

# Mecanismos de desgaste en refractarios de colada continua asociados al efecto Marangoni

E. Brandaleze\*

## Resumen

Las buzas sumergidas se erosionan durante el proceso de la colada continua, debido a causas físicas, químicas y a la calidad del refractario. El estudio *post mortem* de una buza de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -grafito con inserto de  $\text{ZrO}_2$  permite identificar los mecanismos de desgaste presentes, que ocurren por etapas debido a cambios cíclicos de tensión interfacial y convección de fluidos. Cuando la tensión superficial favorece la mojabilidad del refractario por el acero, la buza pierde grafito de la superficie. Luego, los granos de  $\text{ZrO}_2$  y de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se disuelven al ser mojados por la escoria. Este desgaste está asociado al efecto Marangoni. Se observa la microestructura mediante microscopía óptica y electrónica y, por catodoluminiscencia, se determinan las transformaciones de fases ocurridas en condiciones de proceso.

**Palabras clave** Colada continua. Buzas. Refractarios. Efecto Marangoni. Desgaste.

## Nozzle wear by Marangoni - Induced flow effect

## Abstract

Nozzle wear during continuous casting process is caused by physical and chemical reasons and also by refractory quality. A post mortem study on a sample of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - graphite nozzle with a  $\text{ZrO}_2$  insert allows to identify the present wear mechanisms. Different cyclic stages are carried out due to recurrent changes of interfacial tension and fluid convection. When the surface tension promote the refractory wetting by the steel, graphite of the nozzle surface is lost. Then, grains of  $\text{ZrO}_2$  and of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  are dissolved by slag contact. This type of wear is associated with the Marangoni effect. Light and electronic microscopy was used to observe the refractory structure and by a cathodoluminescence technique phases transformations under process conditions are determined.

**Keywords** Continuous casting. Nozzle. Refractory. Marangoni effect. Wear.

## 1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, muchos investigadores han orientado sus estudios hacia la interpretación de los mecanismos de desgaste que limitan la vida de los refractarios utilizados en la colada continua. Los principales agentes corrosivos responsables de dicho desgaste incluyen al polvo de colada y el acero.

Los polvos de colada empleados sobre la superficie del acero en el molde presentan una composición química compleja, con diferentes contenidos de  $\text{F}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$ , que generan una acentuada corrosión que puede conducir a la terminación prematura de la colada.

Cabe remarcar que dicha corrosión presenta un ataque más severo en las proximidades de la interfase acero-escoria-refractario. Por debajo de la interfase prevalece un mecanismo con fuerte intervención de la cinética controlada por la difusión molecular<sup>[1]</sup>.

Otros factores asociados al desgaste, que actúan durante el proceso de colada continua y provocan la disminución de la sección de la buza, están representados por la tensión superficial y la mojabilidad en dicha interfase<sup>[2-4]</sup>.

Las buzas comerciales más utilizadas en la colada continua están constituidas por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con un contenido de 20 a 30 % de grafito, con el fin de mejorar la resistencia al choque térmico, y tanto las propiedades mecánicas como térmicas de la buza.

(\*) Instituto Argentino de Siderurgia, Avda. Central y 19 oeste, Barrio Somisa, San Nicolás, Buenos Aires, Argentina.

Además, la incorporación de inserciones de  $ZrO_2$  en la zona de línea de escoria permite incrementar la vida en servicio<sup>[5]</sup>.

En este trabajo, se presenta la interpretación de los mecanismos de desgaste a partir de estudios que se realizan sobre una buza *post mortem*, mediante microscopía óptica y electrónica de barrido, en modos de electrones retrodifundidos, retrodispersados y catodoluminiscencia.

Cabe mencionar que la técnica de catodoluminiscencia representa una herramienta de gran utilidad, sobre todo en estudios de corrosión por escorias, dado que en muchos casos ciertos óxidos u otros compuestos diferentes presentan una respuesta similar al ser observados por microscopía óptica o electrónica en los modos habituales, tornando compleja la identificación de los mismos. Sin embargo, en muchos casos ciertos compuestos exhiben catodoluminiscencia por interacción de los electrones con la superficie de la muestra produciendo diferentes colores o tonos de gris y brindando, de este modo, mucha información de utilidad<sup>[6]</sup>.

