

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION

Facultad de Ingeniería

Departamento de Ingeniería

Metalúrgica

Profesores Patrocinantes

Eugenia Araneda Hernández

Roberto Parra Figueroa

Ingeniero Supervisor

Luis Gonzalo Arqueros Villa

**Determinación causas de desgaste acelerado
de revestimiento refractario de línea de
escoria de cuchara de acero durante
tratamiento bajo vacío en VD. Comparación
con escorias ácidas y básicas.**

Diego Ignacio Baeza Villagrán

Informe de Memoria de Título

para optar al título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Junio 2017

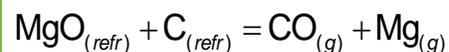
RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es determinar las principales causas del desgaste acelerado del ladrillo refractario de las cucharas de acero de la línea de escoria durante el tratamiento bajo vacío (VD) y comparar el desgaste de este tipo de refractario cuando entra en contacto con una escoria ácida y una escoria básica. También, analizar el comportamiento frente a este tipo de fenómeno de desgaste de los diferentes tipos de refractarios utilizados en la Compañía Siderúrgica Huachipato para la línea de escoria.

Para abordar este objetivo, se consideró un análisis teórico de los fenómenos que determinan una corrosión química. En particular se analizó la solubilidad de las escorias utilizando su respectivo diagrama de fase. Adicionalmente se realizó un programa experimental para apoyar los diversos aspectos del mecanismo propuesto.

Las pruebas experimentales realizadas fueron: Ensayos de mojabilidad utilizando un microscopio de calentamiento, el cual permite evaluar diferentes propiedades de un sistema bifásico sólido (superficie de contacto) / fundido(escoria), en particular, permite calcular el ángulo de contacto entre ambas fases, y un análisis post mortem de ladrillos refractarios en desuso mediante Qemscan en modo SEM. Se complementó con un análisis de difracción de rayos x y fluorescencia de rayos x para determinar la composición química de los polvos obtenidos del proceso de desgasificación al vacío.

Se concluyó que el principal método de desgaste de los ladrillos refractarios durante el tratamiento bajo vacío es mediante los procesos de oxidación - reducción, principalmente la reacción carbo-termal de la periclasa con el grafito.



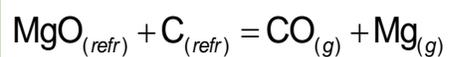
ABSTRACT

The objective of this work is to determine the main causes of wear of the refractory brick of the steel spools of the slag line during the treatment of vacuum degassing (VD) and to compare the wear of this type of refractory when it comes into contact with an acid slag and a basic slag. Also, analyze the behavior of the different types of refractories used in the slag line for such wear.

To address this objective, we considered a theoretical analysis of the phenomena that determine chemical corrosion. Solubility of the slags was analyzed using their respective phase diagram. In addition, an experimental program was developed to support the various aspects of the proposed mechanism.

The experimental tests were: Wettability tests using a heating microscope, which allows to evaluate different properties of a solid two-phase system (contact surface) / melt (slag), in particular, allows to calculate the contact angle between both phases, and a post-mortem analysis of disused refractory bricks using a Qemscan system in SEM mode. It was supplemented with an x-ray diffraction and x-ray fluorescence analysis to determine the chemical composition of the powders obtained from the vacuum degassing process.

It was concluded that the main method of wear of refractory bricks during vacuum treatment is by oxidation - reduction processes, mainly the carbo - thermal reaction of periclase with graphite:



ÍNDICE

1.	INTRODUCCIÓN.....	1
1.1.	RESEÑA HISTÓRICA CAP ACERO COMPAÑÍA SIDERÚRGICA HUACHIPATO S.A. ..	1
1.2.	PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	2
1.3.	PROPUESTA DE TRABAJO	3
1.4.	OBJETIVOS.....	4
1.4.1.	OBJETIVOS GENERALES	4
1.4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2.	ANTECEDENTES.....	5
2.1.	METALURGIA SECUNDARIA.....	5
2.1.1.	TRATAMIENTO AL VACÍO.....	6
2.1.2.	LÍNEA DE ESCORIA.....	10
2.2.	ESCORIA	11
2.2.1.	TIPOS DE ESCORIA	11
2.2.2.	PRINCIPALES PROPIEDADES DE LA ESCORIA	12
2.2.2.1.	VISCOSIDAD.....	12
2.2.2.2.	TENSIÓN SUPERFICIAL	13
2.3.	REFRACTARIO	15
2.3.1.	LADRILLO UTILIZADO EN LÍNEA DE ESCORIA DE CUCHARA METALÚRGICA ..	15
2.4.	TIPOS DE CORROSIÓN.....	17
2.4.1.	PROCESOS DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN.....	19
2.4.2.	DISOLUCIÓN	21
2.4.3.	PENETRACIÓN	23
2.4.4.	SPALLING	24
2.4.5.	EROSIÓN/ABRASIÓN.....	25
3.	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
3.1.	ANÁLISIS QUÍMICO A POLVOS OBTENIDOS EN VD	26
3.1.1.	DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)	26
3.1.1.1.	EQUIPO.....	27

3.1.1.2.	MUESTRA.....	27
3.1.2.	FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (FRX).....	27
3.1.2.1.	EQUIPO.....	28
3.1.2.2.	MUESTRA.....	28
3.2.	ENSAYO DE MOJABILIDAD PARA ESCORIAS A Y B.....	28
3.2.1.	EQUIPO.....	29
3.2.2.	MUESTRA.....	31
3.2.3.	DEFINICIÓN DE PARAMETROS.....	32
3.3.	MICROSCOPÍA POST MORTEM DEL LADRILLO REFRACTARIO.....	33
3.3.1.	EQUIPO.....	33
3.3.2.	MUESTRA.....	34
3.4.	DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES PARA ESCORIAS A Y B.....	34
4.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	37
4.1.	CARACTERIZACIÓN MUESTRAS INICIALES.....	37
4.1.1.	ESCORIAS.....	37
4.1.2.	REFRACTARIOS.....	39
4.2.	RESULTADOS DRX Y FRX A POLVOS DE DESGASIFICADOR AL VACÍO.....	40
4.3.	SATURACIÓN ÓXIDO DE MAGNESIO EN CONTACTO ESCORIA/REFRACTARIO..	44
4.3.1.	SATURACIÓN ÓXIDO DE MAGNESIO EN ESCORIA DE BAJA ALÚMINA.....	44
4.3.2.	SATURACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO EN ESCORIA DE ALTA ALÚMINA.....	46
4.4.	RESULTADOS DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD.....	49
4.4.1.	RESULTADO DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD A PRESIÓN AMBIENTAL.....	49
4.4.1.1.	LADRILLO A.....	49
4.4.1.2.	LADRILLO B.....	52
4.4.1.3.	LADRILLO C.....	54
4.4.1.4.	LADRILLO D.....	56
4.4.2.	RESULTADOS DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD EN ATMÓSFERA NEUTRA.....	59
4.4.2.1.	LADRILLO A.....	59
4.4.2.2.	LADRILLO B.....	62
4.4.2.3.	LADRILLO C.....	64

4.4.2.4.	LADRILLO D	66
4.5.	RESULTADOS DE MICROSCOPIA POST MORTEM DE UN LADRILLO REFRACTARIO CORROÍDO	71
4.5.1.	LADRILLO A.....	71
4.5.2.	LADRILLO B.....	74
4.5.3.	LADRILLO C.....	75
4.5.4.	LADRILLO D.....	77
5.	CONCLUSIONES.....	79
5.1.	SUGERENCIAS.....	80
6.	BIBLIOGRAFÍA	81
7.	ANEXOS	84
7.1.	CALCULO APROXIMADO ACTIVIDAD DE SiO ₂	84
7.2.	CÁLCULO ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA LA REACCION SiO ₂ – C PARA ESCORIA A Y B BAJO VACÍO.....	85
7.3.	DESVIACION ESTANDAR DEL PROMEDIO DE COMPOSICION DE ESCORIA.....	86
7.4.	DEFINICION PARAMETROS DE MICROSCOPIO DE CALENTAMIENTO BAJO NORMA DIN 51730.....	86
7.5.	IMÁGENES EVOLUCION DE LA ESCORIA EN PRUEBA DE MOJABILIDAD	87

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Velocidad de calentamiento para diferentes intervalos de temperaturas.	29
Tabla 2. Composición química promedio de escoria ácida y básica para test de mojabilidad.	31
Tabla 3. Composición escoria A y B.	35
Tabla 4. Composición química promedio de escoria A y B en VD.	37
Tabla 5. Composición química de los Ladrillos.	39
Tabla 6. Resultados cualitativos mediante difracción de rayos – x.	40
Tabla 7. Composición química del polvo VD.	43
Tabla 8. %MgO promedio en muestras S1, S2 y S3.	48
Tabla 9. Temperaturas de ladrillo A con presión atmosférica.	50
Tabla 10. Temperaturas de ladrillo B con presión atmosférica.	52
Tabla 11. Temperaturas de ladrillo C con presión atmosférica.	54
Tabla 12. Temperaturas de ladrillo D con presión atmosférica.	56
Tabla 13. Ángulo de contacto máximo entre escorias y ladrillos.	58
Tabla 14. Tiempo entre temperatura de deformación y temperatura de fusión a presión neutra para escoria ácida y básica.	59
Tabla 15. Temperaturas de ladrillo A en atmósfera inerte.	60
Tabla 16. Temperaturas de ladrillo B en atmósfera inerte.	62
Tabla 17. Temperaturas de ladrillo C en atmósfera inerte.	64
Tabla 18. Temperaturas de ladrillo D en atmósfera inerte.	66
Tabla 19. Ángulo de contacto máximo entre escorias y ladrillos.	68
Tabla 20. Tiempo entre temperatura de deformación y temperatura de fusión a presión neutra para escoria ácida y básica.	69
Tabla 21. Porosidad aparente para ladrillos A, B, C y D.	78
Tabla 22. Desviación estándar del promedio de la composición química para escorias A y B.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema CAP.....	1
Figura 2. Esquema cuchara metalúrgica con sus respectivas zonas.	10
Figura 3. Ángulo de contacto de la escoria líquida y el refractario sólido.	13
Figura 4. Esquema del método del capilar. ^[18]	14
Figura 5. Influencia del porcentaje de carbono en las propiedades del refractario MgO-C ^[4]	16
Figura 6. Corrosión del refractario producto de la escoria. ^[9]	18
Figura 7. Diagrama ternario para escorias CaO - SiO ₂ - Al ₂ O ₃ - MgO. Para escorias con 5% Al ₂ O ₃ ^[24]	22
Figura 8. Diagrama esquemático de la penetración de escoria líquida en el refractario. ^[19]	23
Figura 9. Imagen equipo Rigaku ZSX Primus II.	28
Figura 10. Imagen de microscopio de calentamiento.....	30
Figura 11. Detalle del microscopio de calentamiento.....	30
Figura 12. Imagen Qemscan con briquetas a analizar.....	33
Figura 13. Briqueta Ladrillo Post Mortem.....	34
Figura 14. Composición química de la escoria dentro de diagrama ternario.	36
Figura 15. Diagrama de Ellingham con reducción carbo-termal de MgO. ^[21]	41
Figura 16. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO ₂ con 5% Al ₂ O ₃ con composición de escoria A (bajo alúmina) con recta de saturación de MgO.....	44
Figura 17. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO ₂ con 5% Al ₂ O ₃ con con composición de escoria A (bajo alúmina) con punto de saturación de MgO a 1650°C.....	45
Figura 18. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO ₂ con 25% Al ₂ O ₃ con con composición de escoria B (alta alúmina) con recta de saturación de MgO.....	46
Figura 19. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO ₂ con 25% Al ₂ O ₃ con con composición de escoria B (alta alúmina) con punto de saturación de MgO a 1650°C.....	47
Figura 20. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo A, para presión atmosférica.	51
Figura 21. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo B, a presión atmosférica.....	53
Figura 22. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo C, para presión atmosférica.	55
Figura 23. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo D, a presión atmosférica.	57

Figura 24. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo A, en atmósfera neutra).	61
Figura 25. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo B. en atmósfera neutra.	63
Figura 26. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo C, en atmósfera neutra.	65
Figura 27. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo D, en atmósfera neutra.	67
Figura 28. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase escoria.	71
Figura 29. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase espinela	72
Figura 30. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase acero.....	73
Figura 31. Microscopia post Mortem de ladrillo B. Fase escoria.	74
Figura 32. Microscopia post Mortem de ladrillo C. Fase periclase e hierro.....	75
Figura 33. Microscopia post Mortem de ladrillo C. Fase escoria.	76
Figura 34. Microscopia post Mortem de ladrillo D. Fase escoria.....	77
Figura 35. Actividad de SiO ₂ a 1600 °C en el sistema Al ₂ O ₃ - CaO – MgO- SiO ₂ con 10 % MgO.	84
Figura 36. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria básica y ambiente bajo PO ₂	87
Figura 37. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria básica y ambiente bajo PO ₂	88
Figura 38. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria básica y ambiente bajo PO ₂	89
Figura 39. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria básica y ambiente bajo PO ₂	90
Figura 40. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria ácida y ambiente bajo PO ₂	91
Figura 41. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria ácida y ambiente bajo PO ₂	92
Figura 42. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria ácida y ambiente bajo PO ₂	93
Figura 43. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria ácida y ambiente bajo PO ₂	94
Figura 44. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria básica y ambiente normal.	95
Figura 45. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria básica y ambiente normal.	96
Figura 46. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria básica y ambiente normal.	97
Figura 47. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria básica y ambiente normal.	98
Figura 48. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria ácida y ambiente normal.	99
Figura 49. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria ácida y ambiente normal.....	100
Figura 50. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria ácida y ambiente normal.....	101
Figura 51. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria ácida y ambiente normal.....	102

NOMENCLATURAS Y ABREVIACIONES

- Ton: Toneladas.
- VD: Vacuum Degassing o Desgasificación en vacío.
- VOD: Vacuum-Oxygen Decarburization o Descarburación por oxígeno al vacío.
- kWh: Kilowatt-hour o Kilovatio por hora.
- AOD: Argon Oxygen Decarburization o Descarburación por oxígeno y argón.
- CAP: Compañía de Acero del Pacífico
- DRX / XRD: Difracción de Rayos X / X – Ray Diffraction
- FRX / XRF: Fluorescencia de Rayos X / X- Ray Fluorescence
- °C: Grados Celsius
- CSH: Compañía Siderúrgica Huachipato



1. INTRODUCCIÓN

En la Compañía Siderúrgica Huachipato se busca determinar las causas del desgaste acelerado de los ladrillos refractarios de la línea de escoria utilizados en las cucharas de acero cuando éstas entran al tratamiento bajo vacío (VD).

El desgaste de ladrillos refractarios ha sido estudiado a profundidad debido a su importancia en cuanto al ámbito económico que conlleva este desgaste de refractario. Pese a esto, es complejo poder determinar su principal forma de corrosión.

1.1. RESEÑA HISTÓRICA CAP ACERO COMPAÑÍA SIDERÚRGICA HUACHIPATO S.A.

El grupo de empresas CAP se divide en tres grandes subempresas: CAP Minería, CAP Acero y Novacero. La compañía siderúrgica Huachipato pertenece al grupo CAP Acero.



Figura 1. Esquema CAP.

CAP Acero es una industria siderúrgica integrada, única en su tipo en Chile. Esto quiere decir que elabora sus productos a partir de materias primas básicas presentes en la naturaleza: mineral de hierro, carbón y caliza.

Desde su fundación en 1950, la capacidad de producción de la Compañía ha aumentado en más de ocho veces, llegando hoy a 1.450.000 toneladas de acero líquido, con lo cual consolida su liderazgo en el mercado nacional. Actualmente CAP Acero, cuya razón social es Compañía Siderúrgica Huachipato S.A., cubre las necesidades de importantes sectores de la economía del país: minería, industria metalmecánica, construcción y elaboración de envases de hojalata. Además, los productos CAP están presentes en exigentes mercados internacionales.

La siderúrgica Huachipato es una planta siderúrgica chilena, ubicada en la comuna de Talcahuano, Gran Concepción. Su misión es producir y proveer productos y soluciones en acero en excelente calidad y servicio que superen las expectativas de sus clientes, privilegiando el desarrollo del recurso humano como factor determinante del éxito, considerando en todo momento identificar ventajas competitivas, que generen rentabilidad, a través de la innovación de sus procesos mediante el uso de tecnologías sustentables.

La visión de CAP Acero es liderar en Chile el negocio del acero en todas sus formas y desarrollar nuevas oportunidades en el área de tecnologías siderúrgicas.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Debido a la composición de la escoria en las cucharas metalúrgicas y a las condiciones de trabajo que se tienen dentro de un desgasificador al vacío, el consumo de refractario es significativo. Prácticamente cada 10 – 15 días, se renuevan los ladrillos refractarios de la cuchara debido a la corrosión acelerada que ocurre en ellos. Es por esto que no sólo es un tema de productividad, también tiene implicaciones en el ámbito económico.

En la práctica, la vida útil de la mampostería de la cuchara de acero disminuye prácticamente a la mitad cuando es constantemente utilizada en la estación de desgasificación, en comparación a las que no se usan en dicha estación.

Los ladrillos de la mampostería interactúan directamente con escorias básicas o ácidas, lo cual genera una dificultad mayor para poder identificar los factores de este desgaste. Aproximadamente, en CSH, el 80% de la escoria es ácida, la cual llamaremos escoria A, y tan sólo el 20% es básica, la cual llamaremos escoria B.

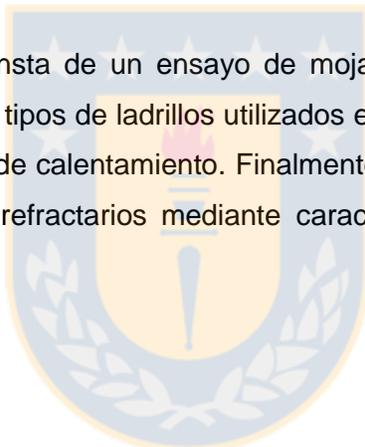
Los ladrillos que se utilizan en la línea de escoria de cuchara de la compañía siderúrgica Huachipato son del mismo tipo de ladrillo refractario (MgO – C) pero de 4 diferentes marcas, las cuales interactúan de forma diferente con cada una de las escorias debido a su distinta composición química, porosidad y tamaño de grano, entre otras cosas.

1.3. PROPUESTA DE TRABAJO

Para poder abordar el tema en su totalidad, se realizó tanto un análisis teórico y experimental del desgaste de ladrillos refractarios de la línea de escoria dentro de un desgasificador al vacío, como en condiciones de no vacío, el cuál utilizaremos como punto de referencia para una comparación de ambos procesos de desgaste.

El análisis teórico consistió en un estudio de los distintos tipos de corrosión que ocurre en el contacto refractario/escoria y un análisis de disolución del ladrillo refractario en contacto con la escoria mediante diagramas de fase ternarios para 4 compuestos. Además, se realizó un análisis químico a los polvos obtenidos de la estación de vacío mediante difracción de rayos X y fluorescencia de rayos X.

El análisis experimental consta de un ensayo de mojabilidad de ambas escorias (ácida y básica) en contacto de diferentes tipos de ladrillos utilizados en la línea de escoria. La medición se realizó mediante un microscopio de calentamiento. Finalmente, el análisis se complementó con un análisis post mortem a ladrillos refractarios mediante caracterización microestructural mediante Qemscan en modo SEM.



1.4. OBJETIVOS

En base a la problemática planteada anteriormente y para poder dar una respuesta oportuna, se propuso un estudio la cual tiene como objetivos:

1.4.1. OBJETIVOS GENERALES

1. Determinar la principal causa del desgaste acelerado del ladrillo refractario de la línea de escoria durante el tratamiento bajo vacío.

1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Reconocer que tipos de ladrillos de magnesia-carbono resisten mejor la corrosión.
2. Diferenciar la acción corrosiva para los ladrillos cuando se someten a la estación de vacío con las que no son sometidas a dicha estación.
3. Comparar comportamiento de escorias ácidas y básicas en contacto con el refractario de línea de escoria durante VD.

2. ANTECEDENTES

2.1. METALURGIA SECUNDARIA

Los procesos secundarios se utilizan principalmente para refinar el metal líquido crudo que proviene de la etapa del convertidor y obtener aceros de grados más complejos de acuerdo con las normas o requerimiento que se desee.

La etapa de metalurgia secundaria utiliza diversos hornos y equipos, tales como, cucharas de acero, hornos-cuchara con calentamiento eléctrico e instalaciones de vacío. Cada uno cumple con un papel específico en el proceso de refinado y se ajustan a las necesidades particulares de cada acero requerido.

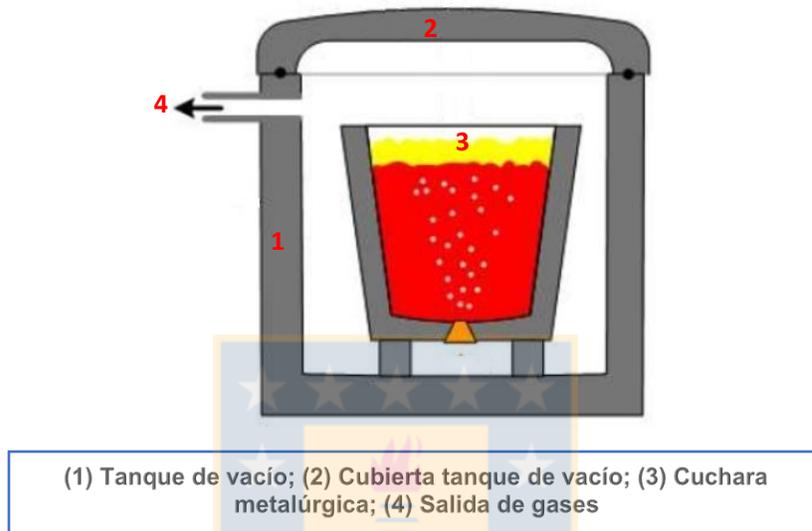
Los equipos anteriormente señalados se pueden también clasificar mediante las siguientes técnicas:

- A presión atmosférica.
- Bajo vacío.
- Sin calentamiento.
- Con calentamiento.
- Con agitación por gas inerte.
- Con la ayuda de oxígeno o gases reactivos (procesos de refinado especiales).



2.1.1. TRATAMIENTO AL VACÍO

Una instalación típica desgasificadora al vacío posee como componentes principales al menos los siguientes equipos:



El tanque de vacío es de tipo fijo, con una cubierta corrediza elevable. La cuchara descansa sobre soportes en el tanque a tal altura, que el volumen libre bajo la cuchara sea lo suficientemente grande para dar cabida a un calentamiento completo sin dañar la cuchara en caso de una posible rotura. El tanque está forrado con material refractario con el fin de protegerlo del acero y escoria líquida.

La línea de succión conecta el tanque con el separador de polvo, la válvula de cierre principal y la bomba de vacío. Los puertos de la tapa del tanque permiten la adición de materiales de aleación y escoria al vacío a través de una tolva de vacío.

El objetivo principal de los tratamientos en vacío es la DESGASIFICACIÓN, es decir, la eliminación de los gases disueltos en el acero durante el proceso de fabricación (como el hidrógeno, el oxígeno y nitrógeno), que son elementos perjudiciales para el acero y que, por tanto, deben eliminarse. El vacío actúa como “imán” de las inclusiones gaseosas, atrayéndolas por diferencia de presiones.

- Reducción del hidrógeno

El principal objetivo de la implementación de la técnica de desgasificación al vacío fue poder reducir el contenido de hidrogeno que contiene el acero, el cual en grandes cantidades es sumamente perjudicial para las propiedades de éste.

La cantidad de hidrógeno que contiene el acero líquido en la cuchara depende directamente de la presión parcial del hidrógeno gaseoso contenido en la atmósfera dentro de la cuchara situada sobre el metal fundido. La concentración de hidrógeno, [H], está controlada por la Ley de Sievert, la cual señala que la concentración porcentual del hidrógeno contenido en el acero fundido es proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de hidrógeno gaseoso, según la siguiente expresión ^[17]:

$$\% [H] = k\sqrt{p(H_2)} \quad (1)$$

Donde k es una constante de proporcionalidad, $p(H_2)$ es la presión parcial de hidrógeno gaseoso y % [H] la concentración porcentual del hidrógeno contenido en el acero.

La presión parcial del hidrógeno dentro del VD es aproximadamente 10^{-3} atm. La presión de gas dentro del VD disminuye paulatinamente a partir de la presión atmosférica, llegando rápidamente hasta los 10^{-3} atm. La baja presión del sistema ayuda a eliminar el contenido de hidrógeno disuelto en el acero directamente.

Una forma sencilla para expresar la reacción que está ocurriendo en este proceso de desgasificación de hidrógeno es:



Donde $(H)_{Fe}$ es el hidrógeno disuelto en el acero y $H_{2(g)}$ es el hidrógeno gaseoso volatilizado.

- Reducción del nitrógeno

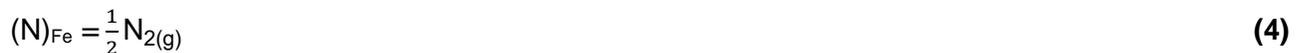
El nitrógeno contenido en el acero, si se encuentra en solución sólida en la ferrita, provoca pérdidas de tenacidad a los aceros. Por otro lado, si el nitrógeno se encuentra combinados con otros elementos, tales como aluminio (Al), vanadio (V), titanio (Ti) o niobio (Nb) pueden contribuir en las propiedades del acero como el endurecimiento estructural debido a la formación de precipitados submicroscópicos de nitruros o carbonitruros metálicos ^[17].

Al igual que para el caso del hidrógeno, el contenido de nitrógeno también viene regulado por la ley de Sievert. En el desgasificado, el nitrógeno es eliminado sólo en un pequeño porcentaje, generalmente entre un 10 – 25 % en el acero. En aceros calmados con aluminio o titanio, el nitrógeno está tan fuertemente combinado con estos elementos que pese a haber una desgasificación de por medio su eliminación en el acero es prácticamente nula, independiente de la presión parcial de nitrógeno contenido en la cuchara. Pese a esto, el contenido de nitrógeno dentro del acero depende de la presión parcial de nitrógeno, tal como indica la ley de Sievert ^[17]:

$$\% [N] = k \sqrt{p(N_2)} \quad (3)$$

Esta baja eliminación del contenido de nitrógeno en el acero es probablemente debido a la baja velocidad de difusión del nitrógeno en comparación a la del hidrógeno, la cual ayuda a la eliminación del contenido del elemento en el acero.

De igual manera que para el hidrógeno en el apartado anterior, se puede escribir de forma sencilla la reacción que ocurre en ese proceso.



Donde $(N)_{Fe}$ es el nitrógeno disuelto en el acero y $N_{2(g)}$ el nitrógeno gaseoso volatilizado.

- Reducción del oxígeno y carbono

El oxígeno, en contacto con el acero fundido de la cuchara, reacciona formando óxido ferroso (FeO) o en ocasiones hematita (Fe₂O₃), las cuales se disuelven en grandes cantidades en el baño metálico.

Es recomendable analizar la reducción del oxígeno y del carbono en conjunto debido a que se relacionan directamente en este proceso.

Para este caso, la presión de monóxido de carbono (CO_(g)) tiene directa relación con el contenido de carbono y oxígeno dentro del acero líquido, tal como se puede apreciar en ^[17]:

$$\%[C] \cdot \%[O] = k \sqrt{p(\text{CO})} \quad (5)$$

La reacción que se produce en la solidificación de los lingotes de acero durante los procesos de enfriamiento es la siguiente:



Donde (C)_{Fe} y (O)_{Fe} son el carbono y oxígeno disuelto en el acero y CO_(g) es el monóxido de carbono generado.

2.1.2. LÍNEA DE ESCORIA

La línea de escoria es un segmento de la cuchara de acero metalúrgica que comprende desde la línea barrel / acero y la parte superior de la cuchara, donde se encuentra siempre la escoria. Esto es debido a que la escoria dentro de la cuchara se mantiene siempre por sobre el nivel de acero debido a la diferencia de densidades.

Generalmente, debido a las propiedades corrosivas de la escoria es que se utilizan diferentes tipos de refractarios en la línea de escoria y la línea de barrel o de impacto.

La línea de escoria de las cucharas metalúrgicas comprende una altura aproximada de 90 – 100 cm, dentro de la cual la escoria sólo comprende 12 cm como máximo.

