

## **MEDICIÓN DE VISCOSIDAD DE ESCORIAS A ALTAS TEMPERATURAS Y SU IMPACTO SOBRE LA EFICIENCIA DE LOS PROCESOS PIROMETALÚRGICOS**

### **SLAG VISCOSITY MEASUREMENTS AT HIGH TEMPERATURES AND THE IMPACT ON PYROMETALURGIC PROCESS EFFICIENCY**

Santini, L.<sup>1</sup>; Benavidez, E.<sup>1</sup>; Brandaleze, E.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional San Nicolás, Departamento Metalurgia, Colón 332, San Nicolás, B2900LWH, Argentina.  
ebrandaleze@frsn.utn.edu.ar

#### **RESUMEN**

El presente trabajo presenta resultados de mediciones de viscosidad de escorias utilizadas en el proceso de colada continua de aceros de ultra bajo contenido de carbono (ULC) en el rango de 1200°C a 1350°C, empleando un viscosímetro de cilindro rotativo de diseño propio. Los valores obtenidos se comparan con datos estimados a partir de modelos teóricos en las mismas condiciones de temperatura, permiten establecer el grado de acierto asociado a cada modelo de cálculo y seleccionar la escoria más adecuada para optimizar la eficiencia del proceso pirometalúrgico. Los resultados obtenidos, están en buen acuerdo con las predicciones teóricas y son validados por los parámetros de calidad relevados a partir de las condiciones del proceso.

**Palabras Clave:** viscosidad, escorias, pirometalurgia.

#### **ABSTRACT**

This work presents results of slag viscosity measurements used in the continuous casting process of ultra low carbon steels (ULC) in the range of 1200°C to 1350°C, using a self-designed rotary cylinder viscometer. The obtained values are compared with data estimated from theoretical models under the same temperature conditions, they allow establishing the degree of success associated with each calculation model and selecting the most suitable slag to optimize the efficiency of the pyrometallurgical process. The results obtained are in good agreement with the theoretical predictions and are validated by the quality parameters revealed from the process conditions.

**Keywords:** viscosity, slags, pyrometallurgy.

#### **INTRODUCCIÓN**

La elaboración y afino de metales líquidos implica la aplicación de complejas prácticas metalúrgicas a lo largo de todo el proceso de obtención y solidificación del producto. Por esta razón, resulta muy importante disponer de datos confiables sobre propiedades termofísicas tales como viscosidad, densidad y tensión superficial involucradas en el procesamiento de metales (aleaciones, escorias y refractarios) a alta temperatura [1]. Dichas propiedades, constituyen un requerimiento necesario para mejorar los procesos industriales y la calidad final del producto. En los procesos pirometalúrgicos tales como la colada continua de aceros, la viscosidad de la escoria juega un rol muy importante, dado que afecta diversos parámetros que se consideran críticos para el proceso y la calidad del producto final: i) lubricación, ii) transferencia térmica

horizontal que se proporciona hacia el molde, iii) el atrape de escoria y iv) la erosión de la buza sumergida (SEN). Este último mecanismo, puede disminuirse con un aumento de viscosidad. A partir del estudio de los parámetros óptimos de las condiciones de proceso, se ha propuesto que su rango óptimo; es decir, mínima fricción y óptima transferencia térmica horizontal, queda definido por el parámetro  $\eta \cdot Vc^2$ , donde  $\eta$  es la viscosidad de la escoria y  $Vc$  la velocidad de colada. En la bibliografía, se reporta que las condiciones óptimas ocurren cuando:  $\eta \cdot Vc^2 = 5 \pm 3 \text{ dPa}\cdot\text{s}\cdot(\text{m}/\text{min})^2$  [2].

El presente trabajo, tiene como objetivo realizar la medición de viscosidad a altas temperaturas sobre muestras de escorias sintéticas comerciales formuladas para el colado de aceros ULC a partir del desarrollo, montaje y puesta en servicio de un equipo para realizar mediciones de viscosidad por el método del cilindro rotativo. A partir de los datos obtenidos, es posible correlacionarlos con estimaciones realizadas a través de diversos modelos teóricos utilizados ampliamente en el ámbito académico e industrial. Los valores hallados, permiten seleccionar la escoria más adecuada para satisfacer los requerimientos de calidad del producto. La eficiencia del material seleccionado es contrastada con parámetros de calidad superficial del acero relevados a partir del proceso.

