Estudio post-mortem de un hormigón refractario colocado en la línea de escorias de una cuchara de acería

A. H. DE AZA, P. PENA, S. DE AZA, M. RAIGÓN*, J. GÓMEZ-MILLÁN*, C. DOMÍNGUEZ*

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC). Madrid, España.

*Refractarios Alfrán, S.A., Sevilla, España.

Se ha diseñado y preparado un hormigón de alta alúmina con espinela, el cual ha sido ensayado, en forma de piezas pre-conformadas, en la línea de escorias de una cuchara de acería secundaria. El estudio post-mortem del material ha permitido establecer las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de corrosión y determinar el mecanismo imperante durante este proceso haciendo uso del diagrama de equilibrio Al_2O_3 - MgO - CaO - SiO_2 . Dicho estudio se ha llevado a cabo mediante difracción de rayos X, microscopía óptica de luz reflejada y microscopía electrónica de barrido con microanálisis mediante microsonda de dispersión de energías de rayos X. Se ha establecido que el ataque tiene lugar por difusión de la escoria a través de la porosidad abierta y de los bordes de grano de los agregados del hormigón. Esta fase líquida reacciona con la espinela (MgAl_2O_4), única fase estable en contacto con la escoria a la temperatura de trabajo, formando una solución sólida de fórmula $[\text{Fe}_{0,3}\text{Mn}_{0,1}\text{Mg}_{0,6}][\text{Al}_{1,4}\text{Cr}_{0,6}\text{O}_4]$ disminuyendo así la agresividad de la fase líquida y la corrosión. Así mismo, el hexaluminato de calcio, $[\text{Ca}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}][\text{Al}_{11,9}\text{Fe}_{0,05}\text{O}_{19}]$, formado por disolución-precipitación de la alúmina fina de la matriz ($< 120 \mu\text{m}$) en la escoria, crea una tupida malla de cristales entrelazados que unen entre sí los granos de alúmina impidiendo la penetración de la escoria y el avance de la corrosión.

Palabras clave: Corrosión. Materiales refractarios. Al_2O_3 . MgAl_2O_4 . $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Corrosion of a high alumina concrete with synthetic spinel addition by ladle slag.

A high alumina concrete with synthetic spinel (MgAl_2O_4) addition, conformed as a brick, has been tested in the slag line of a secondary steel ladle. A *post-mortem* study allowed to establish the elements diffusion profile inside the refractory as well as its microstructural evolution. This study was carried out by means of X-ray diffraction, reflected optical light microscopy and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray analysis. From the analysis of the obtained results, making use of the Al_2O_3 - MgO - CaO - SiO_2 quaternary system, it has been possible to establish the mechanism of corrosion, justifying, at the same time, the role that spinel and calcium hexaluminate ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) play. The spinel, that is the only stable solid phase in the slag - refractory interface, admits in its structure large amount of bivalent and trivalent elements (e.g. Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ...). Therefore, the slag becomes silica-rich and highly viscous, as $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ is precipitated, decreasing the corrosion. The calcium hexaluminate grows from coarse and medium-sized grains of alumina to form a network of interlocked crystals that act as unions among the alumina grains. This microstructure together with that the $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ also admits in solid solution large quantities of Fe^{2+} and Fe^{3+} , provide a smaller, slower and more uniform wear of the refractory material.

Key words: Refractory Materials. Corrosion. Al_2O_3 . MgAl_2O_4 . $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de producción del acero ha cambiado extraordinariamente en los últimos años. Este cambio ha conducido al traspaso de una parte de los procesos metalúrgicos a un proceso de tratamiento secundario en cuchara, lo que ha originado un incremento de las temperaturas de trabajo así como de los tiempos de residencia del acero en estas unidades. En consecuencia las cucharas de acería secundaria son actualmente un elemento clave en el proceso de fabricación de acero, lo que justifica la necesidad de desarrollar nuevos y mejores refractarios para el revestimiento de las paredes, el fondo y la línea de escorias de las mismas^{1, 2}.