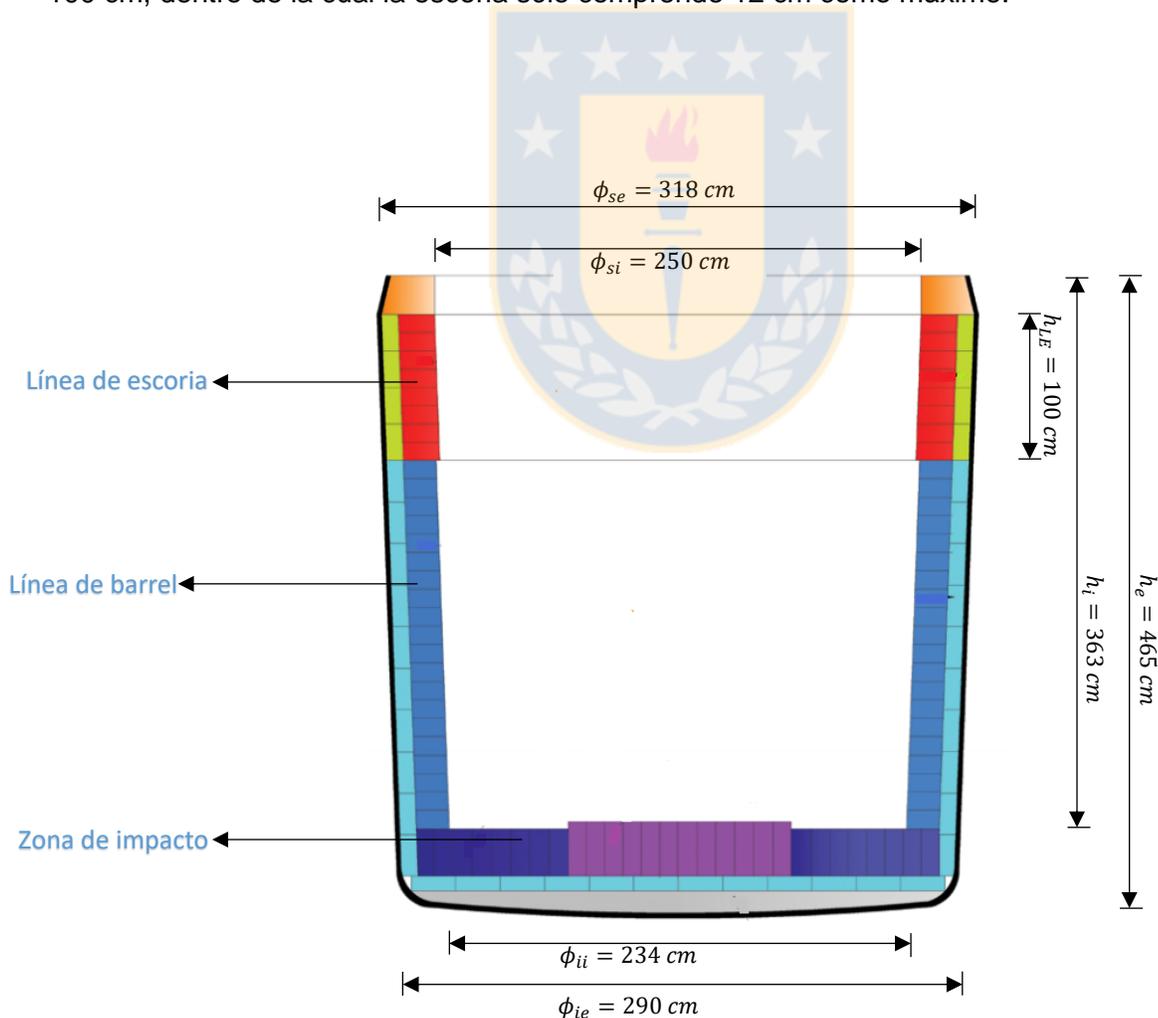


Figura 2. Esquema cuchara metalúrgica con sus respectivas zonas.

2.2. ESCORIA

La condición de la escoria en la llegada a la estación de vacío es un tema muy importante. Tiene que estar completamente calmada (contenidos de FeO y MnO deben ser menor al 1,5%), en caso contrario, habrá espumación de escoria intensa durante el bombeo de vacío.

Es bueno señalar que la escoria no es un subproducto indeseado de la refinación. Por el contrario, es un factor muy importante para la misma. Esto es debido a que la capa de escoria funciona como una membrana que puede absorber y/o retener un elemento residual, como el azufre. Aunque al igual que todo proceso, si no es adecuadamente controlado, devuelve el elemento al baño de metal perjudicando la refinación.

2.2.1. TIPOS DE ESCORIA

Los materiales refractarios, durante su utilización, por ejemplo, en los hornos de fusión de metales, se ven sometidos a acciones químicas, como el ataque por las escorias. Éste ataque tiene un mayor o menor impacto dependiendo del carácter ácido o básico del refractario y de las escorias con las que entren en contacto.

Si bien, a priori, la escoria se define como un residuo del objetivo principal, desempeña un papel fundamental en la metalurgia, y en especial en la siderurgia, debido a que principalmente las escorias protegen el baño fundido de la atmósfera, y evitan pérdidas excesivas de calor de éste y pueden eliminar de la fase metálica o aportar a ella un determinado elemento (azufre y fósforo, entre otros) ^[23].

Las escorias están definidas como básicas y ácidas (dependiendo como esté compuesta o cómo se requiera para los distintos tratamientos).

En la industria, se emplea generalmente el índice de basicidad para definir una escoria. Este índice es definido como la razón entre los porcentajes en peso de los óxidos básicos (CaO y MgO, entre otros) y los porcentajes en peso de los óxidos ácidos (SiO₂ y P₂O₅, entre otros). Debido a que las escorias presentan un gran número de óxidos, que en su mayoría son insignificantes en

comparación al porcentaje en peso de la sílice y cal, el índice de basicidad más empleado en la actualidad es: [23]:

$$\%B_1 = \frac{\%CaO}{\%SiO_2} \quad (7)$$

Donde $\%B_1$ es el índice de basicidad de la muestra, $\%CaO$ es el contenido de CaO en la muestra y $\%SiO_2$ es el contenido de SiO_2 en la muestra.

En general, para determinar si la escoria es ácida o básica es que se tiene que: [7]

$\%B > 2$: Escoria Básica

$\%B < 2$: Escoria Ácida

2.2.2. PRINCIPALES PROPIEDADES DE LA ESCORIA

La escoria posee una gran gama de propiedades que influyen de mayor o menor medida en todo el proceso de metalurgia secundaria. Algunas actúan de manera directa en el desgaste mediante corrosión del ladrillo refractario, tales como la viscosidad y la tensión superficial.

2.2.2.1. VISCOSIDAD

La viscosidad es la medición de la capacidad de una capa de moléculas de desplazarse sobre otra capa adyacente. Es decir, se puede considerar como una medida de la fricción interna del líquido.

La viscosidad de la escoria es una propiedad que afecta directamente a:

- Espumado de la escoria
- Efecto sobre el ataque del refractario
- Transferencia de masa de los procesos metalúrgicos.

La viscosidad es una propiedad muy importante con respecto a la corrosión del ladrillo refractario cuando entra en contacto con la escoria, debido a que, si la escoria posee una elevada viscosidad, retrasaría el fenómeno de penetración a través de los poros y bordes de grano del refractario.

Otro efecto que implica directamente la viscosidad de la escoria con la corrosión del material refractario es que también afecta a la velocidad de disolución que la escoria ejerce sobre algunos componentes del ladrillo debido a que incide directamente con el transporte molecular a través de la capa de interfase refractario/escoria.

2.2.2.2. TENSIÓN SUPERFICIAL

Los procesos de aceración son dinámicos en cuanto a la temperatura y reacciones química, en consecuencia, la composición y por lo tanto la tensión superficial cambian en forma continua.

La tensión superficial de la escoria es una propiedad que afecta directamente a:

- Espumado de la escoria
- Generación de la emulsión metal-escoria
- Adherencia de la escoria al revestimiento

La tensión superficial tiene relación directa con el ángulo de contacto que tiene la escoria con el refractario y, por ende, está relacionado con la penetración de la escoria a través de poros o límites de grano en el ladrillo refractario.

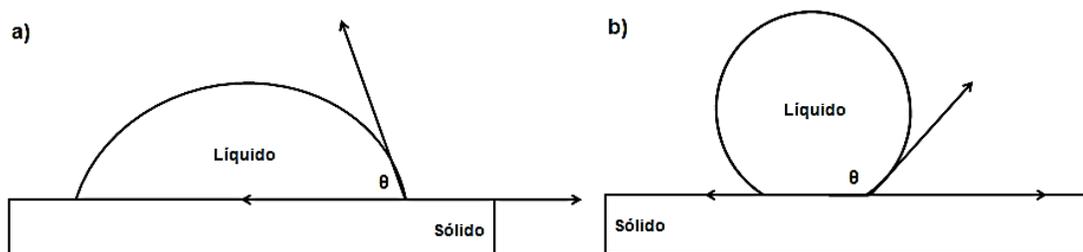


Figura 3. Ángulo de contacto de la escoria líquida y el refractario sólido.

$\theta > 90^\circ$, la fase líquida no moja al sólido

$\theta < 90^\circ$, la fase líquida moja al sólido

Una forma de medir la tensión superficial de la escoria con el ladrillo refractario es mediante el método del capilar, como muestra la siguiente ecuación^[18]:

$$\gamma = \frac{\rho g h R}{2 \cos \theta} \quad (8)$$

Donde, ρ es la densidad de la escoria, g es la aceleración de gravedad, h es la altura de la escoria, R el radio y θ es el ángulo de contacto.

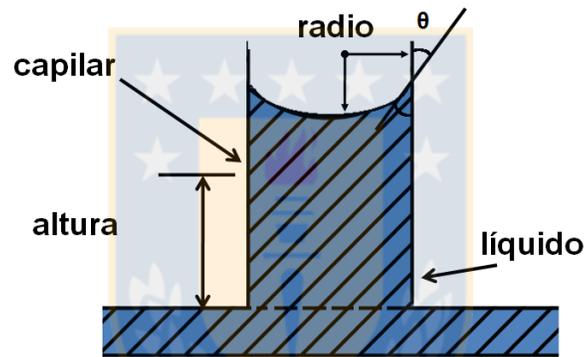


Figura 4. Esquema del método del capilar. ^[18]

Existen muchas más propiedades de la escoria que influyen en la corrosión del ladrillo refractario en contacto, pero la viscosidad, la tensión superficial, la temperatura y la composición química de la escoria son las más importantes en cuanto al desgaste del ladrillo.

2.3. REFRACTARIO

Los materiales refractarios se pueden definir como materiales estructurales o cerámicos capaces de soportar altas temperaturas. Siendo utilizados ampliamente por la industria del acero como recubrimiento de hornos y ollas y para el manejo y transporte de metal fundido y escoria.

Debido a las condiciones de servicio a que está sometido un refractario en la producción de acero, éste debe poseer características de resistencia al choque térmico, refractariedad, esfuerzos compresivos, abrasión, ataque de escoria, etc.

2.3.1. LADRILLO UTILIZADO EN LÍNEA DE ESCORIA DE CUCHARA METALÚRGICA

Debido a la introducción y/o modificación de los procesos metalúrgicos que ha experimentado el proceso de producción de acero, la investigación y desarrollo de nuevos y mejores materiales refractarios ha tenido un gran impulso. Los nuevos refractarios de MgO que incorporan C son resultado de este desarrollo. Esto se debe a las excelentes propiedades que el carbono le otorga al refractario.

Los principales beneficios de incorporar carbono al refractario son:

- 1) El carbono aumenta la resistencia al ataque de escoria, ésta no penetra a zonas que contienen carbono debido a que la escoria no moja al carbono.
- 2) La adición de carbono al refractario aumenta en éste la resistencia al choque térmico, al reducir el gradiente de temperatura en el ladrillo, tal como indica la siguiente ecuación:

$$r = \frac{|\nabla T|}{\dot{q}} \quad (9)$$

Donde r es la resistividad térmica ¹, ∇T es el gradiente de temperatura y \dot{q} es el flujo de calor.

¹ La resistividad térmica es una magnitud intensiva. Su magnitud inversa es la conductividad térmica, que es la capacidad de los materiales de facilitar el paso del calor.

El término de resistividad térmica no es utilizado con frecuencia en la industria, más bien se recurre al término de conductividad térmica el cual se define como la rapidez a la cual se transfiere calor cuando es sometido a una diferencia de temperatura. Para los materiales refractarios, la conductividad térmica se ve influenciada por la porosidad, orientación cristalina y tipo de grano del propio refractario. Una alta conductividad térmica disminuye el riesgo a sufrir Spalling Térmico.

Además, el carbono posee un alto ángulo de mojado cuando entra en contacto con escorias, cercano a los 110° aproximadamente ($> 90^\circ$ no mojable) mientras que el MgO posee un ángulo menor a 32° (mojable). Esto hace que el carbono ayude a impedir la penetración de la escoria, como se puede apreciar en la siguiente ecuación, evitando que ésta moje al ladrillo.

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \gamma \cos \theta}{4 \eta l} \quad (10)$$

Donde, $\frac{dl}{dt}$ es la tasa de profundidad de penetración de la escoria en un instante t , r es el radio del capilar, γ es la tensión superficial entre la penetración de la escoria y la fase de gas, θ es el ángulo de contacto o ángulo de mojabilidad, η es la viscosidad de la escoria y l es la profundidad de penetración de la escoria.

En la figura 5, se compara el % de carbono del refractario y su influencia en distintas propiedades del propio refractario.

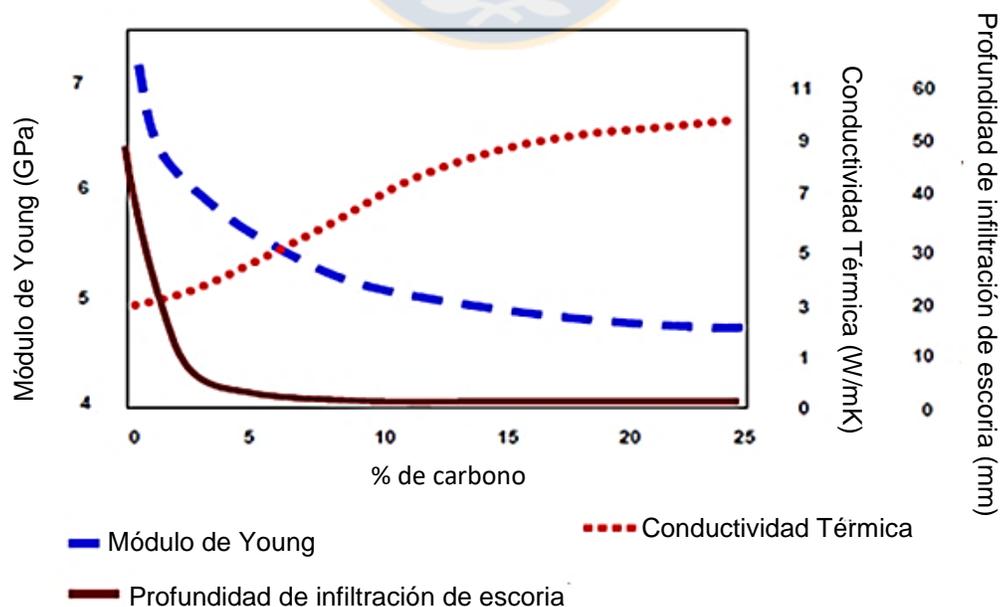


Figura 5. Influencia del porcentaje de carbono en las propiedades del refractario MgO-C ^[4]

2.4. TIPOS DE CORROSIÓN

La corrosión de los materiales refractarios por sistemas fundidos es uno de los temas de mayor importancia económica en la industria acerera, ya que es uno de los factores que más contribuye a la disminución de la vida útil de dichos materiales.

La corrosión de los refractarios de óxido de magnesio con carbono por la escoria durante el refinado de acero es un proceso complejo que implica numerosos mecanismos y factores. Los mecanismos de corrosión más importantes que conducen a un severo desgaste de la línea de escoria son: ^[9]

- Los procesos de oxidación-reducción, causada por las reacciones entre los óxidos fácilmente reducibles, tales como FeO , Fe_2O_3 y SiO_2 y el carbono presente en el refractario.
- Disolución, un proceso químico por el que se disuelve parte de los constituyentes del refractario en la escoria.
- Penetración, cuando los componentes de la escoria se introducen a través del material refractario, generalmente por capilaridad.
- Spalling, fractura que sufre un material refractario debido a causas térmicas, mecánicas o químicas.
- La erosión/abrasión, que es el desgaste abrasivo del refractario causado por el movimiento del acero líquido y la escoria.

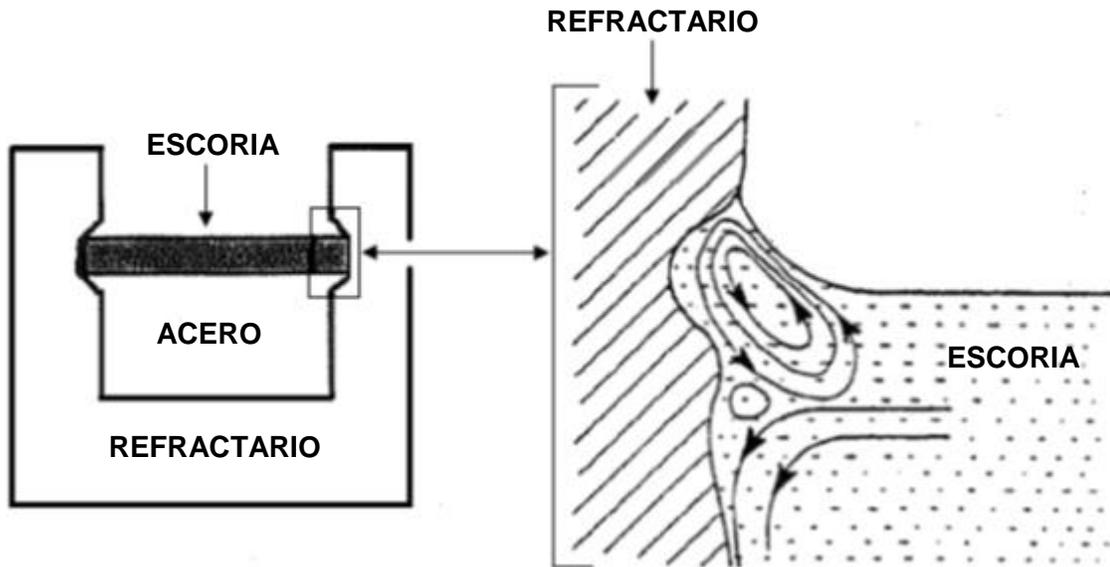


Figura 6. Corrosión del refractario producto de la escoria. ^[9]

Lo que complica el estudio y análisis de la corrosión de refractarios industriales es que interactúan los diferentes mecanismos de corrosión entre sí, lo que contribuye al desgaste total del material refractario. Por ejemplo, el daño de la oxidación/reducción al refractario conduce al aumento en el contenido, el tamaño y la distribución del tamaño de los poros abiertos. Estos a su vez, favorecen la penetración de escoria debilitando la estructura interna del ladrillo, favoreciendo el spalling estructural y la erosión.

Tanto las propiedades físicas como las propiedades químicas tienen una gran influencia en la resistencia de corrosión de los refractarios. Con respecto a la composición de la escoria y refractario, cuando se “diseña” una escoria que se utilizará durante el proceso de producción de acero, se debe asegurar de que los componentes del sistema de escoria, similares a los del revestimiento del refractario que se utilizará, estén sobre su límite de saturación. Si no, el revestimiento refractario se disolverá por la escoria hasta que se alcanza el punto de saturación (equilibrio).

Además de la composición química de la escoria y refractario, otras propiedades que tienen una gran influencia sobre la corrosión del refractario son la viscosidad de la escoria, la tensión superficial, la basicidad, la temperatura y porosidad, tal como se mencionó anteriormente.

2.4.1. PROCESOS DE OXIDACIÓN - REDUCCIÓN

Los procesos de oxidación- reducción se basan en la afinidad de los metales por el oxígeno en diferentes condiciones. Una forma de apreciar esta afinidad es mediante el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción correspondiente, la cual se define mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (11)$$

Donde, ΔG° es el valor de la energía libre en las condiciones estándar, R es la constante de los gases y Q la constante de equilibrio para la reacción en las condiciones de estudio. En el equilibrio se tiene:

$$\Delta G = 0 \text{ y por tanto } \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Los valores ΔG° están tabulados para la mayoría de los compuestos puros en el estado estándar. Por ende, en principio, es posible calcular la constante de equilibrio de la reacción, a partir de los valores tabulados de ΔG° (y ver hacia donde evoluciona). Para hacer dicho cálculo se han de considerar todas las posibles reacciones y se tienen que conocer las concentraciones reales.

Dependiendo de las condiciones del problema, su presión, actividad de componentes y/o temperatura es que dependiendo del resultado de la ecuación 11:

- $\Delta G = 0$; En equilibrio $Q = K_{eq}$ **(11.1)**
- $\Delta G > 0$; Proceso no espontáneo $Q > K_{eq}$ **(11.2)**
- $\Delta G < 0$; Proceso espontáneo $Q < K_{eq}$ **(11.3)**

Los materiales refractarios óxido-C son muy susceptibles a reaccionar con el O_2 del aire por encima de los $500^\circ C$, en particular el grafito. La consecuente descarburación modifica su respuesta mecánica por la pérdida de cohesión entre los agregados y la reducción de la sección resistente y del aporte de características que le imparte el grafito como la flexibilidad.

El carbono (grafito) se oxida en dos formas diferentes en MgO -C refractarios, los que se denominan: Proceso de oxidación directa y proceso de oxidación indirecta.

En el proceso de oxidación directa, que se produce en los regímenes de temperatura moderada ($< 1400\text{ }^{\circ}\text{C}$), el carbono reacciona directamente con el oxígeno para formar $\text{CO}_{(g)}$ de acuerdo con la siguiente reacción.



La pérdida de carbono directamente da como resultado una pobre resistencia a la corrosión, aumento de la porosidad y el ataque de la escoria, y la pérdida de fuerza mecánica.

Sin embargo, el grafito también puede ser consumido en reacciones con los propios componentes del sistema, como es el caso típico de la reducción carbotermal de la magnesia. Su evolución depende de las presiones parciales de $\text{CO}_{(g)}$, $\text{Mg}_{(g)}$ y $\text{O}_{2(g)}$. Por lo tanto, las reacciones del proceso de oxidación indirecta son:



De acuerdo con las dos reacciones anteriores, se puede ver que, ambos procesos dan lugar a la pérdida de carbono. Por lo tanto, para mitigar tales efectos, diversas formas de antioxidantes (como Al, Si y Mg) se han utilizado para mejorar la resistencia a la oxidación de los refractarios MgO - C. Estos antioxidantes actúan al reaccionar con el medio oxidante generando un compuesto el cual recubre y protege el grano, como es el caso de la espinela formada a partir del Al presente. Las propiedades termomecánicas generales de refractarios MgO -C también son funciones de la cantidad de contenido de grafito.

2.4.2. DISOLUCIÓN

El resultado del ataque de un material refractario, por una escoria o fundido, es la disolución de aquel en el líquido corrosivo. Este proceso de disolución depende de:

- a. La temperatura.
- b. La composición del fundido.
- c. La composición de todas las fases refractarias.
- d. La presión y atmósfera del horno.

El mecanismo de disolución se resume en tres etapas:

- Los reactantes son transportados a la interfase
- La reacción tiene lugar en la interfase
- Los productos son transportados fuera de la interfase

La aplicación de la termodinámica a los problemas de corrosión de los refractarios encuentra frecuentemente solución haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases tal como el que se observa en la figura 7, los cuales nos indican qué fases son estables a una temperatura y composición dadas. Desafortunadamente muchos sistemas escoria-refractario son tan complejos que los diagramas de equilibrio de fases apropiados no son conocidos. Sin embargo, la reducción de un problema complejo a un sistema binario, ternario o cuaternario puede ser, en la mayoría de los casos, de gran utilidad.

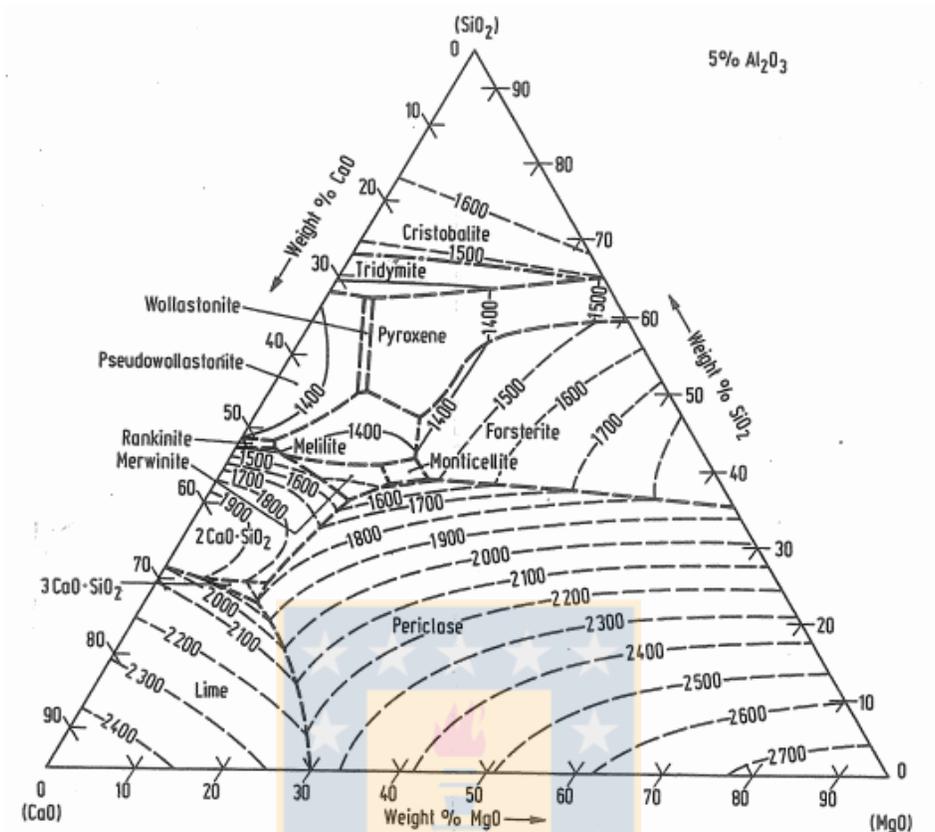


Figura 7. Diagrama ternario para escorias CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - MgO. Para escorias con 5% Al₂O₃ [24].

En primer lugar, habría que considerar una escoria con sólo 4 compuestos. Una vez ubicada la escoria mediante su composición química dentro del diagrama se procede a calcular si el sistema está saturado o no respecto a algún compuesto de esta misma.

En refractarios, como en otros sistemas, la corrosión puede tener lugar bien por un proceso de disolución que se inicia en la superficie o bien por una penetración del líquido en los granos sólidos o a través de los límites de grano o poros, con un subsecuente desprendimiento de partículas discretas del sólido. Ambos tipos de corrosión pueden ocurrir. Sin embargo, la disolución directa siempre tendrá lugar, y en todos los casos la velocidad de disolución representa la etapa limitante para la velocidad de corrosión. Parece aparente pues, que la etapa inicial, en un análisis general del proceso de corrosión de los refractarios, tiene que estar relacionada con la velocidad de disolución real.

2.4.3. PENETRACIÓN

Los capilares (poros abiertos y microgrietas) son los principales canales de penetración de la escoria en un ladrillo refractario poroso. Utilizando un modelo capilar cilíndrico, la tasa de penetración dl/dt de la escoria en un capilar puede ser descrita por ^[19]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r \gamma \cos \theta}{4 \eta l} \quad (10)$$

Si existe un gran ángulo de contacto (mayor a 90°) entre la escoria y el refractario, la penetración prácticamente es nula, al igual que si la escoria posee una viscosidad demasiado alta. Por el contrario, si los espacios entre los granos del refractario son demasiado grandes o si la tensión superficial demasiado alta, facilita la penetración de escoria en el refractario.

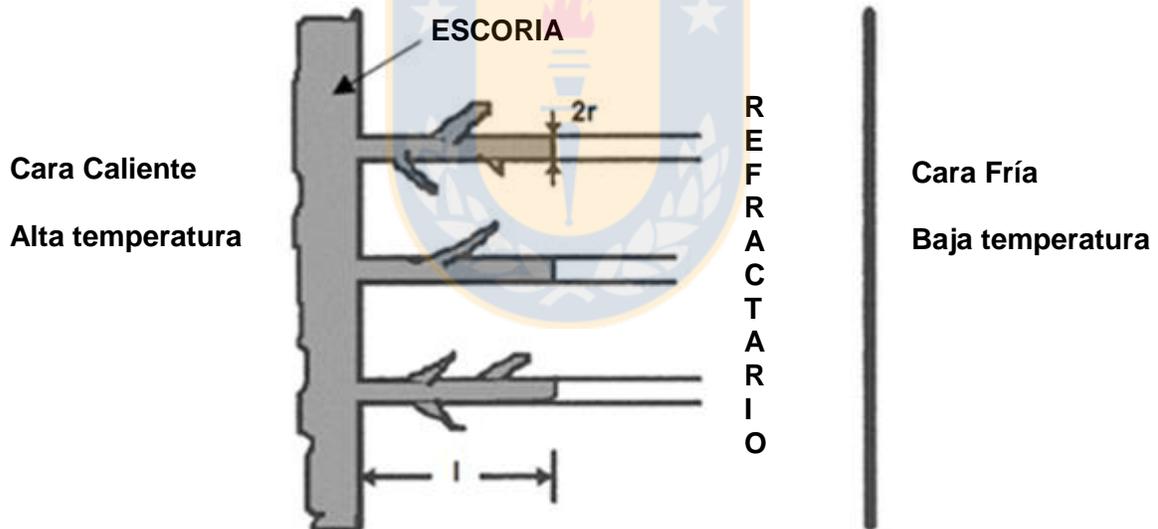


Figura 8. Diagrama esquemático de la penetración de escoria líquida en el refractario. ^[19]

2.4.4. SPALLING

El spalling involucra la destrucción del refractario por fractura y consiguiente generación de fragmentos muy gruesos. Si la fractura origina fragmentos muy delgados se habla más bien de “peeling”. Existen 3 tipos de spalling ^[22], los cuales se diferencian dependiendo si su origen es de tipo térmico, mecánico o químico:

- I. **Spalling Térmico:** se debe al calentamiento o enfriamiento no homogéneo del refractario, lo que genera gradientes térmicos capaces de originar esfuerzos de tal magnitud que logran fracturar al material.
- II. **Spalling Mecánico:** se debe a esfuerzos de compresión en estructuras refractarias generados por expansiones térmicas de la mampostería, esfuerzos que llegan a ser capaces de fracturar los refractarios. Este efecto se debe generalmente a un diseño deficiente del horno/cuchara.
- III. **Spalling Químico:** se debe a diferencias de coeficientes de expansión térmica entre la capa superficial y el cuerpo mismo del ladrillo, lo que a su vez se produce cuando hay penetración de la escoria o de metales, o bien, cuando hay cambios estructurales durante la operación. En particular, cuando el spalling químico se debe a un cambio estructural, se habla también de spalling estructural ^[22].

