

El refractario en la fabricación de acero inoxidable

F. J. FERRER.

Acerinox, S.A. Apartado 83, Palmones - Los Barrios 11370. Cadiz.

Se describe la influencia del proceso siderúrgico sobre el tipo y rendimiento del material refractario utilizado en la producción de acero inoxidable. Tras describir las distintas unidades implicadas en el proceso metalúrgico se hace especial énfasis en la importancia que ejercen el diseño de las distintas unidades y el tipo y control de la escoria sobre la calidad del tipo de refractario a utilizar.

Palabras clave: Refractario, Acero inoxidable, horno eléctrico, convertidor AOD, escoria.

The role of the refractories in the production of stainless steel

The influence of the steelmaking process on the quality and the performance of refractory materials used on stainless steel production was described. The most important technical and design parameters of the processing units were explained and related with the slag chemical composition and the qualities of the refractories used.

Keywords: Refractory, Stainless steel, electric arc furnace, AOD converter, slag.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la distribución de la producción de aceros por procesos, el horno eléctrico ha ido adquiriendo un peso cada vez mas relevante tanto por el porcentaje que supone sobre la producción total, como por las innovaciones que se han ido introduciendo en su tecnología de producción, innovaciones que han sido especialmente significativas en la producción de acero inoxidable, tecnología que en España ocupar un lugar muy significativo en la producción mundial.

Las innovaciones que se vienen introduciendo, tienen que ver con distintos aspectos que han tenido un amplio reflejo en las publicaciones y congresos especializados (1-29).

Estas innovaciones pueden agruparse en distintos ámbitos:

- Gestión integrada del proceso.
- Optimización de los rendimientos energéticos.
- Integración de variables medioambientales.
- Nuevos diseños de hornos.
- Control exhaustivo de la escoria.

Dentro del campo específico de la producción de acero inoxidable, uno de los factores diferenciadores mas significativos lo constituye el elevado peso específico que tienen las materias primas y muy fundamentalmente el níquel y el cromo, sobre la estructura de costes de la producción, tal y como se recoge en la Figura 1.

Este dato de partida condiciona los procesos siderúrgicos seguidos y las prioridades sobre los distintos factores que componen el costo añadido. En función de este condicionamiento el refractario se convierte también en uno de los costes que mas afectan al valor añadido de la acería. Como puede verse en la figura 2, el material refractario es, tras la energía, el segundo costo en importancia entre los variables y junto con ésta y los electrodos representan casi la mitad del valor añadido de la Acería (9,4%).

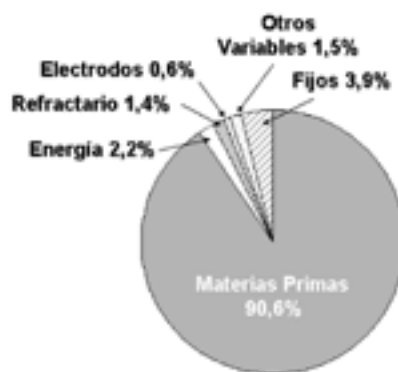


Fig. 1- Estructura de costos de las Acerías en la producción de acero inoxidable.

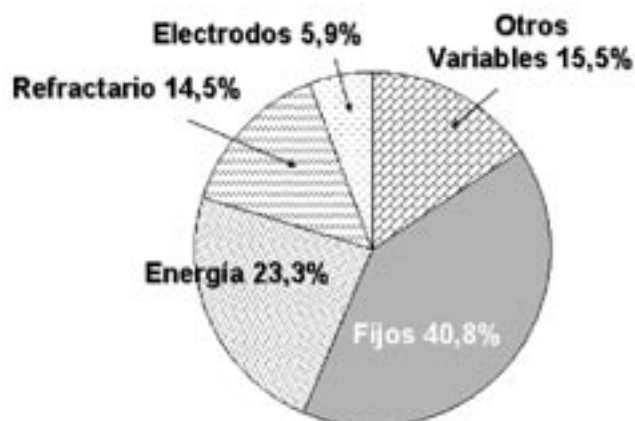


Fig. 2- Estructura de costos del valor añadido (9,4%), en Acerías de aceros inoxidables.

