

## MICROSTRUCTURAL AND THERMAL EVALUATION OF REFRACTORIES USED AS HEART MASS IN ELECTRIC ARC FURNACES (EAF) FOR THE MANUFACTURING OF STEEL

W. Barrios <sup>a\*</sup>, E. Díaz <sup>a</sup>, G. Basanta <sup>a</sup>, M. Barrera <sup>a</sup>, R. Basanta <sup>b</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales, SIDOR, Venezuela.

<sup>b</sup> Acerías - SIDOR, Guayana, Venezuela.

\*E-mail: [willianb58@gmail.com](mailto:willianb58@gmail.com)

Received: 15-07-2024  
Published: 27-03-2025

Accepted: 12-09-2024

### ABSTRACT

The tamponable cold hearth mass refractory material is a mixture of high purity Fused Magnesia particles with sintered sand particles of magnesium, calcium, iron that is installed in bulk at the bottom of the melting furnace tank. This work presents the results of the study of representative samples of sole masses from different manufacturers, which presented varied performances in the plant. For its characterization, qualitative chemical microactivity tests were carried out to determine the presence of carbonates in the refractory since their presence in this type of materials is unfavorable. In addition, a combination of techniques such as X-ray Diffraction (XRD), Thermogravimetry (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and the microscopic techniques of Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) coupled with an energy dispersive microanalyzer (EDX). A correlation was observed between the performance of the different types of screed masses and the microstructural observations obtained by MO and SEM. The proportions of the sinter and fused magnesia, the morphological aspects of the particles and details of the unions of the sinter particles were revealed, as well as their elemental chemical composition, the presence of hydrated compounds, carbonates present and sintering temperature were also detected. All of this allows us to predict the sintering behavior of a sole mass when it is subjected to working temperature and therefore estimate the quality of performance in the melting furnaces of the SIDOR electric billet steelworks.

**Keywords:** Refractory, base mass, microstructure.

### EVALUACIÓN MICROESTRUCTURAL Y TÉRMICA DE REFRACTARIOS EMPLEADOS COMO MASA DE SOLERA EN HORNOS DE ARCO ELÉCTRICO (EAF) PARA LA FABRICACIÓN DE ACERO.

### RESUMEN

El material refractario apisonable masa de solera en frío, es una mezcla de partículas de Magnesita Fundida de Alta pureza con partículas de arena sinterizada de magnesio, calcio, hierro que se instala a granel en el fondo de la cuba del horno de fusión. El presente trabajo presenta los resultados del estudio de muestras representativas de masas soleras de distintos fabricantes, que presentaron variados desempeños en planta. Para su caracterización se realizaron pruebas cualitativas de microactividad química para determinar la presencia de carbonatos en el refractario ya que su presencia en este tipo de materiales es desfavorable, además se emplearon una combinación de técnicas tales como Difracción de Rayos X (DRX), Termogravimetría (TGA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y las técnicas microscópicas de Microscopía Óptica (MO) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) acoplado con un microanalyzer de energía dispersiva (EDX). Se observó una correlación entre el desempeño de los distintos tipos de masas de soleras y las observaciones microestructurales obtenidas mediante MO y MEB. Se revelaron las proporciones del sinter y magnesita fundida, los aspectos morfológicos de las partículas y detalles de las uniones de las partículas del sinter, así como su composición química elemental, también se detecta la presencia de compuestos hidratados, carbonatos presentes y temperatura de sinterización, todo esto permite predecir el comportamiento de sinterización de una masa solera cuando es sometida a temperatura de trabajo y por ende estimar la calidad del desempeño en los hornos de fusión de la acería eléctrica de palanquillas de SIDOR.

**Palabras claves:** Refractario, masa solera, microestructura.

## INTRODUCCIÓN

En la producción de acero, el horno de fusión desempeña un papel crucial por lo que, para garantizar la seguridad y durabilidad de este proceso, se requiere un material refractario con una resistencia y estabilidad particular: la masa de solera apisonable en frío. Esta mezcla especializada, compuesta por partículas de Magnesita Fundida de Alta Pureza y arena sinterizada de  $MgO$ ,  $CaO$  y  $Fe_2O_3$ , se instala en el fondo de la cuba del horno, formando una capa protectora que retiene el acero líquido a temperaturas que alcanzan hasta  $1760^{\circ}C$ .