La resistencia que ofrece un refractario a un debilitamiento o a la fractura derivada de los esfuerzos térmicos producidos al enfriar o calentar bruscamente el material se conoce con el nombre de resistencia al choque térmico. En la práctica es precisamente la susceptibilidad de los materiales cerámicos a los choques térmicos uno de los factores que más limitan su uso, por ello el diseño de refractarios debe considerar casi siempre los factores adecuados que permitan darles una buena resistencia al spalling.

2.4.5. EROSIÓN/ABRASIÓN

Se entiende por desgaste del refractario por erosión al desgaste de la superficie del refractario por la acción de líquidos en movimiento. Tales líquidos que entran en contacto con el refractario son principalmente el acero líquido y la escoria.

Con respecto al desgaste por abrasión (desgaste del refractario por acción de sólidos en movimiento), su influencia es menor en el desgasificador debido a que a la temperatura en la cual trabaja el VD es muy alta, sobre el punto de fusión de los compuestos, por ende, es muy difícil que exista un desgaste por la acción de sólidos en movimientos.

La erosión es un tipo de corrosión muy común dentro de la metalurgia de cuchara, debido al constante movimiento en que se encuentra el acero/escoria debido al soplado de gases nobles dentro de la cuchara para evitar que se estanquen las distintas fases dentro de ésta.

En general, se tiene que:

- Si la masa de escoria o fundido es muy grande en comparación con la masa de refractario será muy difícil que se llegue a la saturación del fundido.
- Debido a la heterogeneidad del refractario (varias fases diferentes y distintos tamaños de grano), puede haber ataques preferenciales del fundido.
- Si el refractario es demasiado poroso, la penetración de escoria a través de él será grande, lo cual puede debilitar la fuerza de cohesión entre granos.

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Para apoyar el análisis teórico del desgaste acelerado de los ladrillos de la mampostería de cuchara cuando son tratadas en la estación de vacío es que se realizó una serie de análisis experimentales, a escala de laboratorio. Estos análisis experimentales se pueden clasificar de la siguiente manera:

1. Análisis químico mediante Difracción de Rayos-X (DRX) y Fluorescencia de Rayos-X (FRX) al polvo obtenido en la estación de vacío.
2. Test de mojabilidad para escoria ácida y básica en contacto con los diferentes tipos de ladrillo refractario escala laboratorio.
3. Diagramas de equilibrio de escoria ácida y básica para determinar su respectiva solubilidad en contacto con el ladrillo refractario.
4. Análisis Post Mortem de los ladrillos corroídos.

3.1. ANÁLISIS QUÍMICO A POLVOS OBTENIDOS EN VD

La composición de los polvos de VD es un tema importante por abordar. Este polvo es resultado de la condensación de especies donde los gases que se succiona dentro del VD condensan a temperatura ambiente en combinación generalmente con el oxígeno del ambiente.

3.1.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas más eficaces para el análisis cualitativo de fases cristalinas de cualquier tipo de material, tanto natural como sintético.

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al hacer incidir un haz de electrones con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal ^[20]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (15)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y planos de dispersión.

3.1.1.1. EQUIPO

El análisis por Difracción de Rayos X a los polvos recolectados del desgasificador al vacío VD se realizó utilizando un equipo Bruker® D4 Endeavor operado con radiación de Cu y filtro de radiación $K\beta$ de Ni.

3.1.1.2. MUESTRA

Se utilizó una muestra de 50 g de polvo recolectado del VD con el fin de identificar las fases y compuestos dentro del polvo.



3.1.2. FLUORESCENCIA DE RAYOS-X (FRX)

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones, radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, y una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.

La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo de la muestra. El único requisito es que ésta tenga un tamaño inferior al del portamuestras.

3.1.2.1. EQUIPO

Los análisis por FRX en la muestra total, se realizaron utilizando un equipo Rigaku ZSX Primus II.



Figura 9. Imagen equipo Rigaku ZSX Primus II.

3.1.2.2. MUESTRA

Es debido a esto que, para una muestra de 5 kg de polvo, se extrajo una muestra representativa de 15 g para análisis químico mediante fluorescencia de rayos X (XRF).

3.2. ENSAYO DE MOJABILIDAD PARA ESCORIAS A Y B

Como bien se mencionó anteriormente, la principal razón por la cual se utilizan ladrillos refractarios de MgO-C es debido a la propiedad de no mojabilidad por parte del carbono, en este caso en forma de grafito, con respecto a la escoria. Esto ayuda a que la escoria no difunda dentro de los poros y espacios entre granos del ladrillo, ayudando a que no se desgaste rápidamente el ladrillo. Es por esto que un análisis de mojabilidad para los cuatro tipos de ladrillos utilizados en la práctica es de suma importancia.

Se obtuvo una muestra representativa de escoria ácida y de escoria básica. La escoria se introdujo en un molde cilíndrico de aproximadamente 2 mm de diámetro y 3 mm de alto, el cual se montó sobre una muestra lisa del ladrillo refractario en estudio sobre el porta muestras. Luego se introdujo el porta muestras en el tubo de reacción y se cerró herméticamente. Se encendió el horno y se ajustó los intervalos de velocidad de calentamiento para dar comienzo a la prueba.

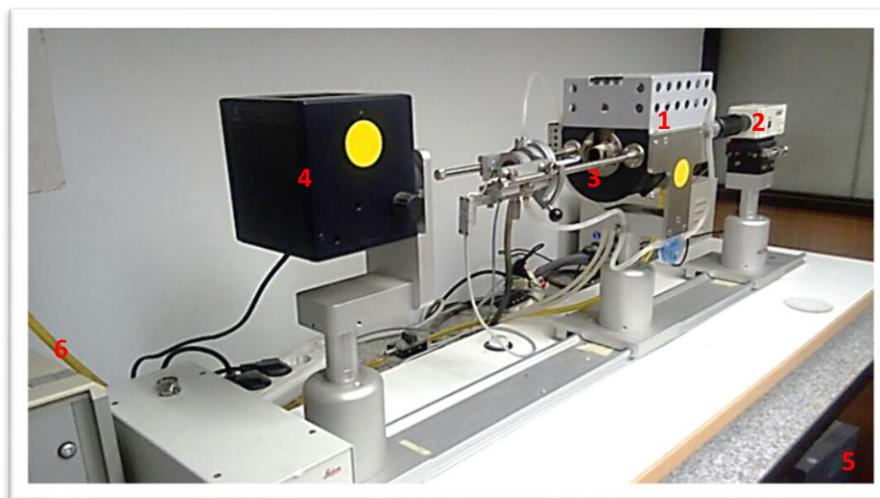
3.2.1. EQUIPO

Los ensayos de mojabilidad para ambas escorias se realizaron mediante un microscopio de calentamiento, figura 10, con la cual se busca observar el comportamiento, tanto de las escorias básicas, como de las escorias ácidas con respecto al ladrillo refractario estudiado a temperaturas críticas cercanas a la temperatura de fusión de las respectivas escorias.

Se controló la temperatura gradualmente del equipo, como se observa en la Tabla 1, con el fin de poder observar detalladamente lo que ocurre en las temperaturas críticas (sobre los 800 °C). En total, cada prueba duró 100 minutos, más un tiempo muerto de 45 minutos para enfriar el equipo para la siguiente prueba.

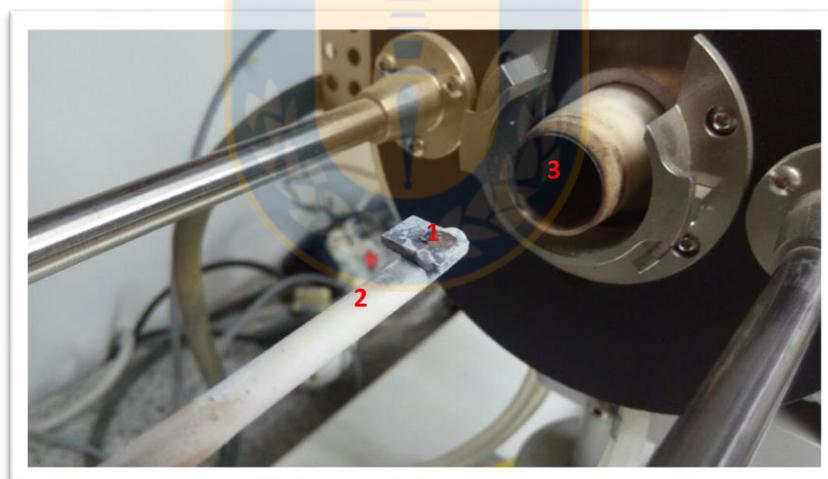
Tabla 1. Velocidad de calentamiento para diferentes intervalos de temperaturas.

Rango de temperatura °C	Velocidad de calentamiento °C/min	Tiempo total min
0 - 600	60	10
600 – 1000	20	20
1000 – 1700	10	70



(1) Horno de calentamiento; (2) Cámara; (3) Porta Muestras;
(4) Lámpara; (5) Equipo de enfriamiento; (6) Manguera de gas de entrada

Figura 10. Imagen de microscopio de calentamiento



(1) Muestra de ladrillo; (2) Porta muestra;
(3) Tubo de reacción

Figura 11. Detalle del microscopio de calentamiento.

3.2.2. MUESTRA

Se cortó una muestra representativa de los ladrillos refractarios vírgenes de área 2 cm x 1 cm y de no más de 4 mm de alto, aproximadamente, como se aprecia en la figura 11, la cual se utilizamos como base, reemplazando el sustrato original que se utiliza en este tipo de pruebas, en el cual se ubicó la muestra de escoria.

La composición química de nuestra escoria ácida y básica para las pruebas de mojabilidad fue:

Tabla 2. Composición química promedio de escoria ácida y básica para test de mojabilidad.

Compuesto	% en peso escoria ácida	% en peso escoria básica
Al ₂ O ₃	3,59	19,96
CaO	35,72	38,47
Cr ₂ O ₃	0,09	0,16
Fe ₂ O ₃	4,31	1,26
MgO	9,06	4,28
MnO	1,33	1,24
P ₂ O ₅	0,24	0,05
S	0,06	0,12
SiO ₂	29,02	13,89
TiO ₂	0,73	1,43
V ₂ O ₅	0,82	0,54

Se realizaron las mediciones a dos ambientes diferentes. En la primera, a presión atmosférica para tener un punto de referencia del fenómeno que debiera ocurrir sin entrar a la estación de vacío. Y la segunda, en ambiente neutro, rico en nitrógeno gaseoso N_{2(g)}, con el fin de desplazar la presión parcial de O_{2(g)} ambiental y simular la presión de O_{2(g)} presente en el proceso de desgasificación al vacío, la cual es casi nula.

Cada prueba se realizó por triplicado para poder obtener un valor representativo para cada ensayo.

3.2.3. DEFINICIÓN DE PARAMETROS

El microscopio de calentamiento posee un software computacional en el cual se visualiza los resultados obtenidos en el momento, ya sea temperatura de la muestra, temperatura del horno y volumen de la muestra, entre otros. El criterio que utiliza el software para determinar las respectivas temperaturas es en base a la norma DIN 51730 (Ver anexo).

Los parámetros más característicos de este software son 4: Temperatura de deformación, temperatura de esferización, temperatura de hemisferización y temperatura de fusión. Dichos parámetros se pueden definir, para nuestro ensayo, de la siguiente manera:

- A. **Temperatura de deformación**: Temperatura donde la muestra comienza a deformarse. Los enlaces químicos de la muestra comienzan a romperse, perdiendo la forma original de la muestra.
- B. **Temperatura de esferización**: Temperatura donde la muestra presenta una forma esférica sobre la superficie de contacto. Este parámetro señala la temperatura donde la muestra presenta un mayor ángulo de contacto con respecto a la superficie.
- C. **Temperatura de hemisferización**: Temperatura en la cual la superficie de contacto no presenta mayor resistencia con respecto a la muestra. El ángulo de contacto entre la muestra y la superficie comienza a decaer.
- D. **Temperatura de fusión**: Temperatura en la cual la superficie de contacto ya no presenta resistencia alguna con respecto a la muestra. La muestra moja completamente la superficie de contacto y el ángulo de contacto entre ambas es cero.

3.3. MICROSCOPIA POST MORTEM DEL LADRILLO REFRACTARIO

Debido a todos los factores que corroen al ladrillo, como también a los mecanismos en que estos ocurren, es que se genera una gran porosidad en los granos del ladrillo refractario. Esto facilita la inserción de escoria de alta en sílice (SiO_2) y cal (CaO) en el ladrillo refractario, formando silicatos que funden y se incorporan a la estructura del ladrillo.

Se escogió una zona representativa corroída de la superficie del ladrillo en desuso y se realizó un corte transversal desde la cara caliente hasta la cara fría del ladrillo para poder observar el desgaste que tuvo lugar. Luego se adaptó para que cupiera dentro de una briqueta, siempre con la cara del corte transversal mirando hacia arriba. La briqueta se carbonizó en su superficie y se montó dentro del equipo Qemscan para dar inicio al análisis.

3.3.1. EQUIPO

Esto se realizó empleando Qemscan modo SEM, modelo Quanta 650. Dichos ladrillos, se montaron en briquetas y se carbonizaron con el fin de poder ser analizados mediante este equipo.

Se realizó la prueba con un voltaje de aceleración de 25 kV, con espectrómetros calibrados en cobre.



(1) Muestra de ladrillo; (2) Porta muestra

Figura 12. Imagen Qemscan con briquetas a analizar.

3.3.2. MUESTRA

Se monta una muestra representativa del ladrillo corroído post mortem en una briqueta de 2,9 cm de diámetro y 1 cm de alto, aproximadamente, tal como indica la figura 13. Luego se carboniza en su superficie para poder ser empleado mediante Qemscan.

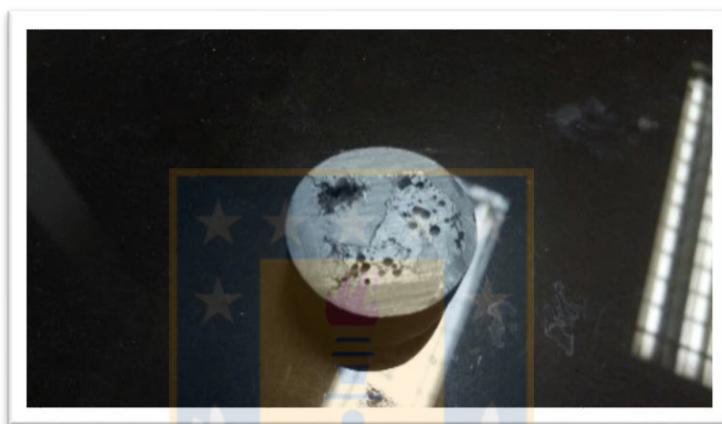


Figura 13. Briqueta Ladrillo Post Mortem

3.4. DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES PARA ESCORIAS A Y B

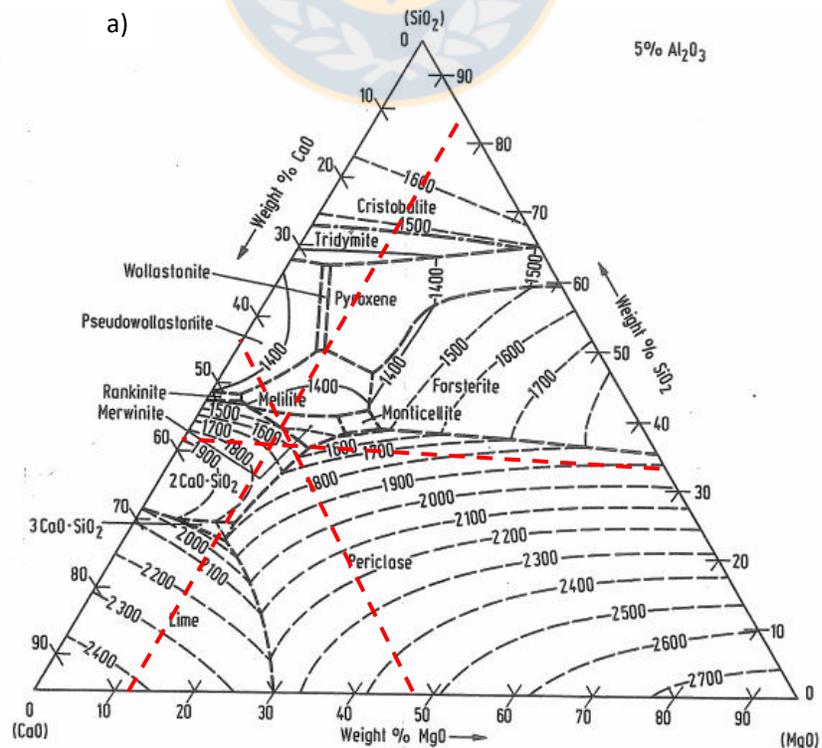
La saturación de MgO es un tema complejo por tratar, sobre todo si la escoria posee más de cuatro compuestos diferentes. Para estas situaciones complejas, se analizó la saturación de MgO en la escoria con sus cuatro componentes principales: MgO, CaO, SiO₂ y Al₂O₃. Para el caso de la escoria con baja alúmina, los compuestos excluidos (Cr₂O₃, Fe₂O₃, MnO, P₂O₅, S, TiO₂ y V₂O₅) son tan sólo el 3,2 % del total de componentes mientras que para la escoria con alta alúmina suman 4,1 % del total de componentes, porcentajes realmente bajos y que hacen que un análisis mediante un diagrama ternario para cuatro compuestos (1 compuesto fijo) puede ser considerado representativo del sistema en estudio.

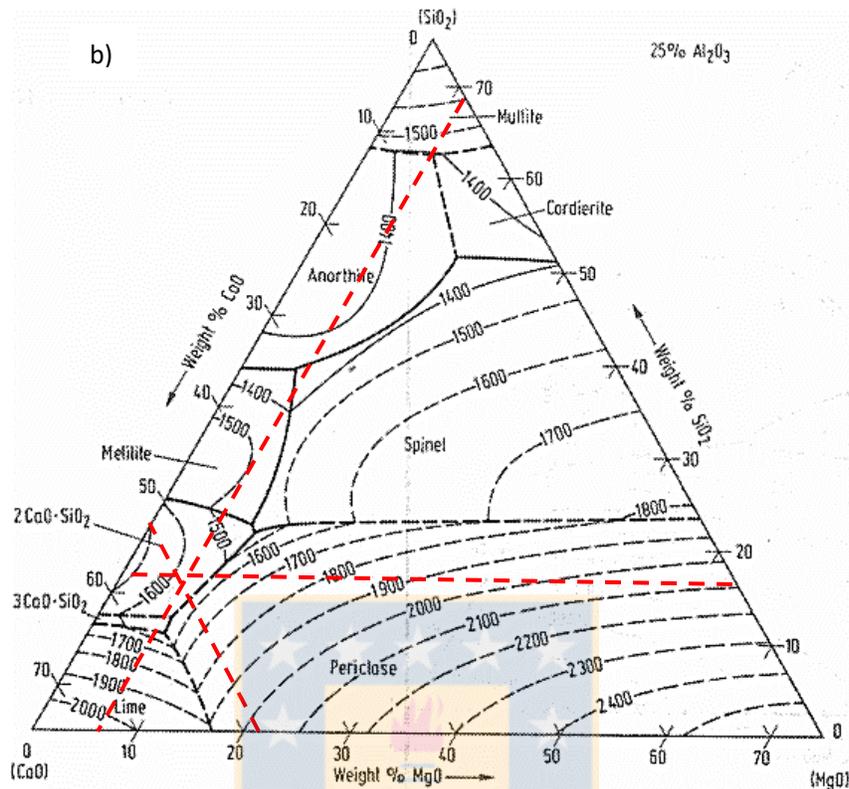
Como primera consideración, se supuso una escoria donde los cuatro componentes sean el total de la escoria. Esto no indica exactamente el porcentaje de saturación del MgO para el caso real, pero nos dará un aproximado muy cercano a la realidad. Por lo tanto, normalizando los cuatro principales componentes, las nuevas composiciones iniciales de escoria serán:

Tabla 3. Composición escoria A y B.

Compuesto	% en peso	% en peso
	escoria A	escoria B
Al_2O_3	5,89	25,87
CaO	47,10	51,58
MgO	12,83	5,28
SiO_2	34,19	17,27

Estas escorias se ubican en un diagrama ternario con 5% alúmina para el caso de baja alúmina y un diagrama ternario con 25% alúmina para el caso de alta alúmina, tal como se observa en la figura 14.





(a) Ubicación de Escoria A dentro de diagrama ternario
 (b) Ubicación de Escoria B dentro de diagrama ternario

Figura 14. Composición química de la escoria dentro de diagrama ternario.

Como se observa en la figura 14, ambas escorias son estables dentro del campo de estabilidad del silicato dicálcico ($2CaO \cdot SiO_2$) a temperaturas menores a 1600 °C.

En general, este tipo de análisis presenta las ventajas de que es una herramienta rápida y eficaz e indican si se producirá o no el ataque del refractario bajo condiciones determinadas. Por otro lado, dentro de las desventajas que posee este tipo de análisis, se encuentra que no considera las condiciones cinéticas de las reacciones y que para 4 componentes o más de escoria es sumamente complejo.

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. CARACTERIZACIÓN MUESTRAS INICIALES

4.1.1. ESCORIAS

Para analizar los efectos del desgaste prolongado por parte de la escoria en los refractarios básicos de la línea de escoria de las cucharas metalúrgicas utilizadas en CAP en la estación de desgasificación a vacío, más conocido como VD, se hizo un análisis químico de las diferentes escorias que se trataron en el desgasificador al vacío durante el mes de septiembre 2016.

Estas escorias se pueden clasificar de 2 formas diferentes:

- Escorias con Baja Alúmina (cercano al 5% de Al_2O_3) o escorias **A**
- Escorias con Alta Alúmina (cercano al 20% de Al_2O_3) o escorias **B**

Tabla 4. Composición química promedio de escoria A y B en VD.

Compuesto	% en peso Escoria A	% en peso Escoria B
Al_2O_3	4,86	20,98
CaO	38,86	41,84
Cr_2O_3	0,04	0,10
Fe_2O_3	1,62	1,66
MgO	10,58	4,28
MnO	0,73	0,82
P_2O_5	0,04	0,06
S	0,06	0,10
SiO_2	28,21	14,01
TiO_2	0,58	1,15
V_2O_5	0,12	0,21

El promedio de la composición de cada compuesto para ambas escorias se realizó de un total de 245 muestras de escorias que se trataron en la estación de vacío. Del total, 198 muestras fueron de escoria A y 47 muestras fueron de escoria B. Para corroborar la veracidad de este promedio, es que se realizó una desviación estándar para cada escoria (ver anexo).

Las escorias de los procesos de metalurgia secundaria están compuestas principalmente por constituyentes del sistema $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, variando, según sea el caso, sólo la composición química de estas.

El óxido de calcio (CaO) proviene de la cal añadida y la escoria normalmente debería estar saturada en este óxido.

El dióxido de silicio, mejor conocido como sílice, y el trióxido de dialuminio, o alúmina, provienen de la escoria primara del horno, los productos de desoxidación y, en cierta medida, del desgaste del refractario (dependiendo la composición del refractario).

Por otro lado, el óxido de magnesio (MgO) normalmente proviene de la disolución de MgO en la cuchara y refractarios. En algunos casos, el MgO se añade manualmente como material puro o como cal dolomítica con la finalidad de reducir el desgaste de revestimiento de la cuchara aumentando el punto de saturación.

Para calcular el índice de basicidad de las escorias A y escorias B se utilizó la ecuación 7. Entonces, para la escoria tipo A, utilizando la composición química de las escorias de la tabla 4:

$$\%B_{1-A} = \frac{38,86}{28,21} = 1,38$$

Mientras que, para la escoria tipo B,

$$\%B_{1-B} = \frac{41,84}{14,01} = 2,97$$

Como se observa, las escorias bajas en alúmina o escorias A, son generalmente ácidas, debido a la proporción muy similar entre la cal y la sílice en éstas, mientras que para las escorias altas en alúmina o escorias B, la basicidad es alta debido a la poca presencia de sílice en la escoria.

4.1.2. REFRACTARIOS

Para analizar el desgaste acelerado del refractario de línea de escoria dentro de la estación de vacío se debe conocer los tipos de ladrillos que se utilizan en éste. Por ende, utilizando la información otorgada por los mismos proveedores de ladrillos, la composición química de cada uno es:

Tabla 5. Composición química de los Ladrillos.

Compuesto	% en peso Ladrillo A	% en peso Ladrillo B	% en peso Ladrillo C	% en peso Ladrillo D
MgO	91,2	93,5	97,3	98,0
Al ₂ O ₃	6,2	-	0,2	0,1
Fe ₂ O ₃	0,6	-	0,6	0,5
CaO	1,0	-	1,3	1,0
SiO ₂	0,8	-	0,6	0,5
C	14,0 ²	13,0 ²	10,0 ²	12,0 ²

Los agregados metálicos (Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, SiO₂) se utilizan como antioxidantes con la funcionalidad de que retarden la oxidación del carbono presente en el ladrillo.

Generalmente el antioxidante más empleado en la industria de los refractarios es la alúmina debido a que reacciona con el MgO del refractario creando una capa de espinela la cual ayuda a evitar la penetración de escoria protegiendo el ladrillo refractario.

² Determinado sobre muestra calcinada (1025 °C / 1877 °F) según EN ISO 12677 (Análisis químico de productos refractarios por fluorescencia de rayos X (XRF) entregados por el proveedor).

4.2. RESULTADOS DRX Y FRX A POLVOS DE DESGASIFICADOR AL VACÍO

El polvo analizado de manera cualitativa mediante DRX muestra una presencia abundante de óxidos de magnesio y de manganeso, así como también óxidos de hierro en forma de magnetita, tal como muestra la tabla 6.

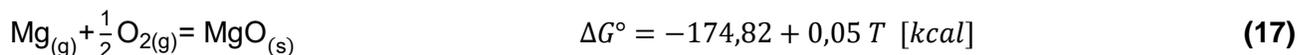
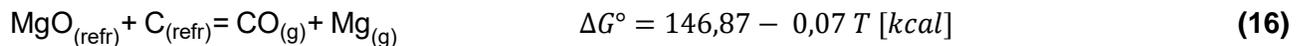
Para favorecer la interpretación de los resultados, se genera una simbología proporcional al espectro particular. De esta manera se identifica la presencia de una fase de la siguiente manera:

*** = Fase muy abundante, ** = Fase abundante, * = Fase minoritaria, Tr = Traza, *? = Fase dudosa

Tabla 6. Resultados cualitativos mediante difracción de rayos – x

Muestra	Polvo
Óxidos de Mg	***
Óxidos de Fe	**
Óxidos de Mg – Mn	*?
Óxidos de K – Mn	*?
Óxidos de Mn	*?

La presencia de óxidos de magnesio en forma abundante en el polvo del desgasificador es principalmente producto de la reacción de la periclusa con el grafito propio del refractario y una posterior reoxidación del magnesio gaseoso generado gracias a la reacción anterior con oxígeno fuera del VD. De acuerdo con las reacciones 16 y 17:



La temperatura a la cual tiene lugar la reducción carbo-termal de MgO por el C, cuando ambos compuestos son puros y en condiciones de presión estándar, de acuerdo con los diagramas de Ellingham, es de 1.860 °C, tal como se muestra en la figura 15.

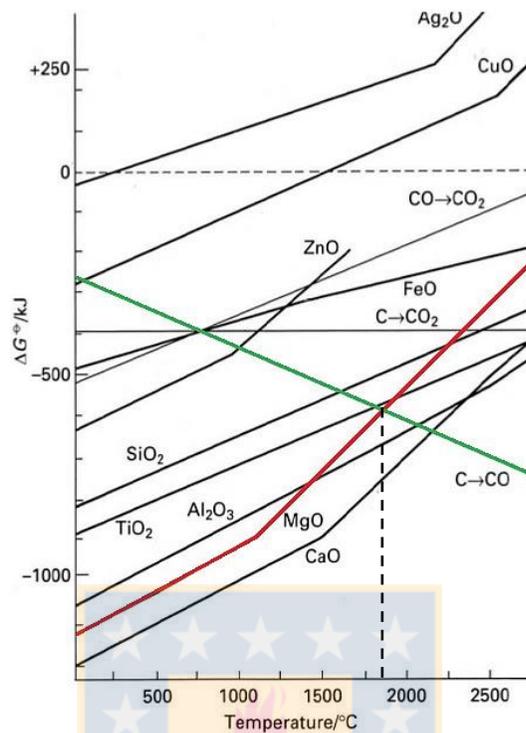
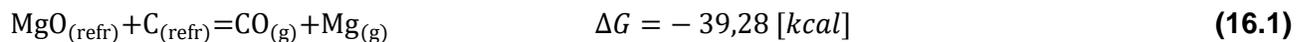


Figura 15. Diagrama de Ellingham con reducción carbo-termal de MgO. [21]

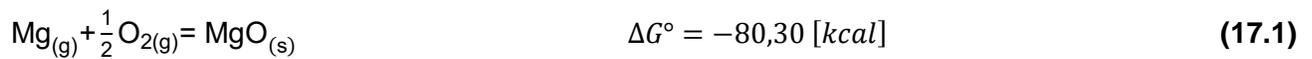
Como se aprecia, en condiciones estándar, la temperatura a la cual esta reacción comienza a ocurrir es superior a la temperatura de trabajo promedio de las cucharas por lo cual, no se espera que esta reacción vaya a ocurrir.

