

TM

Z5853

.M2

FIME

1992

C3

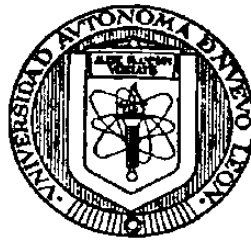


1020070624

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

ESCUELA DE GRADUADOS



**FUSION DE MAGNESIA (MgO) EN HORNO DE ARCO ELECTRICO
Y SU CARACTERIZACION PARA LA INDUSTRIA REFRACTARIA**

TESIS

QUE PRESENTA

GUADALUPE ALAN CASTILLO RODRIGUEZ

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS

DE LA INGENIERIA MECANICA CON

ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L., 1992

TM
Z5853
M2
FINE
1992
43



FONDO TESIS

63097

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

ESCUELA DE GRADUADOS

Los miembros del comité de tesis recomendamos que el presente trabajo del Ing. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez sea aceptado para obtener el grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en:

MATERIALES

Comité de Tesis

Dr.-Ing. Tushar Kanti Das Roy

ASESOR

Dr. Ubaldo Ortíz Méndez

REVISOR

Dr. Ignacio Alvarez Elcoro

REVISOR

DEDICATORIA

A Dios, mis padres y hermanos

A la memoria de mi hermano

Jorge Rafael

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la U.A.N.L., en especial al Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales por su apoyo académico y económico.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Grupo Industrial Peñoles, en especial al personal de la Gerencia de Desarrollo de Nuevos Productos, por las facilidades proporcionadas para el desarrollo de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado durante mis estudios de maestría.

Al Dr. Tushar Kanti Das Roy, por el apoyo que me brindó para el desarrollo de este trabajo y por compartir su valiosa experiencia en el desarrollo de materiales refractarios.

A los Ings. Hector Manuel González Tirado y Lorena Cruz Mátus, por su valiosa ayuda en los experimentos y los análisis de este trabajo y por sus valiosos comentarios para la realización del mismo.

A los revisores del presente, Dr. Ubaldo Ortiz Méndez y Dr. Ignacio Alvarez Elcoro por su apoyo y valiosos comentarios en la redacción del mismo.

A mis maestros y compañeros, por compartir sus conocimientos.

Al Ing. Carlos Javier Lizcano Zulaica, por sus comentarios los cuales me han ayudado a desarrollarme profesionalmente.

A los Ings. Benjamin Pérez Cano, José A. González I., Marco Antonio Amaya Díaz y Mario Isidro De la Fuente Martínez, por su apoyo y amistad que me brindaron durante mis estudios de maestría.

A María Antonieta Salazar, por su valiosa ayuda en la revisión mecanográfica de este trabajo.

A mi familia por su apoyo siempre incondicional, en especial a mi padre y a mi madre.

**FUSION DE MAGNESIA (MgO) EN HORNO DE ARCO ELECTRICO
Y SU CARACTERIZACION PARA LA INDUSTRIA REFRACTARIA**

Responsable:

Guadalupe Alan Castillo Rodríguez.

Asesor:

Dr.- Ing. Tushar Kanti Das Roy.

INDICE

	Pag.
1. SUMARIO	1
2. INTRODUCCION	2
3. PRECEDENTES	4
3.1. LA MAGNESIA Y SUS FUENTES PRINCIPALES	4
3.2. RUTAS DE OBTENCION DE LA MAGNESIA	7
3.2.1 OBTENCION A PARTIR DE SALMUERAS CON ADICION DE DOLOMITA	7
3.2.2 OBTENCION A PARTIR DE AGUA DE MAR Y PIEDRA CALIZA	9
3.2.3 OBTENCION NATURAL POR FLOTACION DESDE MAGNESITA (MgCO₃)	10
3.3. ANTECEDENTES SOBRE FUSION DE MAGNESIA	13
4. ASPECTOS GENERALES SOBRE EL PROCESO DE OBTENCION DEL MgO ELECTROFUNDIDO Y SOBRE SUS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES	16
4.1. LA FUSION DE MAGNESIA	16
4.2. VARIABLES IMPORTANTES EN EL PROCESO	24
4.3. MICROESTRUCTURA DEL MgO ELECTROFUNDIDO Y SUS VENTAJAS	28
5. EXPERIMENTACION	31
5.1. EQUIPO EXPERIMENTAL	31
5.2. MAGNESIA UTILIZADA	34
5.3. DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS	38
5.4. OBJETIVOS DE LOS EXPERIMENTOS	44
5.5. DESCRIPCION DE PRUEBAS	45
5.6. TECNICAS DE ANALISIS	47

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	50
6.1. RESULTADOS GENERALES.....	49
6.2. RESULTADOS DE TIEMPOS DE FUSION Y ENFRIAMIENTO.....	56
6.3. RESULTADOS DE LAS CALIDADES DE QUIMAR Y DE QUIREY.....	61
6.4. CONSUMOS DE ENERGIA Y ELECTRODOS.....	66
6.5. OBSERVACIONES GENERALES.....	69
6.5.1 OBSERVACIONES EN LAS PRUEBAS DE FUSION.....	69
6.5.2 OBSERVACIONES EN EL PRODUCTO DE MgO ELECTROFUNDIDO.....	72
7. CONCLUSIONES.....	82
8. ANEXOS.....	84
9. BIBLIOGRAFIA.....	87
VITA.....	89