El procedimiento más utilizado en la fabricación del Acero Inoxidable es el que se muestra en la Figura 3. Como puede observarse las unidades más significativas son:

- Horno Eléctrico de Arco, con piqueta convencional, aunque existen algunos con piqueta excéntrica, sus resultados en siderurgia, no parecen muy convincentes.
- Unidad de desescoriado de cucharas de Traslase.
- Unidad de refino formada por un Convertidor, el más utilizado es el Argon Oxygen Degassing (AOD), sistema que supone el 70 % de la producción y que en algunos casos se le añade un tratamiento VOD (Vacuum Oxygen Degassing).
- Unidad de desescoriado de cucharas de Colado.
- Unidad de Agitado y Adición en Cuchara de Colado.
- Colada Continua.

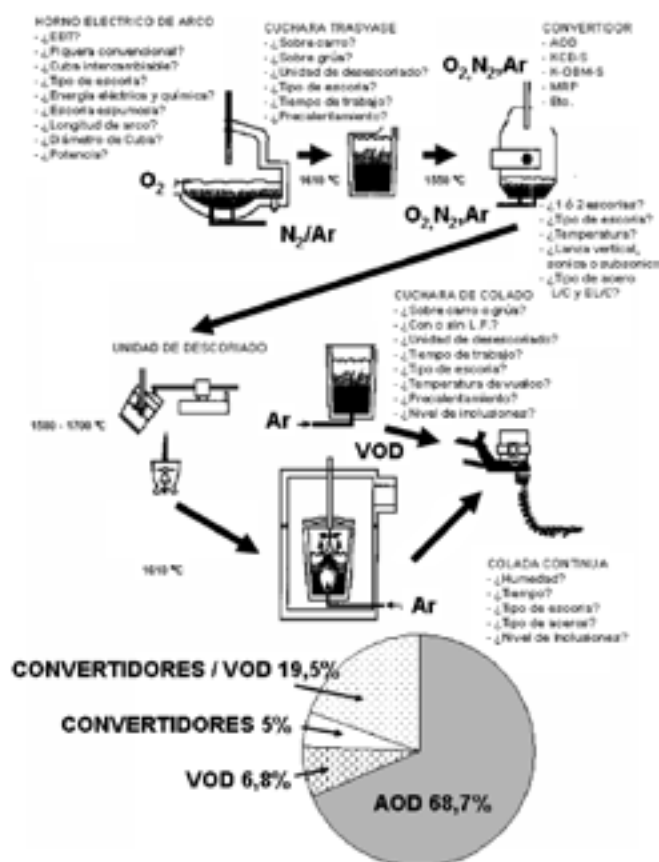


Fig. 3- Esquema de las principales unidades del proceso de obtención de acero inoxidable, indicando los parámetros que condicionan cada etapa.

El tipo de refractario utilizado en cada unidad de producción y su rendimiento está determinado por el diseño de dichas unidades y por el proceso siderúrgico seguido en cada una de ellas, como puede observarse a continuación.

2. HORNO ELÉCTRICO DE ARCO

El refractario utilizado en la cuba, en contacto directo con el baño y las escorias es de tipo básico, ya que la recuperación del óxido del cromo formado durante la fusión obliga a mantener una basicidad, (CaO/SiO_2) , alrededor de 1,5; por

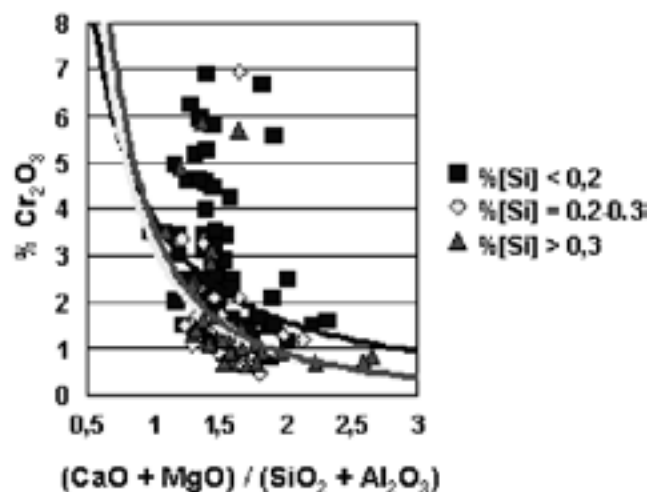


Fig. 4- Relación entre basicidad de las escorias y óxido de cromo disuelto.

ello se emplean materiales de tipo magnésico. En la Fig. 4. se recogen datos experimentales en que se observa como a mayores índices de basicidad en la escorias, menor es la cantidad de óxido de cromo que puede disolver.