Pero a condiciones de baja presión, como es el caso de una cuchara metalúrgica dentro de la estación de vacío VD, las condiciones no son ideales y, por ende, se necesita determinar la energía libre de Gibbs, ΔG . Para esto, utilizando la ecuación 16, y con una presión parcial aproximada de los gases de 10^{-3} atm y una temperatura promedio del sistema de 1650 °C, se tiene que:

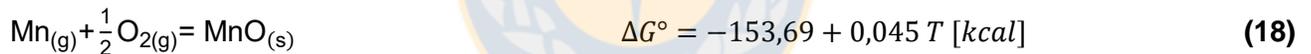


A 1650 °C en condiciones normales no debiera ocurrir la reducción carbo-termal del MgO, pero a condiciones de baja presión, la reacción se vuelve espontánea.

Debido a la desgasificación continua dentro del VD, los gases son succionados fuera de la cuchara y liberados al ambiente de manera controlada. Algunos gases (como el magnesio gaseoso $Mg_{(g)}$) reacciona con el oxígeno del ambiente precipitando a su forma oxidada, formando el óxido de magnesio precipitado del polvo del VD. Como se aprecia en el diagrama de Ellingham de la figura 15, la reacción en condiciones normales ocurre en todo rango de temperaturas, desde $0^{\circ}C$ hasta temperaturas sobre $3000^{\circ}C$. En este caso, la temperatura de los gases de salida es de 1923 K, por ende:



En cuanto al óxido de manganeso encontrado en el análisis de DRX a los polvos, esto se origina debido a una pérdida de manganeso por parte del acero dentro de la cuchara en forma de manganeso gaseoso $Mn_{(g)}$, similar a lo que ocurre con el nitrógeno e hidrógeno. De igual manera que para el magnesio, el manganeso gaseoso reacciona con el oxígeno ambiental precipitando en forma de óxido de manganeso.



En condiciones estándar, fuera del desgasificador y a 1923 K:



Este proceso si bien no es contemplado como una de las funciones del VD, según datos del fabricante se espera una composición química de Mn del orden del 10% dentro del polvo.

Mediante un análisis por FRX del mismo polvo, tabla 7, se observó que existe una gran cantidad de óxido de manganeso (MnO) y de óxido de magnesio (MgO) en el polvo llegando a ser aproximadamente entre ambos cerca de 75% de los componentes del polvo.

Tabla 7. Composición química del polvo VD.

Compuesto	% en peso
MnO	45,78
MgO	26,46
Fe ₂ O ₃	7,81
K ₂ O	5,90
Na ₂ O	3,65
SO ₃	1,91
SiO ₂	1,72
CaO	1,40
ZnO	1,31
As ₂ O ₃	1,03

La cantidad de MgO en el polvo recolectado del VD implica que el desgaste de MgO del refractario es elevado cuando reacciona con el propio carbono del refractario dentro del VD, debido a que con las bajas presiones de CO_(g) y Mg_(g) dentro del desgasificador, esta reacción comienza a temperaturas más bajas. Además, el contenido de MgO de la escoria no disminuye, por ende, la única fuente de magnesio es por parte de la reacción que ocurre en el propio ladrillo.

Conociendo la cantidad de MgO presente en el polvo y la cantidad de polvo recolectado en cierta cantidad de tiempo, se podría hacer una relación de velocidad de desgaste de refractario. Esto es debido a que gran parte del MgO del refractario corroído va directamente al polvo recolectado de la estación de vacío.

El óxido de manganeso del polvo proviene gran parte de la escoria debido a que muestra una disminución en la composición química al término del VD. De todas maneras, tal cantidad de MnO es una anomalía no favorable que debe ser estudiada más a fondo. Además, se esperaba una cantidad elevada de SiO₂ en el polvo, el cual llega tan sólo al 1,72% en peso del total de la muestra.

4.3. SATURACIÓN ÓXIDO DE MAGNESIO EN CONTACTO ESCORIA/REFRACTARIO

Como se mencionó anteriormente la saturación de un componente del ladrillo refractario mediante el contacto con escoria se puede apreciar analizando un diagrama ternario para cuatro compuestos, con un compuesto fijo.

4.3.1. SATURACIÓN ÓXIDO DE MAGNESIO EN ESCORIA DE BAJA ALÚMINA

Para el análisis de este tipo de escoria, se utilizó un diagrama ternario con un 5% de Al_2O_3 .

Se ubica la composición de escoria en el diagrama ternario, tal como muestra la figura 16. A ese punto se le llama E. Luego se traza una línea desde el punto A (MgO) que atraviese el punto E de escoria.

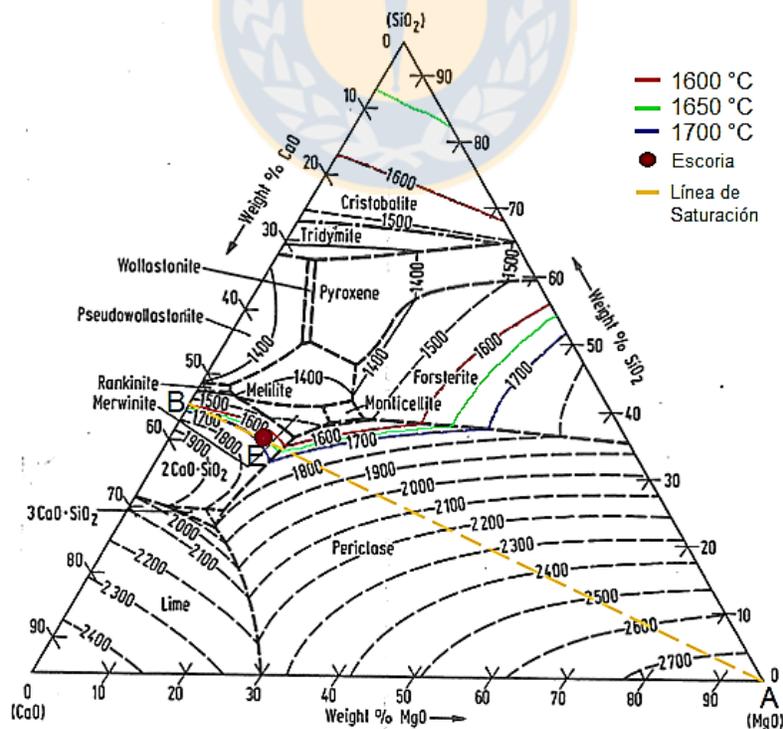


Figura 16. Diagrama ternario $MgO-CaO-SiO_2$ con 5% Al_2O_3 con composición de escoria A (bajo alúmina) con recta de saturación de MgO .

Luego, a 1650 °C, el límite de saturación entre el líquido y la periclasa se encuentra en el punto P, tal como indica la figura 17.

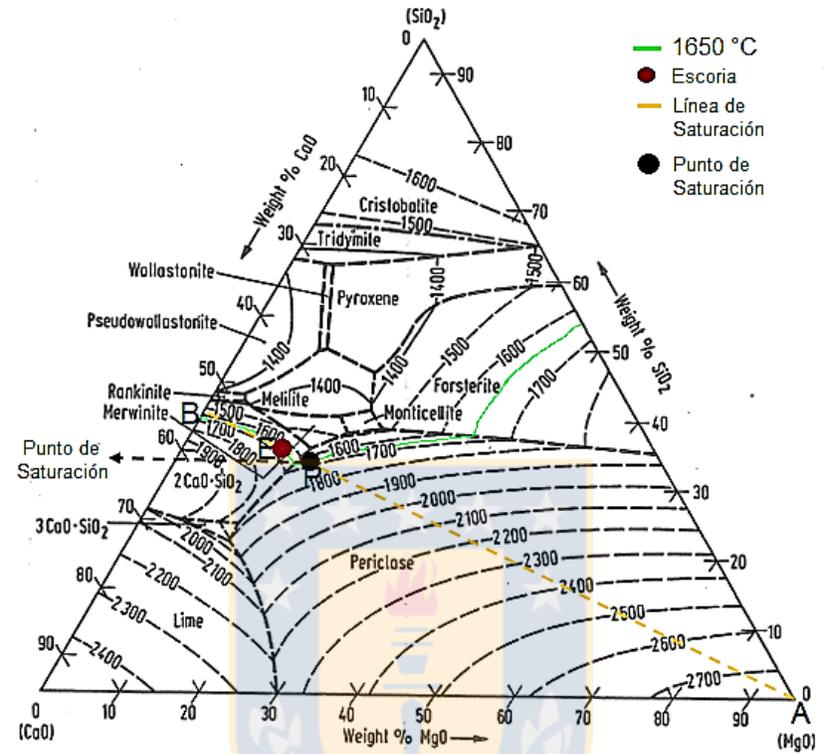


Figura 17. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO₂ con 5% Al₂O₃ con con composición de escoria A (bajo alúmina) con punto de saturación de MgO a 1650°C.

Por lo tanto, el porcentaje de saturación de MgO es: ^[6]

$$\%MgO_{\text{sat}} = \frac{BP}{AB} \cdot 100\% \quad (19)$$

En este caso, el porcentaje de saturación de MgO será

$$\%MgO_{\text{sat}} = \frac{55,24}{327,40} \cdot 100\% = 16,87\%$$

Esto implica que el MgO o periclasa del ladrillo refractario se disolverá dentro de la escoria hasta alcanzar 16,87% de MgO en la escoria.

4.3.2. SATURACIÓN DE ÓXIDO DE MAGNESIO EN ESCORIA DE ALTA ALÚMINA

Para el análisis de este tipo de escoria, se utilizó un diagrama ternario con un 25% de Al_2O_3 .

Se ubica la composición de escoria en el diagrama ternario, tal como muestra la figura 18. A ese punto se le llamó E. Luego se traza una línea desde el punto A (MgO) que atraviese el punto E de escoria.

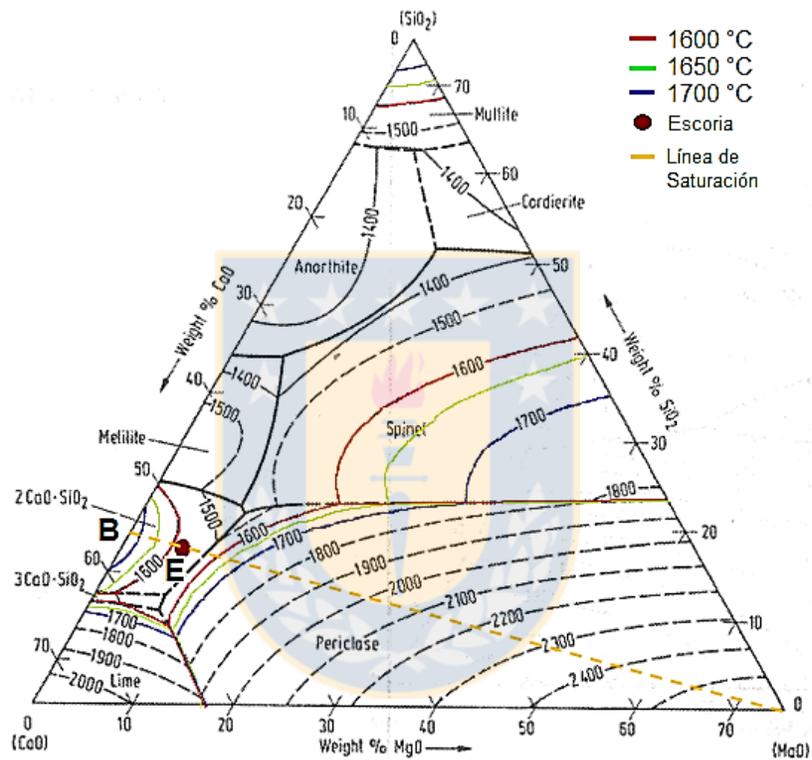


Figura 18. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO_2 con 25% Al_2O_3 con composición de escoria B (alta alúmina) con recta de saturación de MgO.

Luego, a 1650 °C, el límite de saturación entre el líquido y la periclase se encuentra en el punto P.

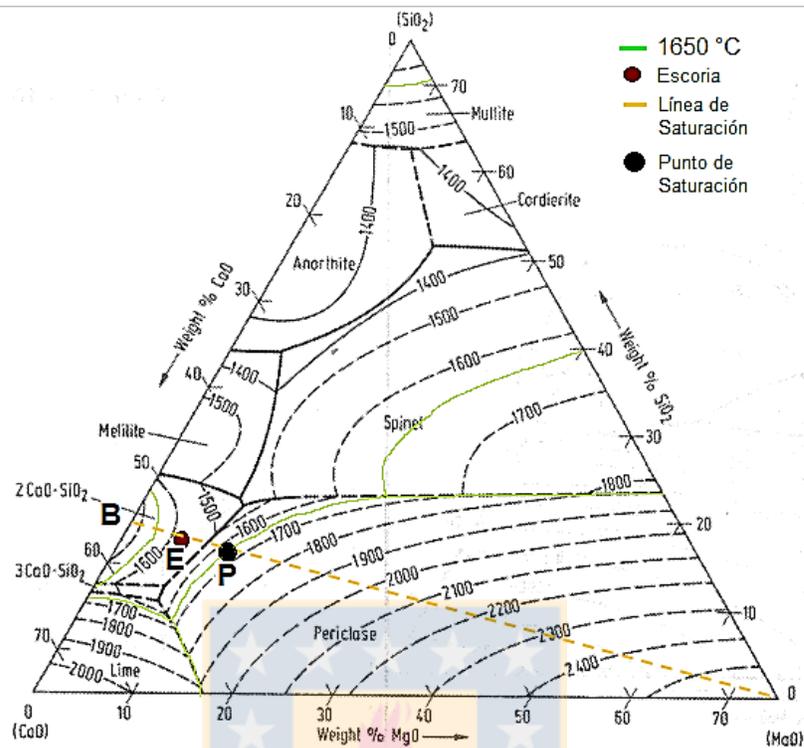


Figura 19. Diagrama ternario MgO– CaO - SiO₂ con 25% Al₂O₃ con con composición de escoria B (alta alúmina) con punto de saturación de MgO a 1650°C.

Por lo tanto, se calcula el porcentaje de saturación de MgO como [6]:

$$\%MgO_{\text{sat}} = \frac{BP}{AB} \cdot 100\% \quad (20)$$

En este caso, el porcentaje de saturación de MgO será:

$$\%MgO_{\text{sat}} = \frac{BP}{AB} = \frac{44,57}{317,32} \cdot 100\% = 14,04 \%$$

Esto implica que el MgO o periclasa del ladrillo refractario se disolverá dentro de la escoria hasta alcanzar 14,04% de MgO en la escoria.

Esto se confirma mediante un análisis químico efectuado a algunas escorias después de pasar por VD, donde se confirma un aumento del MgO disuelto en la escoria, tal como muestra la tabla 8.

Tabla 8. %MgO promedio en muestras S1, S2 y S3

Submuestra ³	% en peso MgO
S1	10,91
S2	13,39
S3	14,33

Como se observa, para escorias de bajo alúmina o escorias ácidas el porcentaje de saturación del MgO es superior al del porcentaje de MgO después de VD. Esto indica que si se aumenta el tiempo de contacto escoria/ladrillo dentro del VD la escoria seguirá disolviendo el MgO del ladrillo. Por otro lado, para escorias básicas, el porcentaje de saturación se alcanza al término del VD, por ende, no seguirá disolviendo MgO del ladrillo. Si $[MgO]_{esc} = [MgO]_{sat}$ en la escoria, la velocidad de desgaste tiende a cero.

La escoria básica o alta en alúmina (escoria B) tiene un punto de saturación más bajo en comparación al de la escoria ácida o baja en alúmina (escoria A), esto indica que la saturación de la escoria básica se alcanzará mucho antes que para la escoria ácida y, por ende, el desgaste mediante disolución para un tiempo superior será mayor para la escoria ácida que para la escoria básica.

³ S1: Antes de EAM, S2: Después de EAM, S3: Después de VD. Tiempo promedio de VD = 10 min.

4.4. RESULTADOS DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD

Para comprobar la principal propiedad de los ladrillos utilizados en la línea de escoria de las cucharas metalúrgicas se realizó pruebas de mojabilidad a los 4 ladrillos diferentes utilizados en este sector.

La primera de ellas fue a presión ambiental similar a lo que ocurre en las cucharas cuando no participan en la etapa de desgasificación al vacío, la cual utilizaremos como referencia, mientras que la segunda prueba se realizó a los mismos ladrillos, pero en un ambiente rico en $N_{2(g)}$ simulando la baja/nula presión de $O_{2(g)}$ que tiene lugar en la estación de desgasificación; ambas pruebas comparando escorias ácidas y básicas.

4.4.1. RESULTADO DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD A PRESIÓN AMBIENTAL

De los ensayos de mojabilidad efectuados con escoria ácida y básica para los ladrillos A, B, C y D a presión atmosférica se determinó la temperatura de deformación, de esferización, de hemisferización y de fusión, además del ángulo de contacto entre la escoria y el ladrillo en su punto máximo.

4.4.1.1. LADRILLO A

Como se puede apreciar en la tabla 9, la temperatura de deformación de la escoria ácida en contacto con el ladrillo A es mayor en comparación a la escoria básica. Sin embargo, su temperatura de fusión es similar. Mientras que en la escoria ácida no se determinó una temperatura de esferización, la escoria básica si la posee.

En cuanto al ángulo de contacto, el máximo ángulo de contacto que alcanza la escoria básica es durante la temperatura de esferización, la cual alcanza $110,75^\circ$. Por otro lado, la escoria ácida alcanza el máximo ángulo de contacto durante la temperatura de hemisferización, la cual es de tan sólo $56,35^\circ$.

Tabla 9. Temperaturas de ladrillo A con presión atmosférica.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1329,0	1255,3
de esferización	-	1267,0
de hemisferización	1335,7	1296,0
de fusión	1372,5	1368,7

La diferencia de temperatura entre la temperatura de deformación y la de fusión de la escoria ácida es muy pequeña, mojando casi de inmediato la escoria al ladrillo desde el momento de su deformación (debido a que la velocidad de calentamiento es constante). Como contraparte, la diferencia de temperatura para la escoria básica es bastante superior, manteniendo la baja permeabilidad del ladrillo durante un mayor tiempo.

Para este tipo de ladrillo, entre los 400°C y los 500°C comenzó a emanar un vapor de color negro, el cual entorpecía la visibilidad de la muestra dentro del horno. Para poder evitar esto, se introdujo a un horno todas las muestras de ladrillo A y se elevó la temperatura a 600°C aproximadamente durante 20 minutos. Una vez que finalizó la emanación de vapor, se enfrió el ladrillo y se procedió normalmente. El vapor que emanaba del ladrillo A correspondía a alquitrán de baja temperatura de volatilización, el cual estaba impregnado en este tipo de ladrillo y al tener una temperatura de volatilización baja, esta se evaporaba del ladrillo.

Otro dato relevante de estas pruebas es el tiempo transcurrido entre la temperatura de deformación y la de fusión. Se puede calcular el tiempo entre una y otra debido a que a partir de los 1000 °C hasta los 1700 °C la velocidad de calentamiento se mantiene constante. Se aprecia que el tiempo entre ambas temperaturas es mayor para las pruebas realizadas con escoria básica que con escoria ácida.

En la figura 20 se aprecia la forma de la escoria en el momento de registrar dichas temperaturas. Para la escoria ácida, no se registra temperatura de esferización debido a que la escoria moja rápidamente al ladrillo, no existiendo prácticamente resistencia por parte del ladrillo.

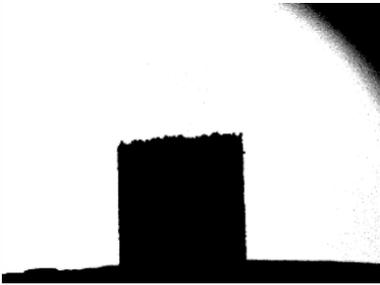
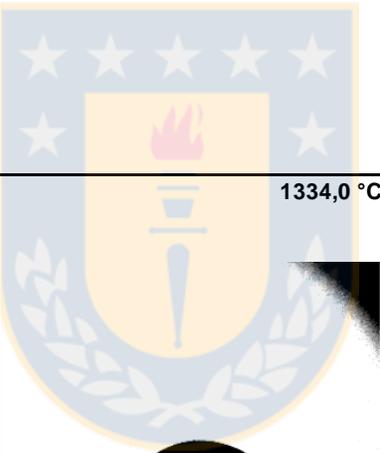
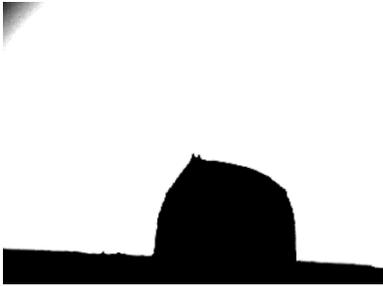
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1310,0 °C 	1298,0 °C 
T de esferización	 1334,0 °C 	1305,0 °C 
T de hemisferización	1343,0 °C 	1340,0 °C 
T de fusión	1433,0 °C 	1434,0 °C 

Figura 20. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo A, para presión atmosférica.

4.4.1.2. LADRILLO B

Para el ladrillo B, las temperaturas de deformación son similares a la del ladrillo A. La temperatura de deformación para la escoria básica es mucho menor que para la escoria ácida, sin embargo, la temperatura de fusión es similar en ambos. La escoria básica posee una temperatura de esferización muy cercana a la de deformación, mientras que, en la escoria ácida, esta temperatura no se presenta.

El ángulo de contacto máximo para la escoria básica y el refractario es durante la temperatura de esferización, la cual es de $118,02^\circ$. Mientras que, para la escoria ácida, este ángulo se encuentra durante la temperatura de hemisferización, la cual es de $52,35^\circ$.

Tabla 10. Temperaturas de ladrillo B con presión atmosférica.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1330	1264,7
de esferización	-	1274,5
de hemisferización	1338,5	1317,0
de fusión	1385,5	1383,7

Al igual que para el ladrillo A, la diferencia de temperaturas de deformación y de fusión para la escoria ácida es poco significativa, mojando el ladrillo rápidamente, mientras que para la escoria básica la diferencia de temperaturas es mayor, manteniendo la impermeabilidad del ladrillo B por mucho más tiempo.

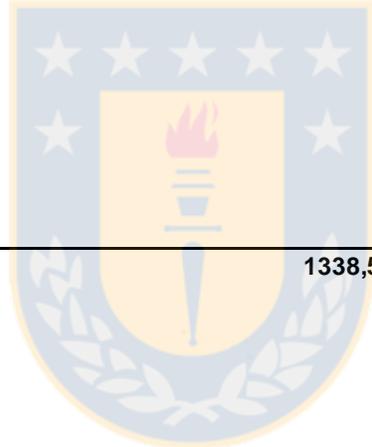
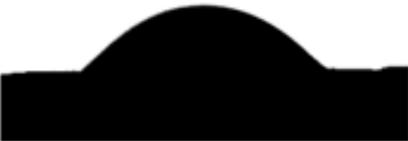
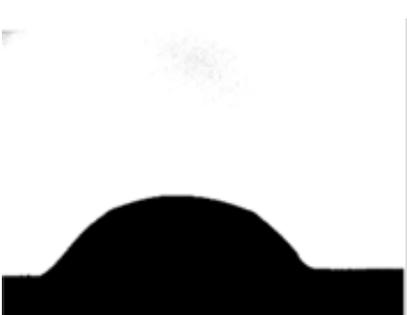
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1330,0 °C 	1264,7 °C 
T de esferización	 -	1274,5 °C 
T de hemisferización	1338,5 °C 	1317,0 °C 
T de fusión	1385,5 °C 	1383,7 °C 

Figura 21. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo B, a presión atmosférica.

4.4.1.3. LADRILLO C

En cuanto al ladrillo C, similarmente a los casos anteriores, la temperatura de deformación es mucho menor para la escoria básica que para la escoria ácida (tabla 11), existiendo una diferencia de temperatura de alrededor de 80 °C. Sin embargo, la temperatura de fusión de la escoria básica para este caso es mucho mayor en comparación a la de la escoria ácida.

En cuanto al ángulo de contacto máximo, nuevamente se encuentra en la temperatura de esferización para la escoria básica y es de 106, 69°, mientras que para la escoria ácida es de 51,10°, alcanzado en la temperatura de hemisferización.

Tabla 11. Temperaturas de ladrillo C con presión atmosférica.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1335,7	1256,7
de esferización	-	1269,0
de hemisferización	1342,7	1284,0
de fusión	1368,0	1425,0

La diferencia de temperaturas de deformación y fusión para la escoria ácida es muy pequeña, mientras que la diferencia de temperaturas para la escoria básica es mayor, existiendo una diferencia de temperatura de fusión y de deformación de aproximadamente 150°C.

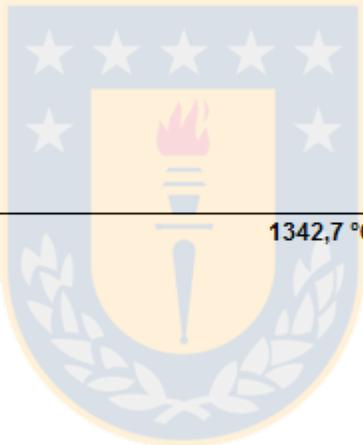
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1335,7 °C 	1256,7 °C 
T de esferización	 	1269,0 °C 
T de hemisferización	1342,7 °C 	1284,0 °C 
T de fusión	1368,0 °C 	1425,0 °C 

Figura 22. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo C, para presión atmosférica.

4.4.1.4. LADRILLO D

Por último, para el ladrillo D, la temperatura de deformación de la escoria básica es menor a la de la escoria ácida, sin embargo, las temperaturas de fusión de ambas escorias son similares (al igual que en el caso de los ladrillos A y B).

En cuanto al ángulo de contacto máximo entre escoria y ladrillo para la escoria básica, llega a ser de 125,68° durante la temperatura de esferización, mientras que para la escoria ácida es de 51,14°.

Tabla 12. Temperaturas de ladrillo D con presión atmosférica.

Temperatura	Escoria Acida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1309,5	1262
de esferización	-	1295
de hemisferización	1318,5	1307
de fusión	1329,5	1333,5

A diferencia de las pruebas anteriores, la diferencia entre la temperatura de deformación y la de fusión para ambos es poco significativa. Esto implica que ambos tipos de escoria mojan rápidamente al ladrillo de trabajo, siendo de todas formas, en la escoria básica donde existe la mayor diferencia de temperatura.

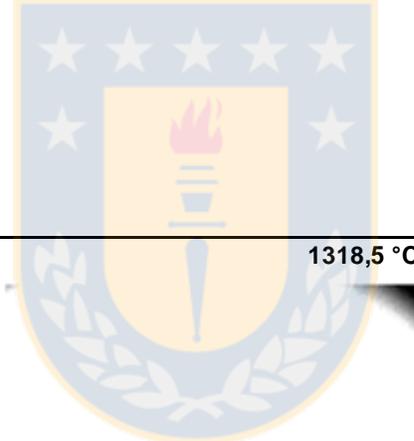
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1309,5 °C 	1262,0 °C 
T de esferización	 	1295,0 °C 
T de hemisferización	1318,5 °C 	1307,0 °C 
T de fusión	1359,5 °C 	1395,5 °C 

Figura 23. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo D, a presión atmosférica.

La penetración de escoria depende directamente del ángulo de contacto entre la escoria y el ladrillo. Esto se ve demostrado analizando la ecuación 10 anteriormente vista, la cual señala que la tasa de penetración de escoria a través de los poros o límite de granos del ladrillo depende directamente del coseno del ángulo de contacto.

En general, para la escoria ácida no existe resistencia a la mojabilidad apreciable por parte del ladrillo, mojándose prácticamente de inmediato a partir de la temperatura de deformación de esta escoria. Esto queda demostrado considerando el bajo ángulo de contacto que presenta la escoria ácida con respecto a los 4 tipos de ladrillos utilizados.

Por otro lado, la escoria básica presenta un gran ángulo de contacto con el ladrillo refractario, llegándose a formar una temperatura de esferización, temperatura en la cual la escoria alcanza su mayor ángulo de contacto. Esta propiedad es muy importante debido a que el principal objetivo de un ladrillo refractario MgO-C es la impermeabilidad que el carbono le da al ladrillo impidiendo o dificultando la penetración de escoria a través del ladrillo.

A continuación, se puede observar una tabla comparativa del mayor ángulo alcanzado para ambas escorias con respecto a los diferentes ladrillos utilizados.

Tabla 13. Ángulo de contacto máximo entre escorias y ladrillos.