LISTADO DE FIGURAS

Fig.	Título	Pag.
1.	Estructura cristalina de la magnesia (MgO).....	5
2.	Diagrama de flujo de obtención de MgO desde salmueras naturales y dolomitas...9	9
3.	Diagrama de flujo de obtención de MgO desde agua de mar con adición de piedra caliza.....	12
4.	Diagrama de obtención de MgO por flotación.....	12
5.	Bandas de energía electrónica en metales, semiconductores y aislantes.....	20
6.	Conductividad eléctrica del MgO en función de la temperatura.....	22
7.	Representación de la "técnica de arco sumergido".....	26
8.	Microestructura de a)MgO sinterizado tomada a 200X y b)MgO electrofundido tomada a 50X.....	29
9.	Diagrama eléctrico de potencia de la unidad experimental de fusión de magnesia.....	32
10.	Diagrama de circulación del agua de enfriamiento.....	33
11.	Horno de arco experimental para fusión de magnesia del CIDT, Peñoles.....	33
12.	Corte transversal de la olla del horno.....	41
13.	Vista superior de la tapa del horno.....	41
14.	Cama de briquetas de magnesia dentro del horno y colocación de la barra de carbón.....	46
15.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 1 con calidad de QUIMAR.....	51
16.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 2 con calidad de QUIMAR.....	51
17.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 3 con calidad de QUIMAR.....	52

18.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 4 con calidad de QUIMAR.....	52
19.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 5 con calidad de QUIMAR.....	53
20.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 6 con calidad de QUIREY.....	53
21.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 7 con calidad de QUIREY.....	54
22.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 8 con calidad de QUIREY.....	54
23.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 9 con calidad de QUIREY.....	55
24.	Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 10 con calidad de QUIREY.....	55
25.	Comparación en tamaños de cristales entre tiempos de fusión y enfriamiento para la calidad de QUIMAR.....	57
26.	Comparación en tamaños de cristales entre tiempos de fusión y enfriamiento para la calidad de QUIREY.....	57
27.	Representación de los niveles de la cama de magnesia durante la fusión; a) al tiempo t_0 y b) al tiempo t_r	58
28.	Comparación en el efecto de crecimiento de cristales entre ajustes de tiempos de fusión y enfriamiento, calidad de QUIMAR.....	60
29.	Comparación en el efecto de crecimiento de cristales entre ajustes de tiempos de fusión y enfriamiento, calidad de QUIREY.....	60
30.	Comparación en tamaños de cristal entre calidades de QUIMAR y QUIREY, en función del tiempo de fusión.....	62
31.	Comparación en tamaños de cristal entre calidades de QUIMAR y QUIREY, en función del tiempo de enfriamiento.....	62

32.	Micrografía tomada de la muestra del experimento 2, mostrando segregación de fase líquida. 150X.....	63
33.	Micrografía tomada de la muestra del experimento 1, mostrando segregación de fase líquida intercrystalina. 37.5X.....	63
34.	Consumos de energía y electrodos en función del tiempo de fusión para la calidad de QUIMAR.....	67
35.	Consumos de energía y electrodos en función del tiempo de fusión para la calidad de QUIREY.....	67
36.	Comparación en consumos de energía entre las calidades de QUIMAR y QUIREY.....	68
37.	Posición de la barra de carbón sobre la cama de magnesia dentro del horno.....	70
38.	Muestra de generación de finos en pruebas de fusión de magnesia.....	72
39.	Aspecto exterior de una muestra de MgO electrofundida de 9.5 kg.....	74
40.	Aspecto interior de una muestra de MgO electrofundida de 9.5 kg.....	74
41.	Muestra de cavidades dentro de una muestra de MgO electrofundido.....	76
42.	Muestra de la concentración de impurezas en la zona caliente (parte superior color amarilla), en la zona central de alta porosidad de MgO electrofundido.....	76
43.	Micrografía de cristales de la zona blanca de alta porosidad. Magnificación 37.5X.....	78
44.	Fotografía que muestra la interface formada entre la zona blanca de alta porosidad y la zona de monocristales transparentes.....	78
45.	Corte de la zona de monocristales transparentes alargados con tamaños de hasta 30,000 μm	79
46.	Micrografía que muestra los monocristales alargados, observese la ausencia de fases líquidas y de porosidad. Magnificación 37.5X.....	79

47.	Micrografía que muestra un corte transversal de los monocristales alargados, observe la ausencia de fases líquidas y de porosidad. Magnificación 37.5X.....	80
48.	Micrografía que muestra la segregación de fases líquidas hacia la zona caliente en la muestra. Magnificación 37.5X.....	80
49.	Monocristal de magnesia electrofundida; notese la zona de alta porosidad (color blanca) y la de 0% en porosidad y alta pureza (transparente).....	81
50.	Muestra de magnesia electrofundida contaminada por carbón, debido a una mala operación de la prueba y al exceso de carbón de la barra de arranque.....	81

LISTADO DE TABLAS

Tabla	Título	Pag.
1.	Temperaturas de fusión de algunos compuestos.....	18
2.	Valores típicos de resistividad eléctrica a temperatura ambiente.....	21
3.	Análisis granulométrico de las briquetas de QUIMAR.....	34
4.	Análisis químico de la briqueta de QUIMAR.....	35
5.	Análisis granulométrico de las briquetas de QUIREY.....	36
6.	Análisis químico de la briqueta de QUIREY.....	36
7.	Matriz de diseño de los experimentos.....	43
8.	Análisis químico de las muestras de MgO antes y después de fundirse, calidad de QUIMAR.....	64
9.	Análisis químico de las muestras de MgO antes y después de fundirse, calidad de QUIREY.....	65
10.	Gravedades específicas (BSG) obtenidas para ambas calidades QUIMAR y QUIREY antes y después de fundirse, gr/cm^3	65

1. SUMARIO

Actualmente los materiales de magnesia electrofundida son importados por las industrias mexicanas que los utilizan en sus procesos de producción.

