

EVALUACIÓN DE LADRILLOS DE SÍLICE DESPUES DE 30 Y 50 AÑOS EN OPERACIÓN¹

María Rimoldi²
Silvia Camelli²
Pablo Marinelli³
Darío Beltrán³

Resumen

Las baterías 3 y 4 de Ternium Siderar, fueron construidas con ladrillos de sílice de origen alemán en el año 1974 y la batería 2, en el año 1960. Con el objeto de evaluar las propiedades residuales de los ladrillos se llevó a cabo un estudio post mortem de ladrillos perteneciente a los cabezales de la batería 4 y de ladrillos de la cámara de coquización de la batería 2. Los ladrillos en servicio presentaron cambios en sus propiedades mineralógicas (incremento del contenido de tridimita y disminución del contenido de cristobalita) y físicas (incremento de la porosidad) con el transcurso del tiempo. También se observaron cambios microestructurales, tales como transformación de los granos de sílice, generación de fase vítrea y presencia de poros y de una capa alterada debido a la interacción entre los ladrillos y los agentes en la cámara de coquización.

Palabras clave: Hornos de coque; Ladrillos de sílice; Propiedades.

EVALUATION OF SILICA BRICKS AFTER 30 AND 50 YEARS OF OPERATION

Abstract

Ternium Siderar coke oven batteries #3 and #4 were constructed with German bricks in 1974 and battery #2, in 1960. With the aim of evaluating the remaining properties of the bricks, it was performed a post mortem study of coke-oven bricks from the batteries #4 and #2. During their service, the bricks presented changes in their mineralogical (increase in trydimite and decrease in cristobalite) and physical (decrease in porosity). Also, they presented structural changes, such as transformation of the silica grains, generation of vitreous phase and presence of pores and of an altered layer due to the interaction between the brick and different agents of the carbonization chamber.

Key words: Coke oven; Silica bricks; Properties.

¹ Contribución técnica al 41º Seminário de Reducción de Mineral de Hierro y Matérias Primas y 12º Seminário Brasileiro de Mineral de Hierro, 12 al 16 de setiembre de 2011, Vila Velha, ES.

² Materiales Refractarios, Instituto Argentino de Siderurgia, San Nicolás, Argentina

³ Ternium Siderar, San Nicolás, Argentina

1 INTRODUCCIÓN

Los ladrillos de sílice utilizados tanto en paredes de cámaras de combustión como en cámaras de coquización son muy importantes para la prolongación de la vida de las baterías. Las propiedades requeridas de los mismos son alta conductividad térmica, estabilidad volumétrica, resistencia a la abrasión a alta temperatura, resistencia al spalling estructural y resistencia a la corrosión por el carbón y las cenizas.⁽¹⁾

Las baterías 3 y 4 de Ternium Siderar fueron construidas con ladrillos de sílice de origen alemán en el año 1974. En el año 2005 se reemplazaron los cabezales (primeros cuatro flues a partir de las puertas). La evaluación de estos ladrillos se presentó en un trabajo previo.⁽²⁾ La batería 2 se construyó con ladrillos de origen alemán en el año 1960 y en el año 2010 se dismanteló para relining. Durante la etapa de demolición se extrajeron muestras de ladrillos post mortem de la cámara de coquización.

Con el objeto de evaluar las propiedades residuales de estos ladrillos luego de 50 años en servicio, se llevó a cabo el estudio post mortem de los mismos y un estudio comparativo con los resultados obtenidos para ladrillos de los cabezales de la batería 4.

El estudio post mortem incluyó determinación de densidad y porosidad aparente, composición química por FRX, composición mineralógica y análisis microestructural mediante microscopía óptica, electrónica y análisis EDS. También se determinaron las propiedades mecánicas residuales.

2 MATERIALES Y METODOLOGÍA

Los ladrillos post mortem se extrajeron del horno N°80 (flue 4) de la batería N°2, ubicados a 130 centímetros de la solera (hilada 13). En la Figura 1 se presenta el aspecto de uno de los ladrillos de sílice en estudio, donde se observa una costra adherida sobre la cara que estuvo expuesta al coque.

