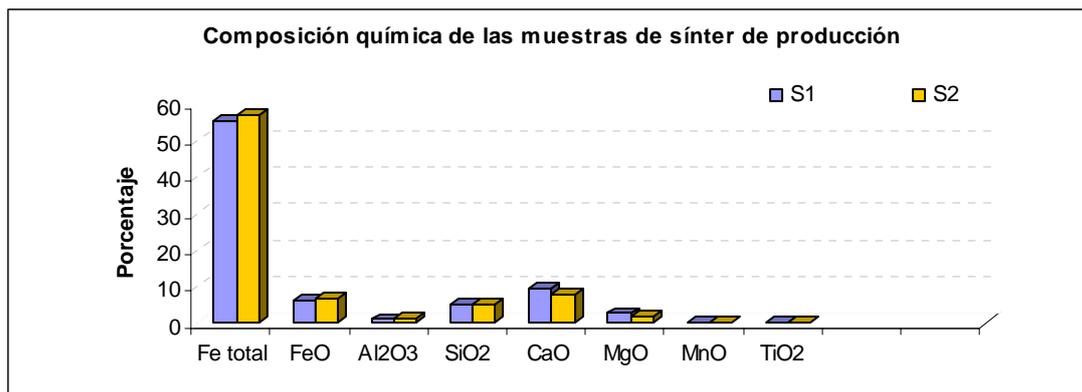


Figura 24. Comparación de la composición química de las dos muestras de sínter en estudio S1 y S2.

Los espectros de difracción de cada una de las muestras indican la presencia de la hematita en ambas muestras. El estudio microestructural corrobora esta afirmación e identifica la presencia de diferentes tipos de ferritas. En la muestra S1 predomina la hematita, ferrita de calcio con silicio y el silicato de calcio. Sin embargo, la muestra S2 la ferrita de calcio sólo contiene Fe y Ca y se observa silicato de calcio.

La muestra S2 genera mayor cantidad de finos menores a 6,3 mm y presenta mayor índice de abrasión y menor índice de partículas enteras en comparación con S1. (Figura 25).

Se verifica una tendencia del aumento en el índice de tambor del 20 % cuando la basicidad es de 1,54 a 1,84. Este comportamiento de la resistencia mecánica en función de la basicidad se debe a que en gran parte a mayores basicidades que 1,5 la estructura del sínter es principalmente de tipo celular. En este caso la escoria rodea a las partículas y si bien las cavidades tubulares aumentan, estas se encuentran rellenas de productos vítreos.^[2] Además, para esta basicidad la estructura es más abierta y muy débil. La matriz es principalmente vítrea y

constituida parcialmente de silicatos complejos. Esta fase vítrea es inestable y tiene tendencia a desvitrificarse para formar compuestos cristalinos.

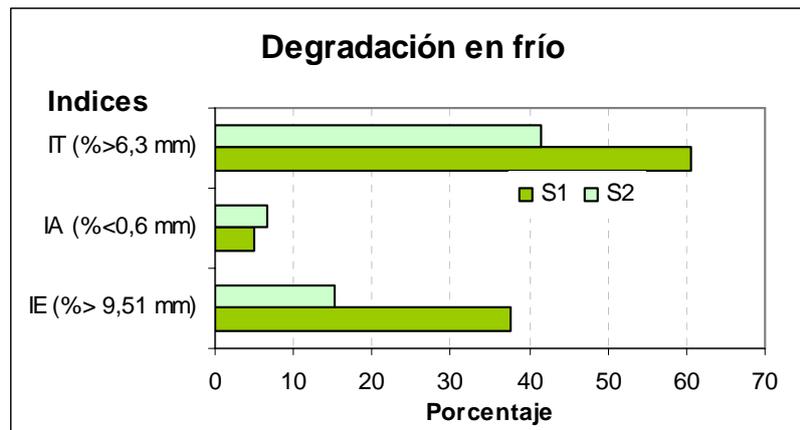


Figura 25. Comparación del índice de abrasión obtenida sobre las muestras M1, M2 y M3 en estado de recepción y reducidas.

El menor porcentaje de finos luego de la reducción a baja temperatura (RDI) se logra también con la mayor basicidad y coincide con la literatura. Esto se justifica a través de las fases presentes en el sinter.^[2] A medida que aumenta la basicidad, la hematita presente se encuentra ligada y por lo tanto es menor la cantidad de hematita disponible para ser reducida a magnetita, esto evita el incremento de volumen durante la transformación que induce a la fisuración y desintegración del sinter.

El contenido de MgO del sinter tiene influencia sobre la reducción a baja temperatura^[3] En este estudio se pudo observar que para un mayor contenido de MgO en el sinter menor es la generación de finos. No obstante, en la muestra S1 la mayor resistencia está acentuada también debido a la presencia del tipo de estructura que presenta el sinter y que posee fase ferrita capaz de contrarrestar la propagación de las grietas generadas en los granos de hematita.