En este trabajo se describe el proceso de obtención de magnesia electrofundida para materiales refractarios; los experimentos se desarrollan en un horno de arco eléctrico monofásico convencional. Se funden dos calidades de magnesia producidas en México, de las cuales se hace una comparación en: consumos específicos de energía y tamaños de cristal obtenidos. Se ajustan los tiempos de fusión y enfriamiento para cada calidad de magnesia, de los cuales se comparan: tamaños de cristal y consumos específicos de energía.

Los resultados muestran un considerable incremento en el consumo de electrodos por unidad de material fundido al incrementar los tiempos de fusión, para las dos calidades analizadas en este trabajo. Se encuentra además que el consumo de energía por unidad de material fundido es disminuido al incrementar los tiempos de fusión. Se muestra que incrementando los tiempos de fusión, el crecimiento de los cristales es más favorable que incrementando los tiempos de enfriamiento.

2. INTRODUCCION

En los últimos 20 años, la necesidad de obtener materiales refractarios con alta resistencia al ataque por escorias, ha impulsado fuertemente a las compañías refractarias a desarrollar materiales de alta pureza, tamaños de cristales grande y baja porosidad.

Uno de estos materiales es la magnesia electrofundida la cual se utiliza para la producción de ladrillos refractarios de alta calidad, capaces de resistir el ataque de escorias. Estos ladrillos se usan en hornos eléctricos de arco (E.A.F.), hornos básicos de oxígeno (B.O.F.), ollas de metalurgia secundaria, etc.,

Actualmente existe sólo un proceso de fusión para la obtención de magnesia electrofundida. Este proceso es el de fusión por horno de arco eléctrico, cuyo desarrollo tecnológico, ha sido limitado debido al escaso intercambio de información entre las pocas compañías que poseen este proceso.

Para su utilización en los hornos de arco eléctrico en la fusión de acero los productos refractarios a base de magnesia electrofundida poseen características superiores de resistencia al ataque por escorias que los de magnesia sinterizada. Lo anterior debido a que la magnesia electrofundida no presenta fases de bajo punto de fusión, las cuales son formadas por silicatos, ferritas, aluminatos, etc.

Actualmente el Grupo Industrial Peñoles, ha tomado gran interés en producir refractarios a base de magnesia electrofundida. Tomando en cuenta lo anterior y el desconocimiento tanto del proceso como de los fenómenos ocurridos en él, se vuelve importante un estudio preliminar que permita conocer el proceso, consumos de energía y de electrodos durante el proceso, la relación de las variaciones en las características microestructurales, ajustando los tiempos de fusión, los tiempos de enfriamiento y la calidad de materiales.

3. PRECEDENTES

3.1. LA MAGNESIA Y SUS FUENTES PRINCIPALES

En este trabajo se manejan los conceptos de magnesita para el mineral tricarbonato de magnesio ($MgCO_3$) y magnesia para el óxido de magnesio (MgO).

LA MAGNESIA (MgO)

Su nombre mineralógico es periclase; su peso molecular es 40.3044 y su densidad específica es 3.581 gr/cm^3 (método de difracción de rayos X). Su estructura aniónica cristalina es cúbica centrada en las caras, como se muestra en la figura 1; su constante de red a 20°C es 0.4213 nm ; su conductividad térmica en $\text{W/m}^\circ\text{K}$ es a 27°C , 60; a 127°C , 43.1 y a 227°C , 32.1.

Su resistividad eléctrica en $\Omega\text{-cm}$ es a 27°C , 1.3×10^{15} ; a 727°C , 2×10^7 y a 1727°C , 4×10^2 . Su capacidad de calor en $\text{KJ/Kg}^\circ\text{K}$ es a 27°C , 0.92885; a 227°C , 1.1255; a 727°C , 1.2719; a 1727°C , 1.3389 y a 2727°C , 1.3598. Su calor de formación a 298°K , en KJ/mol es -601.7 y su energía libre de formación también a 298°K , en KJ/mol es -569.44.

La magnesia es incolora y transparente, su índice de refracción es de 1.732 y su dureza en la escala de Mohs es de 5.5. En lo que respecta a su punto de fusión, el dato

reportado es de 2800°C.

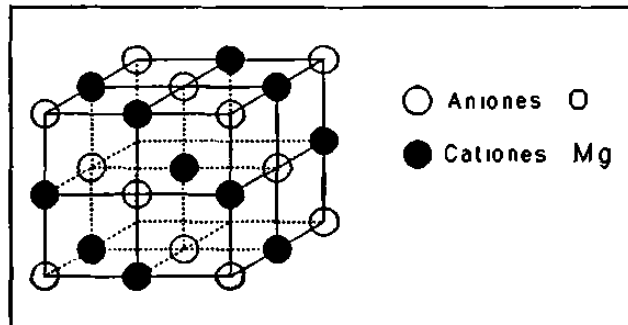


Fig. 1. Estructura cristalina de la magnesia (MgO).

Las principales fuentes de obtención de la magnesia son la magnesita (MgCO_3), el agua de mar y salmueras naturales.