Ladrillo	Ángulo de contacto escoria ácida	Ángulo de contacto escoria básica
A	56,35°	110,75°
B	52,35°	118,02°
C	51,10°	106,69°
D	51,14°	125,68°

Con respecto al tiempo transcurrido entre la temperatura de deformación y la de fusión, se aprecia claramente que, para la escoria ácida, el tiempo transcurrido es similar para los 4 tipos de ladrillos, siendo el ladrillo B el más resistente con aproximadamente 5,5 min. En cambio, para la escoria básica, el ladrillo C es el que más destaca por sobre los demás ladrillos resistiendo 17 minutos hasta que alcanza su temperatura de fusión, tal como se muestra en la tabla 14.

Tabla 14. Tiempo entre temperatura de deformación y temperatura de fusión a presión neutra para escoria ácida y básica.

Ladrillo	Tiempo escoria ácida min	Tiempo escoria básica min
A	4	11
B	5,5	12
C	3	17
D	2	7

A simple vista es apreciable la gran diferencia de comportamiento del ladrillo cuando se enfrenta a una escoria saturada en sílice, o sea escoria ácida, en comparación al comportamiento que tiene cuando se tiene una escoria con bajo sílice, o sea escoria básica.

4.4.2. RESULTADOS DE ENSAYOS DE MOJABILIDAD EN ATMÓSFERA NEUTRA

4.4.2.1. LADRILLO A

Tal como se observa en la tabla 15, la temperatura de deformación de la escoria ácida en contacto con el ladrillo A es mayor en comparación con el de la escoria básica. Sin embargo, la temperatura de fusión de la escoria básica es mayor, no sólo a la de la escoria ácida, sino también que a la temperatura de fusión de la misma escoria básica a presión ambiental.

Al igual que los casos anteriores, la escoria ácida no se detectó una temperatura de esferización, encontrándose su mayor ángulo de contacto entre la escoria y el ladrillo durante el rango de temperatura de hemisferización, la cual es de $56,83^\circ$. Mientras que para la escoria básica se detecta un ángulo de contacto entre el refractario y la escoria básica de $105,89^\circ$, durante el rango de temperatura de esferización.

Tabla 15. Temperaturas de ladrillo A en atmósfera inerte.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1342,0	1293
de esferización	-	1295
de hemisferización	1343	1308
de fusión	1360	1413

Al igual que para el ensayo de mojabilidad para el ladrillo A a presión atmosférica, la diferencia de temperatura entre la temperatura de deformación y de fusión para la escoria ácida es poco significativa, en cambio para la escoria básica, la diferencia es aún mayor.

Debido a que se trata de un ladrillo A, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente para evitar el vapor de alquitrán volatilizado.



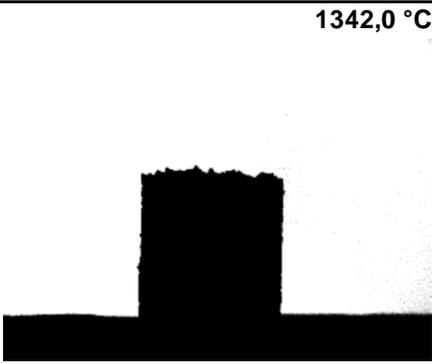
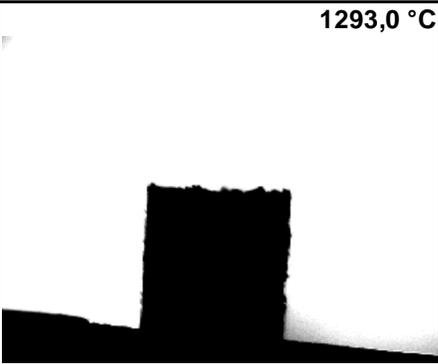
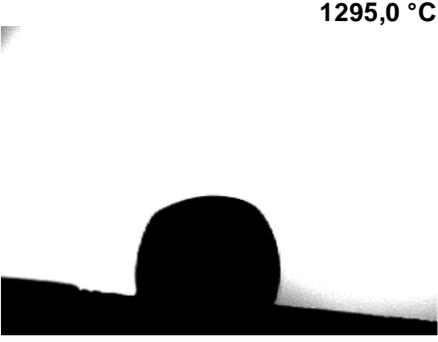
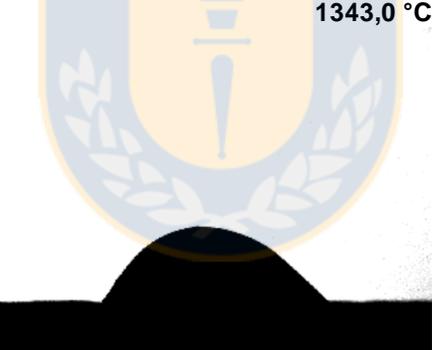
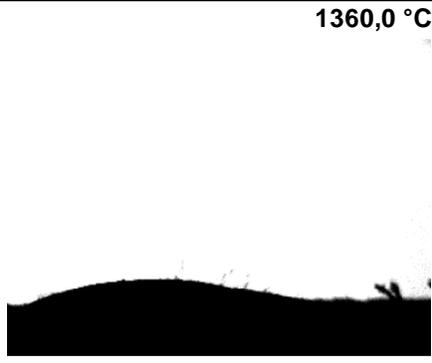
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1342,0 °C 	1293,0 °C 
T de esferización		1295,0 °C 
T de hemisferización	1343,0 °C 	1308,0 °C 
T de fusión	1360,0 °C 	1413,0 °C 

Figura 24. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo A, en atmósfera neutra).

4.4.2.2. LADRILLO B

Para el ladrillo B las temperaturas de deformación son similares a los casos anteriores. La temperatura de deformación para la escoria básica es similar a la escoria ácida, sin embargo, la temperatura de fusión de la escoria básica es mucho mayor a la de la escoria ácida. La escoria básica posee una temperatura de esferización muy cercana a la de deformación, mientras que en la escoria ácida esta temperatura no se detecta.

El ángulo de contacto para la escoria básica y el refractario en la temperatura de esferización es de 116,98°, mientras que para la escoria ácida es de 60,14°.

Tabla 16. Temperaturas de ladrillo B en atmósfera inerte.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1310	1298
de esferización	-	1305
de hemisferización	1334	1340
de fusión	1343	1434

La diferencia de temperaturas de deformación y de fusión para escoria ácida es mínima, mientras que la diferencia de temperatura para la escoria básica es mayor con más de 130 °C de diferencia.

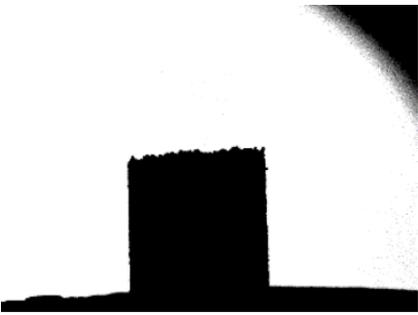
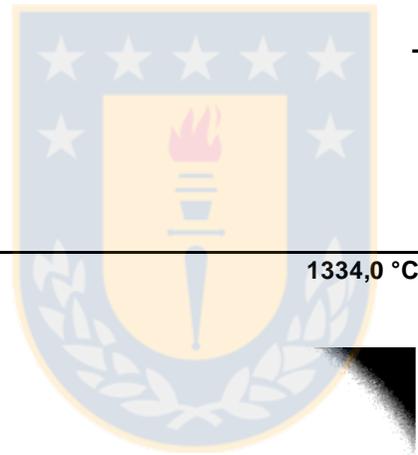
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	<p style="text-align: right;">1310,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1298,0 °C</p> 
T de esferización		<p style="text-align: right;">1305,0 °C</p> 
T de hemisferización	<p style="text-align: right;">1334,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1340,0 °C</p> 
T de fusión	<p style="text-align: right;">1343,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1434,0 °C</p> 

Figura 25. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo B. en atmósfera neutra.

4.4.2.3. LADRILLO C

Por parte del ladrillo C, la temperatura de deformación de la escoria básica es menor a la de la escoria ácida, sin embargo, la temperatura de fusión es mayor para la escoria básica que para la escoria ácida. En este ensayo, la temperatura de fusión en comparación a la misma escoria, pero en condiciones de presión atmosférica, es superior, existiendo una diferencia de 100 °C aproximadamente.

En cuanto al ángulo máximo de contacto entre escoria y ladrillo para la escoria básica es de 117,87°, ubicado en el rango de temperatura de esferización, mientras que para la escoria ácida, el mayor ángulo registrado es de 62,15°.

Tabla 17. Temperaturas de ladrillo C en atmósfera inerte.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1315	1252
de esferización	-	1287
de hemisferización	1359	1381
de fusión	1371	1517

La diferencia de temperaturas de deformación y fusión para la escoria ácida es muy pequeña, mientras que la diferencia de temperaturas para la escoria básica es aún mayor, existiendo una diferencia de temperatura de fusión y de deformación de aproximadamente 265°C.

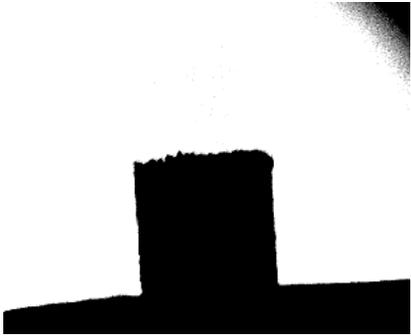
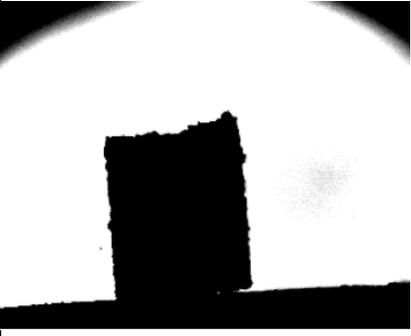
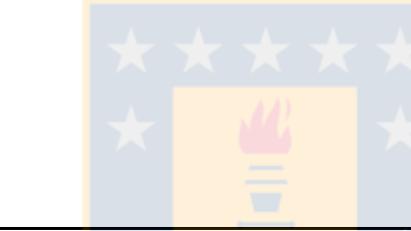
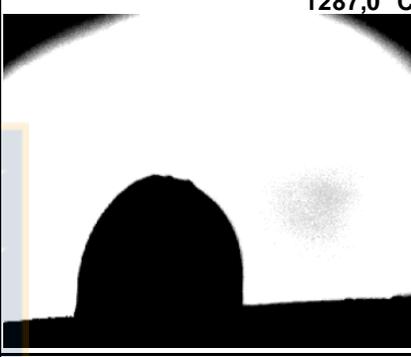
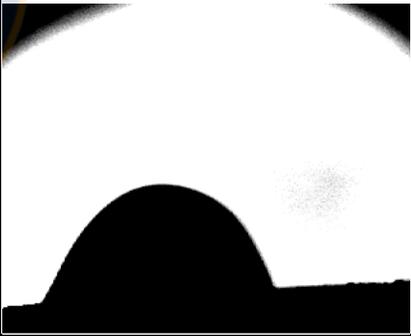
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	1315,0 °C 	1252,0 °C 
T de esferización	- 	1287,0 °C 
T de hemisferización	1359,0 °C 	1381,0 °C 
T de fusión	1371,0 °C 	1517,0 °C 

Figura 26. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo C, en atmósfera neutra.

4.4.2.4. LADRILLO D

Por último, para el ladrillo D, similarmente como en los casos anteriores, la temperatura de deformación es inferior para la escoria básica que para la escoria ácida. Sin embargo, la temperatura de fusión de la escoria básica es superior en comparación a la de la escoria ácida.

El ángulo máximo de contacto a la temperatura de esferización de la escoria básica es de $111,53^\circ$, mientras que el de la escoria ácida es de tan sólo $60,87^\circ$.

Tabla 18. Temperaturas de ladrillo D en atmósfera inerte.

Temperatura	Escoria Ácida °C	Escoria Básica °C
de deformación	1315	1301
de esferización	-	1312
de hemisferización	1350	1367
de fusión	1362	1440

Al igual que los casos anteriores, la diferencia de temperaturas entre la temperatura de deformación y la de fusión de la escoria ácida es poco significativa, mojando prácticamente de inmediato la escoria al ladrillo desde el momento de su deformación. Por otro lado, la diferencia de temperatura para la escoria básica es superior.

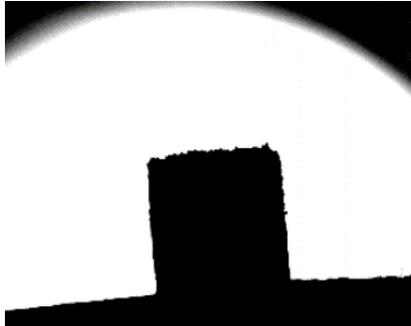
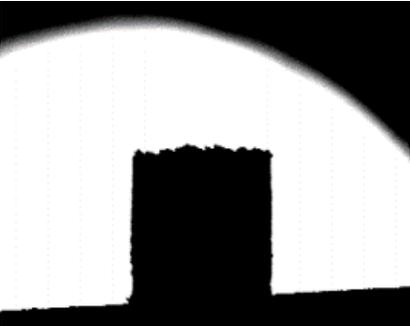
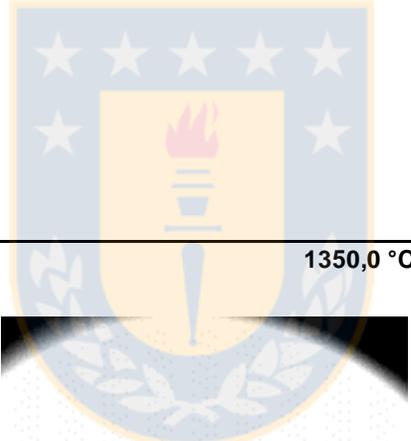
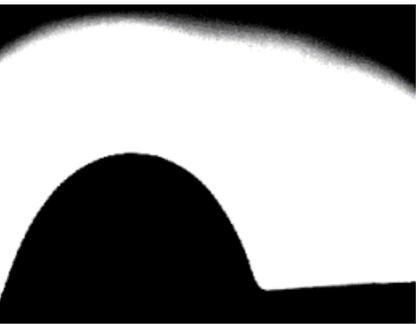
Temperaturas	Escoria Ácida	Escoria Básica
Inicial/ T de Deformación	<p style="text-align: right;">1315,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1301,0 °C</p> 
T de esferización		<p style="text-align: right;">1312,0 °C</p> 
T de hemisferización	<p style="text-align: right;">1350,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1367,0 °C</p> 
T de fusión	<p style="text-align: right;">1362,0 °C</p> 	<p style="text-align: right;">1491,0 °C</p> 

Figura 27. Comparación entre escoria ácida y básica con respecto a la temperatura de deformación, esferización, hemisferización y de fusión para ladrillo D, en atmósfera neutra.

De manera similar al caso en condición de presión ambiental, se puede apreciar que, para la escoria ácida, prácticamente no existe resistencia a la mojabilidad por parte del ladrillo hacia este tipo de escoria, mojándose prácticamente de inmediato a partir de la temperatura de deformación de esta escoria.

En general, lo único que cambia en comparación a las pruebas realizadas anteriormente es el tiempo transcurrido entre la temperatura de deformación y la de fusión, por parte de ambas escorias. El comportamiento entre la escoria ácida y básica con respecto al ángulo de contacto es casi idéntico en comparación a los ensayos con presión ambiental.

Tabla 19. Ángulo de contacto máximo entre escorias y ladrillos.

Ladrillo	Ángulo de contacto escoria ácida	Ángulo de contacto escoria básica
A	56,83°	105,89°
B	60,14°	116,98°
C	62,15°	117,87°
D	60,87°	111,53°

Por otro lado, se puede apreciar un aumento en los tiempos entre la temperatura de deformación y fusión cuando el ambiente no posee una gran presión de $O_{2(g)}$. Esto es debido a que, para este caso, el oxígeno no reacciona al carbono debido a que no hay presencia de este gas, por ende, la periclasa (MgO) del ladrillo y la sílice de la escoria son los únicos componentes que reaccionan con el grafito.

Al igual que para el caso anterior, la diferencia de tiempos entre dichas temperaturas es significativa. Tanto para la escoria ácida como para la escoria básica, el ladrillo que mejor resistió fue el ladrillo C, la cual llegó a resistir hasta 26 min bajo escoria básica, tiempo muy alto lo cual es beneficioso para evitar la infiltración de escoria, debido a que mantuvo un gran ángulo de contacto por mayor tiempo.

Tabla 20. Tiempo entre temperatura de deformación y temperatura de fusión a presión neutra para escoria ácida y básica.

Ladrillo	Tiempo escoria ácida min	Tiempo escoria básica min
A	2	12
B	3	13,5
C	5,5	26
D	5	14

El gran ángulo de contacto que muestra la escoria básica por tiempo prolongado es debido al alto contenido de sílice que presenta la escoria ácida y a la reacción que se produce entre la sílice y el carbono del ladrillo:



A su vez, como se puede apreciar en la figura 34 de manera aproximada (ver anexo), la actividad de la sílice para la escoria básica es mucho menor que para la escoria ácida, lo que hace que la energía libre de Gibbs para la escoria básica sea mayor (menos favorable) que para la escoria ácida (más favorable).

$$[a_{\text{SiO}_2}]_{\text{básica}} < [a_{\text{SiO}_2}]_{\text{ácida}}$$

$$[Q]_{\text{básica}} = \frac{a_{\text{SiO}} \cdot a_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot [a_{\text{SiO}_2}]_{\text{básica}}} > \frac{a_{\text{SiO}} \cdot a_{\text{CO}}}{a_{\text{C}} \cdot [a_{\text{SiO}_2}]_{\text{ácida}}} = [Q]_{\text{ácida}}$$

$$[\Delta G]_{\text{básica}} = \Delta G^\circ + RT \ln[Q]_{\text{básica}} > [\Delta G]_{\text{ácida}} = \Delta G^\circ + RT \ln[Q]_{\text{ácida}}$$

El principal problema radica en el consumo de grafito del refractario el cual hace, principalmente, que pierda resistencia a la mojabilidad y le sea sencillo a la escoria penetrar a través de los poros o espacios entre granos.

En un desgasificador a vacío, la presión del sistema es muy inferior a 1 atm, por ende, las condiciones estándar se alejan bastante de la realidad. Es por eso que tenemos que analizar la energía libre de Gibbs, ΔG .

Considerando la temperatura promedio de operación de este tipo de sistema (1650 °C), las respectivas presiones y actividades de los componentes del sistema, tenemos que para la escoria A:



Mientras que para la escoria B:



Como se observa, el contenido de sílice es importante debido al consumo de carbono. No se considera el consumo de carbono por los otros óxidos de la escoria debido a que la composición de estos óxidos es demasiado pequeña, haciendo insignificante su aporte en el desgaste del ladrillo.

Posteriormente, fuera de la estación de vacío, a 1 atm de presión, el monóxido de silicio generado se condensa generando SiO_2 , similar a lo que sucede con el Magnesio gaseoso ($\text{Mg}_{(\text{g})}$) generado visto anteriormente, tal como se puede ver a continuación:



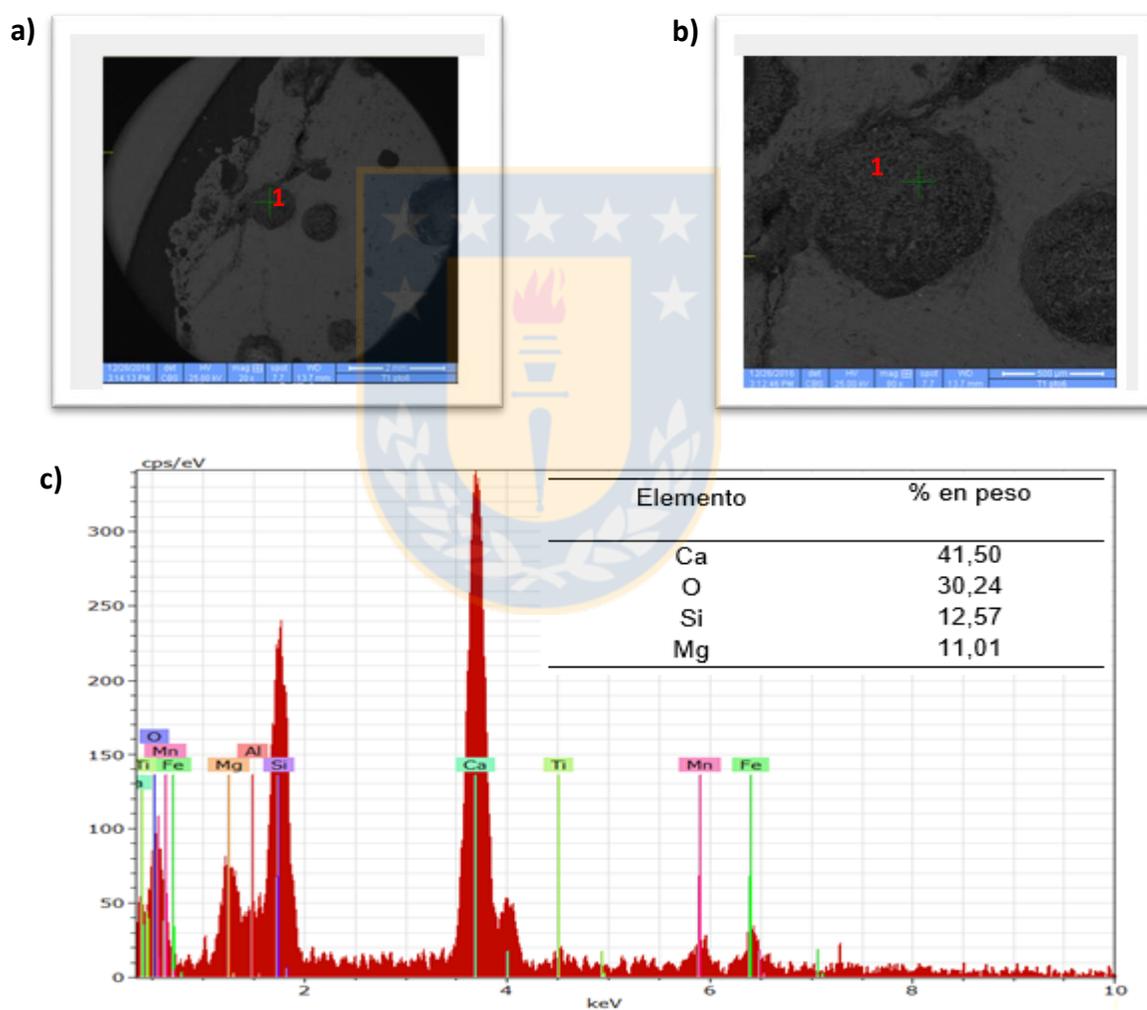
Finalmente, ambas pruebas demuestran lo siguiente:

- Un gran contenido de sílice oxida al grafito de los ladrillos. Dicho efecto se puede ver en la gran diferencia entre los comportamientos con escoria ácida y básica.
- El ladrillo C fue el que mejor respondió tanto con las escorias ácidas y básicas para ambos tipos de ambiente, seguido muy de cerca por el ladrillo D y B.
- Un alto contenido de MgO en el refractario es sumamente importante. Esto se puede apreciar en que el ladrillo C, al tener más de 97% de MgO en su composición fue el que mejor resistió. Luego del ladrillo C, el ladrillo que mejor resistió fue el D, lo que reafirma lo anteriormente mencionado.
- Un alto contenido de antioxidantes no es tan favorable como se pensaba en principio. El ladrillo A, el cual posee mayor cantidad de antioxidantes, fue el que peor respondió a las pruebas.

4.5. RESULTADOS DE MICROSCOPIA POST MORTEM DE UN LADRILLO REFRACTARIO CORROÍDO

Para observar este fenómeno más detenidamente, se realizó un análisis composicional de algunas de las fases mediante la adquisición de espectros de energía dispersa (EDS).

4.5.1. LADRILLO A



- a) Imagen BEI de una zona porosa del refractario A
 b) Imagen BEI de un poro con infiltración del refractario A
 c) EDS del punto 1 (Espectro de energía dispersa)

Figura 28. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase escoria.

Como se observa en la figura 28, existe una gran cantidad de material infiltrado en el ladrillo refractario, siendo la fase de color gris claro los granos de periclasa (MgO). Como bien muestra el análisis químico del punto 1, el material infiltrado corresponde a la misma escoria con la cual tuvo contacto el ladrillo, estando saturado de calcio y silicio. La escoria se infiltró debido a la porosidad que posee el ladrillo y al espacio entre granos que se originó a partir de las distintas reacciones que en él ocurrieron.

Por otro lado, en otra zona del mismo ladrillo, figura 29 y 30, más cercana a la cara de contacto del ladrillo, se pueden observar pequeñas trazas de espinela y acero.

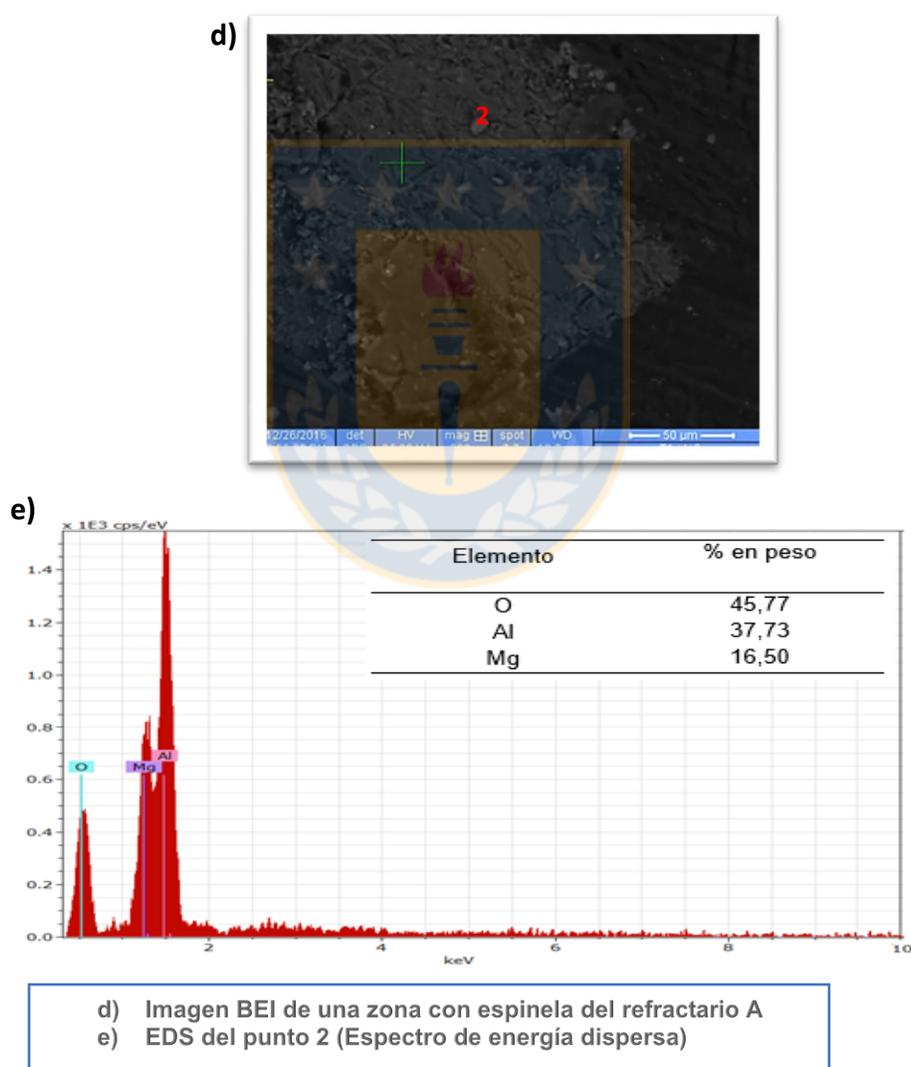
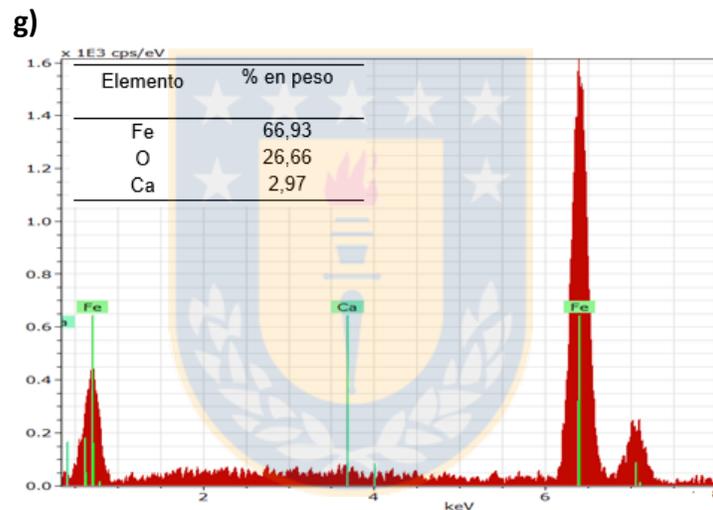
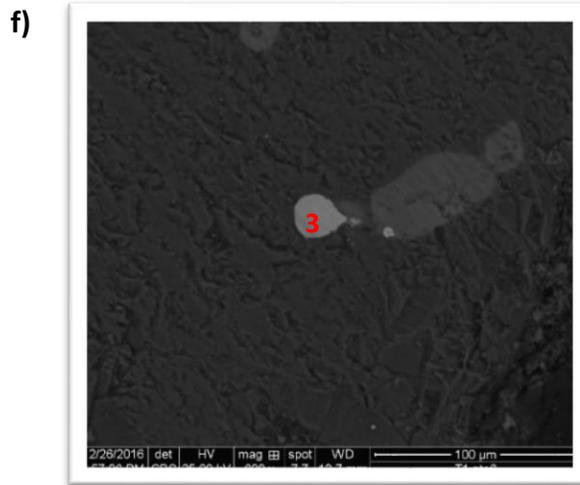


Figura 29. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase espinela



f) Imagen BEI de una zona con acero del refractario A
g) EDS del punto 3 (Espectro de energía dispersa)

Figura 30. Microscopia post Mortem de ladrillo A. Fase acero.