Refractarios Alfrán S.A. y el Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC) vienen colaborando desde el año 1998, en el marco de sucesivos proyectos CDTI, en el desarrollo de

nuevos hormigones refractarios para su implantación, entre otras aplicaciones, en cucharas de colada en acerías. En una primera etapa, se ha mejorado la vida media del material refractario utilizado en fondo y paredes de las cucharas de transvase en la acería que Acerinox S.A. tiene en Algeciras, consiguiendo reducir el consumo específico a valores del orden de 0,28 Kg de refractario por Tm de acero³. En una segunda etapa se pretende desarrollar un recubrimiento monolítico total de las cucharas cuya instalación sea posible mediante la técnica empleada por Alfrán de "shotcreting". En este contexto, el objetivo del presente trabajo es determinar el mecanismo de ataque, del hormigón desarrollado, en la línea de escorias de las cucharas de trasvase de Acerinox S.A.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El material desarrollado y denominado Alfrán JET/GRAF es un hormigón de alta alúmina con espinela de bajo contenido en cemento cuya composición se expone en la **Tabla I**.

TABLA I. COMPOSICIÓN DEL HORMIGÓN DESARROLLADO (TODO UNO): ALFRÁN JET/GRAF.

Componente	Alúmina Tabular	Espinela	Cemento Aluminoso	Grafito	Microsilíce
% (en peso)	77,5	20,0	2,5	1,5	1,0

Este material se ensayó en forma de piezas preconformadas de 250 x 155 x 105 mm, que fueron tratadas térmicamente a 600° C previamente a su colocación en la zona de escorias de una de las cucharas de la planta de Acerinox S.A. en Algeciras.

Las condiciones de trabajo se describen a continuación: temperatura de vertido del acero entre 1600° y 1700° C, manteniendo siempre precalentada la cuchara durante todo el proceso; el tiempo medio de permanencia del acero fue de 90 minutos por colada y se produjeron aceros inoxidable (~ 20% ferríticos y 80% austeníticos). En la **Tabla II** se presenta el análisis químico promedio de las escorias.

TABLA II. ANÁLISIS QUÍMICO PROMEDIO DE LAS ESCORIAS (% EN PESO).

	Tipo de acero	
	Austenítico	Ferrítico
F	0,43	0,40
Na ₂ O	0,10	0,08
MgO	9,00	9,07
Al ₂ O ₃	8,30	5,99
SiO ₂	26,33	29,13
P ₂ O ₅	0,02	0,02
CaO	41,91	40,89
TiO ₂	3,23	2,10
Cr ₂ O ₃	2,60	3,36
MnO	1,51	0,93
FeO	0,66	0,94
K ₂ O	0,03	0,03
Índice de basicidad	1,70	1,50

La campaña duró un total de 196 coladas con 3 reparaciones intermedias, realizadas después de 61, 60 y 29 coladas respectivamente, proyectando 3 cm de espesor de un hormigón de alta alúmina conteniendo espinela (Alfrán JET SPS 180). Al final las piezas presentaron un desgaste promedio del orden del 35,7 %.

Con objeto de establecer el mecanismo de ataque, el material se ha caracterizado mediante difracción de rayos X (Siemens D5000, Cu K $\alpha_{1,2}$ = 1.5418 Å, monocromador secundario de grafito. Siemens, Karlsruhe, Germany) y microscopía, tanto óptica (HP 1- Carl Zeiss, Oberkochen and Jena GmbH, Germany) como electrónica de barrido (DSM-950 Carl Zeiss) con microanálisis mediante microsonda de dispersión de energías de rayos X (EDS, Tracor Northern).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio por difracción Rayos X

Para determinar la evolución de las fases en profundidad se ha utilizado la técnica de difracción de polvo de rayos X. Para ello se han cortado, paralelamente a la cara de trabajo del refractario, láminas de ~ 2 mm de espesor del material corroído que posteriormente han sido molidas para su estudio. Los resultados obtenidos del estudio de cada una de estas fracciones se exponen en la **Tabla III**. De ellos se deduce que en la interfase escoria/refractario el corindón se ha disuelto totalmente en la escoria, detectándose como fase mayoritaria en primera cara de trabajo la espinela, conjuntamente con gehlenita y merwinita. También se han encontrado pequeñas cantidades de hierro metálico. A partir de los 4 mm de profundidad se empieza a detectar corindón, como fase minoritaria, junto con las mencionadas fases de espinela, gehlenita, merwinita y hierro metálico. El corindón se presenta como fase mayoritaria a distancias mayores a 8 mm de la interfase, coexistiendo con el resto de las fases mencionadas. Pasando entonces la espinela a ser la segunda fase en importancia. En la zona entre 12 y 16 mm de profundidad, persiste aún la presencia de muy pequeñas cantidades de merwinita, junto con corindón y espinela, y es tan solo en la región de los 16 a 20 mm cuando empieza a detectarse la presencia de hexaluminato cálcico junto con corindón y espinela. Como era de esperar a altas temperaturas, dada la constitución química y mineralógica del hormigón.