## EXPERIMENTAL

### Preparación de muestras

Para la medición de viscosidad se emplean tres muestras de escorias sintéticas comerciales formuladas para el colado de aceros ULC, identificadas como C1, C2 y C3 cuya composición química en estado de recepción se presenta en la Tabla 1. La relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  está comprendida entre 0,84-1. Previo a la medición de viscosidad, las muestras son calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  durante 12 horas para eliminar la totalidad del material carbonoso, posteriormente son fundidas a  $1300^\circ\text{C}$  y coladas en un crisol de grafito.

Tabla 1. Composición química de las muestras *As Received* (% en peso).

Óxido / Fluoruro	C1	C2	C3
SiO <sub>2</sub>	39,58	40,32	42,24
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	3,93	4,53
CaO	33,30	40,82	35,42
MgO	4,99	3,45	5,30
MnO	0,04	0,06	0,07
Na <sub>2</sub> O	6,43	2,93	3,63
K <sub>2</sub> O	0,33	0,11	0,20
TiO <sub>2</sub>	0,14	0,21	0,16
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,81	1,24	1,23
F	10,90	6,88	7,07
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,06	0,04	0,14

### Medición experimental de viscosidad

El arreglo experimental para realizar las mediciones de viscosidad está diseñado, construido y calibrado según los lineamientos establecidos en [3,4]. El equipo está compuesto por un viscosímetro rotativo comercial, con límites de error certificados dentro de  $\pm 1\%$  del máximo

rango de viscosidad medido. El mismo, se encuentra montado sobre una columna vertical que permite su alineación y desplazamiento sobre un horno tubular con control de temperatura programable. El tubo de trabajo es de alúmina y en sus extremos posee dos bridas de acero con sellos para garantizar su hermeticidad. Dentro del mismo, se aloja el crisol de grafito que contiene la muestra profundida y el rotor de acero para la medición de viscosidad. Los accesorios que se ubican dentro del tubo de trabajo tales como: soportes, barra de acople con el cabezal del viscosímetro y placas anti-radiación son de alúmina. En la figura 1, se presenta un esquema del equipo construido.

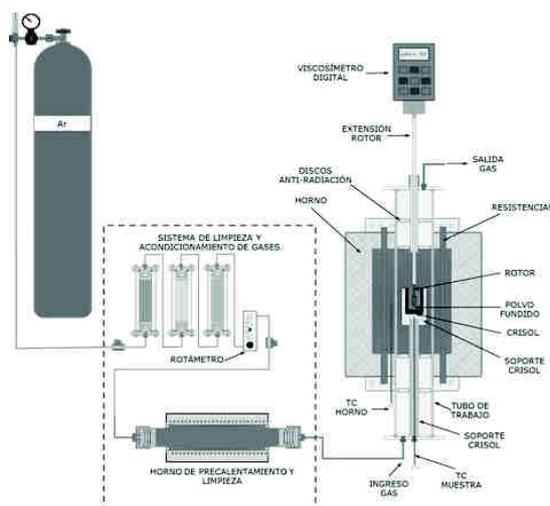


Figura 1. Equipo construido y calibrado para la medición experimental de viscosidad.

Para la calibración del viscosímetro, se emplean patrones de viscosidad certificados de: 1,024; 2,547; 4,681 y 8,550 dPa·s a 298 K, respectivamente. El sistema de medición se completa con una estación de acondicionamiento de gases, diseñada especialmente para suministrar gases secos y con la menor proporción posible de  $O_2$  y  $CO_2$ , a los efectos de minimizar la oxidación del rotor y la degradación del crisol durante las mediciones de viscosidad. Dicho sistema, posee un regulador del flujo que permite variar el caudal de gas que ingresa al tubo de trabajo.

La medición de viscosidad se realiza a partir del estado líquido y durante el ciclo de enfriamiento a diferentes temperaturas (1200-1350°C) y velocidades de rotación (0,1-99,9 rpm) para confirmar la validez de los resultados y asegurarse de que se trata de un fluido Newtoniano. Como gas de limpieza, se emplea argón con un caudal variable entre 0,1-1 l/min. Finalizada la medición, es posible recuperar la muestra para realizar estudios post-mortem.

### Modelos para estimar la viscosidad

La dificultad y el alto costo de las mediciones de viscosidad han generado el desarrollo de diversos modelos matemáticos que predicen la tendencia de la viscosidad como función de la temperatura y la composición de las escorias, ayudando en la selección de las condiciones de procesos y en la optimización del desempeño del sistema de interés. En el ámbito industrial se emplean más comúnmente los modelos propuestos por Riboud [5] e Iida [6], los cuales se basan en la composición química de la escoria expresada en fracción molar de óxidos o fluoruros y de ciertas propiedades termodinámicas de dichos componentes como la temperatura y el calor de fusión, entre otras.