LA MAGNESITA (MgCO_3)

La magnesita es un carbonato de magnesio del grupo de los carbonatos anhidros y de la serie de la calcita, CaCO_3 . Su miscibilidad en el estado sólido con la calcita es muy limitada, como queda demostrado por la presencia de las dos sales dobles, la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Se presenta en la naturaleza en masas cristalinas granuladas, terrosas o compactas, incoloras o blancuzcas, con brillo vítreo, desde transparentes a traslúcidas. T. K. Das [1],

menciona que es el mineral de magnesita más importante y que existe en dos tipos de depósitos; un tipo es cripto-cristalino teniendo una estructura de grano fino y no presenta granos de clivaje. El otro tipo es conocido como cristalina conteniendo cristales tanto finos como gruesos. Se cree que la magnesita cripto-cristalina es formada por alteración de serpentina (silicato de magnesio hidratado), o rocas ricas en olivinas, mientras que la magnesita cristalina es derivada por alteración de dolomita.

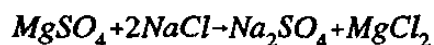
3.2. RUTAS DE OBTENCION DE LA MAGNESIA

Como ya se mencionó antes, sus fuentes principales son la magnesita, el agua de mar y las salmueras naturales. En México se obtiene este producto principalmente de salmueras con adición de dolomita y a partir de agua de mar con adición de cal.

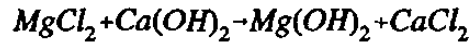
3.2.1 OBTENCION A PARTIR DE SALMUERAS CON ADICION DE DOLOMITA

La dolomita, es calcinada en un horno rotatorio de gas natural para producir un material reactivo. La dolomita calcinada proporciona aproximadamente 40% de los iones de magnesio. Debido a la actividad de la dolomita calcinada, se presentan finalmente el hidróxido de calcio, Ca(OH)_2 y el hidróxido de magnesio, Mg(OH)_2 .

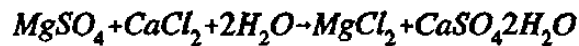
Desde un manto de salmuera natural, por cristalización se obtiene la segunda fuente de iones de magnesio para la producción de MgO ,



de donde el cloruro de magnesio, MgCl_2 , se hace reaccionar con el hidróxido de calcio obtenido de la calcinación de la dolomita bajo condiciones controladas de iones de magnesio y extracción, produciendo una fase sólida de Mg(OH)_2



El cloruro de calcio obtenido, $CaCl_2$, es tratado con la salmuera agotada para obtener más cloruro de magnesio



el cual es tratado también con hidróxido de calcio de la dolomita calcinada, obteniendo más iones de magnesio para la producción de MgO .

El hidróxido de magnesio obtenido es alimentado a un horno Herreshoff de hogares múltiples, para ser quemado con gas natural a una temperatura de aproximadamente $1100^\circ C$, para producir óxido de magnesio, el cual es briqueteado y alimentado a un horno de lanza vertical, quemado con gas natural a una temperatura superior a los $2000^\circ C$, obteniendo un producto denso, refractario y sinterizado, conocido como magnesia sinterizada.

En la figura 2 se muestra un diagrama de flujo del proceso arriba descrito, para la obtención de MgO calcinado a partir de salmueras naturales y calcinación de dolomita.

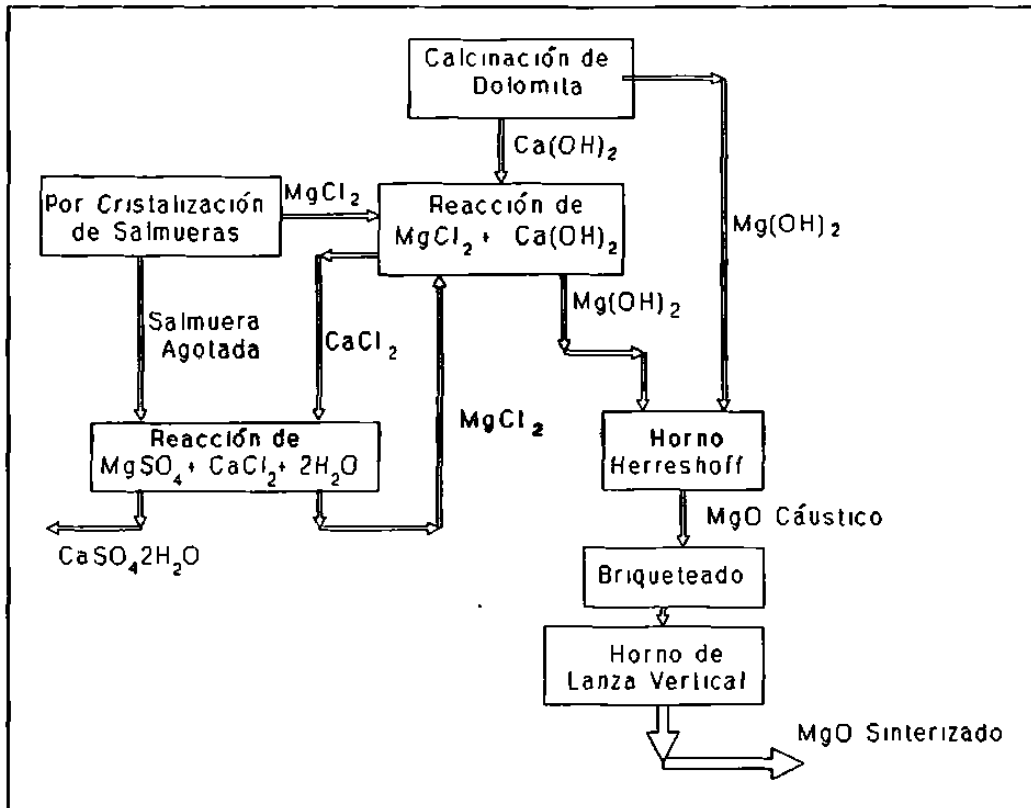


Fig. 2. Diagrama de flujo de obtención de MgO desde salmueras naturales y dolomitas.