TABLA III. SECUENCIA DE FASES EN PROFUNDIDAD, SEGÚN LOS RESULTADOS DEL ESTUDIO POR DRX. (XXX = ABUNDANTE; XX = POCO; X = MUY POCO)

Capa	mm*	α -Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	Fe	CaAl ₂ O ₆
0	0-4	-	xxx	xx	xx	x	-
1	4-8	x	xxx	xx	xx	x	-
2	8-12	xxx	xx	x	x	x	-
3	12-16	xxx	xx	-	x	-	-
4	16-20	xxx	xx	-	-	-	x
5	20-24	xxx	xx	-	-	-	x
6	24-8	xxx	xx	-	-	-	x
Capa	mm*	Corindón	Espinela	Gehlenita	Merwinita	Hierro	Hexaluminato Cálcico (Hibonita)

*Distancia a la interfase escoria/refractario

3.2. Estudio microestructural y perfil de difusión

El estudio mediante microscopía óptica de luz reflejada, que se muestra en la **Figura 1 (a-b)**, confirmó la presencia de espinela como única fase estable en la interfase escoria/refractario. Después de un ligero ataque con HF (diluido al 10 % en volumen durante 15 s) se han podido visualizar las desvitrificaciones de gehlenita y merwinita. Igualmente, se ha confirmado la presencia de hierro metálico en forma de pequeñas gotas redondeadas y dispersas. A partir de 16 mm de profundidad se ha observado la presencia de cristales de hexaluminato cálcico, con una elevada razón de esbeltez (longitud/anchura)⁴, formando puentes entre los granos grandes de alúmina tabular (2-4 mm).

El microanálisis, mediante microsonda de dispersión de energías de rayos X acoplada a un microscopio electrónico de barrido, ha permitido establecer el perfil de difusión de los diferentes elementos en profundidad, así como determinar la

Figura 1. Microfotografías obtenidas por microscopía óptica de luz reflejada. Se indican las distintas fases observadas. a) Interfase escoria –refractario (muestra atacada con ácido HF diluido al 10 % en volumen durante 15 s). b) Zona a ~ 16 mm de profundidad de la interfase escoria – refractario.

composición química de las diferentes fases identificadas. Ver **Tabla IV**.

MICROANÁLISIS, MEDIANTE MICROSONDA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍAS DE RAYOS X (EDS) ACOPLADA A UN MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB) (% EN PESO).

Compuesto	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	FeO	MnO	Formula
Espinela	42	26,9			14,2	12,7	4,2	[Fe _{0,3} Mn _{0,1} Mg _{0,8}][Al _{1,4} Cr _{0,6}]O ₄
Merwinita			35,4	44,5	9,5	10,6		[Ca _{2,7} Mg _{0,8} Fe _{0,5}][Si ₂ O ₄] ₂
Gehlenita	37,1		21,8	32	2,6	3,9	2,6	[Ca _{1,57} Mg _{0,18} Fe _{0,15} Mn _{0,10}][Al ₂ SiO ₇]
Hexaluminato Cálculo	90,4			8		1,6		[Ca _{0,95} Fe _{0,05}][Al _{11,9} Fe _{0,05}]O ₁₉

Los resultados obtenidos han puesto de manifiesto que la espinela detectada en la interfase escoria/refractario presenta una solución sólida compleja que contiene cantidades apreciables de Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ y probablemente Fe³⁺, cuya estequiometría se puede representar por la siguiente expresión: [Fe_{0,3}Mn_{0,1}Mg_{0,8}][Al_{1,4}Cr_{0,6}]O₄. Las fases merwinita y gehlenita también presentan soluciones sólidas apreciables. Ajustándose sus composiciones a las expresiones: [Ca_{2,7}Mg_{0,8}Fe_{0,5}][Si₂O₄]₂ y [Ca_{1,57}Mg_{0,18}Fe_{0,15}Mn_{0,10}][Al₂SiO₇] respectivamente. La gehlenita se corresponde más con una melilita, miembro de la serie continua de soluciones sólidas entre la gehlenita pura (Ca₂[Al₂SiO₇]) y la akermanita (Ca₂[MgSi₂O₇]). Finalmente se han detectado muy pequeñas cantidades de hierro en solución sólida tanto en el corindón como en el hexaluminato cálcico [Ca_{0,95}Fe_{0,05}][Al_{11,9}Fe_{0,05}]O₁₉.