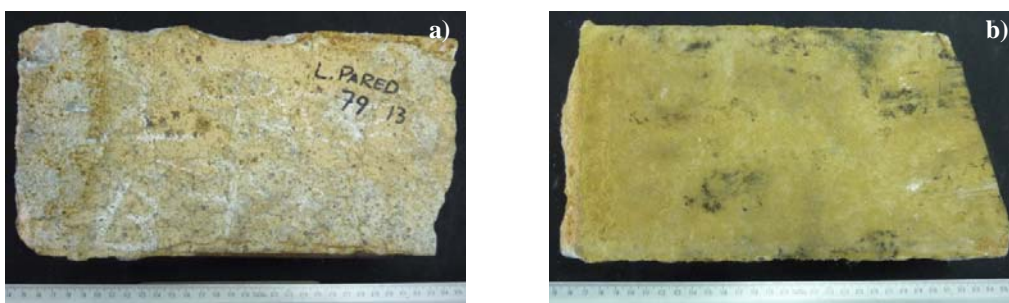


Figura 1. Aspecto del ladrillo de sílice post mortem, horno 80 de la batería N°2 luego de 50 años en operación: a) lado coque; b) lado fuego.

Para la realización del estudio post-mortem, se dividió al ladrillo de sílice en cuatro zonas: costra, lado coque y lado fuego (figura 2). Los ensayos realizados sobre las diferentes zonas fueron determinación de la composición química mediante fluorescencia de rayos X, identificación de fases cristalinas por difracción de rayos X, determinación de las propiedades físicas de acuerdo a los lineamientos de la norma ASTM C20-00 (2010)⁽³⁾ y mecánicas según la norma ASTM C133-97 (2008).⁽⁴⁾ Además, se realizó un estudio microestructural mediante microscopía óptica y electrónica y análisis semi-cuantitativo EDS.

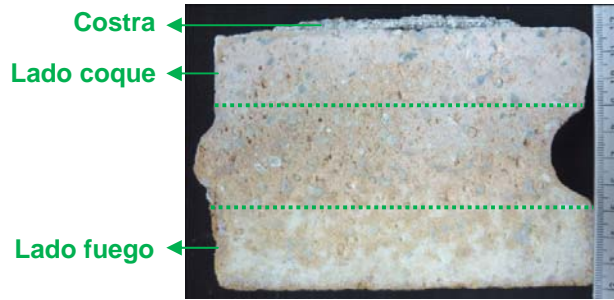


Figura 2. Corte transversal del ladrillo post mortem, donde se indican las diferentes zonas evaluadas.

3 RESULTADOS

En la Tabla 1 se presentan la composición química y la pérdida por calcinación a 950°C de cada zona del ladrillo post-mortem correspondiente al horno de coquización N°80, batería N°2.

Tabla 1. Composición química y pérdida por calcinación de las diferentes zonas del ladrillo *post-mortem*

Zona	Óxidos (%)								Pérdida por calcinación
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	
Costra	88,4	5,4	1,4	1,5	0,1	0,3	0,1	0,3	2,4
Lado coque	95,3	0,9	0,4	2,5	-	0,6	-	-	0,2
Lado fuego	95,4	0,8	0,4	2,3	0,1	0,6	-	-	0,2

En la Tabla 2 se presentan las fases cristalinas identificadas en cada zona del ladrillo de sílice post mortem. Los porcentajes semi-cuantitativo de las fases cristalinas se determinaron teniendo en cuenta la sumatoria lineal de la altura de los tres picos principales de cada una de ellas. En todos los casos, se detectó un aumento de la línea de fondo de los difractogramas entre los 18° y 30°, asociado a la presencia de fase vítrea silícea.

Tabla 2. Composición mineralógica de las diferentes zonas del ladrillo *post-mortem*

Zona	Fase cristalina (%)		
	Tridimita	Cristobalita	Cuarzo
Costra	40	60	Trazas
Lado coque	91	9	Trazas
Lado fuego	≈100	-	Trazas

En las Tablas 3 y 4 se presentan los valores de densidad y porosidad y resistencia a la compresión en frío sobre probetas extraídas del lado coque y lado fuego respectivamente del ladrillo de sílice post mortem.