El desarrollo tecnológico de la masa de solera en frío se centra en la optimización de diseños de mezclas, granulometrías y la calidad de las materias primas. Estos esfuerzos tienen como objetivo garantizar la máxima resistencia mecánica, estabilidad dimensional y resistencia al ataque químico a temperaturas extremas. Alcanzar estos objetivos es fundamental para asegurar operaciones seguras y altamente duraderas en los hornos de fusión de las acerías.

Para comprender a fondo la estabilidad y predecir el comportamiento de sinterización de las masas de solera utilizadas en SIDOR bajo condiciones de trabajo, se emplea una metodología de análisis integral que combina técnicas microscópicas con evaluaciones termogravimétricas, calorimétricas y de reactividad química. Esta metodología proporciona información valiosa sobre la microestructura, las propiedades termofísicas y las interacciones químicas que ocurren dentro del material durante su exposición a altas temperaturas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Para realizar una comparación microestructural y térmica de refractarios del tipo masa solera se establecen como

objeto de estudio 6 tipos diferentes de masa soleras, identificadas como:

- |        |        |
|--------|--------|
| 1) M1, | 4) M4, |
| 2) M2, | 5) M5, |
| 3) M3, | 6) M6. |

Estas muestras fueron homogeneizadas y cuarteadas, para posterior pulverización.

Se realizó a cada muestra una prueba cualitativa observando la microreacción con  $HCl$  de la masa solera. Para ello se usó una cantidad de material refractario, pulverizado, de 5 gramos aproximadamente, con 2 ml de  $HCl$  al 37 % de concentración.

Se determinó el % Humedad bajo la norma COVENIN 1723.

Se determinó el % PPC bajo la norma COVENIN 1724.

Análisis de Carbono por Espectroscopía de Absorción Infrarroja de las muestras pulverizadas, en Equipo LECO CS-444.

Los análisis térmicos empleados para caracterizar las muestras fueron TGA-DSC, utilizando un Equipo NETZSCH - STA 449 F5 JUPITER, Crisol de  $Al_2O_3$  con  $\approx 95$  mg de muestra, en aire sintético con flujo de 100 ml/min, con velocidad de calentamiento de 20 K/min hasta  $1400^{\circ}C$ .

Los ensayos de DRX se realizaron bajo las siguientes condiciones de Operación: 30 kV, 10 mA, 2Theta desde  $10^{\circ}$  a  $65^{\circ}$ , con tamaño de paso de 0.02 y 0.8 segundo por paso.

Se emplea la Microscopía Óptica con luz paralela reflejada en muestras con una preparación metalográfica en seco para cuantificar partículas de  $MgO$  y de Sínter.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como primera fase en la caracterización de masa solera se realiza una prueba cualitativa, ver figura 1, para detectar la presencia de carbonatos en el material. Esta prueba se basa en la reacción de los carbonatos con el ácido clorhídrico (HCl), generando agua (H<sub>2</sub>O) y dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en una reacción exotérmica. La efervescencia observada durante la reacción es producto del desprendimiento de CO<sub>2</sub> (g), mientras que el humo generado este compuesto por pequeñas gotitas de agua arrastradas por el dióxido de carbono que abandona la disolución.

Se considera que, a mayor nivel de reacción o efervescencia, mayor es el contenido de carbonatos presente en la muestra. En la masa solera M1, se evidencia que la reacción fue muy leve, sin efervescencia, lo que indica que no hay presencia de carbonatos. En la masa solera M2, M3 y M4, se observa una reacción leve con poca efervescencia lo que indica la presencia de carbonatos en muy bajas proporciones. Además, se observó que la mezcla resultante es de tonalidad amarillo oscuro, lo que se asocia a la presencia de hierro en estos refractarios; En la masa solera M5 y M6 se evidencia efervescencia de nivel fuerte y medio (respectivamente), producto del contenido de carbonato que estas muestras presentan.

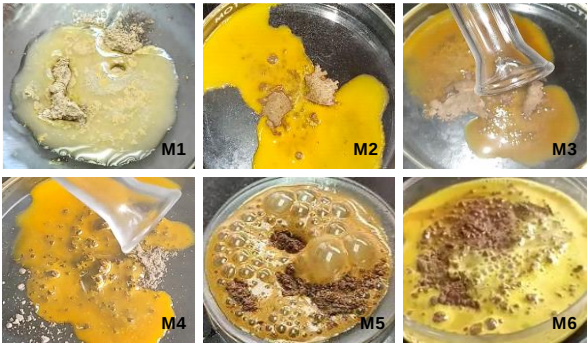


Figura 1. Microreacción con HCl de la Masa Solera evaluadas.