Por su parte, el software FactSage™ 7.2 [7] posee un módulo para el cálculo de la viscosidad basado en un modelo cuasi-químico modificado que utiliza una base de datos optimizada

aplicable a escorias que contengan  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-PbO-ZnO-MnO-TiO}_y\text{-MF}_x$  ( $M = \text{Ca, Mg, Na, K y Al}$ ).

La determinación del modelo que mejor se desempeña en la predicción de la viscosidad, se realiza mediante dos parámetros denominados: i) error asociado a cada estimación ( $\delta_n, \%$ ) y ii) variación global promedio ( $\Delta, \%$ ) que se definen según:

$$\delta_n = \frac{(\eta_n)_{cal} - (\eta_n)_{med}}{(\eta_n)_{med}} \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N |\delta_n| \quad (2)$$

Donde  $(\eta_n)_{cal}$  y  $(\eta_n)_{med}$  son las viscosidades calculadas y medidas para una muestra  $n$  respectivamente, y  $N$  es el número de muestras.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Viscosidad medida versus calculada

La viscosidad promedio medida resulta ser mayor en la muestra C3, un valor muy cercano pero menor lo presenta la muestra C2, en tanto que C1 presenta el menor valor de viscosidad en todo el rango de temperatura medido. En la figura 2 se muestran los valores de viscosidad expresados como  $\ln \eta$ , (Poise = dPa·s) medidos sobre la muestra C1, versus los valores estimados a través de los diferentes modelos en base a su composición química en estado de recepción.

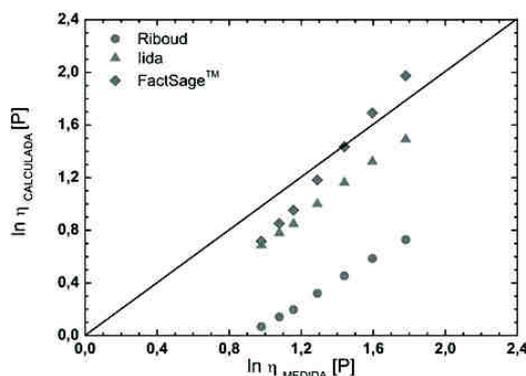


Figura 2. Viscosidad medida ( $\ln \eta$ ) versus calculada para la muestra C1.

En cuanto al ajuste entre las mediciones y los diversos modelos empleados, en la muestra C1 los modelos FactSage™ e Iida, son que mejor predicen la viscosidad del fundido. Por su parte, las muestras C2 y C3 ajustan mejor con los modelos de Iida y Riboud. En todos los casos se calcula el error asociado a cada medición ( $\delta_n, \%$ ) y la variación global promedio ( $\Delta, \%$ ) según las ecuaciones (1) y (2). Los resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Variación global promedio entre viscosidades calculadas y medidas, ( $\Delta, \%$ ).

Muestra	Riboud	Iida	FactSage™
C1	62	25	15
C2	33	16	104
C3	12	17	103

A partir de esta información se comprueba que en general, tanto el modelo de Iida como el de

Riboud, permiten estimar la viscosidad dentro de un  $\Delta\%$  del 25-35%. Por su parte, las estimaciones realizadas a través del software FactSage™, presentan una variación promedio demasiado elevada. Esto obedecería al hecho de que existe una gran discrepancia entre los datos de viscosidad experimental del CaF<sub>2</sub> reportados en la literatura debido a las dificultades experimentales que presenta su medición [8]. Por lo tanto, se considera más recomendable emplear los modelos de Iida y Riboud que el Software FactSage™, para estimar viscosidades de polvos empleados en el colado de aceros ULC. Ambos modelos, han sido desarrollados y optimizados a partir de mediciones experimentales de este tipo de sistemas. El modelo de Riboud, se prefiere antes que el de Iida debido a su mayor simpleza de cálculo.

### Impacto de la viscosidad sobre la calidad superficial del acero ULC

La utilidad de las mediciones realizadas con el equipo desarrollado, se ponen de manifiesto a partir de un estudio comparativo entre diversas variables que definen la calidad superficial de los aceros ULC desarrollado por Shin et al. [9] y su comparación con datos relevados industrialmente en nuestro país para el colado de este tipo de aceros empleando el polvo de alta viscosidad C2.

A partir de la información relevada por los investigadores (ver Tabla 3) se observa que, para parámetros de oscilación del molde similares, a medida que disminuye la velocidad de colada y la viscosidad a 1300°C, aumenta la profundidad de la marca de oscilación ( $d_{OM}$ ). Dicha marca de oscilación representa el grado de rugosidad superficial del acero solidificado. Si aumenta la rugosidad, disminuye la calidad del producto.