Si bien la fase en ambas muestras son similares, la ferrita de calcio con aluminio y silicio (SFCA) identificada mediante microscopía óptica y electrónica pareciera ser mucho más abundante en la muestra S2 respecto de S1 en la cual resultan más abundantes tanto la ferrita de calcio como la hematita en sus distintas morfologías (reniforme, cristal cúbico y en agujas).

Los constituyentes microestructurales del sinter son muy sensibles al nivel térmico del proceso de sinterización y a la basicidad del sinter.^[4] La fase hematita tiende a disminuir con el incremento del nivel térmico, favoreciendo la formación de magnetita y ferrita de calcio. Este comportamiento se pudo observar microscópicamente para las muestras estudiadas, en particular en la muestra S1. En el caso de un nivel térmico relativamente bajo, la fase hematita es principalmente policristalina (hematita residual). Sin embargo, con un nivel térmico más alto se forma hematita rombohédrica (hematita secundaria). Esta fase se encuentra predominantemente en las regiones periféricas de las partículas y cerca de grandes poros. En este estudio, la hematita residual fue observada en cantidad considerablemente mayor en la muestra S2, en tanto la fase hematita secundaria, si bien aparece en la muestra S2 en escasa cantidad, fue mayor que en S1. Esto podría inferir que la muestra S1 estuvo sometida a un nivel térmico superior al que estuvo sometida la muestra S2 durante el proceso de fabricación.

La morfología de la ferrita de calcio depende también del nivel térmico del proceso de sinterizado.^[5,6] Cuatro diferentes formas de calcio ferrita pueden ser observadas: acicular fina, gruesa, columnar y dendrítica. En el sinter S1 se observó la presencia de ferrita de calcio acicular gruesa, dendrítica en gran cantidad y columnar en algunas zonas. Por otro lado en el sinter S2 se observó escasa ferrita de calcio gruesa y fina. Esto resulta consistente con lo hallado en la literatura, la ferrita acicular fina y gruesa aparece en el sinter con basicidades intermedias o altas y con un bajo nivel térmico. En tanto que para niveles térmicos más altos predomina la ferrita de calcio columnar y dendrítica.

4 CONCLUSIONES

A partir de los resultados se puede concluir que de las dos muestras estudiadas, la muestra S1 es la que presenta mejor comportamiento físico y esto está asociado a una mayor basicidad y en consecuencia a una estructura formada por partículas ligadas por escoria.

Se pudo comprobar que la mejor resistencia a la degradación en frío para las muestras en estudio tienen vinculación directa con la basicidad y la estructura del sinter. A mayor basicidad y mayor porcentaje de fase ferrita de calcio con silicio y aluminio (SFCA), se obtiene menor generación de finos en el ensayo de tambor.

El menor porcentaje de finos generados por reducción a baja temperatura (RDI) fue obtenido para la muestra S1. Este comportamiento se debe en parte a la menor cantidad de hematita disponible para ser reducida a magnetita, dado que esto evita la variación de volumen como consecuencia de la transformación que da origen a la formación de grietas y contribuyen a la degradación del sinter.

Se podría suponer que la muestra S1 estuvo sometida a una temperatura de sinterización mayor que la muestra S2 dado que el tipo de hematita residual encontrada en la muestra S2 fue considerablemente mayor. Además la morfología de las ferritas de calcio identificadas en S2 concuerdan con las encontradas en sinteres sometidos a una más baja temperatura de proceso. Esto indica el impacto de las temperaturas del proceso de sinterización sobre la estructura del sinter y la incidencia sobre la respuesta mecánica del mismo.

REFERENCIAS

- 1 C. E. Loo, K. T. Wan and V. R. Howes, Mechanical properties of natural and synthetic mineral phases in sinters having varying reduction degradation indices, Ironmaking and Steelmaking, 1988, Vol 15, N° 2, 279 – 285.
- 2 Reducción Tomo 1, Apuntes del IAS , 1989, Tema 5. Sinterización, pp 56-114.
- 3 W. Kowalski, K. Kersting y P. Werner, The influence of sinter composition on sintering rate and physical quality of sinter, Vol. 56, Ironmaking Conference proceedings, Chicago, 1997.
- 4 U. Yadav, B. Pandey, B. Das y D. Jena, Influence of magnesia on sintering characteristics of iron ore, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29, N° 2, 2002.
- 5 H. Pimenta y V. Seshadri, Characterisation of structure of iron ore sinter and its behaviour during reduction at low temperature, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 29, N° 3, 2002.
- 6 S. Wang, W. Gao y L. Kong, Formation mechanism of silicoferrite of calcium and aluminium in sintering process, Ironmaking and Steelmaking, Vol. 25, N° 4, 1998.