Tabla 3. Densidad y porosidad aparente del ladrillo *post-mortem*

Zona	Porosidad aparente (%)	Densidad (g/cm ³)
Lado coque	21,3	1,78
Lado fuego	21,6	1,77

Tabla 4. Resistencia a la compresión en frío de diferentes zonas del ladrillo de sílice *post mortem*

Zona	Resistencia a la compresión (MPa)
Lado coque	28,0
Lado fuego	40,0

Sobre el borde expuesto al coque, se identificó una costra adherida de 4,3 mm de espesor en promedio (Figura 3). Esta costra está constituida por granos de sílice, partículas de silicio metálico de diferentes tamaños (Si^0), poros esféricos (P), fase vítrea (V) y partículas de silicato de aluminio y silicato de hierro, inmersos en una matriz de silicato de aluminio y calcio (Tabla 5). En los granos de sílice se identificó un silicato de aluminio (Tabla 6) como fase intercrystalina.

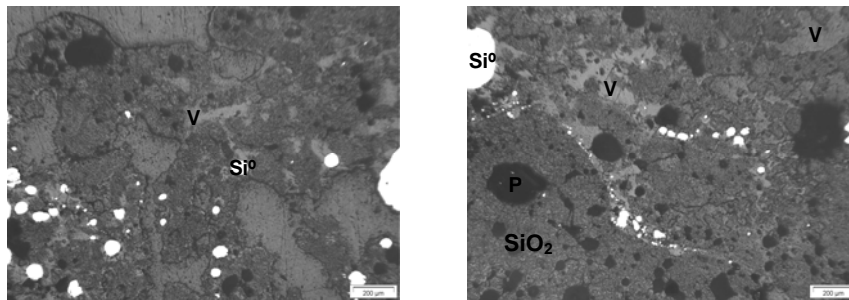


Figura 3. Aspecto de la costra adherida sobre el lado del ladrillo de sílice expuesto al coque.

Tabla 5. Análisis semi-cuantitativos EDS de la costra adherida al borde expuesto al coque

Zona	Tipo de análisis	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)	FeO (%)
Matriz	Puntual	21	75	4	-
Partícula Si-Fe	Puntual	-	63	-	37
Partícula Al-Si	Vent. 20 μm	29	61	-	-

Tabla 6. Análisis semi-cuantitativos EDS de la fase intercrystalina de los granos de sílice en la costra

Zona	Tipo de análisis	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)
Fase intercrystalina	Vent. 20 μm	18	82

En la interfase costra - ladrillo, se identificó silicio metálico en forma esférica formando una línea paralela al borde expuesto. La matriz de la costra, en esta zona, corresponde a un silicato de aluminio y calcio, con menor contenido de alúmina respecto a la matriz en el borde expuesto (Tabla 7). En la Figura 4 se presenta la distribución de fases en esta zona.

Tabla 7. Análisis semi-cuantitativos EDS de la matriz de la costra en la interfase costra-ladrillo

Zona	Tipo de análisis	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	CaO (%)
Matriz	Vent. 30 μm	5	92	3

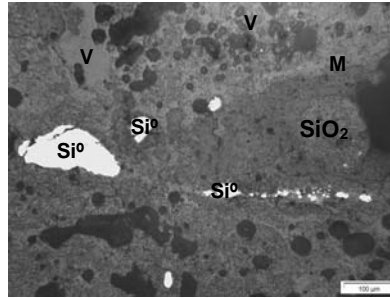


Figura 4. Distribución de fases en la interfaz costra-ladrillo de sílice.

En el interior del ladrillo, se identificaron granos de sílice, alguno de los cuales presentan sus bordes vitrificados y presencia de poros en toda su estructura. En la Figura 5 se presenta el aspecto del ladrillo de sílice en el lado coque. Entre los granos, la matriz corresponde a un silicato de aluminio y calcio, con presencia de cristales de silicato de titanio y calcio con trazas de aluminio y cristales de sílice (Figura 5 y Tabla 8). En la Figura 6 se presenta el aspecto de los granos de sílice. La segunda fase de los granos corresponde a un silicato de calcio y titanio con aluminio (Tabla 9).