En la Tabla 1 y la figura 2, se observan que los resultados por DRX revelan las fases presentes en las muestras de Masa Solera. La cuantificación realizada a partir de estos resultados es semicuantitativos debido a la naturaleza de la técnica, pero nos permite tener una muy buena aproximación de los contenidos de cada fase presente en estos refractarios. Se destacan principalmente proporciones de CaO, MgO y C2F. Esta última fase es uno de los componentes principales de la Sínter-Magnesita, ya que es la que actúa como puentes o cuellos de unión de los granos de MgO. Se conoce que estas fases promueven una mayor sinterización al facilitar la formación de compuestos de menor punto de fusión que dan paso a la generación de capas sinterizadas <sup>[1, 2]</sup>.

Tabla 1. Compuestos presentes en las Masa Solera evaluadas

| Muestras Analizadas | MgO [%] | CaO [%] | Ca(OH) <sub>2</sub> [%] | C2F [%] | Al <sub>7</sub> C <sub>6</sub> / AlSi <sub>2</sub> [%] | MS [%] | SiO <sub>2</sub> [%] | AlH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> [%] | MgCO <sub>3</sub> [%] | Hum [%] | C [%] | PPC [%] |
|---------------------|---------|---------|-------------------------|---------|--------------------------------------------------------|--------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------|-------|---------|
| M1                  | 79,33   | 1,48    | 0,48                    | 1,55    | 7,73                                                   | 5,4    | 0,7                  | 3,4                                 | 0,42                  | 0,07    | 0,06  | 1,49    |
| M2                  | 86,66   | 6,82    | 0,1                     | 3,11    | -                                                      |        | 0,08                 | -                                   | 2,88                  | -       | -     | 0,7     |
| M3                  | 94,38   | 0,18    | 0,5                     | 3,3     | -                                                      | 1,15   | -                    | -                                   | 0,91                  | -       | 0,67  | 1,03    |
| M4                  | 87,35   | 7,85    | -                       | 4,81    | -                                                      | -      | -                    | -                                   | -                     | -       | -     | 0,47    |
| M5                  | 81,32   | 2,51    | 1,2                     | 2,45    | 4,05                                                   | 3,2    | -                    | -                                   | 2,94                  | 0,16    | 0,42  | 2,24    |
| M6                  | 83,08   | 9,28    | 0,93                    | 4,06    | 2,44                                                   | -      | -                    | -                                   | 0,24                  | 0,036   | 0,03  | 0,32    |

C2F: CalcioFerritas, Al<sub>7</sub>C<sub>6</sub>: Aluminatos de Calcio, AlSi<sub>2</sub>: Silicoaluminato; MS: Silicatos de Magnesio/Silicatos de Magnesio Hidratados.