La presencia de espinela se debe a la reacción de la alúmina que posee el ladrillo en forma de antioxidante con la periclusa propia del ladrillo a alta temperatura, la cual ayuda a detener la penetración de escoria a través de los poros ya que recubre al grano de periclusa.

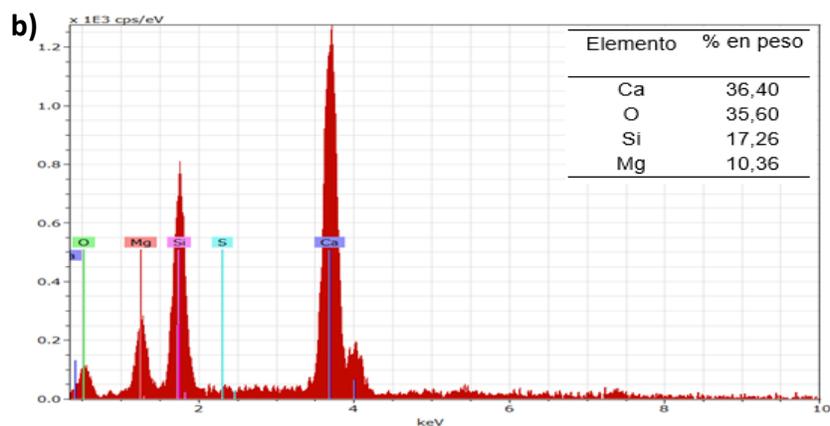
Por otro lado, también se encontró rastros de acero en el material refractario. Esto es debido a que el ladrillo refractario de la línea de escoria utilizado era de la parte inferior, lugar donde también tiene contacto con acero y no sólo de escoria o a la espumación que a veces ocurre durante el proceso.

El ladrillo A presenta una gran cantidad de fases en la zona de corrosión: escoria, espinela, periclasa propia del ladrillo y acero. Esto indica que una gran cantidad de reacciones ocurrieron en su superficie, desgastando rápidamente este ladrillo

Se pudo apreciar una gran cantidad de material infiltrado de escoria en el ladrillo, los cuales llegaron a tener, en algunos casos, un tamaño aproximado de 0,5 mm, tamaño demasiado grande y preocupante. Mientras que los rastros de espinela y acero en el refractario son de un tamaño muy pequeño, 50 μm , los cuales no aportan demasiado en el desarrollo del desgaste del ladrillo.

4.5.2. LADRILLO B

a)



- a) Imagen BEI de una zona con infiltraciones del refractario B
 b) Imagen BEI de una zona con infiltración con zoom del refractario B
 c) EDS del punto 1 (Espectro de energía dispersa)

Figura 31. Microscopía post Mortem de ladrillo B. Fase escoria.

Como se puede apreciar en las Figura 31, en la microscopía del ladrillo B se observa claramente la infiltración de material (gris claro) por medio de vetas producto de reacciones y/o disoluciones del ladrillo refractario (gris más oscuro). Un análisis composicional semi cuantitativo al material infiltrado arroja la gran presencia de escoria en estas.

Las vetas de material infiltrado poseen un ancho de entre 2 y 50 μm . Los tamaños de estas vetas no son significativos, sin embargo, una veta saturada en escoria lo suficientemente larga para atravesar todo el grano de periclasa puede ser perjudicial para la fuerza de cohesión del propio grano, el cual hace que se desprenda fácilmente mediante cualquier tipo de abrasión o spalling.

4.5.3. LADRILLO C

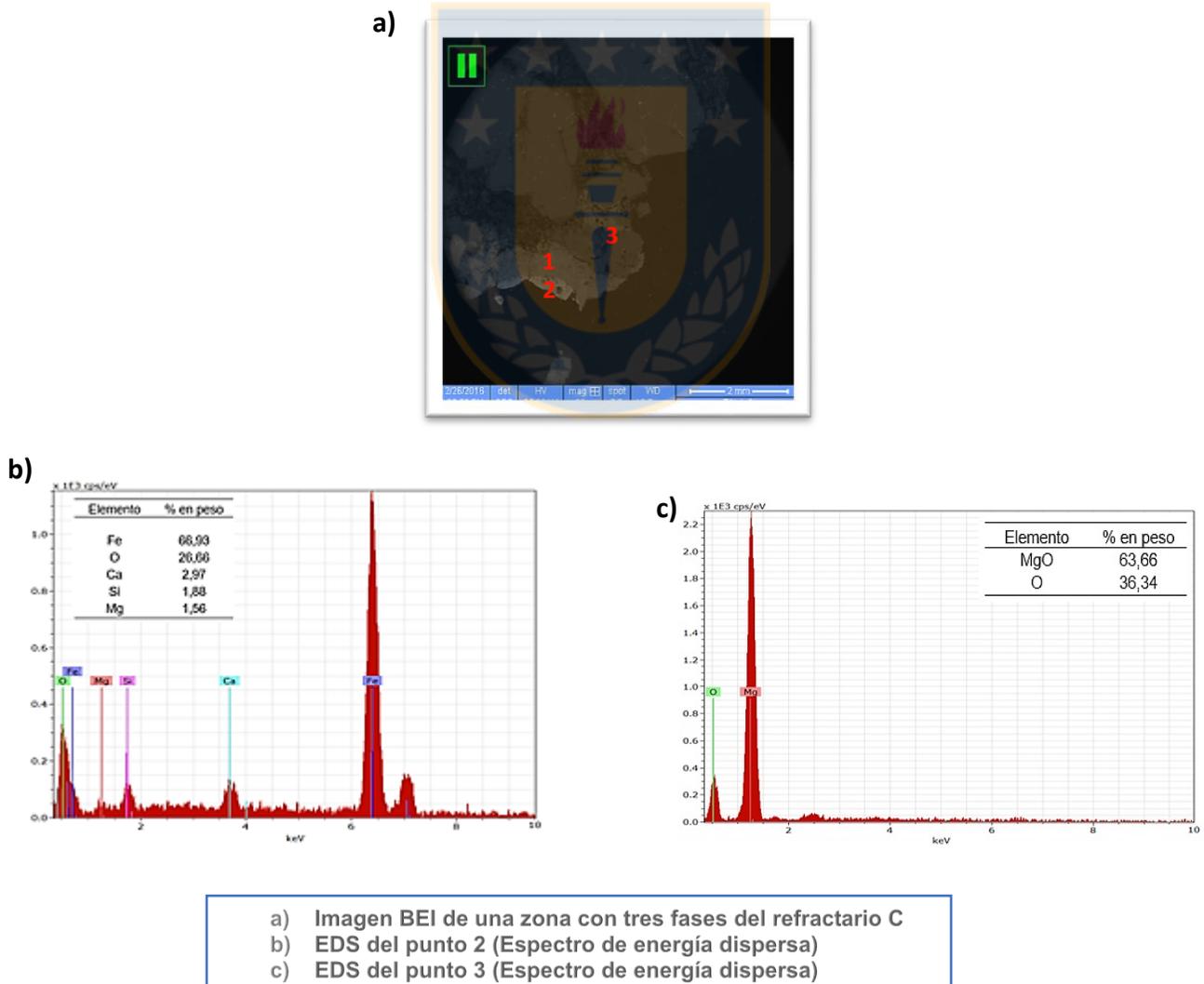


Figura 32. Microscopía post Mortem de ladrillo C. Fase periclasa e hierro.

Como se puede apreciar en la figura 31, el ladrillo C presenta tres fases fácilmente diferenciables entre sí en la zona más expuesta a la corrosión, mientras que en los granos interiores se puede observar vetas similares a los presentados en el ladrillo B.

Un análisis químico a estas fases nos indica que la fase gris más clara presenta un gran contenido de hierro, mientras que la zona de color gris oscuro sería un grano de periclasa, tal como se aprecia en la figura 31.

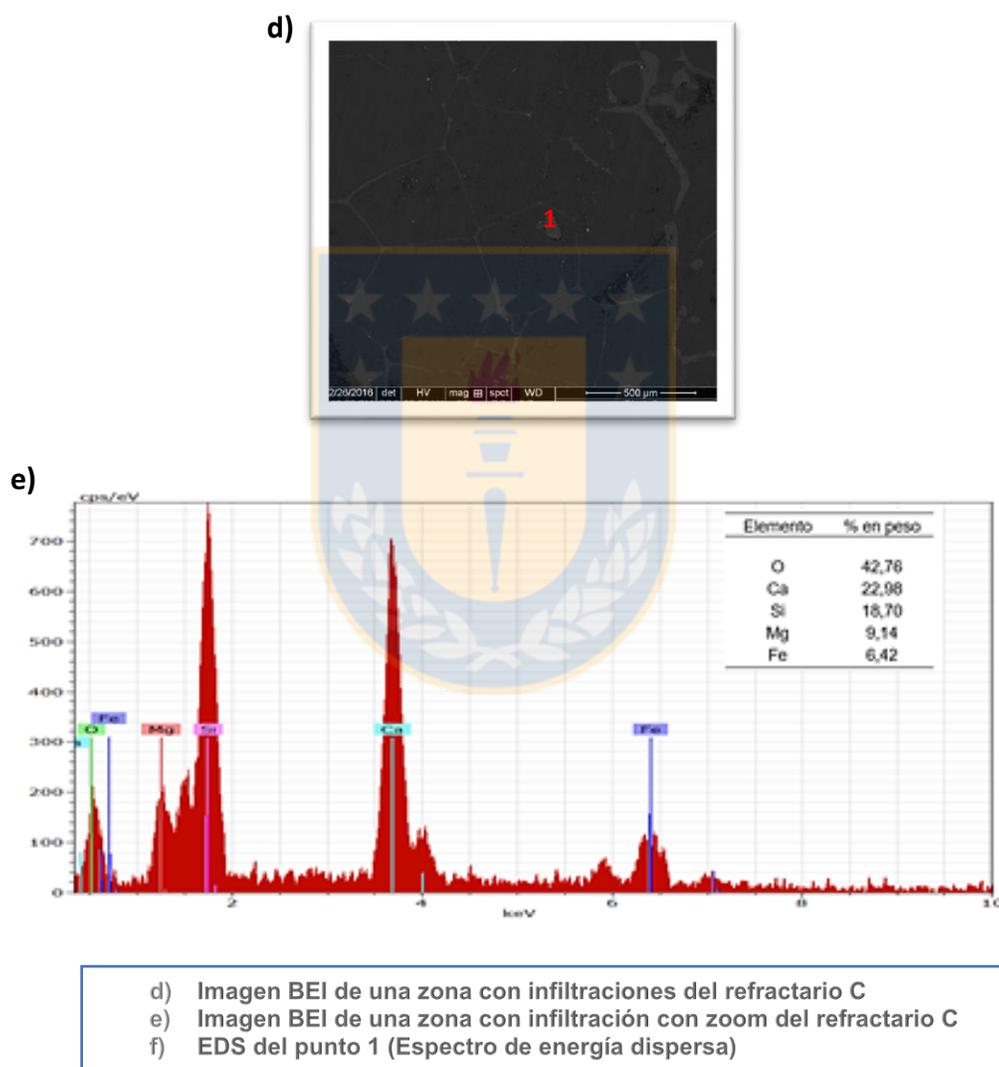


Figura 33. Microscopia post Mortem de ladrillo C. Fase escoria.

Por otro lado, la fase de color gris intermedio es la misma fase que presenta las vetas con material infiltrado del ladrillo, figura 33. Realizando un análisis químico a dicha zona, punto 1, notamos la presencia de gran cantidad de escoria (en su mayoría Ca y Si).

Se puede observar que en este ladrillo existen 3 fases fácilmente visibles: Escoria, periclasa y hierro. La presencia de hierro es debido a la baja zona de muestra del ladrillo refractario en la línea de escoria, donde se tiene un gran contacto con el acero, o bien, hierro que se infiltró producto del acero durante la espumación de escoria que suele ocurrir en el desgasificador.

4.5.4. LADRILLO D

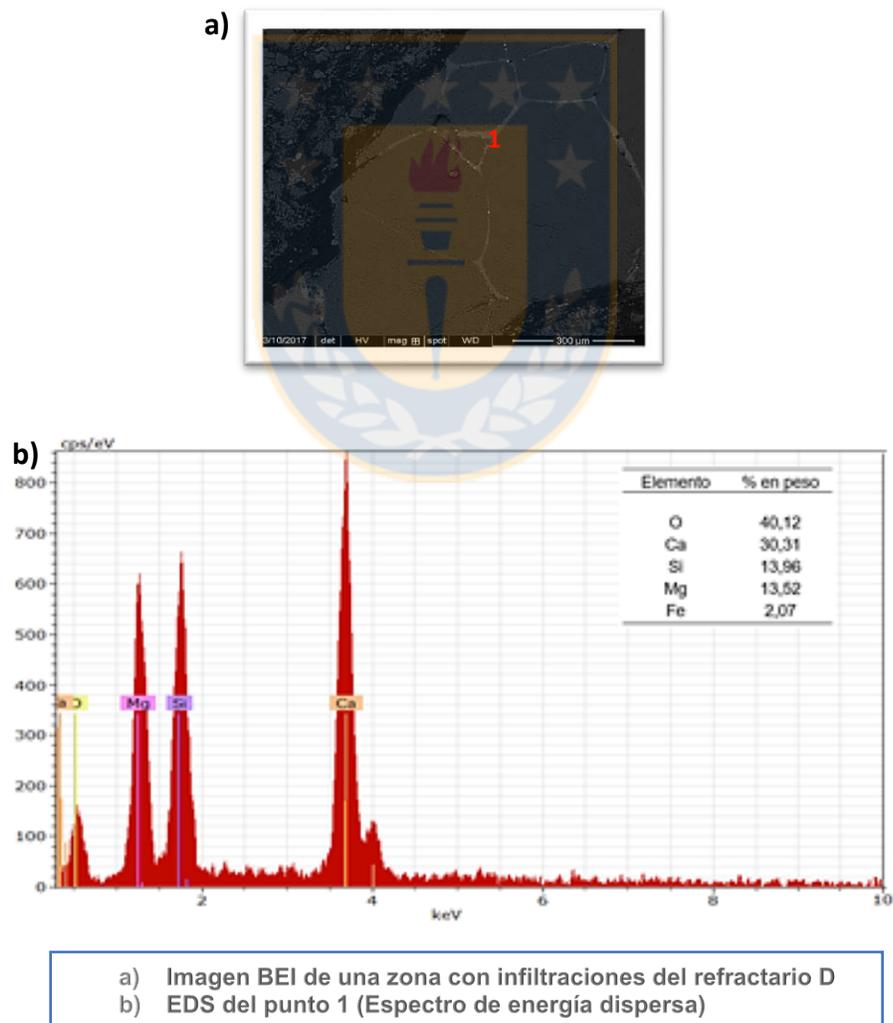


Figura 34. Microscopia post Mortem de ladrillo D. Fase escoria.

Con respecto al ladrillo D, se observa la existencia de filtraciones de escoria a través de las vetas de periclasa, generando una red en el interior del grano similar a los otros ladrillos, tal y como se observa en la figura 34.

Un análisis químico a estas vetas (punto 1) confirma que el material filtrado es escoria, el cual se encuentra en estado sólido luego que se enfriara el ladrillo a temperatura ambiente. En este ladrillo se encontró 2 tipos de fases diferentes: Periclasa propia del ladrillo y escoria rica en calcio y silicio. Por su parte, las vetas originadas por la infiltración de escoria son sumamente finas ($10\ \mu\text{m}$), lo cual indica que, si bien hubo infiltración, este tipo de ladrillo resiste bien este tipo de corrosión.

En general, el mal rendimiento del ladrillo A pudo haber sido afectado debido a la volatilización de alquitrán a baja temperatura, la cual dejó espacios entre los granos los cuales ayudaron a la penetración de escoria.

Gracias a estas imágenes obtenidas mediante Qemscan modo SEM se observó que la penetración de la escoria a través de los poros del ladrillo es importante, encontrándose saturados de silicatos dentro de las vetas.

Por otro lado, la presencia de antioxidantes para el ladrillo A no significó un mejor rendimiento para este ladrillo como cabía de suponer. Todo lo contrario, este ladrillo fue el que peor resistencia a la corrosión tuvo durante su vida útil, en gran parte reflejada en los grandes espacios de escoria infiltrada que se pudo observar.

Con respecto a la porosidad aparente entregada por los proveedores de los ladrillos, se observa claramente que el ladrillo con el menor índice de porosidad aparente es el ladrillo A. Esto se explica debido a que parte de las funciones del alquitrán volatilizado del ladrillo A es justamente disminuir la porosidad del ladrillo.

Tabla 21. Porosidad aparente para ladrillos A, B, C y D

Ladrillo	Porosidad Aparente vol. %
A	3
B	3,5
C	4
D	4

5. CONCLUSIONES

1. Durante todo el proceso que conlleva la metalurgia de cuchara, la reducción carbotermal de la periclasa (MgO) con el grafito (C) no debiera ocurrir en condiciones estándar (1 atm de presión total). En condiciones de VD, debido a las bajas presiones de los gases, la reducción carbotermal comienza a ocurrir sobre los 1250°C , temperatura fácilmente alcanzable en la metalurgia de cuchara, desgastando rápidamente el ladrillo.
2. En cuanto a las diferentes marcas de ladrillos utilizados, se observó una mejor resistencia a la corrosión por parte del ladrillo C, seguido muy de cerca por el ladrillo D y B. Si bien en todos los ladrillos se observó desgaste debido a la corrosión, la cantidad de material infiltrado de este ladrillo fue significativamente menor en comparación a la cantidad de material infiltrado del ladrillo A y su resistencia a la descarbonización fue superior.
3. La disolución de MgO por parte de la escoria en contacto con el ladrillo es alta debido a la continua disolución de ésta durante todo el proceso. Si bien esto ocurre durante el tratamiento bajo vacío, no es un fenómeno exclusivo de esta estación.
4. El tipo de corrosión más importante que produce el desgaste acelerado en el ladrillo refractario de la línea de escoria mediante VD son los procesos de oxidación- reducción, principalmente las reacciones carbo-termales de la periclasa (MgO) con el grafito (C). A esto se le suma la disolución que ocurre dentro de la cuchara independiente de la presión del sistema.

5.1. SUGERENCIAS

1. Se sugiere utilizar una escoria lo más básica posible debido al gran poder de corrosión que presenta la escoria ácida hacia este tipo de ladrillos.
2. Debido a que no existe una cuchara especial que sólo trabaje en la estación de vacío, no es recomendable cambiar el tipo de ladrillo refractario debido que, en las otras condiciones de operación, este tipo de ladrillos trabaja correctamente. Sólo dentro de la estación de vacío el contacto escoria/ladrillo presenta problemas debido a las condiciones de baja/nula presión de los gases en el ambiente.
3. En cuanto a los distintos tipos de ladrillo que se utilizan en esta área, el ladrillo A fue el que peor resistencia a la corrosión presentó, por lo que se sugiere, para escorias ácidas (como es la mayoría de la escoria con la que se trabaja), trabajar con ladrillo C debido a que presentar mejor resistencia a la corrosión en comparación a las demás.
4. Debido a los resultados del polvo de VD altos en MnO, es recomendable hacer un estudio para poder determinar la razón de tanto Manganeso presente en el polvo, el cual es un valor atípico. A su vez, cabe la posibilidad de recuperar el MnO de este polvo.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1]. MAHATO, Subham y BEHERA, Shantanu K. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO – C refractories with expanded graphite. *Ceramics International*, (42): 7611-7619, Enero 2016.
- [2]. CONEJO, A. N., LULE, R.G., LÓPEZ, F. y RODRÍGUEZ, R. Recycling MgO – C refractory in electric arc furnaces. *Resources, Conservation and Recycling*, (49): 14-31, Abril 2006.
- [3]. PENA, P., DE AZA, A.H., CONTRERAS, L., GARCIA-CARRODEGUAS, S., DE AZA, S., ALMAGRO, J.F., GERRERO BARRANCO, M. FERRER, Javier. Mecanismos de corrosión a refractarios de MgO – C y MgO – C – Al en horno eléctrico. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 49, (3): 157-176, 2010.
- [4]. KASAM Duarte, Alamar. Curso: Fundamentos Em Refratários. Santiago, Chile, Octubre 2015.
- [5]. MUÑOZ, V., ROHR, G.A., TOMBA MARTINEZ, A.G., CAVALIERI, A.L., Aspectos experimentales de la determinación de curvas esfuerzo-deformación a alta temperatura y en atmósfera controlada: Refractarios Al₂O₃- MgO-C. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 50, (3): 125-134, Junio 2011.
- [6]. DE AZA, Antonio H. Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 35, (2), 87-101, 1996.
- [7]. VELASCO Santes, Eulogio. Cambios físico-químicos de un refractario MgO-C después de servicio en horno de arco eléctrico. Tesis (Magister en Ingeniería mecánica con especialidad en materiales). San Nicolás de los Garza, México: Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería, Junio 1992. 1-39.
- [8]. VERDEJA, Luis Felipe, PARRA, Roberto, SANCHO, José Pedro, BULLÓN, Javier. Corrosion Mechanism and Wear Prediction of the Sole of an Electric Arc Furnace. *ISIJ International*, 43, (2): 192-200, 2003.

- [9]. KASIMAGWA, Ismail. A study of Slag Corrosion of Oxides and Oxide-Carbon Refractories during Steel Refining. Tesis (Licenciatura). Estocolmo, Suecia: Royal Institute of Technology, Department of Material Science and Engineering, Division of Applied Process Metallurgy, Agosto 2010. 1-50
- [10]. ALVAREZ, C., CRIADO, E., BAUDIN, C. Refractarios de Magnesita-grafito. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 31, (5), 397-405, 1992.
- [11]. JANSSON, S., BRABIE, V., BOHLIN, L. Corrosion mechanism and kinetic behavior of refractory materials in contact with CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ slags. En: International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts (7^o: 2004: Sudáfrica). Trabajos. Filipstad, Suecia: The Swedish School of Mining and Metallurgy. 2004. 342-347.
- [12]. GARCIA Quesada, J.C. Tema 5: Técnicas Reométricas. Reología, 2008.
- [13]. SANTAMARIA Ibarra, J.M. DESGASIFICACIÓN A VACÍO. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 19, (2), 113-120, 1980.
- [14]. CARDONA, N., MACKEY, P.J., COURSOLO, P., PARADA, R., PARRA, R. Optimizing Peirce-Smith Converters Using Thermodynamic Modeling and Plant Sampling. *JOM: the journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 64, (5), 546-550, 2012.
- [15]. R RODRIGUEZ García-Cebadera, Álvaro. Estudio del ángulo de contacto y de la mojabilidad a alta temperatura de fases líquidas en la sinterización de metales. Tesis (Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Industrial). Leganés, España: Escuela Politécnica Superior, Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química, Octubre 2010. 3-97.
- [16]. POIRIER, Jacques. A review: influence of refractories on Steel quality. *Metallurgical Research & Technology*. 112, (410), 1-20, 2015.
- [17]. ENRÍQUEZ Berciano, José Luis, TREMPES Guerra, Enrique. Monografías sobre Tecnología del Acero. Parte II Metalurgia Secundaria. Madrid, España: Universidad Politécnica de Madrid, Noviembre 2007.

- [18]. JIMÉNEZ de Pablo, Estela. Determinación Experimental de Tensión Superficial del agua en cámara micro-reológica. Tesis (Ingeniería Técnica Industrial, Mecánica). Madrid, España : Universidad Carlos III de Madrid, Octubre 2012, 5-104.
- [19]. JONES, Peter Tom. Degradation Mechanisms of Basic Refractory Materials during the Secondary Refining of Stainless in VOD Ladles. Tesis (Doctorado en Ciencias Aplicadas). Lovaina, Bélgica : Universidad Católica de Lovaina – Facultad de Ingeniería, Mayo 2001, 48-56.
- [20]. KITTEL, Charles. Introducción a la Física del Estado Sólido. 3º Edición. Barcelona: Editorial Reverté S.A., 1997. 35-37.
- [21]. BALLESTER, Antonio, SANCHO, José, VERDEJA, Luis Felipe. Metalurgia Extractiva: Fundamentos. España: Síntesis, 2000.
- [22]. SANTANDER, Nelson. El Spalling de los Refractarios. *REMETALLICA*, (4): 9- 15, 1982.
- [23]. COUDURIER, Lucien, WILKOMIRSKY, Igor. Fundamentos de los PROCESOS METALÚRGICOS. Concepción. Universidad de Concepción, 1971.
- [24]. ALLIBERT, M. [et al.]. SLAG ATLAS. 2º ed. Alemania: Verein Deutscher Eisenhüttenleute, 1995.

7. ANEXOS

7.1. CALCULO APROXIMADO ACTIVIDAD DE SiO_2

Mediante el uso del siguiente diagrama ^[24], se puede obtener de manera aproximada la actividad de SiO_2 utilizando la composición en peso de los respectivos componentes del diagrama.

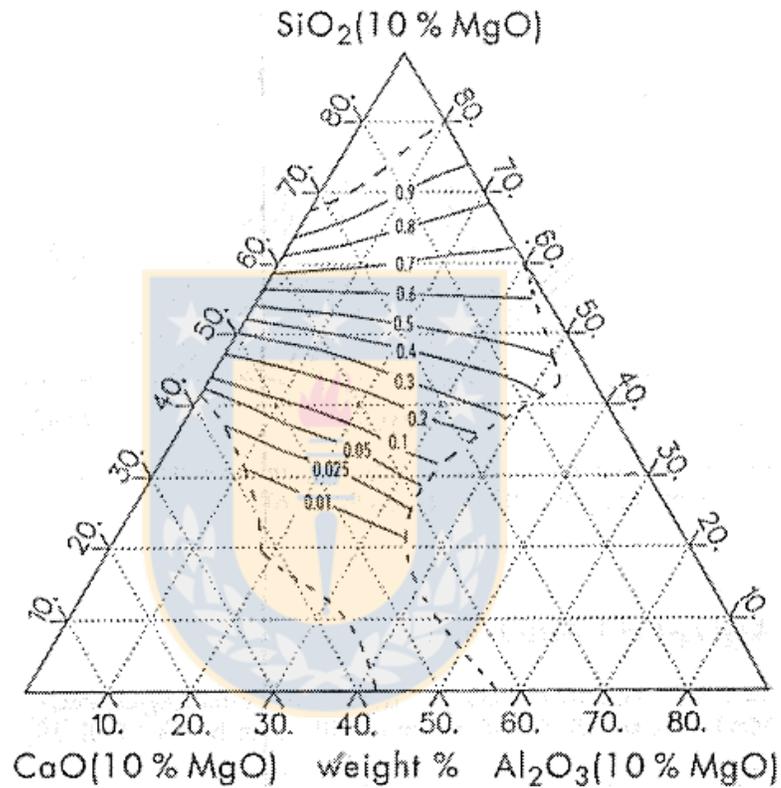


Figura 35. Actividad de SiO_2 a $1600\text{ }^\circ\text{C}$ en el sistema Al_2O_3 - CaO - MgO - SiO_2 con 10 % MgO .

Por ende, para la escoria A (% Al_2O_3 = 5,89%; % CaO = 47,10%; % SiO_2 = 34,19%), la actividad de SiO_2 será, aproximadamente, $a(\text{SiO}_2) = 0,025$.

Mientras que para la escoria B (% Al_2O_3 = 25,87%; % CaO = 51,58%; % SiO_2 = 17,27%), la actividad de SiO_2 será, aproximadamente, $a(\text{SiO}_2) = 0,005$

7.2. CÁLCULO ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA LA REACCION SiO₂ – C PARA ESCORIA A Y B BAJO VACÍO

Considerando una energía libre de Gibbs estándar a 1650°C:



- Para la escoria A:

Datos: $a(\text{SiO}_2) = 0,025$; $a(\text{CO}) = 0,001^4$; $a(\text{SiO}) = 0,001^4$ a temperatura de $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C} = 1923 \text{ K}$

$$\Delta G = 5,82 + 0,001987 \cdot 1923 \cdot \ln \frac{0,001 \cdot 0,001}{0,025} \text{ [kcal]}$$

$$\Delta G = -32,87 \text{ [kcal]}$$

- Para la escoria B:

Datos: $a(\text{SiO}_2) = 0,005$; $a(\text{CO}) = 0,001^4$; $a(\text{SiO}) = 0,001^4$ a temperatura de $T = 1650 \text{ }^\circ\text{C} = 1923 \text{ K}$

$$\Delta G = 5,82 + 0,001987 \cdot 1923 \cdot \ln \frac{0,001 \cdot 0,001}{0,005} \text{ [kcal]}$$

$$\Delta G = -26,72 \text{ [kcal]}$$

⁴ Rigurosamente, se debería reemplazar la actividad a_i por la fugacidad f_i . Sin embargo, en metalurgia de altas temperaturas, se puede considerar con buena aproximación en la mayor parte de los casos, que $f_i = a_i$.^[23]

7.3. DESVIACION ESTANDAR DEL PROMEDIO DE COMPOSICION DE ESCORIA

Tabla 22. Desviación estándar del promedio de la composición química para escorias A y B.