3.2.2 OBTENCION A PARTIR DE AGUA DE MAR Y PIEDRA CALIZA

En este proceso, la piedra caliza es calcinada en un horno rotatorio para obtener CaO el cual es apagado con licor obtenido de tanques lavadores de hidróxido de magnesio, obteniendo una suspensión de hidróxido de calcio.

El agua de mar es tratada con ácido sulfúrico (H_2SO_4), para eliminar el dióxido de carbono (CO_2) y evitar la precipitación de carbonatos. Esta agua desgasificada se hace reaccionar con la suspensión de hidróxido de calcio de donde por precipitación es obtenido

el hidróxido de magnesio. Este se purifica por medio de tres lavadores retroalimentados de donde se obtiene $Mg(OH)_2$ puro asentado. Después, esta suspensión se hace pasar por un filtro rotatorio, de donde el filtrado pasa nuevamente por los lavadores y la torta de hidróxido de magnesio obtenida del filtro es alimentada a un horno Herreshoff en donde se quema a aproximadamente $1100^{\circ}C$ para obtener el MgO . Posteriormente, es briqueteado, calcinado a una temperatura superior a $1800^{\circ}C$ en un horno rotatorio y enfriado lentamente.

En la figura 3 se muestra el diagrama de flujo del proceso arriba descrito, para obtener magnesia a partir del agua de mar con adición de piedra caliza calcinada.

3.2.3 OBTENCION NATURAL POR FLOTACION DESDE MAGNESITA ($MgCO_3$)

Enseguida se describe el proceso de obtención por flotación en Atenas Grecia según T. K. Das. [1]. En la figura 4 se muestra el diagrama de flujo.

La materia prima la cual es alimentada a los molinos tiene un tamaño menor a 5 mm. Este material es puesto en un circuito cerrado que consta de un molino de rodillos, un molino de bolas y un clasificador. Después el material es transferido a un acondicionador donde los agentes de flotación, colector y espumantes son añadidos. Los colectores son sustancias orgánicas con largas cadenas de hidrocarburos. Un extremo de este es polar y tiene una afinidad química por ciertos minerales definidos.

La parte no polar es hidrofóbica, la cual hace contacto con el aire. Los espumadores los cuales son de varios tipos de aceite, son usados para hacer la espuma estable y capaz de retener la ganga del mineral que ha flotado en la superficie.

Cuando los materiales mezclados con agentes de flotación y espumadores son agitados, los granos de la ganga del mineral los cuales han absorbido los agentes de flotación, rompen las burbujas de aire las cuales fueron producidas durante la agitación, flotan a la superficie con la espuma. La espuma es separada mientras que la magnesita se mantiene en la pulpa con un contenido de humedad del 75%. Esta pulpa es asentada obteniéndose un flujo inferior con un contenido de humedad de 40 a 50%. Este flujo inferior es filtrado en filtros de disco reduciendo el contenido de humedad a 20%.

La humedad del concentrado es removida por la vaporización del agua en un secador rotatorio. Después el concentrado es calcinado en un horno de hogares múltiples y transportado a la prensa para el briqueteado. Estas briquetas son quemadas en un horno de lanza para la producción de magnesia calcinada.

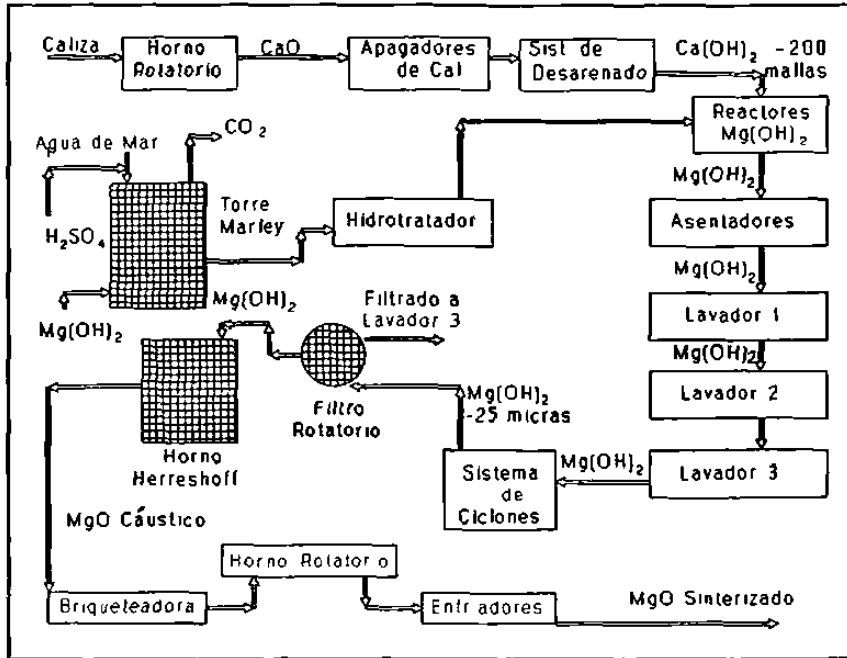


Fig. 3. Diagrama de flujo de obtención de MgO desde agua de mar con adición de piedra caliza.