El perfil de difusión de los diversos elementos puso de manifiesto una muy baja concentración de aluminio en los primeros 5 mm de profundidad a partir de la interfase, lo que confirma la disolución de la alúmina en la escoria, tal como se ha expuesto anteriormente. A partir de dicha profundidad el contenido de aluminio aumenta fuertemente, hasta alcanzar los valores normales de concentración en el material, alrededor de los 20 mm de profundidad. Por el contrario, en la interfase se observan concentraciones elevadas de silicio y calcio que disminuyen hacia el interior hasta alcanzar los valores normales en el hormigón, a profundidades del orden de los 55 a 60 mm. Es de resaltar la muy pequeña variación observada en el contenido de magnesio a lo largo de toda la interfase. Tan solo se observa un pequeño descenso, en su concentración relativa, en los primeros 5 mm de profundidad.

La difusión del resto de los elementos detectados, titanio, hierro y manganeso, es mucho menos significativa. Si bien el hierro y el cromo parecen difundirse hasta los 55 mm, sus concentraciones a partir de los 25 mm están dentro de los límites de error de la técnica y de los valores de concentración posibles en el hormigón original. A profundidades mayores a 25 mm las concentraciones de titanio y de manganeso medidas tampoco pueden considerarse significativas.

3.3. Mecanismo de corrosión

Los resultados obtenidos se pueden explicar si tenemos en cuenta el sistema: Al₂O₃-MgO-SiO₂-CaO^{5,6}. En la **Figura 2** se muestra una representación esquemática de las compatibilidades en estado sólido de la espinela, en las zonas de interés, dentro del citado sistema. En dicha figura se puede

Figura 2. Representación esquemática de las compatibilidades en estado sólido de la espinela, en las zonas de interés, dentro del citado sistema. Al₂O₃-MgO-CaO-SiO₂. La línea E – R une la composición de la escoria con la del refractario (ver texto). En la presente figura y para mayor claridad se ha empleado la nomenclatura empleada en cementos: C es CaO, M es MgO, A es Al₂O₃ y S es SiO₂ (Ej. CA₆ es CaO·6Al₂O₃ ó CaAl₁₂O₁₉).

apreciar que la escoria, representada por la letra E, no es compatible con la composición del refractario, representada por la letra R, por lo que aquella disolverá progresivamente a este. En consecuencia, su composición se moverá a lo largo de la línea que une E y R. Cuando su composición alcanza el plano $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7\text{-Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ sobre el punto X, en el dibujo, la escoria se satura en dichas fases. A la temperatura de trabajo 1650°C , las fases $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ y $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ están totalmente fundidas. Por lo que a dicha temperatura únicamente coexisten en equilibrio MgAl_2O_4 y la escoria fundida, situación que se da, como hemos visto, en la interfase escoria/refractario (Figura 1 a). A medida que el ataque progresa hacia el interior del material, la composición sigue cambiando a lo largo de la línea X-R precipitando sucesivamente las fases CaAl_2O_4 (que no se ha detectado en nuestra secuencia) y $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ junto con más MgAl_2O_4 , a medida que la composición alcanza los triángulos de compatibilidad $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_2\text{O}_4\text{-Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ y $\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-CaAlSi}_2\text{O}_8$, finalizando el ataque cuando se atraviesa este último triángulo de compatibilidad.

A la vista de todos los resultados obtenidos, se puede concluir que la corrosión se inicia en la interfase hormigón/escoria por disolución preferente de los granos medios y gruesos de alúmina tabular, ya que la espínela, constituyente de la matriz, coexiste con la escoria en la cara de ataque. Dicha espínela retiene en solución sólida cantidades apreciables de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} y Fe^{2+} cambiando la composición de la escoria. El proceso de corrosión, hacia el interior del material, se produce por difusión de un fundido, menos agresivo, constituido por un silicato cálcico, aluminico, magnésico. Dicho fundido se satura rápidamente en alúmina dando lugar a la formación de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ y más MgAl_2O_4 .