En la bóveda del horno, con una corrosión química mas limitada, ligada principalmente a las salpicaduras, polvos y gases arrastrados por la corriente, y donde hay que optimizar las propiedades mecánicas y térmicas se emplean refractarios de alta alúmina

En cuanto a la marcha general del horno, existen dos filosofías de trabajo diferentes en función del diseño, que el horno disponga o no de cuba intercambiable o que el vuelco del caldo se efectúe sobre carro o con grúa.

Algunos de los factores más influyentes sobre el rendimiento del refractario del H.E.A. son:

- Composición de las escorias. Fundamentalmente por la basicidad y contenido de MgO .
- La temperatura determinada por el tiempo de permanencia de la colada en las cucharas de trasvase y a la temperatura de entrada en AOD.

El vuelco sobre carro disminuye los tiempos de esperas con respecto al vuelco sobre grúa, y permite un diseño de piqueta más corta con un canal más ancho.

Escorias Espumosas, este tipo de escoria no es espectacular en los aceros inoxidables, pero con la técnica adecuada se puede mejorar el consumo de refractario sin empeorar el rendimiento del cromo (13-16, 21).

La adición de cal en puntos calientes, palia en gran manera los desequilibrios de la acción del arco eléctrico en estas zonas. En algunas acerías con cesta de piel de naranja utilizan para esta operación tres bolsillos laterales, en ACERINOX se utiliza la inyección de cal (24). El diámetro de la cuba, es importante para definir la capacidad y potencia del horno y el desgaste de refractario en los puntos caliente.

3. CUCHARA DE TRASVASE

La unidad de transferencia del acero bruto del H.E al Convertidor es la Cuchara de Traslase. Los factores más

importantes en el consumo del refractario de esta unidad son:

Las escorias, en especial el índice de basicidad que suele estar alrededor de 1,5, las temperaturas, la duración e intensidad del precalentamiento y los tiempos y temperatura de permanencia del acero y escoria en la cuchara (17-18, 26).

4. CONVERTIDOR A.O.D.

La unidad de refino por excelencia en los aceros inoxidable es el Convertidor AOD. El refractario utilizado en el AOD ha evolucionado con el diseño de las cubas y la incorporación de nuevos dispositivos, así como con los procesos siderúrgicos utilizados (19, 20, 22, 23, 25).

En los primeros convertidores, 1968 se empezó utilizando ladrillos de Magnesita-cromo (60 % MgO), pero poco tiempo mas tarde, 1970, en Europa se utilizó ya el primer revestimiento de dolomía, y desde entonces la mayoría de los convertidores AOD la siguen empleando en las capas de seguridad y trabajo. En Japón, por el contrario se sigue utilizando fundamentalmente refractarios de magnesita-cromo. Los revestimientos de Dolomía dan mejores resultados para basicidades altas y esta es la tendencia actual para obtener buenos rendimientos del cromo y niveles muy bajos de azufre en el acero, factor este muy ligado con el nivel de astillados en el acero. La utilización de magnesita-cromo se adecúa mas a basicidades mas bajas, $(CaO+MgO)/(SiO_2+Al_2O_3) < 1,4$ para evitar reducir a la cromita durante el proceso. Este tipo de materiales presentan el inconveniente de ser más sensible a los choques térmicos enfriamientos, con el agravante de que el residuo contiene Cr(VI) con los riesgos medioambientales que conlleva.

La duración de los revestimientos de dolomía suele ser de 130h de trabajo, y el consumo por t oscila entre 2 y 15 Kg/t, típico 9 Kg/t, esta variación de la vida depende del diseño de la cuba, relación altura diámetro, relación caudal de soplado de oxígeno / t, diseño y uso de la lanza superior, proceso de una ó dos escorias, vuelco sobre carro, tipo de aceros etc.

El diseño de la cuba es importante, la tendencia actual es la de una relación de $D/H = 2/3$, lo que permite mejorar la eficiencia en la descarburación, eliminar las salpicaduras, incrementar la limpieza de nitrógeno; es conveniente asimismo diseñar el espesor de refractario proporcionado al nivel de desgaste de las distintas zonas.