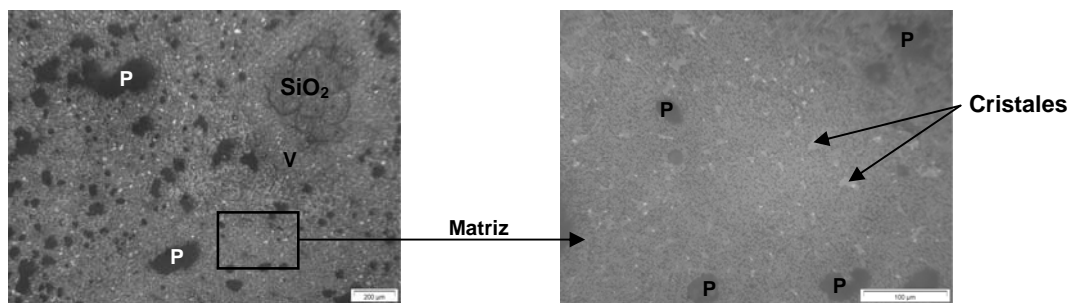
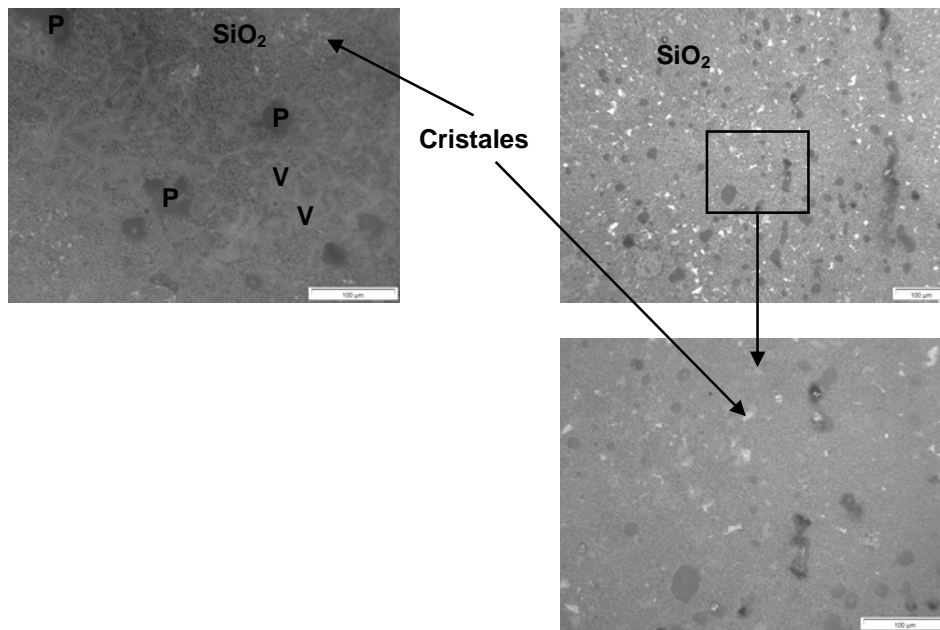


Figura 5. Aspecto del ladrillo de sílice en el lado coque y distribución de fases en la matriz.

Tabla 8. Análisis semi-cuantitativo EDS de la matriz del ladrillo de sílice en el lado coque

Zona	Tipo de análisis	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)
Matriz	Vent 50 µm	2	96	2	-
Cristales	Puntual	2	61	15	22



a) Con borde de grano vitrificado

b) Sin vitrificación

Figura 6. Aspecto de los granos de sílice en el interior del ladrillo – lado coque.

Tabla 9. Análisis semi-cuantitativos EDS de granos de sílice en el interior del ladrillo – lado coque

Zona	Tipo de análisis	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)
General	Vent 50 µm	2	97	1	-
Cristales	Puntual	2	75	11	12

En el lado fuego del ladrillo post mortem se distinguen dos coloraciones: blanca y amarilla. En la zona blanca, la estructura es porosa y no se distinguen granos. La matriz es sílice cristalina y vítrea, con segundas fases de silicato de calcio, aluminio, hierro y titanio en diferentes porcentajes (Tabla 10). En la Figura 7 se presenta la distribución de fases y elementos en esta zona.

Tabla 10. Análisis semi-cuantitativos EDS de diferentes fases identificadas en la zona blanca – lado fuego

Segundas fases	Tipo de análisis	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)
I	Puntual	12	60	21	4	3
		11	63	19	4	3
II	Puntual	3	61	34	1	1
		7	59	32	1	1
III	Puntual	2	57	41	-	-