## 2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio se realiza sobre una buza de  $Al_2O_3$ -grafito con inserto de  $ZrO_2$ , que presenta el aspecto característico de desgaste en la línea de escoria, después de una campaña. Se preparan muestras longitudinales y transversales para microscopía, tanto de la zona donde se registra un mínimo espesor en el tubo ( $d_1 = 5,3$  mm) como de la zona que conserva el espesor normal ( $d_0 = 24,6$  mm) (Fig. 1).

Se preparan cortes transversales de la buza, que permiten estudiar las variaciones que existen desde la superficie externa hacia el interior de la misma. Se observa, en primer lugar, la capa de escoria; luego, la interfase escoria-refractario; y, por último, el material refractario próximo al orificio de paso del acero mediante microscopía óptica. Luego, utilizando microscopía electrónica, se realiza la observación y análisis químico del refractario y la escoria; además, la técnica de catodoluminiscencia permite identificar las distintas fases presentes y facilita la interpretación de los mecanismos de desgaste presentes.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Microscopía óptica

Las muestras correspondientes a un corte transversal de la buza se prepararon para la observación,

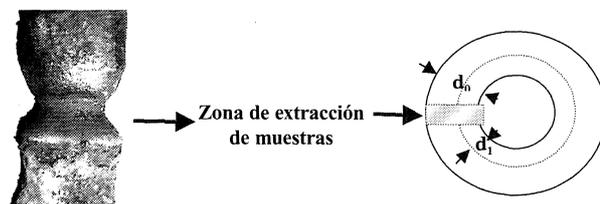


Figura 1. Buza *post mortem* con disminución de sección por desgaste en servicio.

Figure 1. Section loss by corrosion in the *post mortem* nozzle.

mediante microscopía óptica y electrónica, de las zonas correspondientes a la escoria adherida, a la interfase y al material refractario en el interior de la misma.

La capa de escoria adherida al refractario posee distintas fases: una fase gris, con gran porosidad y una fase más clara, heterogénea y con gotas de hierro metálico.

En la interfase escoria-material refractario, se identifican granos de  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$  atacados (Fig. 2).

Los granos de alúmina del material refractario próximos a la interfase presentan un ataque considerable en sus bordes (Fig. 3). En la interfase, se puede notar que la adherencia de la capa de escoria al material refractario no es mecánica sino química. Además, se observa que los granos de alúmina están atacados por la escoria y con evidencias de disolución en los bordes. Las fibras de grafito permanecen en el material refractario más alejado de la escoria. Se identifican granos de  $ZrO_2$  pertenecientes al inserto. Hacia el interior de la pieza refractaria, el material mantiene la estructura sin alteraciones. En las figuras 4 y 5 se observa la zona de interfase escoria-refractario y la estructura de la buza.

Es importante remarcar que la zona próxima al orificio interno de la buza no presenta alteraciones,



Figura 2. Capa de escoria adherida a la cara externa de la buza e interfase escoria-material refractario. (M 51x).

Figure 2. Slag layer adhered on the external surface of the nozzle and slag - refractory interface. (M 51x).

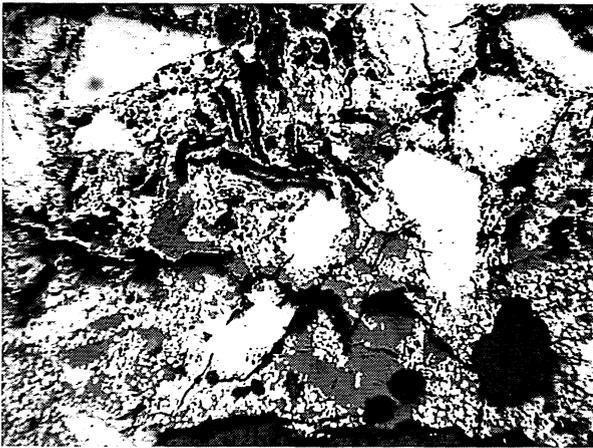


Figura 3. Granos de alúmina atacados. (M 51x).

Figure 3. Alumina grains chemically attacked. (M 51x).

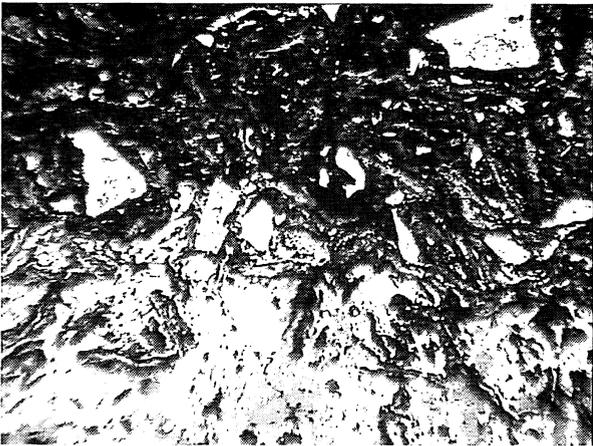


Figura 4. Interfase escoria-refractario. (M 51x).