Los cristales de $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ forman una tupida malla entre los de corindón, que contribuye a disminuir la penetración de la fase líquida y por tanto el avance de la corrosión. Adicionalmente, la fase $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ admite en solución sólida cantidades apreciables de Fe^{2+} y Fe^{3+} .

El mecanismo de corrosión expuesto, confirma estudios previos de los autores del presente trabajo, realizados con hormigones similares de alta alúmina y espínela colocados en paredes y fondo de cucharas^{3,7}.

El mayor desgaste observado en la línea de escorias puede atribuirse más a factores físicos que a corrosión química. Entre dichos factores destacan: las elevadas oscilaciones de temperatura en la zona de escorias, choque térmico, y el elevado desgaste por abrasión, fundamentalmente en las primeras coladas.

4. CONCLUSIONES

Como consecuencia de los estudios realizados se puede afirmar que:

La espínela es la única fase estable en contacto con la escoria a la temperatura de trabajo, 1650°C y que esta retiene en solución sólida cantidades considerables de Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , y Fe^{2+} cambiando la composición de la fase líquida atacante. Por lo que esta se hace menos agresiva a medida que se difunde y penetra en el material.

El proceso de corrosión en profundidad se produce por una difusión por borde de grano de un fundido de silicato de magnesio, aluminio y calcio en equilibrio con la espínela. Este hecho se justifica por la presencia en la interfase, en equilibrio con espínela, de las fases Merwinita y Gehlenita. Ambas formadas por desvitrificación durante el enfriamiento.

El mecanismo de corrosión expuesto se ha confirmado utilizando la información suministrada por el sistema: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2\text{-CaO}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Acerinox S. A. la colaboración prestada. Este trabajo se enmarca dentro de los proyectos CDTI - ALFRAN S.A.: P-990012; 01-0049 y 2002-0299.

BIBLIOGRAFIA

1. A. H. De Aza. "Diseño y desarrollo de materiales de alta alúmina con matrices de espínela y hexaluminato cálcico, Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid (UAM), España (1997).
2. W. E. Lee, W. Vieira, S. Zhang, K. Ghanbari Ahari, H. Sarpoalaky and C. Parr. "Castable refractory concretes" *International Materials Reviews*, Vol. 46, No. 3, 145-167 (2001).
3. C. Domínguez, M. Raigón, J. Gómez, F. J. Ferrer, E. Pérez, A. H. De Aza, A. Caballero and S. De Aza. "Bottom working lining improvement in stainless steel ladles". UNITECR'2001. 7th Biennial Worldwide Conference on Refractories, Cancun, Mexico Noviembre 4-8, 2001. Hosted by ALAFAR. Proceedings of Unified International Technical Conference on Refractories. 7th Biennial Worldwide Congress. Nov. 4-7, 2001. pp. 289 - 299.
4. A. H. De Aza, M. Moset y P. Pena "Materiales de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgAl}_2\text{O}_4\text{-CaAl}_{12}\text{O}_{19}\text{-Ca}_2\text{MgAl}_2\text{SiO}_7$ obtenidos mediante un proceso de sinterización reactiva entre Al_2O_3 y $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 41 [4] 361-366 (2002).
5. R. C. De Vries and E. F. Osborn "CaAl₂Si₂O₈-MgO-Al₂O₃ System" *J. Am. Ceram. Soc.*, 40 [1] 9 (1957). También en *Phase Diagrams for Ceramists* Levin, Robbins and Mc Murdie. Edited and published by the American Ceramic Society, INC. Fig. 895 (1964).
6. K. Koch, G. Troemel and G. Heinz "Al₂O₃-MgO-CaO-SiO₂". *Tonind.-Ztg. Keram. Rundsch.* 99 [3] 57 (1975). También en *Phase Diagrams for Ceramists* Roth, Negas and Cook. Edited and published by the American Ceramic Society, INC. Fig. 5476 (1981).
7. A. H. De Aza, P. Pena, R. Torrecillas, S. De Aza "Estudio postmortem de un hormigón de alta alúmina con adiciones de espínela utilizado en una cuchara en acería secundaria". XXXVII Congreso Latinoamericano de Refractarios, Editado por ALAFAR Lima (Perú), págs.63-73(1998).

Recibido: 10.12.02

Aceptado: 15.10.03