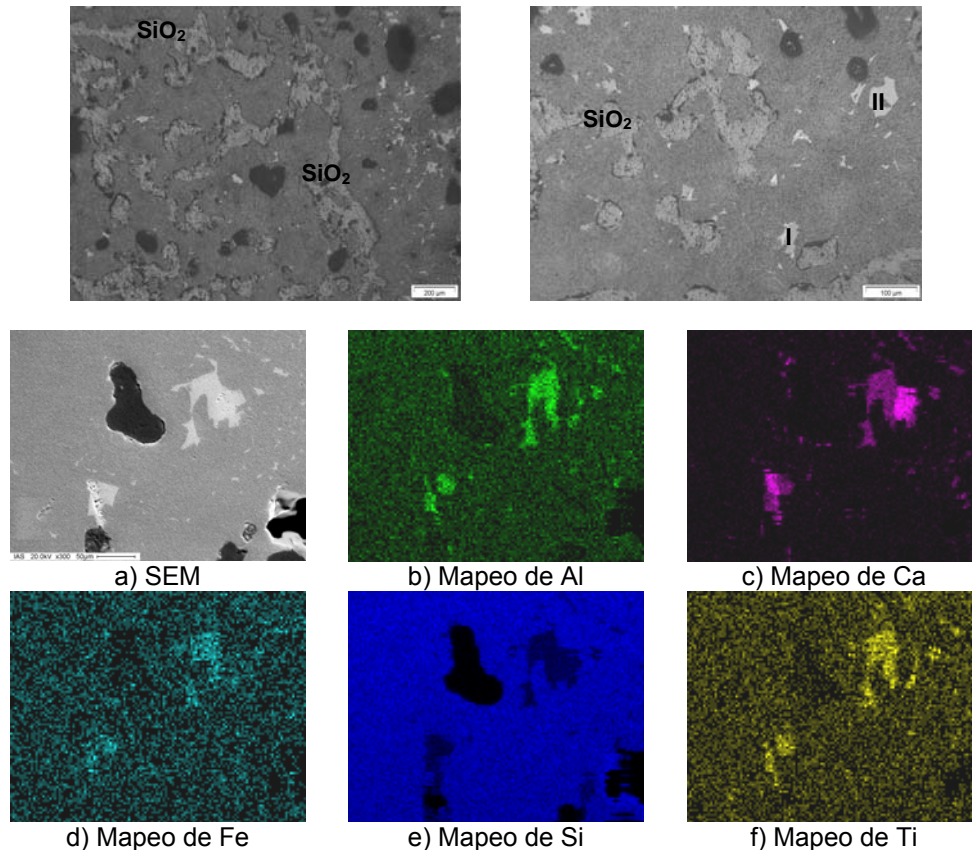


Figura 7. Aspecto de la zona blanca – probeta lado fuego.

La zona de coloración amarilla presenta una estructura porosa, y en la misma, se identificaron granos de sílice con segundas fases ricas en calcio, aluminio, magnesio, hierro y titanio (Tabla 11). La matriz silíceea presenta segundas fases de similar composición a las identificadas en los granos de sílice (Tabla 12). En las Figuras 8 y 9 se presentan el aspecto de un grano de sílice y de la matriz del ladrillo, respectivamente.

Tabla 11. Análisis semi-cuatitativos EDS de un grano de sílice correspondiente a la zona amarilla – lado fuego

Zona	Tipo de análisis	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)
General	Vent. 2 mm	-	3	94	2	1	-
Segundas fases	Puntual	3	11	54	27	3	2
	Vent. 20 µm	2	11	61	21	4	1

Tabla 12. Análisis EDS de segundas fases en la matriz correspondiente a la zona amarilla – lado fuego

Zona	Tipo de análisis	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	FeO (%)
VI	Puntual	2	11	56	25	2	4
VII	Puntual	5	10	60	16	3	6
VIII	Puntual	4	10	57	23	2	4
IX	Vent. 20 µm	4	10	56	22	4	4

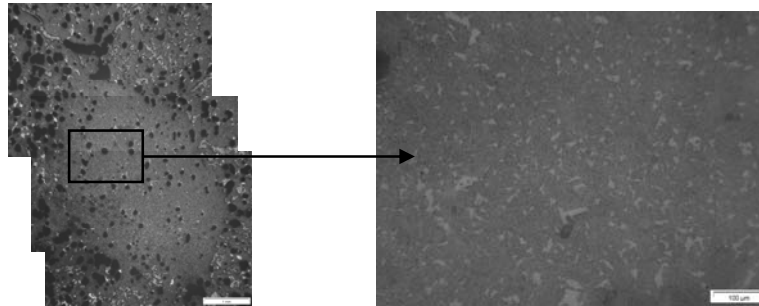


Figura 8. Aspecto de un grano de sílice – zona amarilla, lado fuego.