Figure 4. Slag – refractory interface. (M 51x).

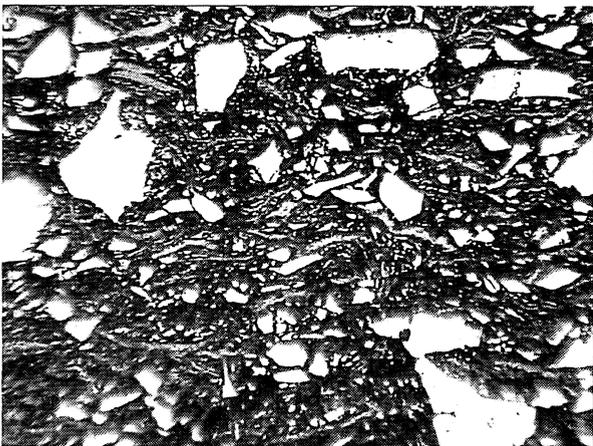


Figura 5. Estructura del refractario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-grafito. (M 51x).

Figure 5. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – graphite refractory structure. (M 51x).

Rev. Metal. Madrid Vol. Extr. (2005) 131-136

químicas ni morfológicas, de los granos del material refractario, como consecuencia del contacto con el acero durante el proceso del colado.

### 3.2. Microscopía electrónica

#### 3.2.1. Composición química

Mediante la técnica semicuantitativa EDS, se determina la composición química correspondiente al material refractario (Tabla I).

Luego, sobre el corte longitudinal de la buza se analizan, en forma secuencial, mediante la misma técnica, las dos capas de escoria para determinar la evolución de la composición química desde la superficie externa hacia el interior de la misma (Fig. 6). Los granos de zirconia presentan capas concéntricas en los bordes. Se realizan los mapas de los elementos zirconio, silicio, sodio, calcio y aluminio, obtenidos sobre el grano de zirconia, que permiten poner en evidencia la composición del grano y de cada una de dichas capas.

#### 3.2.2. Catodoluminiscencia electrónica

La presencia de zonas con distintos brillos indica que la capa externa de los granos de ZrO<sub>2</sub>, posee fases diferentes. Además, se identifican distintas

Tabla I. Composición química del material de la buza.

Table I. Chemical composition of the nozzle.

Óxido	Peso (%)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21
SiO <sub>2</sub>	35
ZrO <sub>2</sub>	17
CaO	27

Análisis EDS secuencial desde la capa externa hacia el interior de la muestra

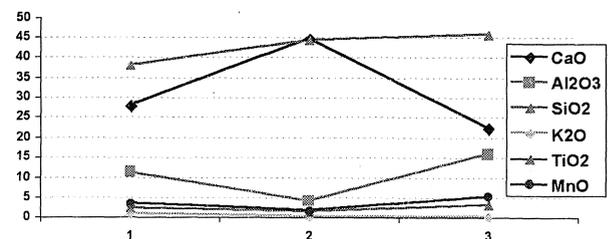
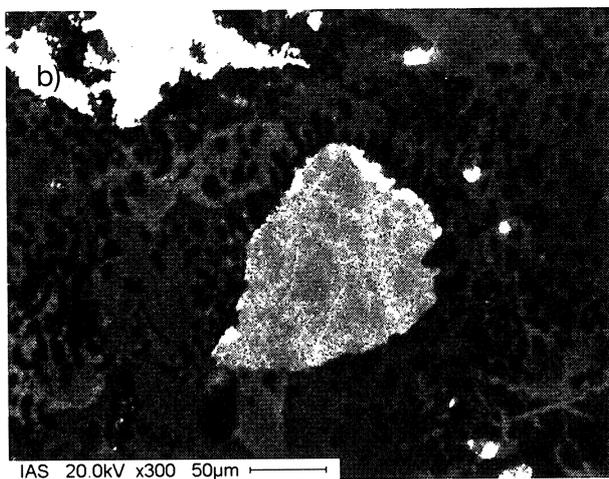
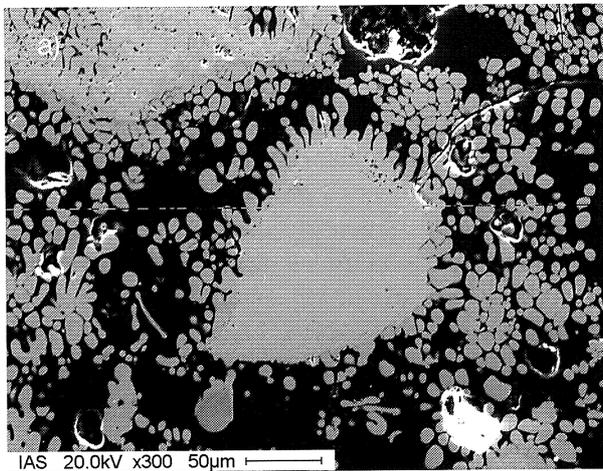