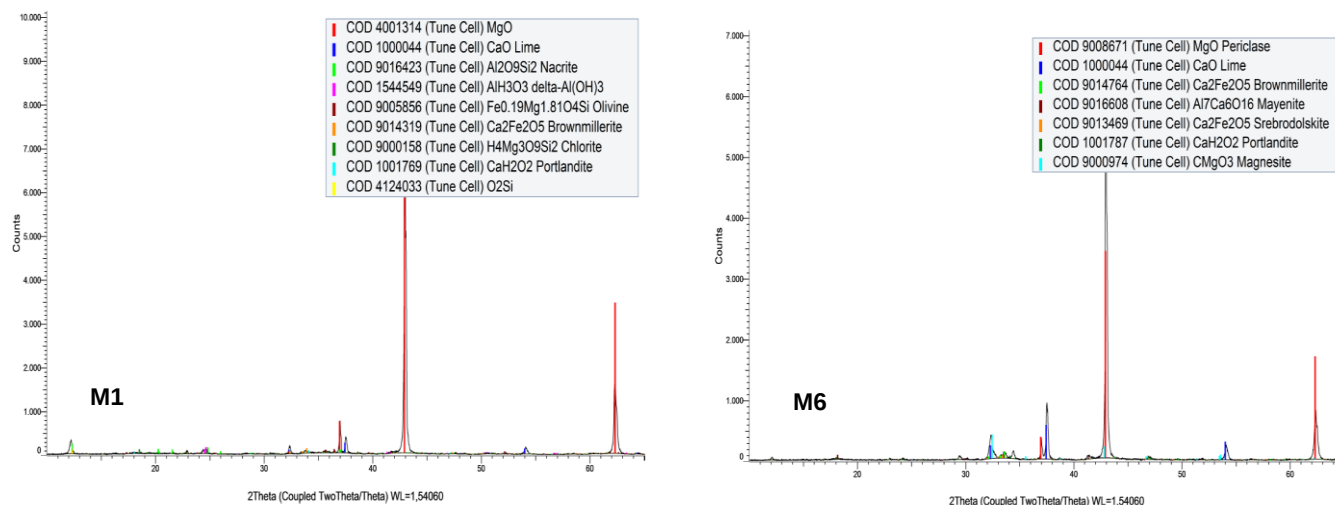


Figura 2. Patrón de DRX de las Masa Solera evaluadas.

Por otra parte, se evidencian proporciones del %C y de PPC, que son indicadores del contenido de carbonatos e hidróxidos presentes en la Masa Solera. Estos compuestos no son deseables en materiales de masa solera debido a que, a las temperaturas de operación de los hornos eléctricos de fusión en la etapa de En la figura 3, las curvas termogravimétricas (línea Roja) de las muestras evaluadas muestran escalones que corresponden a la pérdida de masa de la muestra al ser sometida a temperatura. Estos escalones se asocian a procesos de Deshidroxilación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , y disociación térmica de carbonatos que ocurren por efecto de la temperatura a la que se someten las muestras. Mientras que, en las curvas de DSC (línea Azul) podemos observar las temperaturas a las cuales ocurren estas reacciones, las transformaciones de fases y la evolución de la sinterización que tiene lugar en estos materiales por encima de los 1300 °C, como se detalla en la tabla 2.

sinterización del refractario, se descomponen desprendiendo gases que podrían causar agrietamiento y un desempeño catastrófico en las cubas. Por ello se puede concluir que las muestras de masa solera M2, M3, M4 y M6 presentarán un buen comportamiento durante su operación dado que presentan bajos %PPC.

El comportamiento térmico de la muestra M1 se distingue notablemente del resto de las muestras debido a la transformación de la metahalloysita ( $\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$ ) amorfa a fase cristalina a los 838,3 °C, junto con un proceso incipiente de sinterización. Cabe destacar que las muestras M1 y M5 presentan un mayor contenido de hidróxidos y carbonatos, lo que podría mermar el desempeño de estos refractarios. En contraste, las muestras M2, M3, M4 y M6 muestran una sinterización completa, lo que sugiere que el proceso de sinterización de la C2F ocurre en su totalidad en estos materiales, además de poseer una menor cantidad de carbonatos e hidróxidos.