Compuesto	Desviación Estándar Escoria A	Desviación Estándar Escoria B
Al ₂ O ₃	0,19	2,32
CaO	1,23	0,35
Cr ₂ O ₃	0,01	0,00
Fe ₂ O ₃	0,62	0,07
MgO	1,16	0,62
MnO	0,02	0,01
P ₂ O ₅	0,02	0,01
S	0,02	0,03
SiO ₂	0,52	0,72
TiO ₂	0,03	0,04
V ₂ O ₅	0,05	0,02

7.4. DEFINICION PARAMETROS DE MICROSCOPIO DE CALENTAMIENTO BAJO NORMA DIN 51730

- I. **Factor de forma:** El factor de forma es una medida para la diferencia entre la sombra de la muestra y un semicírculo ideal. Para su determinación, primero se calcula la circunferencia de un semicírculo con la misma área que la sombra de la muestra. Entonces, esta longitud se pone en relación con la circunferencia real de la pieza de prueba.
- II. **Temperatura de deformación:** La temperatura de deformación es la primera temperatura a la que el factor de forma ha cambiado un 1,5% con respecto a la primera imagen y el ángulo de esquina superior de la muestra ha aumentado un 10%.
- III. **Temperatura de esferización:** La temperatura de esferización se determina de la siguiente manera: La razón altura / anchura de la muestra debe haber sido al menos una vez entre 0,9 y 1, pero no inferior a 0,85. Entonces, al menos un ángulo de la esquina superior de la muestra debe ser mayor o igual a 150 ° y el factor de forma por lo menos 0,8
- IV. **Temperatura de hemisferización:** La temperatura de hemisferización es la primera temperatura a la que el factor de forma es de al menos 0,98 y la altura de la muestra es la mitad de su ancho de base.
- V. **Temperatura de fusión:** La temperatura de fusión es la primera temperatura a la cual la pieza de prueba se funde ya sea a la tercera parte de su altura original de un tercio de su altura a la temperatura hemisférica

7.5. IMÁGENES EVOLUCION DE LA ESCORIA EN PRUEBA DE MOJABILIDAD

➤ Ladrillo A, Escoria Básica, N₂

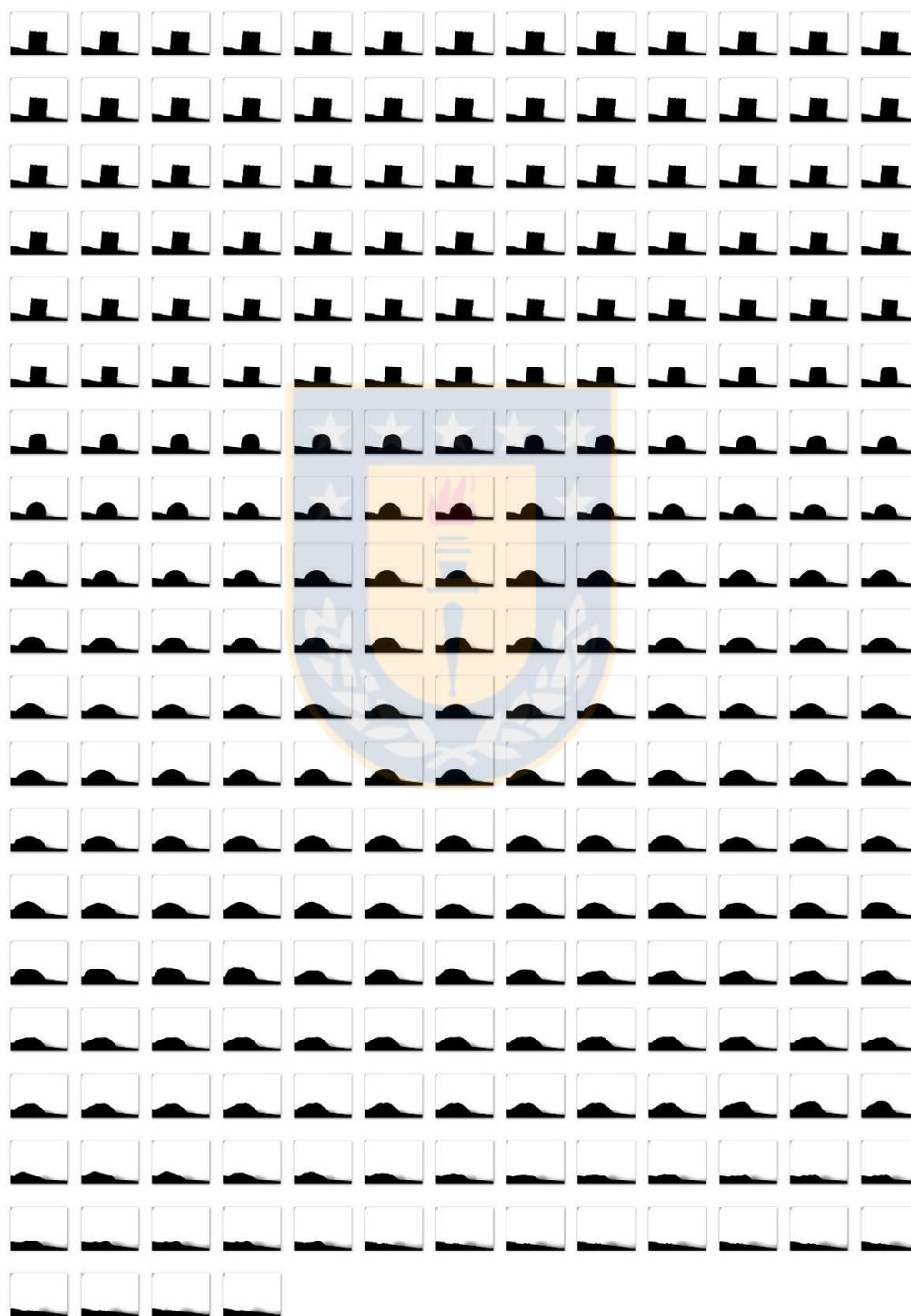


Figura 36. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria básica y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo B, Escoria Básica, N₂

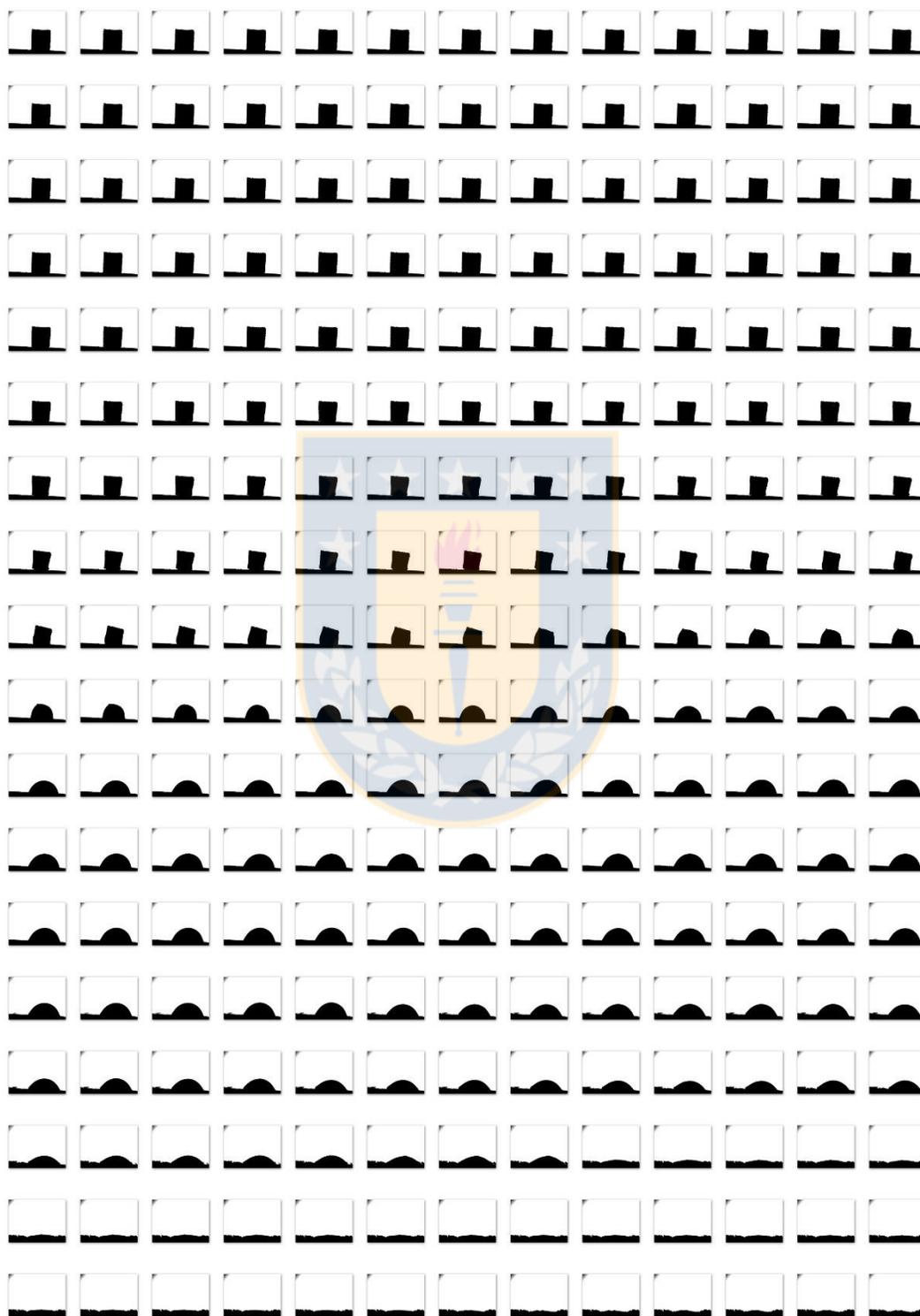


Figura 37. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria básica y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo C, Escoria Básica, N₂

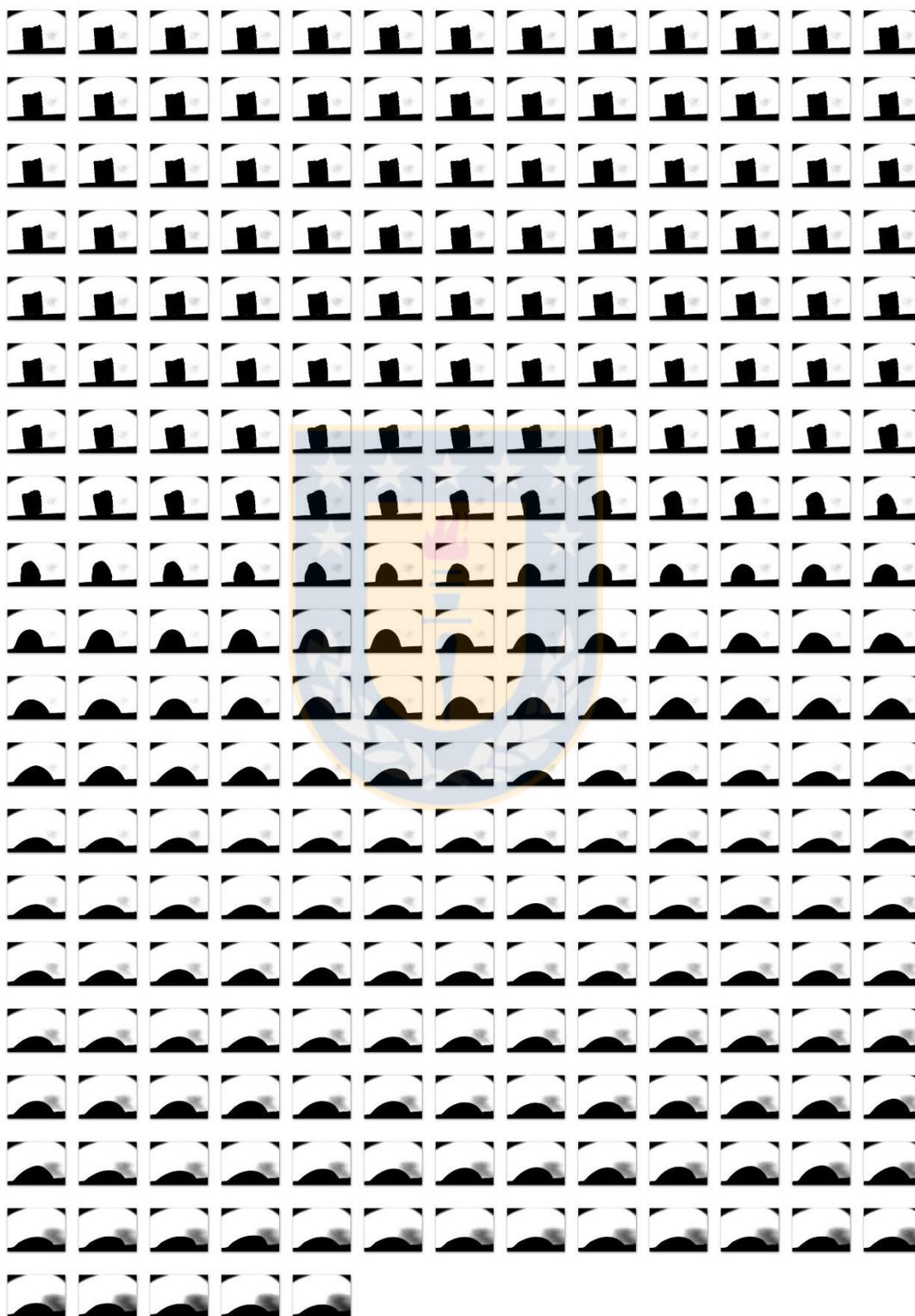


Figura 38. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria básica y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo D, Escoria Básica, N₂



Figura 39. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria básica y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo D, Escoria Ácida, N2

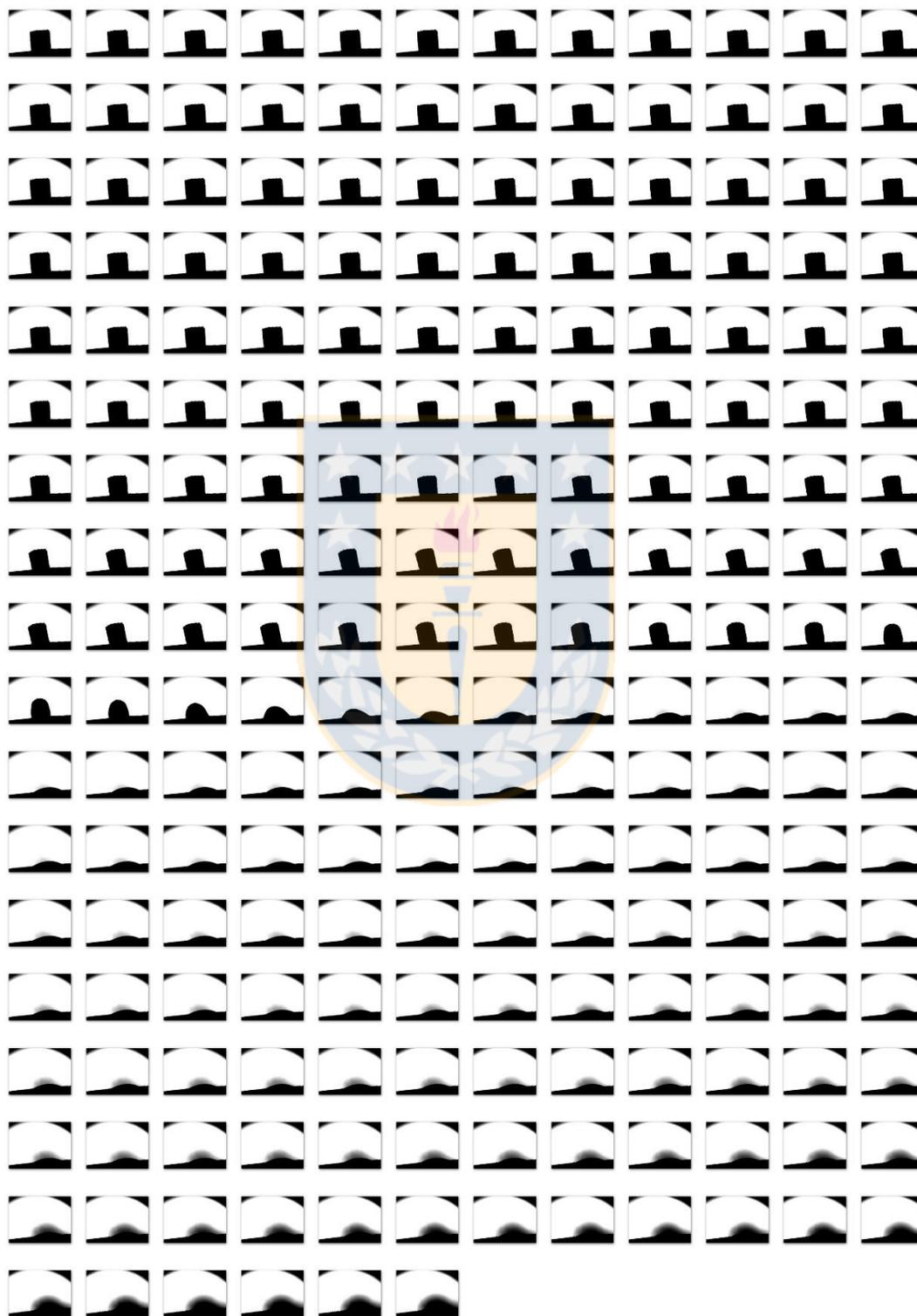


Figura 40. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria ácida y ambiente bajo PO_2 .

➤ Ladrillo C, Escoria Ácida, N₂

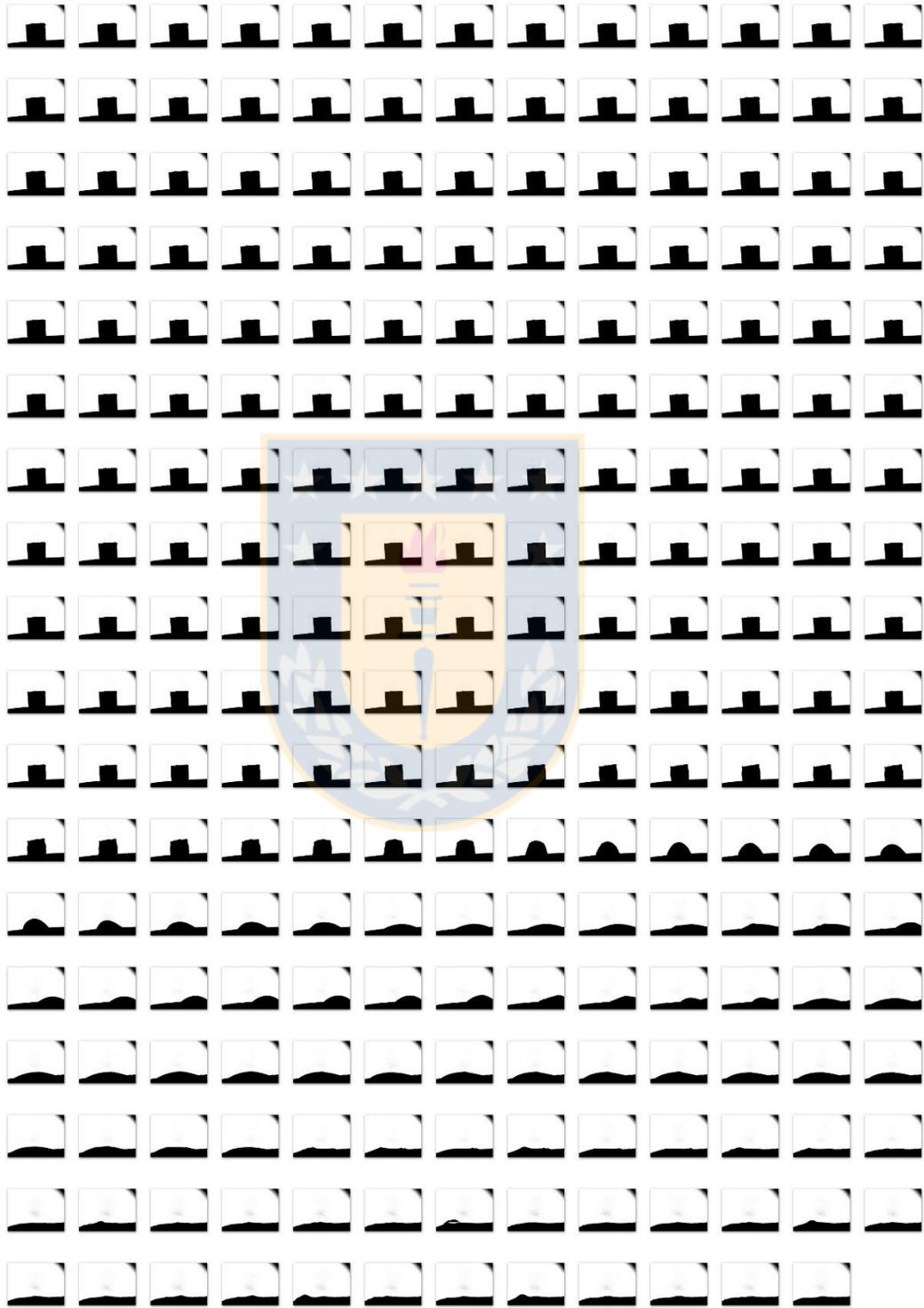


Figura 41. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria ácida y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo A, Escoria Ácida, N₂

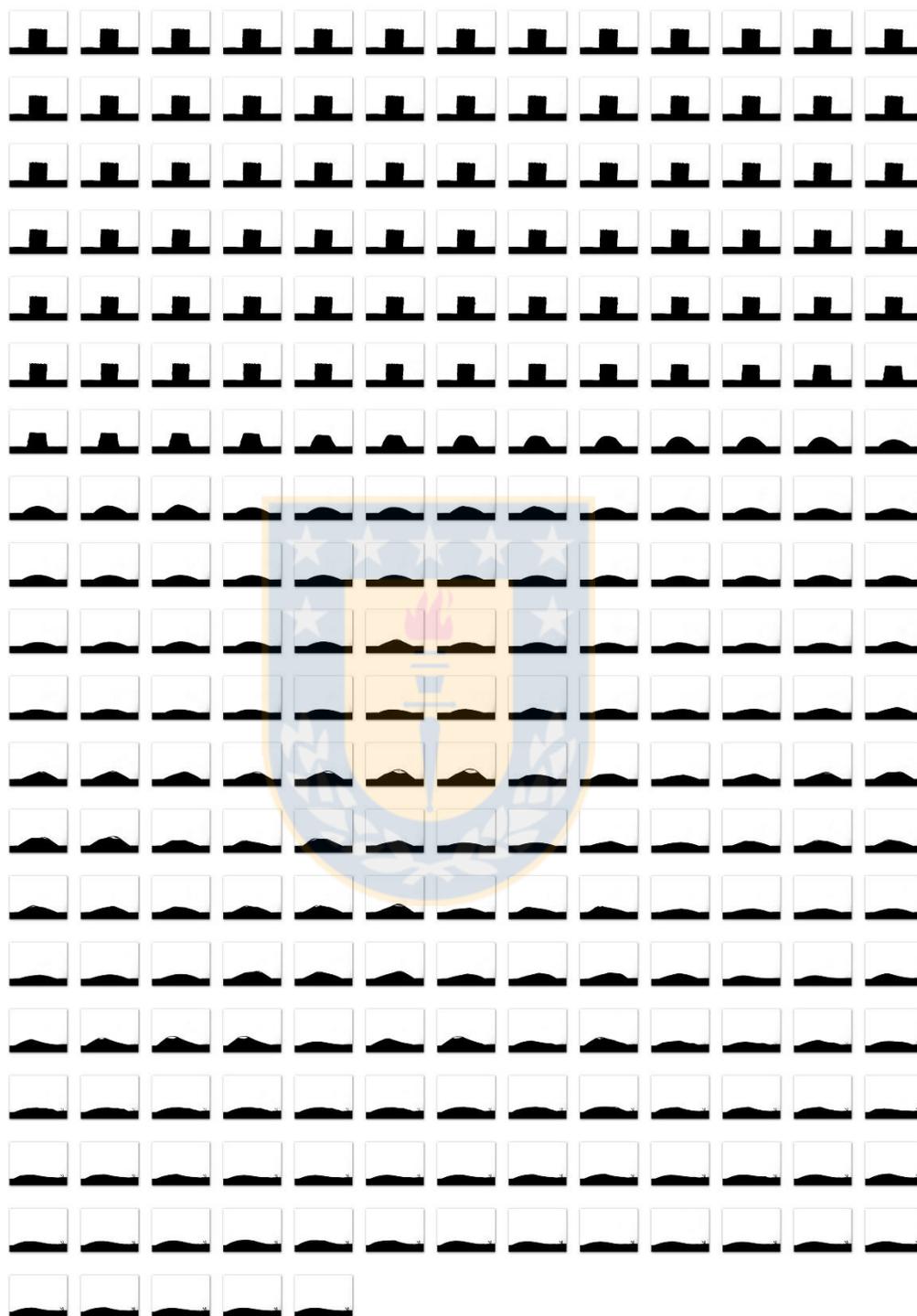


Figura 42. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria ácida y ambiente bajo PO₂.

➤ Ladrillo B, Escoria Ácida, N₂

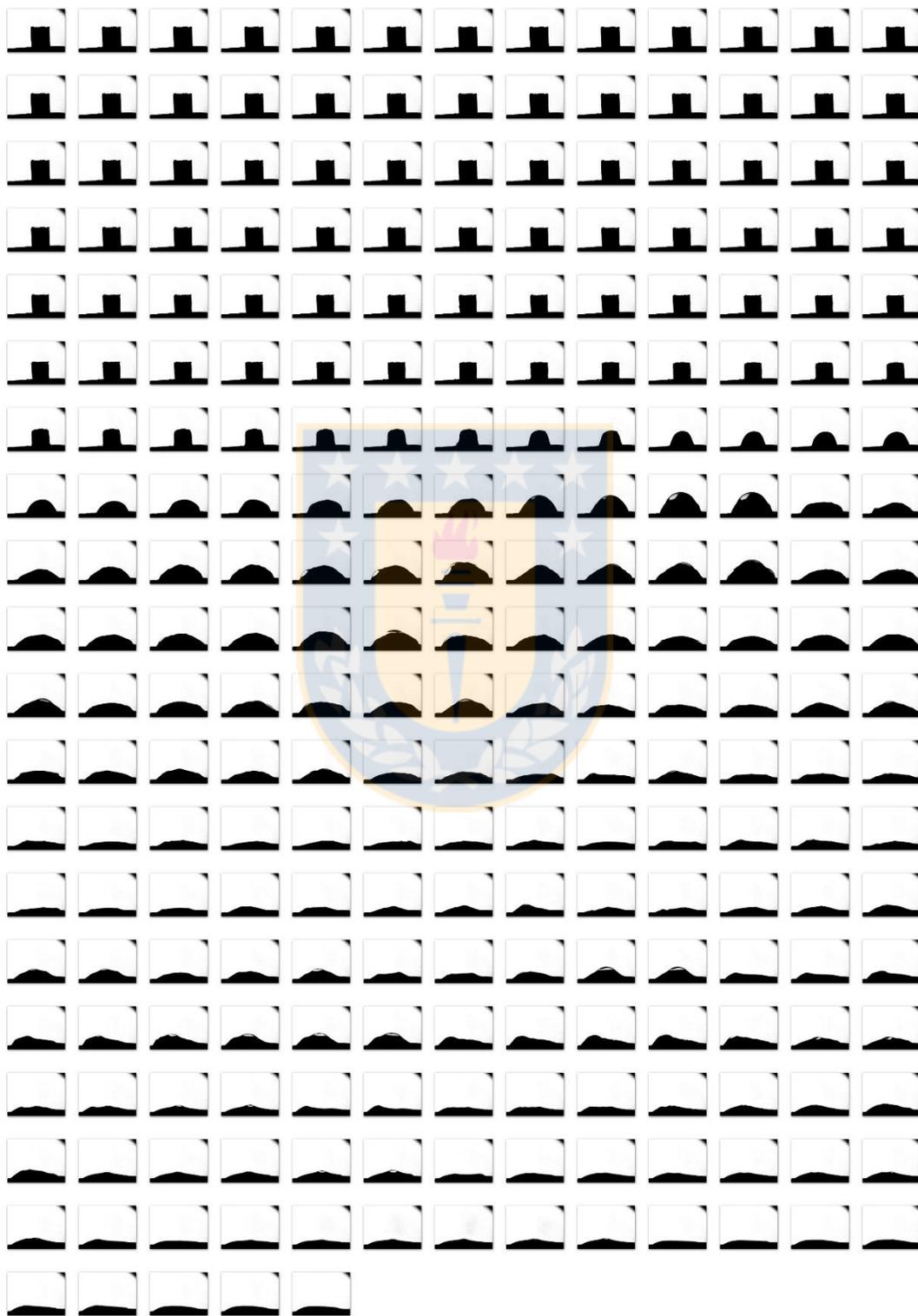


Figura 43. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria ácida y ambiente bajo PO₂.