Figura 6. Evolución de la composición química de la escoria adherida mediante análisis EDS.

Figure 6. Slag layer chemical evolution by EDS analysis.

fases en la capa de silicoaluminato de calcio en el interior de los granos, que se manifiestan en distintos tonos de gris.

La capa de escoria adherida presenta un espesor que varía entre 200 y 600  $\mu\text{m}$ . Dicha capa, contiene en su interior granos de  $\text{ZrO}_2$  desprendidos del inserto. La cantidad de estos granos se incrementa en la zona de mayor espesor. Tanto los granos de  $\text{ZrO}_2$  que se encuentran en la escoria como los pertenecientes a la superficie de la muestra se observan muy degradados. En la figura 7a), se presenta una imagen de la escoria con los granos de  $\text{ZrO}_2$  alterados y, en la 7b), un detalle de la misma zona observada mediante catodoluminiscencia, donde se manifiesta la fase blanca correspondiente a la  $\text{ZrO}_2$  cúbica, rica en calcio y la gris, que es monoclinica e inestable.

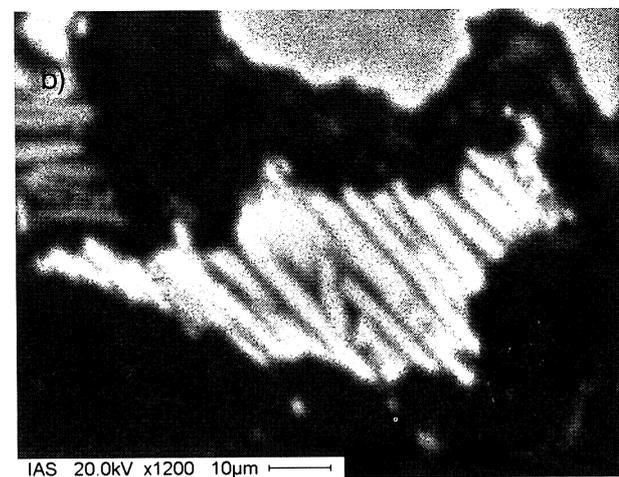
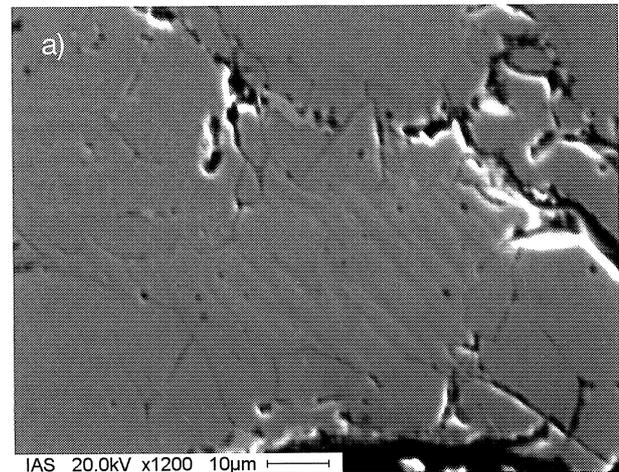


**Figura 7.** Capa de escoria con presencia de granos de  $\text{ZrO}_2$  atacados en su interior. Izquierda: electrones secundarios, Derecha: catodoluminiscencia. (M 300x)

Figure 7.  $\text{ZrO}_2$  grains in the slag. Left: secondary electrons, right: cathodoluminescence. (M 300x)

Los colores blancos y grises en el interior del grano indican la difusión localizada del calcio. Esto permite pensar que la  $\text{ZrO}_2$ , de estructura cúbica, estabilizada con calcio, a causa de la difusión del mismo pierde su estabilidad. Esto, provoca la transformación de la  $\text{ZrO}_2$  cúbica a monoclinica. Las fases de color negro, que rodean el grano corresponden a una fase rica en calcio. En la figura 8, se muestra un detalle del interior de un grano de  $\text{ZrO}_2$ , utilizando los modos de electrones secundarios a), y catodoluminiscencia b) y los mapas correspondientes (Fig. 9).