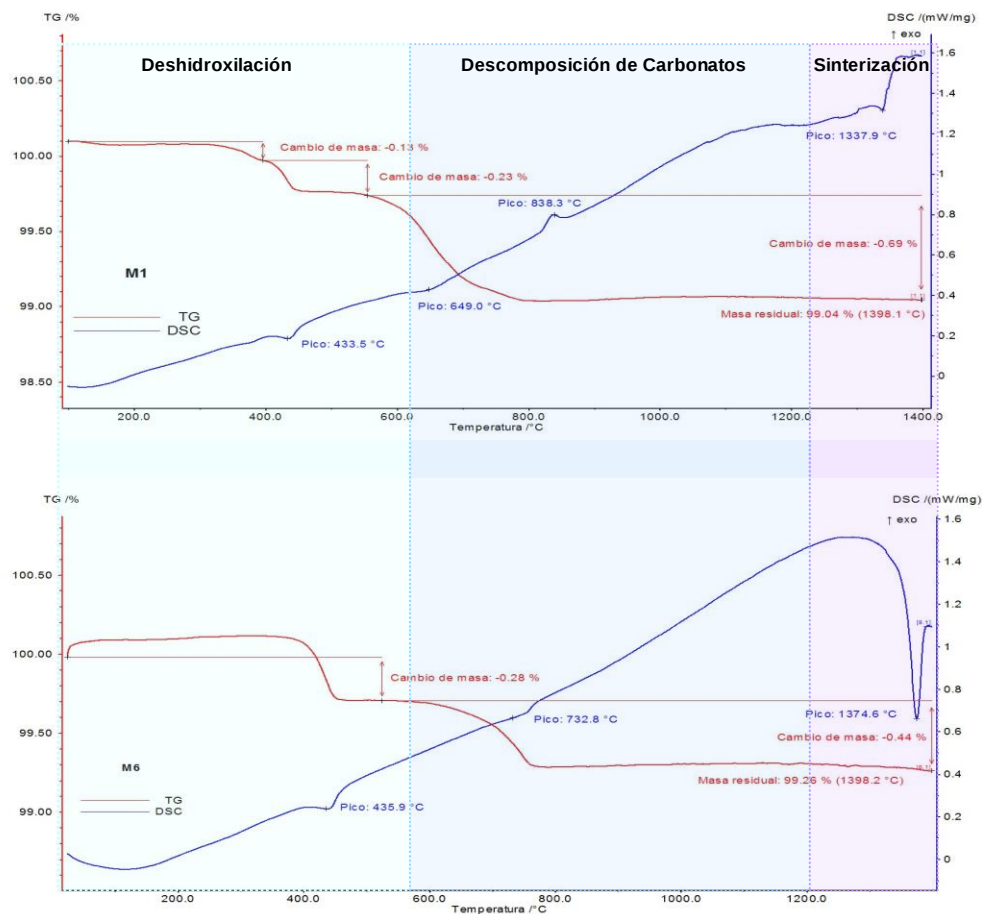


Figura 3. Curvas TGA-DSC de las Masa Solera evaluadas; M1 presenta sinterización incipiente; M6 presenta sinterización.

Tabla 2: Resumen Comportamiento Térmico de Masas Soleras.

|          | Deshidroxilación del<br>Mg(OH) <sub>2</sub> / Ca(OH) <sub>2</sub> |                | Deshidroxilación de<br>Alúmina-Delta |               | Disociación<br>Térmica de<br>Carbonatos |               | Transformación<br>sólido-sólido de<br>Metahalloysita<br>(Al <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>9</sub> Si <sub>2</sub> ) | Sinterización |
|----------|-------------------------------------------------------------------|----------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------------------------|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Muestras | Pérdida<br>de Peso<br>[%]                                         | Temp. [°C]     | Pérdida de<br>Peso [%]               | Temp.<br>[°C] | Pérdida<br>de Peso<br>[%]               | Temp.<br>[°C] | Temp. [°C]                                                                                                               | Temp. [°C]    |
| M1       | 0,13                                                              | 373,3          | 0,23                                 | 430,5         | 0,69                                    | 649           | 838,3                                                                                                                    | 1337,9        |
| M2       | 0,26 / 0,21                                                       | 415,10 / 629,5 | -                                    | -             | 0,33                                    | 654,4         | -                                                                                                                        | 1388,2        |
| M3       | 0,28                                                              | 418,7          | -                                    | -             | 0,56                                    | 681,3         | -                                                                                                                        | 1394,1        |
| M4       | 0,18                                                              | 394,7          | -                                    | -             | 0,36                                    | 664,2         | -                                                                                                                        | 1388          |
| M5       | 0,16 / 0,28                                                       | 420            | -                                    | -             | 2,92                                    | 772,2         | -                                                                                                                        | 1386,2        |
| M6       | 0,28                                                              | 435,9          | -                                    | -             | 0,44                                    | 732,8         | -                                                                                                                        | 1374,6        |

El sintermagnesita contribuye a facilitar la sinterización del material, por lo que las proporciones de este compuesto en la masa de solera definirán en gran medida el desempeño de estos materiales. No obstante, la

formulación de cada proveedor varía, por lo que los procesos de homologación o de pruebas a escala industrial son determinantes para la selección del producto más apto para cada acería.