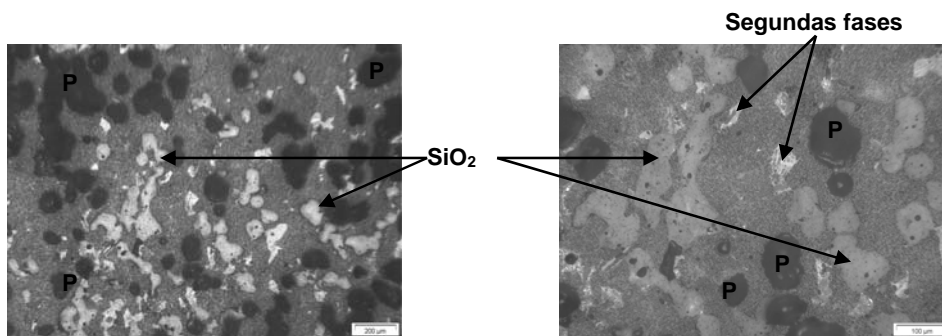


Figura 9. Aspecto de la matriz – zona amarilla, lado fuego.

4 DISCUSIÓN

Durante la operación de una batería de coque, los ladrillos de sílice utilizados en las paredes de los hornos están sometidos a esfuerzos termo-mecánicos y a contaminación química. Debido a esto, los ladrillos de sílice sufren cambios en sus propiedades físicas, químicas, mineralógicas y térmicas respecto al ladrillo original. El grado de degradación dependerá del tiempo del ladrillo en operación y de la temperatura y sus variaciones tanto en el lado expuesto al coque como en el lado correspondiente a la cámara de combustión.⁽⁵⁾

Las transformaciones de cuarzo a tridimita o cristobalita son transformaciones reconstructivas, que se dan en general lentamente y requieren bastante energía ya que implican un cambio de enlace y están acompañadas de grandes cambios de volumen que generan tensiones internas.^(6,7) Una vez que el cuarzo ha pasado a tridimita o cristobalita, la transformación inversa es tan lenta en el enfriamiento que, comúnmente, encontramos las fases de baja temperatura de la tridimita y la cristobalita.⁽⁸⁾ En cambio, las transformaciones entre las variantes de cuarzo, tridimita y cristobalita son desplazativas, reversibles y ocurren rápida y fácilmente. Sólo implican una distorsión del parámetro de red y por ende requieren poca energía.^(6,7)

El ladrillo de sílice con mayor tiempo en servicio presenta un aumento en el contenido de tridimita, con disminución de las otras dos fases cristalinas (cuarzo y cristobalita) tanto en el lado fuego como en el lado que estuvo expuesto al coque. El aumento en el contenido de tridimita podría estar asociado a las transformaciones reconstructivas cuarzo→cristobalita→tridimita, que ocurren a las temperaturas de trabajo de los ladrillos y se promueven por la presencia de impurezas, particularmente

pequeñas cantidades de óxidos alcalinos y alcalinotérreos, que alteran las temperaturas de transformación, disminuyéndolas notablemente al actuar como catalizadores que modifican la velocidad de los procesos.⁽⁸⁾ La transformación cristobalita→tridimita necesita de largos tiempos de exposición a la temperatura requerida.

Los ladrillos de sílice que conforman la pared de los hornos de coque están expuestos a diferentes temperaturas según sea lado fuego o lado coque. Es de esperar que el lado coque presente menor grado de transformación mineralógica ya que, en promedio, la temperatura de coquización es de 900°C y la temperatura de flue es de 1200°C. Luego de 50 años en servicio, se presentaron las condiciones de tiempo suficientes para lograr la completa transformación a tridimita (Figura 10).