Mediante la observación con catodoluminiscencia y los mapas de zirconio, silicio, calcio y aluminio se puede identificar el mecanismo de desgaste del inserto, a causa de la formación de fase monoclinica  $\text{ZrO}_2$ , que es inestable y conlleva finalmente a la disolución de los granos.



**Figura 8.** Fases presentes en el interior de un grano de  $\text{ZrO}_2$ .

Figure 8. Phases in  $\text{ZrO}_2$  grains.

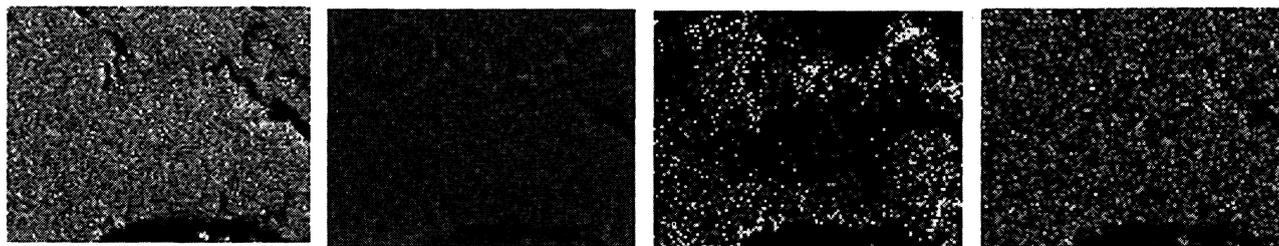


Figura 9. Mapeos de Zr, Si, Ca y Al realizados en el grano de ZrO<sub>2</sub> de la figura 8.

Figure 9. Mappings of Zr, Si, Ca and Al in the ZrO<sub>2</sub> grain of figure 8.

#### 4. DISCUSIÓN

El estudio de la zona con acentuada erosión permite identificar mecanismos de corrosión de los agentes escoria y acero sobre el material refractario. Además, la forma circular indica una gran velocidad de corrosión asociada a un movimiento muy activo del film de escoria junto a la buza, inducido por el efecto Marangoni. Dicho efecto es responsable del incremento de la velocidad de corrosión. La ecuación (1), permite determinar la cantidad del material que se ha perdido durante el desgaste en servicio:

$$pm = \frac{2d_1}{(d_0 - d_1)} \quad (1)$$

siendo,

$p_m$  = relación de pérdida del material

$d_0$  = diámetro inicial, mm

$d_1$  = diámetro final, mm

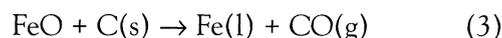
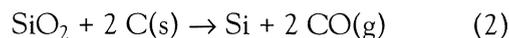
La relación de pérdida del material, en este caso, es de 0,54; esto indica que es inferior al rango informado por la literatura (0,9-1,6). Cabe aclarar, que una menor relación indica mayor pérdida de material<sup>[7]</sup>.

Las observaciones realizadas permiten deducir que el mecanismo de corrosión local se daría por debajo de la interfase escoria-metal. Mukai *et al.*, establecen que el metal líquido tiene buena mojabilidad sobre el grafito y, por otra parte, la escoria sobre la alúmina, a temperaturas de 1.500 °C. Debido a esto, el mecanismo de desgaste ocurre en dos etapas, A y B.

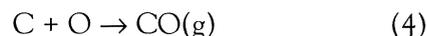
En la etapa A, cuando la tensión superficial en la interfase favorece la mojabilidad de la escoria sobre el refractario, se disuelve el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se desestabiliza y se transforma, de ZrO<sub>2</sub> cúbica a monoclínica. Esta última, también es disuelta por la esco-

ria. Durante esta etapa, la superficie del refractario se torna más rica en grafito.

Las observaciones mediante microscopía óptica permiten ver gran cantidad de poros en la capa más externa de la escoria adherida a la buza, lo que indica el atrape de burbujas generadas en la interfase refractario-escoria. Las burbujas sobre la superficie de la buza se producen como consecuencia de las ecuaciones (2 y 3).