Mediante el análisis microestructural, podemos observar la interacción y proporción de las partículas de sínter y magnesia fundida que conforman una masa solera, así como sus aspectos morfológicos y detalles de las uniones entre las partículas del sínter. En la figura 4, se muestran las partículas microestructurales propias de las muestras M1 y M5, donde se evidencia que estos materiales se basan en una mezcla de baja proporción de sintermagnesita (aglomerado de partículas de MgO unido

mediante  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ ), además de MgO y  $\text{MgO-SiO}_2$ , tal como se detalla en la figura 4. Aunado a esto, el análisis por DRX detecta que estas muestras poseen hidróxidos y alto PPC (sabiendo que para este tipo de material lo ideal es tener un  $\text{PPC} \leq 1\%$ ), en cuanto a los análisis térmico, estas muestras apenas presentan procesos de sinterización lo que se traduce en un mal comportamiento de este tipo de refractario, pudiendo producir explosiones en la cuba, perforaciones y derrames en la fosa del horno.

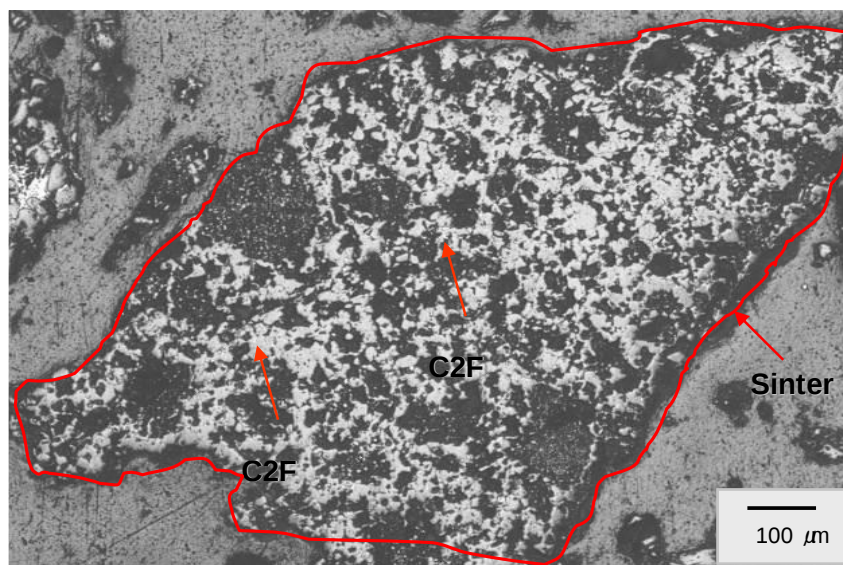


Figura 3: Detalle del agregado de partículas de sínter (S) observadas por microscopía óptica MO en la masa de solera.

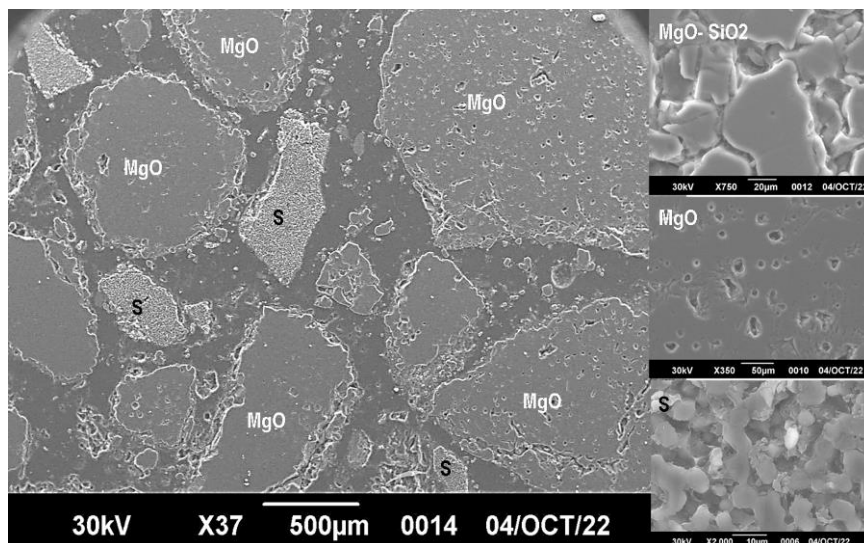


Figura 4: Detalle de las partículas de sínter (S) y de óxido de magnesio fundido, que constituyen la masa de solera, observada mediante MEB.