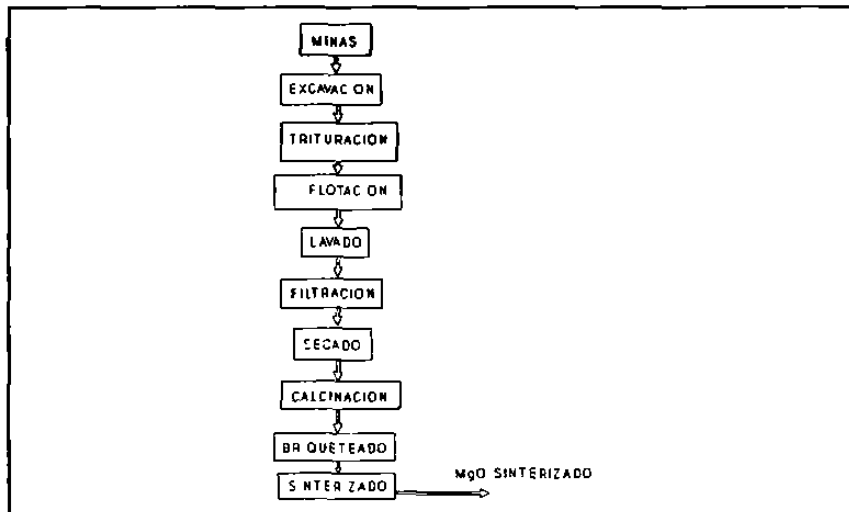


Fig. 4. Diagrama de obtención de MgO por flotación.

3.3. ANTECEDENTES SOBRE FUSION DE MAGNESIA

No se tienen reportes de que se hayan realizado investigaciones sobre fusión de MgO en México; los trabajos reportados sobre fusiones de magnesia en otros países, datan desde la década de los 40's [2].

La necesidad de obtener refractarios resistentes a escorias fundidas del tipo básico y a exposiciones prolongadas en alta temperatura, ha impulsado a la búsqueda de refractarios a base de magnesia electrofundida.

Las investigaciones realizadas sobre fusión de refractarios a base de magnesia hasta la década de los 50's, reportan sólo la obtención de combinaciones de magnesia-cromita (MgO-Cr₂O₃) electrofundida. R.J. Magri Jr. [2], obtuvo en 1952 una patente para "Corhart Refractories" sobre un producto refractario electrofundido y colado a base de magnesia-cromita.

En esta patente Magri reporta el incremento de la resistencia al ataque por escorias básicas con el incremento del contenido de MgO, mientras que con esto se ve disminuida su resistencia a escorias ácidas. Magri encontró un efecto inverso al disminuir el contenido de MgO e incrementar el contenido de Cr₂O₃.

Magri trabajó con refractarios de diferentes composiciones químicas y obtuvo interesantes resultados microestructurales, con respecto a las fases formadas. La materia prima que utilizó tuvo un máximo de 71.6% de MgO, lo cual indica que las temperaturas de fusión manejadas fueron posiblemente inferiores a 2800°C.

Por otro lado, R.F. Patrick [3] realizó experimentos sobre fusiones de refractarios a base de magnesia-cromita, cuyo producto lo molía, lo prensaba y posteriormente lo reenlazaba térmicamente. Los trabajos realizados por Patrick arrojaron resultados muy interesantes en lo que respecta a la variación de parámetros del proceso, tales como la longitud del arco eléctrico y la velocidad de enfriamiento, sobre la microestructura obtenida. En sus investigaciones comparó propiedades refractarias y mecánicas entre su producto y productos fundidos colados, enlazados directamente y enlazados químicamente; cuyos resultados mostraron una clara superioridad de los refractarios fundidos sobre los refractarios enlazados química y directamente, mostrando sólo debilidad en su resistencia al choque térmico.

Allen M. Alper [4], fué quien obtuvo una patente sobre fusión de refractarios a base de magnesia. El realizó trabajos experimentales con material de magnesia conteniendo menos del 3% de impurezas. El producto fundido por Alper, lo vaciaba en moldes de grafito de variados espesores, de donde como resultado, observó los efectos sobre tamaños de cristales en el MgO electrofundido, desgraciadamente el autor no especificó el tamaño de cristal obtenido. Alper reporta además, que la adición de otros óxidos refractarios

disminuyen fuertemente la temperatura de fusión del material. La densidad de energía reportada por él es de 8.81 KWH por kilogramo de óxido fundido.

En general, se han realizado trabajos experimentales sobre fusión de óxidos refractarios fundidos tales como, los de magnesia-espínel, magnesia-cromita, magnesia-cromita-titania, magnesia-cromita-titania-sílice y muchas otras combinaciones, las cuales tienen puntos de fusión inferiores a la magnesia y baja resistencia a escorias básicas [3],[5].

Otros trabajos realizados sobre fusión de óxidos refractarios, son los reportados por Litvacovskii [6], quien relata el estudio y proceso de obtención de refractarios a base de alúmina- sílice-zirconia. En su obra, menciona la dificultad de obtención de refractarios fundidos de MgO puro por su alta temperatura de fusión.