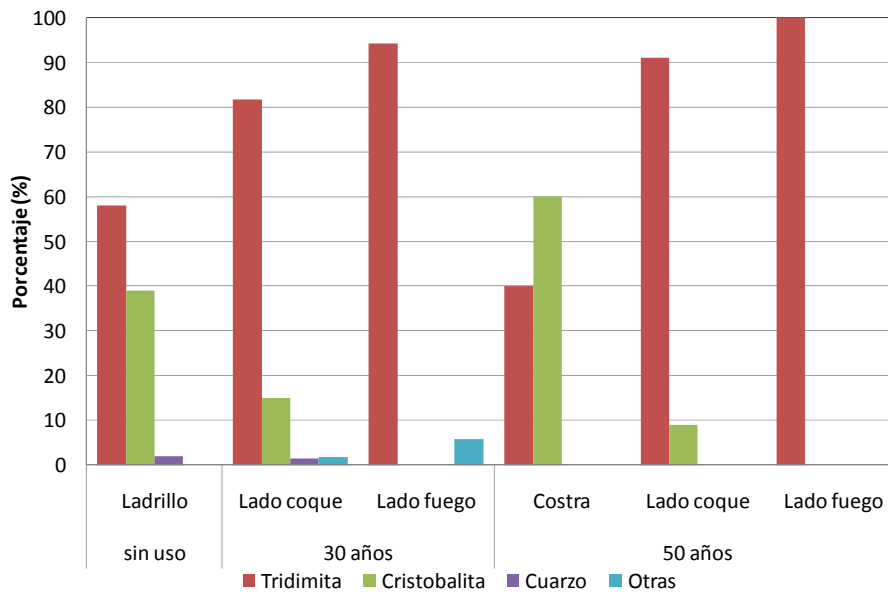


Figura 10. Composición mineralógica de un ladrillo sin uso y de ladrillos luego de 30 y 50 años en servicio.

Desde el punto de vista práctico, las transformaciones cristalinas de la sílice son muy importantes, y en particular sus consecuencias sobre la densidad y el volumen específico que las acompañan y que tienen gran influencia sobre la estabilidad de las estructuras.⁽⁹⁾ Para los dos ladrillos post mortem, la tendencia general es un aumento en la densidad y disminución de la porosidad aparente desde el lado fuego (en contacto con la cámara de combustión) hacia el lado coque. Sin embargo, respecto al ladrillo sin uso, la muestra con 30 años en servicio presenta mayor densidad y menor porosidad. En la Figura 11 se presenta la evolución de las propiedades físicas en función del tiempo en operación.

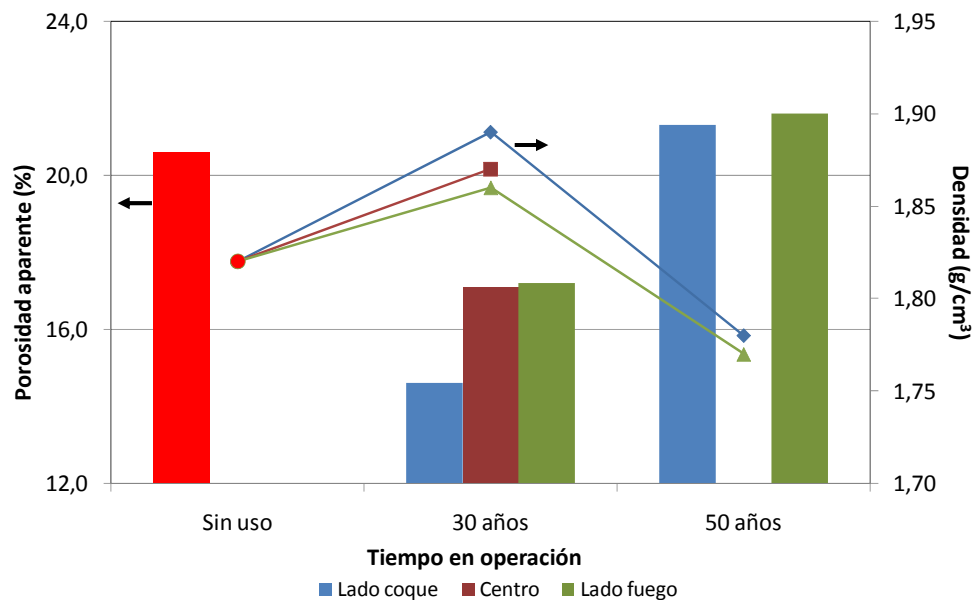


Figura 11. Evolución de las propiedades físicas en función del tiempo en operación.