La reacción (2) es la que más favorece la nucleación de las mismas. Estas burbujas agitan el film de escoria y de metal en la zona de mayor corrosión, ocasionando movimiento de los fluidos hacia arriba y hacia abajo, hecho que acelera la disolución de los óxidos del refractario. La actividad de FeO presente en la escoria está determinada por la ecuación (4)



En particular, la reacción (3) acelera la formación de burbujas con la disminución del % de carbono del acero, dado que en este caso aumenta la actividad del O<sub>2</sub> en el metal y razón por la cual resultan más agresivos los aceros de bajo carbono.

La presencia de gotas de hierro metálico observadas en la escoria permite corroborar la existencia de la reacción número (3). La ecuación (5), por otro lado, asegura una fuente permanente de FeO que prolonga la acción de la reacción (4).



En la etapa B, como consecuencia de la disolución de los granos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de ZrO<sub>2</sub>, la superficie

del refractario queda enriquecida en grafito. La alta mojabilidad del acero sobre el grafito genera una película de metal sobre la superficie del refractario, que poco a poco se enriquece en carbono, por difusión. Esto modifica nuevamente la tensión superficial en la interfase refractario-acero. El ángulo de contacto entre el grafito y el hierro líquido aumenta con el contenido de carbono del metal en la interfase. Esto, da lugar a un descenso de mojabilidad que favorece el contacto de la escoria con el refractario, retornando a la etapa A. De este modo se cierran ciclos que actúan en forma continua durante la colada del acero<sup>[8]</sup>.

La generación de burbujas ocurre en las etapas A y B, como consecuencia de distintas reacciones. La velocidad de crecimiento y ascenso de las mismas es función de las diferencias de densidades entre el líquido y el gas, y existen variaciones en la velocidad de flotación de las burbujas correspondientes a cada etapa a causa de las distintas densidades de la escoria y el acero líquido<sup>[9]</sup>.

Las combinaciones de los efectos de la viscosidad, diferencias de tensión superficial y fuerzas de flotación ocasionan la variación de la forma de la burbuja, de circular a elíptica, y la trayectoria de ascenso, de rectilínea a espiralada. Estos fenómenos generan, como consecuencia, diferentes efectos en el movimiento de los fluidos en contacto con la buza, que se reflejan en la mayor o menor agresión sobre el refractario de la buza.

## 5. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos del estudio realizado sobre la buza *post mortem* se puede inferir que:

- La pérdida de material que se calcula a partir de los espesores de la buza proporciona información útil acerca de la resistencia al desgaste y la vida en servicio de las mismas.

- El análisis secuencial permite deducir la disolución de la alúmina del refractario y el paso a la capa más interna de la escoria. Además, la difusión del calcio hacia el interior del refractario provoca la desestabilización y disolución del  $ZrO_2$ .
- El estudio *post mortem* permite identificar los mecanismos de desgaste asociados al efecto Marangoni y a la generación de burbujas que acentúan el desgaste de buza. Los ciclos causan, además, como consecuencia, movimientos oscilantes y se corresponden a ciclos de mojabilidad y no mojabilidad, tanto de la escoria como del metal, debido al efecto Marangoni.
- La extracción de la muestra se produjo durante la etapa A, dado que se identifica la escoria adherida a la superficie de la buza y la presencia de burbujas que quedan atrapadas en la escoria a causa del rápido enfriamiento.

## REFERENCIAS

- [1] A.H. DE AZA, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 35 (1996) 87–101.
- [2] M.G. VELARDE, *Marangoni and interfacial phenomena in materials processing*, Ed: The University Press, Cambridge, UK, (1998)
- [3] G. TSOTRIDIS and E.D. HONDROS, *Marangoni and interfacial phenomena in materials processing*, Ed: The University Press, Cambridge, UK, (1998)
- [4] K. MUKAI, *Marangoni and interfacial phenomena in materials processing*, Ed: The University Press, Cambridge, UK, (1998)
- [5] G.B. SHAW, *Continuous Casting Steel* 16 (1979) 171–180.
- [6] M. KARAKUS AND R.E. MOORE, *J. Miner. Eng. I* (2002) 11–29.
- [7] K. MUKAI, J.M. TOGURI y J. YOSHITOMI, *Process Technol. Proc.* (1986) 903–909.
- [8] K. MUKAI, J.M. TOGURI y J. YOSHITOMI, *Rev. Pergamon J.*, (1987) 265–275.
- [9] B. DEO y R. BOOM, *Fundamentals of Steelmaking Metallurgy*, Prentice Hall, 1993.