Tabla 3. Condiciones de operación y  $d_{OM}$  relevadas en los ensayos industriales [9].

Velocidad de colada	Viscosidad del polvo colador a 1300°C	Tiempo negativo de oscilación (NST)	$d_{OM}$
mm/s - (m/min)	P = dPa·s	s	mm
24,8 – (1,49)	3,21	0,139	0,309
24,4 – (1,46)	3,21	0,154	0,338
16,5 – (0,99)	2,62	0,152	0,495
13,9 – (0,84)	2,62	0,175	0,566

Esta observación se torna más interesante si para cada velocidad de colada y parámetros de oscilación, se analizan los efectos que provocaría el uso de polvos con distintas viscosidades sobre las profundidades de marcas de oscilación en aceros ULC.

Los estudios realizados sobre planchones del mismo material producidos en nuestro país, empleando la escoria C2 arrojaron los resultados que se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de operación y  $d_{OM}$  relevadas en ensayos industriales en nuestro país.

Velocidad de colada	Viscosidad del polvo colador a 1300°C	Tiempo negativo de oscilación (NST)	$d_{OM}$
mm/s - (m/min)	P = dPa·s	s	mm
16,6 – (1,0)	4,62	0,150	0,290

Claramente se aprecia que utilizando la escoria C2 (o C3, que posee una viscosidad similar), se obtiene un menor valor de  $d_{OM}$  (aproximadamente la mitad del valor reportado en la literatura

para similares valores de velocidad de colada y tiempo negativo de oscilación, NTS) y al mismo tiempo el parámetro  $\eta \cdot Vc^2$ , se acerca a su valor óptimo de:  $5 \pm 3 \text{ dPa}\cdot\text{s}\cdot(\text{m}/\text{min})^2$ , lo cual garantiza una fricción mínima y una óptima transferencia térmica horizontal. Por lo tanto, C2 y C3 se prefieren antes que C1 debido a que su menor viscosidad provocada por un mayor contenido de elementos fluidificantes (F y  $\text{Na}_2\text{O}$ ) ocasionaría marcas de oscilación más profundas y un consiguiente aumento en la erosión de la buza sumergida.

## CONCLUSIONES

El desarrollo y puesta en funcionamiento del viscosímetro presentado constituye una importante fuente de información para obtener valores precisos de viscosidad de escorias utilizadas en los procesos pirometalúrgicos, contrastarlos con las estimaciones realizadas a través de modelos teóricos ampliamente utilizados en la industria, y seleccionar el material más adecuado para satisfacer los requerimientos de calidad del producto. Simultáneamente, permite optimizar o desarrollar nuevos modelos en base a la información experimental que se genera.

Existe un buen acuerdo entre las predicciones teóricas realizadas con el material seleccionado y los parámetros de calidad del producto relevados en el proceso industrial.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar un agradecimiento muy especial a la UTN y al CONICET por el apoyo recibido a través de la Beca Interna Doctoral Cofinanciada CONICET/UTN para la concreción de este proyecto.

## REFERENCIAS

1. S. Seetharaman. "Fundamentals of metallurgy". CRC Press, pp 109-113, 2005.
2. K.C. Mills and C-Å. Däcker. "The casting powders book". Springer International Publishing AG, Chapter 9, pp 285-392, 2017.
3. N.J. Howell, Y. Lee, H. Yin and K.E. Blazek. "High-temperature mold powder viscosity: Basic experimental procedure and quantitative analysis". AISTech Proceedings, pp 1251-1257, 2012.
4. ASTM International. "Standard test method for measuring the viscosity of mold powders above their melting point using a rotational viscometer". ASTM C 1276-94 (1994, Reapproved 1999), pp 1-3, 1999.
5. P.V. Riboud. "Mold fluxes to continuous casting, continuous casting seminar". Clausthal University of Technology, pp 6-8, 1985.
6. T. Iida. "A model for accurate viscosity predictions of various types of molten slags and glasses". Proceedings of the Ken Mills symposium, NPL, Middlesex, pp 101-110, 2002
7. C.W. Bale et al. "FactSage thermochemical software and databases 2010-2016, CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry", 54, pp 35-53, 2016.
8. W. Kim. "Modelling viscosities of slags and glasses". Doctoral Thesis, Université de Montréal, Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, 2011.
9. S-H. Shin et al. "Structural investigations of  $\text{CaO-CaF}_2\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$  based glasses by Raman spectroscopy and XPS considering its application to continuous casting of steels". Materials and Design, Vol. 76, pp 1-8, 2015.