Las muestras de masa solera M2, M3, M4 y M6 a pesar de presentar comportamientos térmicos y composición química diferentes, exhiben características microestructurales similares. Estas similitudes se observan en la presencia de partículas de sinter con ferrita dicálcica (C2F) dispersas homogéneamente con un tamaño de cuello pequeño. Además, se identifican partículas sin C2F con puentes de unión de tonalidad gris, asociadas a MgO, como se muestra en la figura 5. Estos

hallazgos coinciden con los resultados del análisis por DRX y Análisis térmico, donde se detectaron bajos porcentajes de hidratos, carbonatos, PPC; y C2F mayor a 3%. Los análisis térmicos también confirmaron que estas muestras, aun cuando no son exactamente iguales, experimentaron un proceso de sinterización por encima de los 1330°C, lo que se considera adecuado para este tipo de materiales.

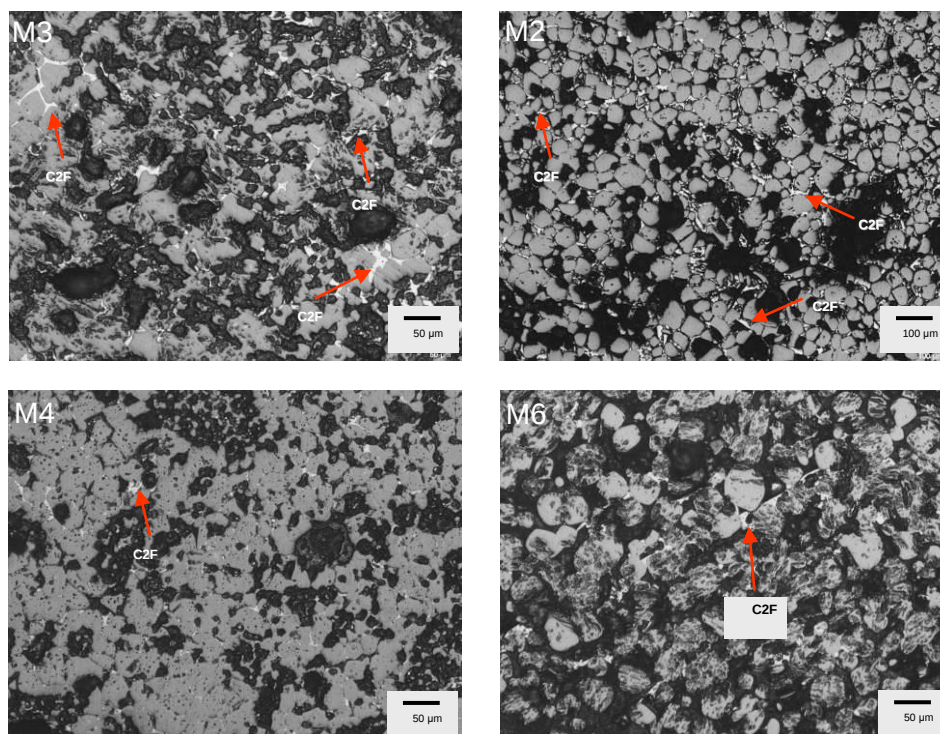


Figura 5: Detalle de las partículas de sinter (S) y de óxido de magnesio fundido, que constituyen la masa de solera, observada mediante MEB.

## CONCLUSIONES

- Existe una correlación entre el desempeño de los distintos tipos de masas de soleras y las observaciones microestructurales obtenidas mediante microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido.
- La correlación con los distintos análisis, mostraron que las proporciones de la arena sinterizada y las partículas de magnesio fundida de la masa de solera, así

como la presencia de compuestos hidratados y carbonatos que pudieran estar presentes, definen la temperatura de sinterización y por ende la calidad del desempeño en los hornos de fusión de la acería eléctrica de palanquillas de SIDOR con capacidad de 150 toneladas.

## AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Simón Bolívar y al Ministerio de Ciencia y

Tecnología, por el apoyo brindado para la de los análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido y al Laboratorio de CVG BAUXILUM y su personal técnico por la apertura para el análisis por DRX.

## REFERENCIAS

- [1] Wang, S., Jin, Y., & Li, G. (2004). Theory and application of magnesia ramming material in ferroalloy refining furnaces. In Proceedings of the Tenth International Ferroalloys Congress: INFACON X: Transformation through Technology (ISBN: 0-9584663-5-1). South Africa.
- [2] Patent No. CN1300043C. (2004). Electric furnace bottom dry ramming mass and its making method.