La norma DIN 1089⁽¹⁰⁾ Parte 1 establece las calidades y las propiedades de los ladrillos de sílice a utilizar en las baterías de coque. Los ladrillos de sílice utilizados en las paredes de los hornos de las baterías de Ternium Siderar corresponden a la calidad KN. La resistencia a la compresión en frío para esta calidad debe ser igual o mayor a 28 MPa. En el caso del ladrillo post mortem en estudio, luego de 50 años en servicio, la resistencia mecánica en el lado fuego es mayor respecto al lado coque y respecto al valor especificado en la norma. Este comportamiento también lo presentaron otros autores.⁽¹¹⁾

El principal mecanismo de ataque químico de los ladrillos de sílice son deposición de carbón y formación de una capa alterada (de 2 a 3 mm de espesor) por la ceniza producida durante la combustión del carbón. Con el incremento de los años en operación, esta costra (capa alterada) crece, se desprende y vuelve a generarse, produciendo un spalling químico en la cara del ladrillo expuesta a la cámara de coquización (Figura 12).⁽¹⁾

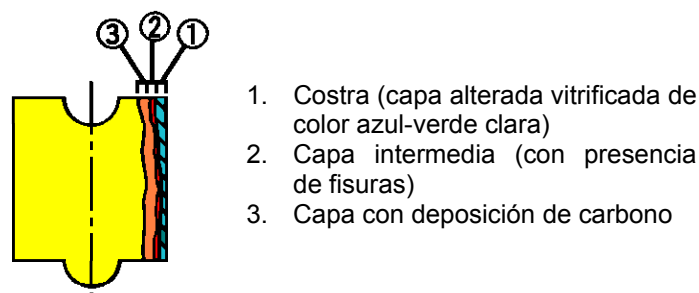


Figura 12. Mecanismos de degradación química de un ladrillo de pared.⁽¹⁾

En el ladrillo en estudio, después de 50 años en operación, se identificó una capa alterada porosa con microfisuras y constituida por granos de sílice y una fase vítrea

contaminada con óxidos de aluminio y hierro, proveniente de las cenizas del coque. También se detectó presencia de Si metálico en la misma.

5 CONCLUSIONES

Los ladrillos de sílice en servicio presentan una evolución en sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y mineralógicas en función de la ubicación dentro del horno, del tipo de carga, de las temperaturas de operación, de los tiempos de coquización y de la campaña de cada batería.

A través del estudio post mortem de ladrillos con diferentes años en servicio, se determinó:

- incremento del contenido de tridimita: ladrillos con 50 años, presentaron transformación completa a tridimita en el lado fuego;
- incremento de la porosidad aparente asociado a la generación interna de microfisuras debido a las variaciones microestructurales y a los ciclados térmicos;
- mantenimiento de las propiedades mecánicas;
- spalling químico debido a la interacción entre el ladrillo y los agentes presentes en la cámara de coquización con formación de una capa alterada; y
- transformaciones microestructurales de los granos de sílice, generación de fase vítrea y presencia de poros.

REFERENCES

- 1 Refractory Handbook. Japan. The Technical Association of Refractories, 1998.
- 2 MARINELLI, P.; BELTRÁN, D.; ZUBILLAGA, C.; CAMELLI, S.; RIMOLDI, M.J. Caracterización de ladrillos de sílice utilizados en las paredes de las baterías 3, 4 y 5 de Ternium AR. In: XXXIV Congreso ALAFAR, 2008, Buenos Aires, Argentina.
- 3 ASTM C20-00 (2010) Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, 2010.
- 4 ASTM C133-97 (2008)e1 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories, 2008.
- 5 PANDA, B.K.; SAHU, P.; PANDA, J.D. Investigation of used silica bricks in tall coke ovens. In: UNITECR 2003 Congress, 2003, Japan, 21C-10, p. 373-376.
- 6 SANTANDER, N. Fundamento físico-químicos de materiais refratários. 1994.
- 7 KINGERY, W; BOWEN, H.; UHLMAN, D. Introduction to Ceramics. Second Edition. John Wiley & Sons, 1976.
- 8 SHAW, K. Refractories and their used, Applied Science Publishers Ltd, 1972.
- 9 MARI, E.A. Los materiales cerámicas. Librería y Editorial Alsina, Buenos Aires, p. 152-153, 1998.
- 10 DIN 1089-1 Refractories for use in coke ovens – Silica bricks – Requirements and testing, 1986.
- 11 CAMERUCCI, M.A.; TOMBA MARTINEZ, A.G.; CAVALIERI, A.L.; de CÓRDOVA, M.; TOPOLEVSKY, R. Post-mortem analysis of silica bricks for coke ovens. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 25, n. 3, p. 189-194, 2005.