Asimismo son factores importantes en la duración del revestimiento, el caudal de oxígeno introducido, así como la relación entre oxígeno y gas inerte, el gas de refrigeración y la proporción de soplado por toberas y lanza, ya que son los factores que determinan la evolución de la temperatura en los AOD y su control. La no disponibilidad de horno cuchara también obliga a trabajar con temperaturas más elevadas y / ó mayor número de resoplados después de reducción ó desulfuración.

5. TRATAMIENTO DE LA ESCORIA

La cuchara de colada puede estar sometida a una escoria fuertemente básica en los casos de no existir unidad de desescoriado, pues para tener un contenido bajo de azufre es necesario trabajar con escorias muy básicas, tal como demuestra la siguiente expresión:

$$\% S_{\text{final}} = 0,1009 - 0,01003 \times Ib - 0,00103 \times \text{Espato} - 0,000045 \times \text{°C} + 0,292624 \times \% S_{\text{inicial}} \quad [1]$$

(Poder desulfurante de la escoria, en un acero AISI 304, en el AOD, en función del Ib de la escoria, temperatura, y adición de espato de fluor)

Si se realiza escoria única la proporción de espato flúor es más elevada 12 Kg/t frente a 4,5 Kg/t y menor la basicidad 1,8 frente a 2,2.

Por otra parte la utilización de una unidad de desescoriado permite cambiar la escoria lo que unido a la disponibilidad de tapadera para la cuchara durante la colada, hace que puedan utilizarse refractarios básicos como dolomía ó magnesita sin que la escoria se pegue al refractario disminuyendo la capacidad de la cuchara y sin elevar el nivel de inclusiones sólidas en el acero.

6. HORNOS CUCHARA Y CUCHARA DE COLADA

El horno cuchara es una buena opción para independizar el convertidor de la colada continua, pero es una fuente de contaminación de carbono en especial para los aceros súper bajos en carbono, $C < 0,010 \%$.

Las cucharas de colada no utilizan un refractario especial cuando pasan por el VOD, el refractario utilizado, puede ser magnesita-cromo, dolomía, alta alúmina, magnesita, o combinación de varias de estos refractarios. Como criterio para la utilización de dolomía, ó magnesita - cromo, se puede utilizar el mismo limite de la basicidad que para los revestimientos del AOD.

El tapón poroso de soplado normalmente esta formado por Alta Alumina grafitada, 90 %, al igual que las placas del cierre de corredera.

7. ARTESA DE COLADA

En cuanto a la evolución del refractario de las artesas de colada, cabe destacar en primer lugar la multiplicidad de diseños existentes, pero lo más típico ha sido la utilización de un revestimiento permanente monolítico de 175 mm en alta alumina y un revestimiento de trabajo de 25 a 30 mm que puede ser normalmente de magnesita gunitada, de placas secas de magnesita, ó de magnesita resinada seca en polvo. Se requiere que la artesa sea lo más grande posible y fundamentalmente de gran altura para permitir la flotación de las inclusiones. Los revestimientos secos de trabajo han sustituido en los últimos tiempos a los húmedos tradicionales eliminando así la posibilidad de contaminar con hidrogeno el acero, lo cual produce una elevado nivel de inclusiones gaseosas.

De la revisión de las distintas opciones posibles en cada una de las unidades, se puede concluir que el refractario debe adaptarse:

- Las particularidades del diseño de las unidades de producción de cada Acería.
- Las materias primas utilizadas.
- El proceso siderúrgico seguido.
- La productividad de la planta.