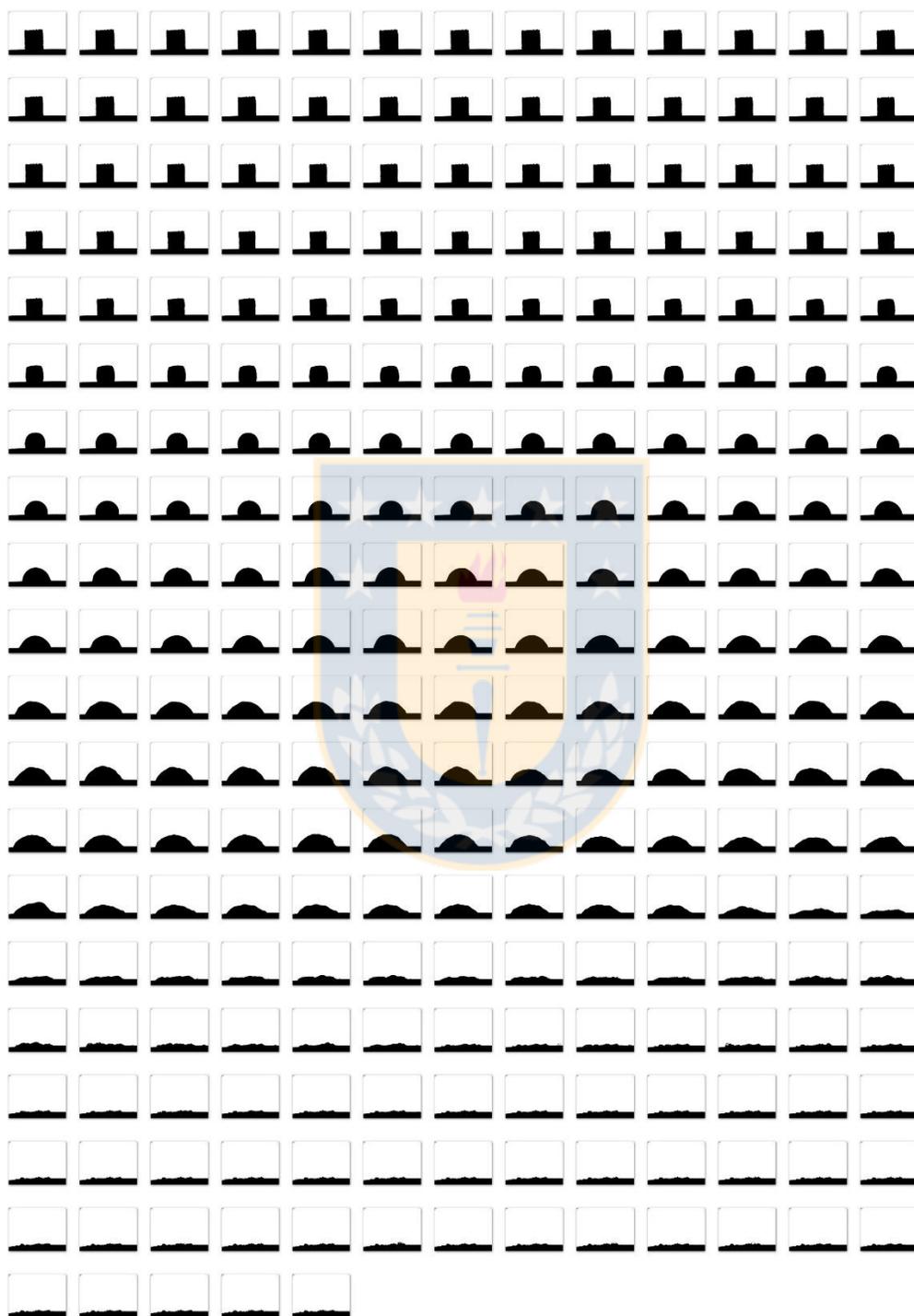
➤ Ladrillo D, Escoria Básica, O₂

Figura 44. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria básica y ambiente normal.

➤ Ladrillo C, Escoria Básica, O₂

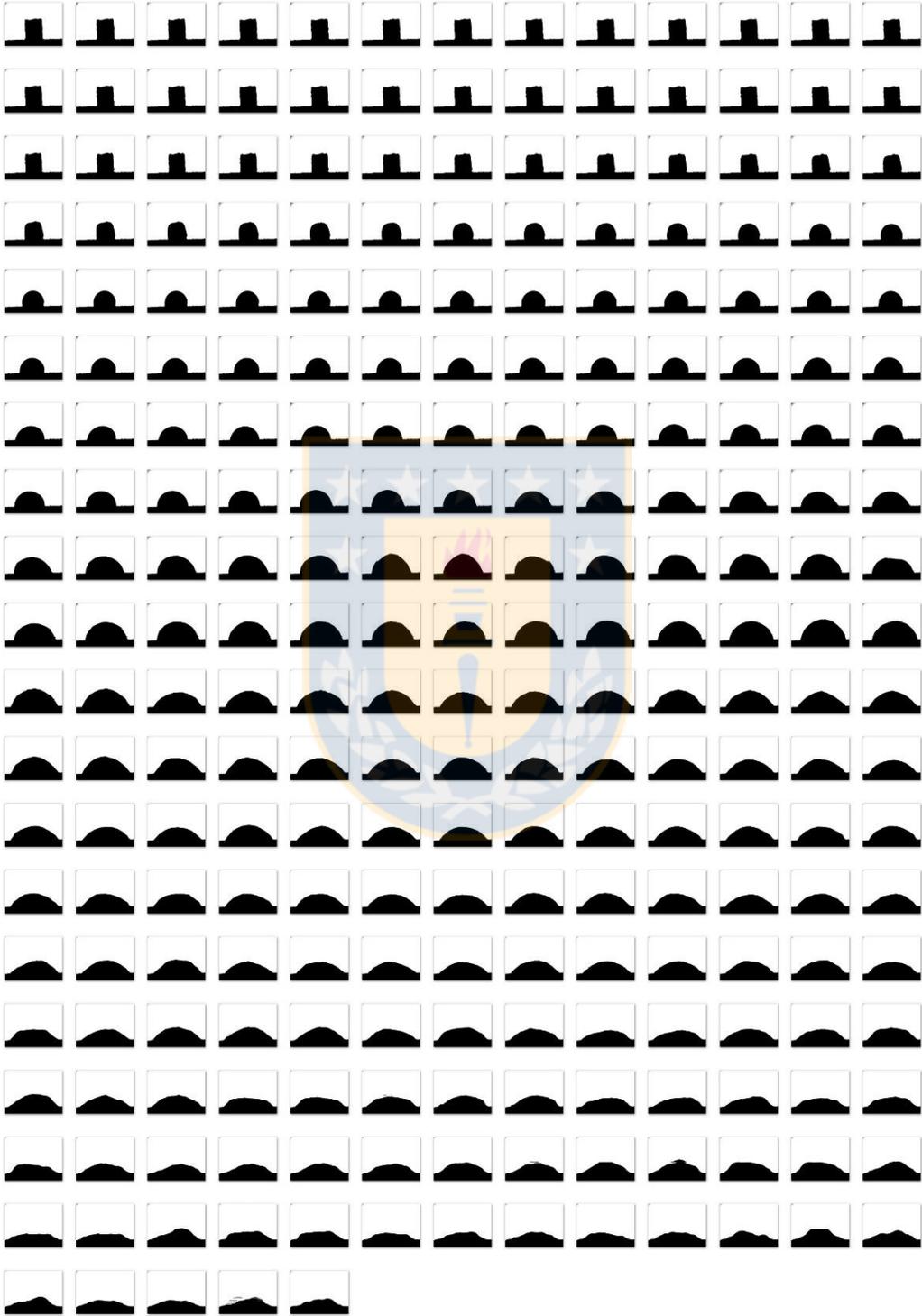


Figura 45. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria básica y ambiente normal.

➤ Ladrillo B, Escoria Básica, O₂

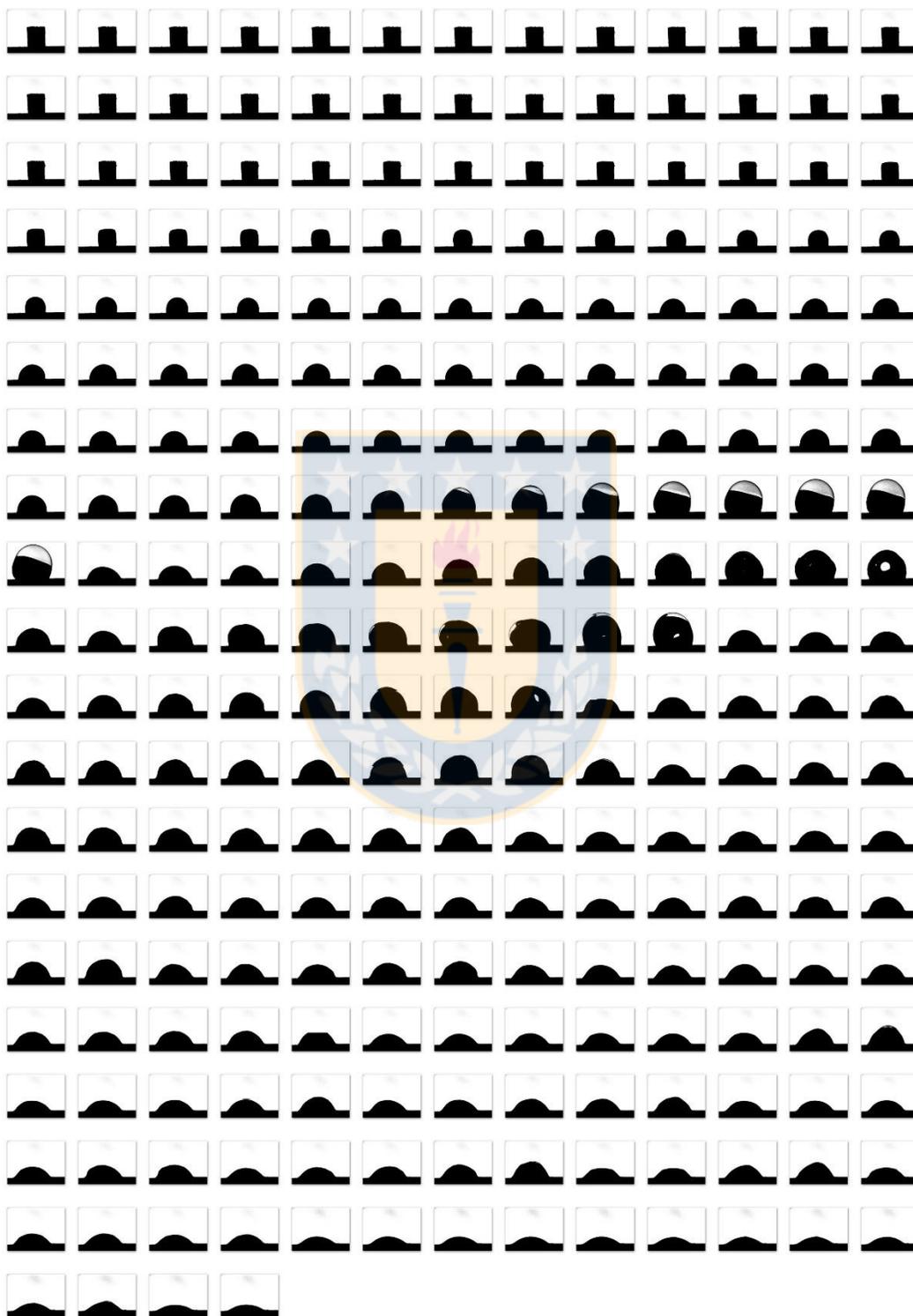


Figura 46. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria básica y ambiente normal.

➤ Ladrillo A, Escoria Básica, O₂

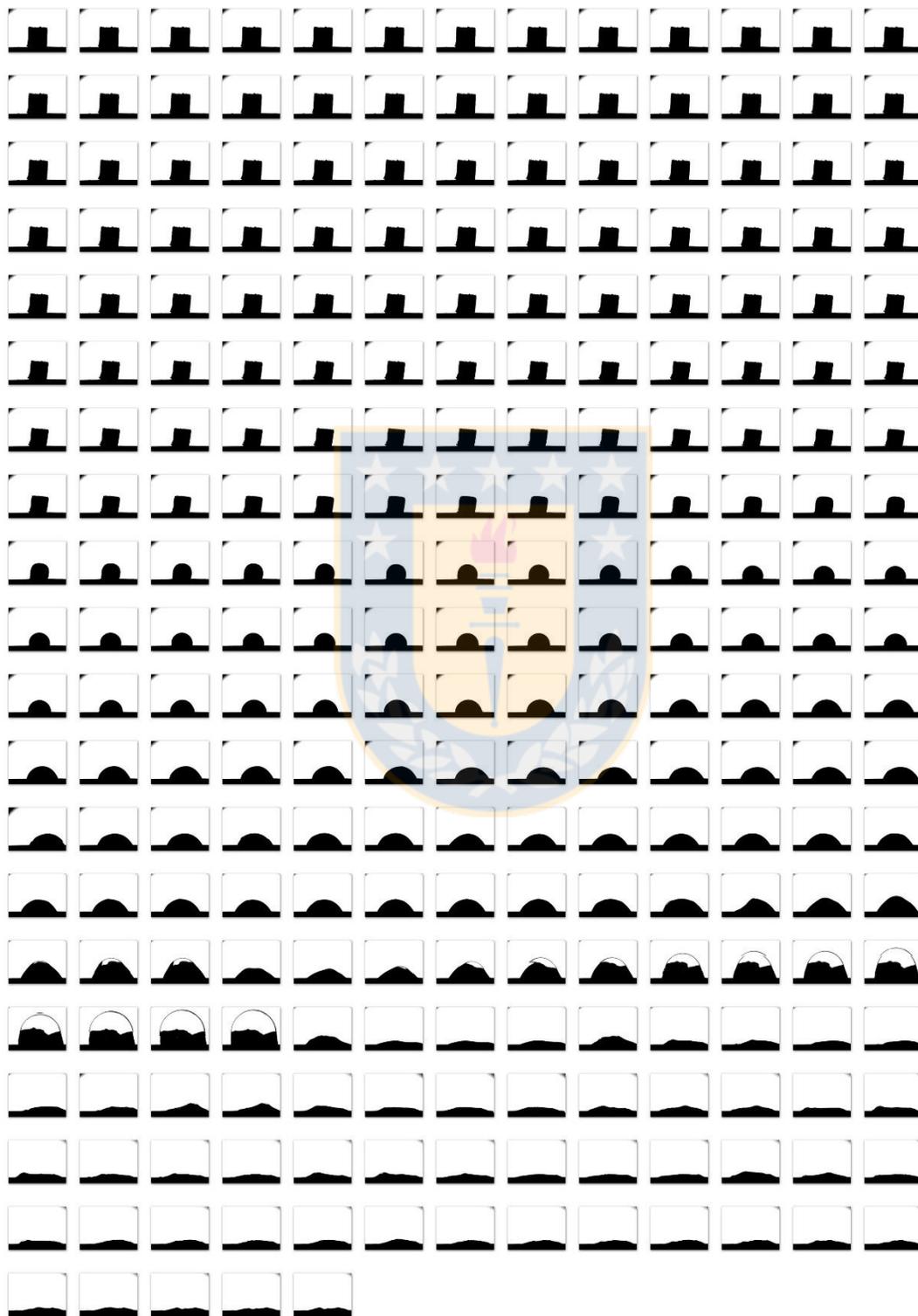


Figura 47. Secuencia de cambio de forma para ladrillo A, escoria básica y ambiente normal.

➤ Ladrillo D, Escoria Ácida, O₂

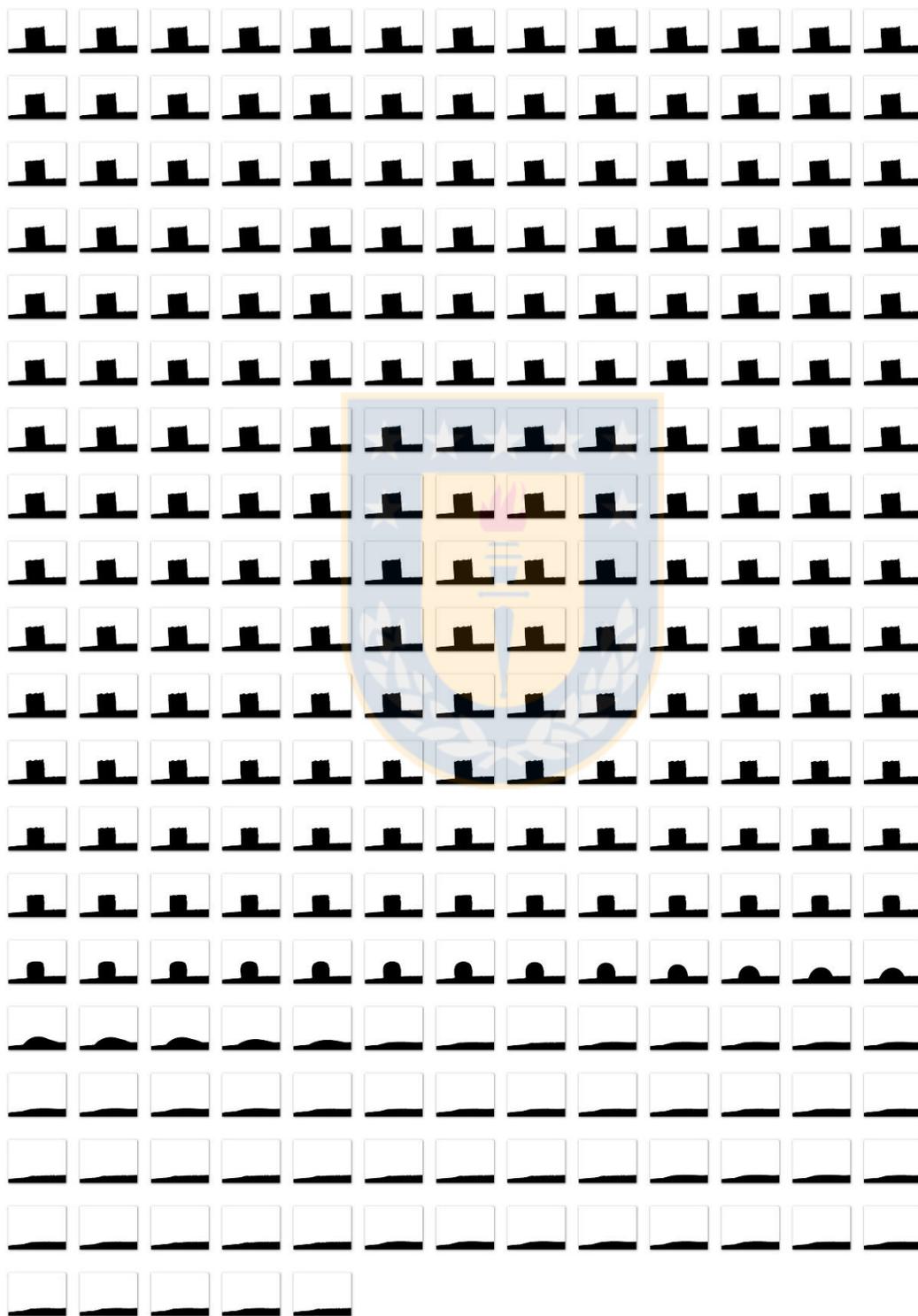


Figura 48. Secuencia de cambio de forma para ladrillo D, escoria ácida y ambiente normal.

➤ Ladrillo C, Escoria Ácida, O₂

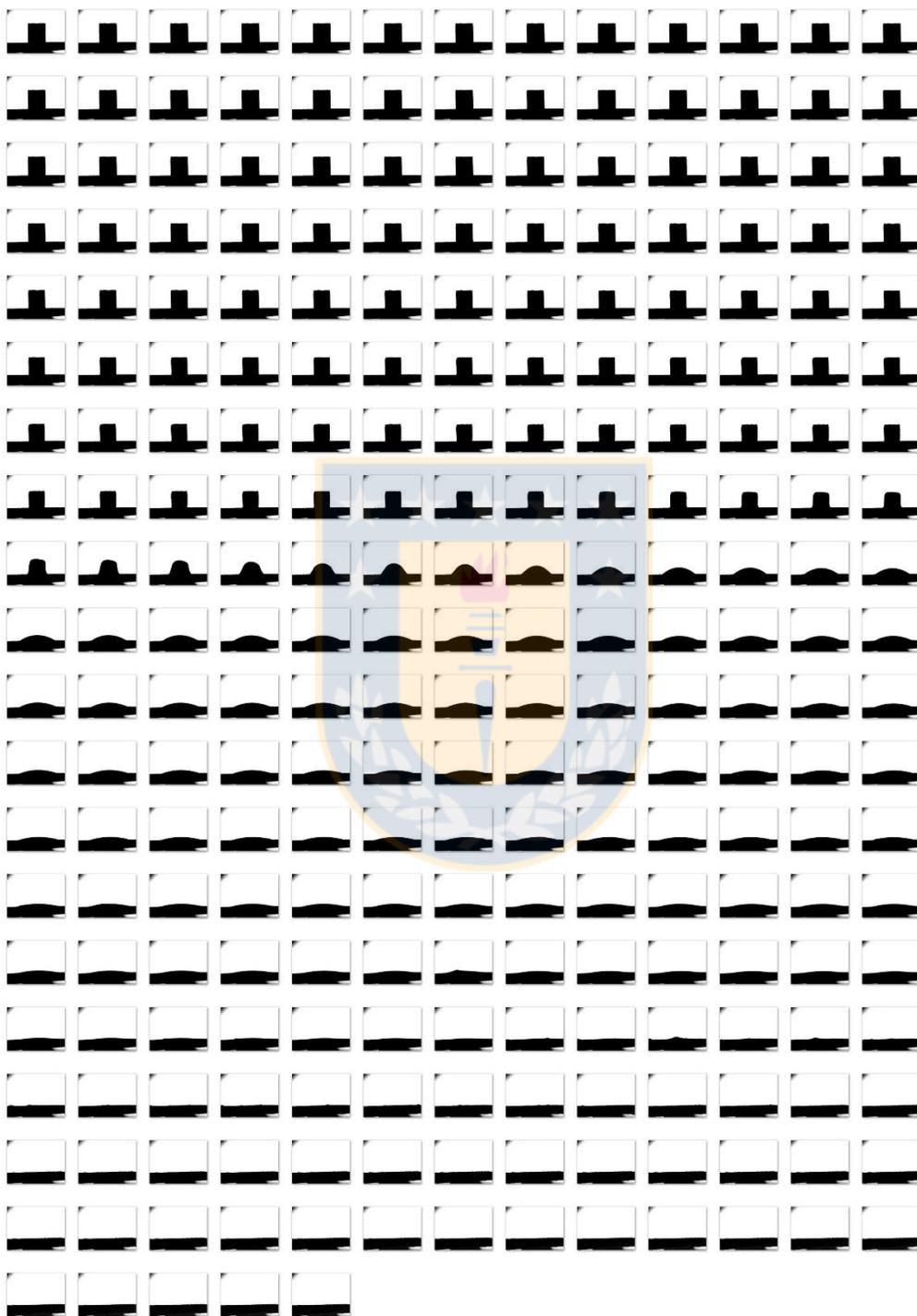


Figura 49. Secuencia de cambio de forma para ladrillo C, escoria ácida y ambiente normal.

➤ Ladrillo B. Escoria Ácida, O₂

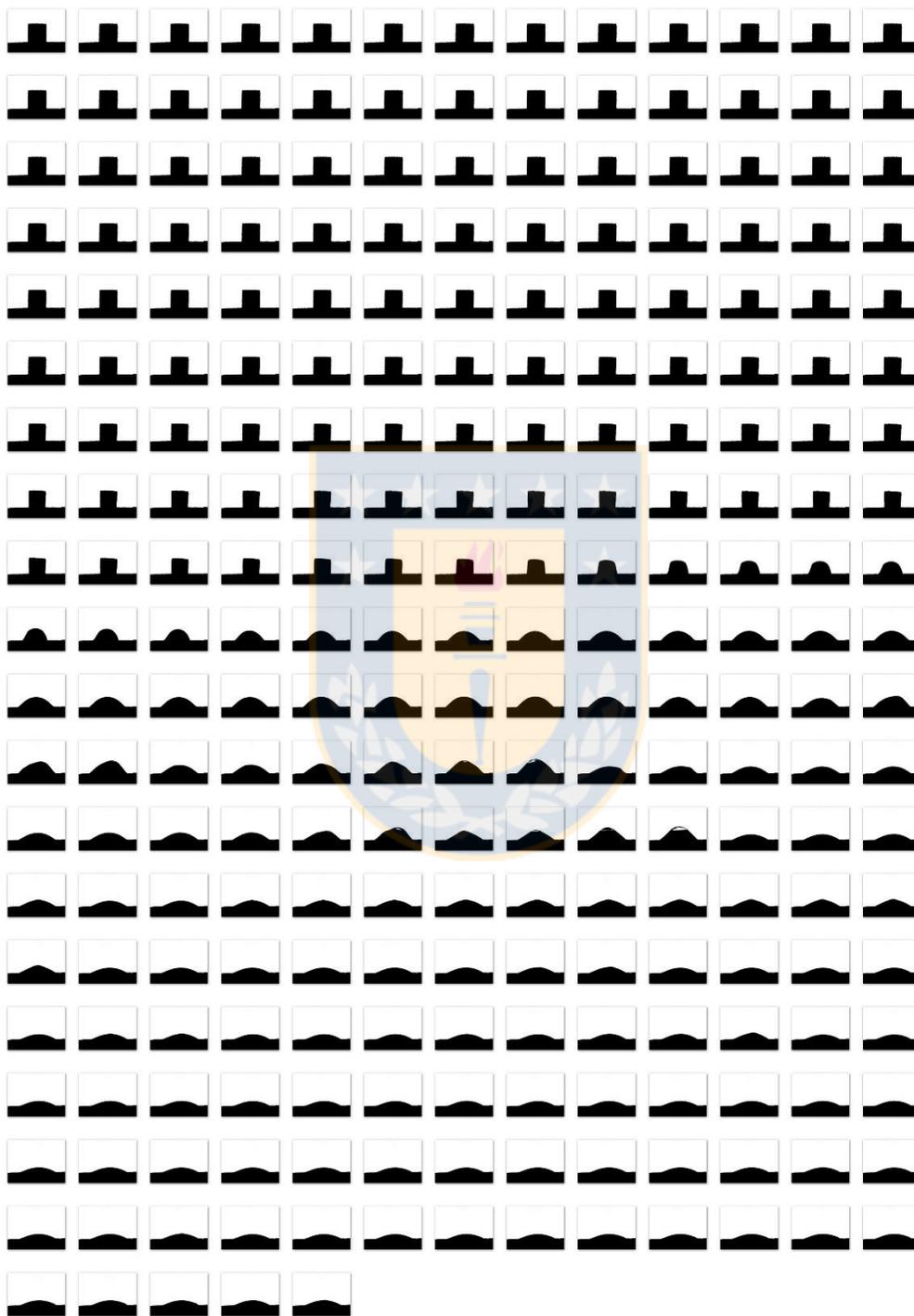


Figura 50. Secuencia de cambio de forma para ladrillo B, escoria ácida y ambiente normal.

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN – FACULTAD DE INGENIERÍA
Departamento de Ingeniería Metalúrgica
 Hoja Resumen Memoria de Título

Título: "Determinación causas de desgaste acelerado de revestimiento refractario de línea de escoria de cuchara de acero durante tratamiento bajo vacío en VD. Comparación con escorias ácidas y básicas."

Nombre Memorista: Diego Ignacio Baeza Villagrán

Modalidad		Profesor(es) Patrocinante(s)	
Concepto			
Calificación			
Fecha		Prof. ^a Eugenia Araneda H.	Prof. Roberto Parra F.
Prof. ^a Eugenia Araneda H.		Ingeniero Supervisor: Luis Gonzalo Arqueros Villa	
		Institución: Compañía Siderúrgica Huachipato	

Comisión (Nombre y Firma)

Prof. Eduardo Balladares V.	
-----------------------------	--

Resumen

El objetivo del presente trabajo es determinar las principales causas del desgaste acelerado del ladrillo refractario de las cucharas de acero de la línea de escoria durante el tratamiento bajo vacío (VD) y comparar el desgaste de este tipo de refractario cuando entra en contacto con una escoria ácida y una escoria básica. También, analizar el comportamiento frente a este tipo de fenómeno de desgaste de los diferentes tipos de refractarios utilizados en la Compañía Siderúrgica Huachipato para la línea de escoria.

Para abordar este objetivo, se consideró un análisis teórico de los fenómenos que determinan una corrosión química. En particular se analizó la solubilidad de las escorias utilizando su respectivo diagrama de fase. Adicionalmente se realizó un programa experimental para apoyar los diversos aspectos del mecanismo propuesto.

Las pruebas experimentales realizadas fueron: Ensayos de mojabilidad utilizando un microscopio de calentamiento, el cual permite evaluar diferentes propiedades de un sistema bifásico sólido (superficie de contacto) / fundido(escoria), en particular, permite calcular el ángulo de contacto entre ambas fases, y un análisis post mortem de ladrillos refractarios en desuso mediante Qemscan en modo SEM. Se complementó con un análisis de difracción de rayos x y fluorescencia de rayos x para determinar la composición química de los polvos obtenidos del proceso de desgasificación al vacío.

Se concluyó que el principal método de desgaste de los ladrillos refractarios durante el tratamiento bajo vacío es mediante los procesos de oxidación - reducción, principalmente la reacción carbo-termal de la periclase con el grafito.