No obstante a las investigaciones realizadas, por falta de información el proceso de fusión de MgO y sus fenómenos no están bien claros, existiendo aún interrogantes por aclarar para permitir el desarrollo del mismo.

4. ASPECTOS GENERALES SOBRE FUSION DE MgO Y SUS PROPIEDADES MICROESTRUCTURALES

4.1. LA FUSION DE MAGNESIA

Los materiales sólidos que pueden ser usados como refractarios deben tener una temperatura de aplastamiento alta y un alto punto de fusión, así como estabilidad química adecuada a las condiciones reales de trabajo.

De acuerdo a lo anterior, es importante para el estudio de este trabajo, sobre tecnología de refractarios, mencionar en forma breve las principales ideas de las teorías modernas sobre la fusión de sólidos [6], [7].

La mayor o menor movilidad en los átomos de un sólido depende tanto de la energía de enlace como de la energía de activación requerida para la migración de los mismos.

Cuando se está transformando un sólido al estado líquido, los ordenamientos de largo alcance del cuerpo son destruidos y únicamente los ordenamientos de corto alcance se mantienen invariantes. Entonces durante la fusión, el completo estado ordenado característico de los sólidos, es reemplazado por un cierto grado de desordenamiento en el arreglo mutuo de los átomos.

En un sólido cristalino hay un número constante de átomos vecinos alrededor de cada átomo en puntos cercanos ciertamente definidos, los cuales son característicos de cada material. Cuando se está transformando al estado líquido éste número de átomos vecinos cambia; como una regla, éste decrementa y la distancia entre los átomos vecinos se incrementa.

Conforme el sólido es calentado, la amplitud de oscilaciones de los átomos se incrementa, la migración de átomos es más frecuente y además las mismas propiedades del sólido cambian gradualmente. Esto es debido a que cuando partículas vecinas pasan simultáneamente desde una posición a otra, la energía requerida para tal efecto decrementa.

De acuerdo a Litvakovskii [6], la fusión es una transición desde un estado de alta viscosidad a otro de baja. Asumiendo que la viscosidad es una función del volumen y depende del número de espacios en el líquido formado con el incremento de la temperatura, en una cantidad casi proporcional al volumen, la transición al estado líquido puede ser considerado como una formación de vacancias las cuales favorecen el desplazamiento de partículas, distorsionando los ordenamientos de largo alcance.

Como se mencionó, el proceso de fusión de un cristal consiste en incrementar las distancias entre partículas. Los valores mínimos entre estas distancias son característicos de enlaces covalentes e iónicos. Un tipo definido de enlace es alcanzado por un número definido de electrones correspondientes.

Entonces, el punto de fusión de la materia está relacionado con la estructura electrónica de los átomos así como de su arreglo mutuo.

En base a lo explicado al inicio de este capítulo podemos concluir que, los materiales sólidos con altos puntos de fusión corresponden, generalmente, a sólidos con fuerzas de enlace del tipo iónico y covalente.

En el caso del MgO cuyo compuesto tiene un enlace del tipo iónico, su temperatura de fusión es de 2800°C la cual comparada con la temperatura de fusión de algunos materiales refractarios comerciales, es bastante alta. En la tabla 1 se muestran las temperaturas de fusión de algunos compuestos [8].

Compuesto	Temperatura de Fusión °C
SiC	>2800
MgO	2800
Al ₂ O ₃	2050
Hierro	1539

Tabla 1. Temperaturas de fusión de algunos compuestos [8].

Además de la alta temperatura de fusión del MgO, otra propiedad que debe tomarse en cuenta para la fusión del mismo, es su capacidad calorífica; la cual se define como la energía necesaria para incrementar la temperatura en un grado, de un gramo-mol de una sustancia. Este incremento de energía depende de los siguientes cambios: la energía de vibración por la cual los átomos vibran alrededor de sus posiciones espaciales con una amplitud y frecuencia que dependen de la temperatura, la energía rotacional de moléculas en gases, líquidos y cristales, teniendo grados rotacionales de libertad; incremento del nivel de energía de los electrones en la estructura y los cambios de posiciones atómicas (tales como defectos Schottky o Frenkel, fenómeno de desordenamiento, orientación magnética, etc.). Todos estos cambios son acompañados en un incremento en la entropía configuracional.

Teniendo en cuenta lo anterior para la fusión de MgO, es de pensarse en la necesidad de una unidad de potencia calorífica capaz de incrementar la temperatura del material y alcanzar su punto de fusión.

Un sencillo análisis de selección de unidades de potencia calorífica, permite descartar las del tipo de combustión ya que las temperaturas alcanzadas por éstas, no rebasan los 2500°C. Por lo anterior, queda sólo seleccionar entre unidades de potencia calorífica por energía eléctrica, de las cuales es el horno de arco eléctrico el apto para el proceso de fusión de MgO, considerando que la temperatura en el arco eléctrico alcanzada es superior a 5000°C, lo que significa poder alcanzar fácilmente, la temperatura de fusión del MgO. Por

lo anterior, es necesario hacer una observación a la propiedad de conducción eléctrica de la magnesia.

Las características generales de sólidos en relación a las partículas cargadas en movimiento pueden ser descritas en términos de la estructura de la banda de energía electrónica. En la figura 5 [10] se observa que para metales hay siempre una concentración finita de electrones en la banda de conducción; para los materiales semiconductores la concentración de electrones en la banda de conducción depende de la temperatura y composición; para aislantes la distancia a la banda es suficientemente grande, así que normalmente no hay electrones disponibles a moverse a través del cristal, por ésto la conductividad sólo puede resultar para estos últimos por el movimiento de iones cargados.