BIBLIOGRAFÍA

1. W. T. Lankford Jr., Editor, The making, shaping and treating of steel AISE Steel Foundation. 11th Edition. 249 – 260, Casebound (1985).
2. R. Heinke, K. Schaefers, Ch Wasmuht, B.Stallmann, R. Lamm and D. Blissenbach, Experience with an automatic refractory measurement and maintenance system at Buderus. *Stahl und Eisen*, 122, 9, 59-63 (2002).
3. R. Gerling, R. Stallmann, D Blissenbach, Fully automatic refractory maintenance system. *Metallurgia Italiana*, 97, 10, 39-45 (2005).
4. L. B. Qiang Chen, J. Liu, J. Yu, L. Liang, K. Hua and W. Lei, The design of pre-estimating neural network model for high-impedance electric arc furnace. Proceedings of the World Congress on Intelligent Control and Automation (WCICA), 3, 2551-2555, (2002).
5. H. Oltmann .Simulation of the EAF refining stage. *AISE Steel Technology*, 80, 3, p25-33 (2003).
6. G Diancai and A. Gordon, Radiation modeling in an EAF, AISTech 2004, Iron and Steel Technology Conference Proceedings, 1, 991-999 (2004).
7. K. S. Kwong and J. Bennett, The environmental benefits from computer modeling EAF slag chemistry, TMS Annual Meeting, EPD Congress, 339-348 (2002).
8. H. Oltmann, Simulation of the EAF refining stage. *AISE Steel Technology*, 80, 3, 25-33 (2003).
9. J. Madias and R. F. Caligaris, Post-mortem study of alumina-spinel castables of an electric arc furnace roof. *R. E. International Ceramic Review* 49, 5, 348-353 (2000).
10. A. H. De Aza, P. Pena, S. De Aza, M. Raigón, J. Gómez-Millán, C. Domínguez, Estudio post-mortem de un hormigón refractario colocado en la línea de escorias de una cuchara de acería. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.* 42, 6, 375-378 (2003).
11. B. Vázquez, A. Caballero y P.Pena, Estudio del campo primario del Al₂O₃ en el sistema Al₂O₃-CaO-MgO-SiO₂. *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 1, 16-18 (2004).
12. G. Ye, E. Burström, M. Kuhn, J. Piret, Reduction of steel making slags recovery of valuable metals and oxide materials. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 32, 1, (2003).
13. J. Ferrer, Generación de Escorias Espumosas. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Julio (2003).
14. R. D. Morales, G. Lule, F. Lopez, J. Camacho and J. A Romero, Slag foaming practice in EAF and its influence on the steel-making shop productivity. *ISIJ International*, 35, 9, 1054-1062 (1995).
15. J. Bennett, K. S. Kwong, Modeling of EAF slag chemistry for optimal slag foaming and refractory service life. *Yazawa International Symposium: Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies; High-Temperature Metal Production*, 2, 753-766 (2003).
16. D. R. Gaskell and D Skupien, The surface tensions and foaming behavior of melts in the system CaO-FeO-SiO₂. *Iron and Steelmaker*, 28, 3, 41-44 (2001).
17. S. Porisiensi, Recycling of ladle slag and spent refractories by injection into an EAF. *Iron and Steel Technology*, 1, 6, June, 63-66 (2004).
18. W. Lee, B. Argent and Z. Shaowei, Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use. *J. Amer. Ceram. Soc.* 85, 12 (2002).
19. S. Parada, M. Guo, P. T. Jones, B. Blonplain and P. Wollants, Chemical wear mechanisms of magnesia chromite and Magnesia –carbon refractories exposed to stainless steel steelmaking slags. *Proc. 9th Unified International Conference on Refractories. UNITECR 2005. Florida. CD Ed. American Ceramic Society* (2005).
20. M. Guo S. Parada, P. T. Jones, J. van Dyk, B. Blonplain and P. Wollants, Reaction mechanism during corrosion of MgO-C refractories by stainless steel slags under vacuum conditions. *Proc. 9th Unified International Conference on Refractories. UNITECR 2005. Florida. CD Ed. American Ceramic Society* (2005).
21. J. Ferrer, Estudio sobre las escorias del H.E.A. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Noviembre (1999).
22. E. B Pretorius and R. C., Stainless steel slag fundamentals: From furnace to tundish. *Ironmaking and Steelmaking*, 29, 2, 133-139 (2002).
23. J. Ferrer, Adición de Dolomía en el AOD. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Febrero (2004).
24. K. Walden, Improving arc furnace refractory life by dolomite injection. *Iron & Steelmaker (I&SM)*, 21, 2, Feb, 27-36 (1994).
25. J. Ferrer, Limpieza de N₂ en el AOD. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Octubre (2001).
26. J. Ferrer, Ventajas del Aislamiento Térmico en Cucharas. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Agosto (1999).
27. J. Ferrer, Estadística de Control del MISCAN. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno (1999).
28. J. Ferrer. Estudio de Calidad, Relación Entre Parámetros de Colada y Astillados y Costuras. ACERINOX, S.A: Informe técnico interno. Enero (2004).
29. VATECH. *Stainless Steel Product; Market Volumes* (2004).

Recibido: 01.06.06

Aceptado: 28.07.06

Trabajo presentado en la Jornada sobre Refractarios en Siderurgia. Madrid, 15 de Junio de 2005.