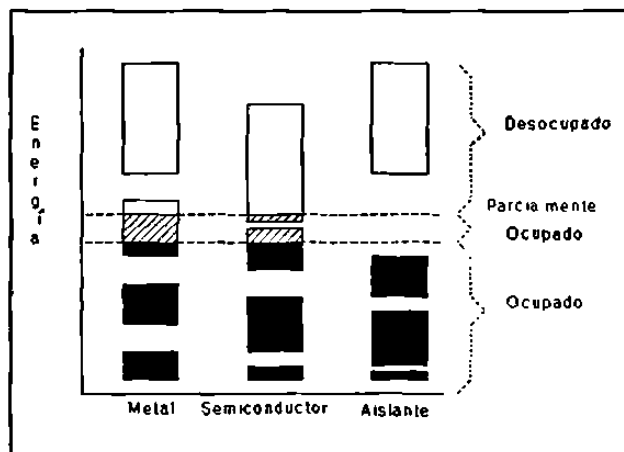


Fig. 5. Bandas de energía electrónica en metales, semiconductores y aislantes.

En la tabla 2 se proporcionan valores típicos de resistividad eléctrica de esta clase de materiales a temperatura ambiente [10]. Nótese la posición de la magnesia en esta clasificación, la cual es totalmente aislante a temperatura ambiente.

Materiales	Resistividad (ohm-cm)
Cu	$1.7 \cdot 10^{-6}$
Fe	$10 \cdot 10^{-6}$
SiC	10
SiO ₂	$> 10^{14}$
MgO	$> 10^{14}$

Tabla 2. Valores típicos de resistividad eléctrica a temperatura ambiente [10].

Sin embargo, conforme se incrementa la temperatura del MgO su resistividad disminuye; los datos reportados de esta variación son los siguientes: a 27°C se tiene una resistividad eléctrica en Ω -cm de 1.3×10^{15} , a 727°C su resistividad corresponde a 2×10^7 y a 1727°C es 4×10^2 [9]. Como podrá observarse, su resistividad disminuye al grado de que a altas temperaturas es capaz de comportarse como un semiconductor eléctrico. Por otro lado A.A. Bauer y J.L. Bates [10], reportan datos de la variación de la conductividad eléctrica (σ) en $1/\Omega$ -cm en función de la temperatura para la magnesia; la curva se muestra en la figura 6. Como podrá observarse en la curva, la conductividad eléctrica del MgO se ve

incrementada con el aumento en su temperatura, al grado de convertirse en conductor eléctrico arriba de los 2500°C.

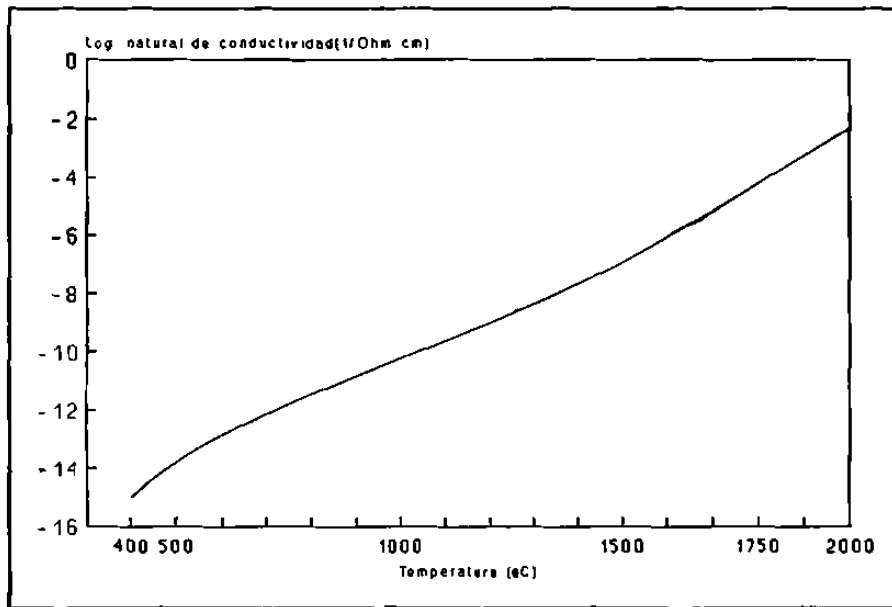


Fig. 6. Conductividad eléctrica del MgO en función de la temperatura [10].

Tomando en cuenta que la magnesia es aislante eléctrico a temperatura ambiente, es necesario utilizar algún agente conductor para iniciar el calentamiento del MgO; una vez alcanzada la temperatura que permita al material conducir la electricidad, su fusión se llevará a cabo por ambos, el calor suministrado por el arco eléctrico (radiación) y el calor generado por el paso de la corriente a través de la resistencia eléctrica (no muy alta) del material (conducción). También es posible fundir sólo con el calor suministrado por el paso de la corriente en el material, eliminando el arco eléctrico.

Debido a que no se cuenta con un material con estabilidad química adecuada y con punto de fusión alto, el cual pueda servir como contenedor del MgO fundido sin que reaccionen entre sí, se sugiere que la misma materia prima de magnesia a fundir se utilice como barrera del mismo material al ser fundido.

Hasta aquí, se ha tratado de dar una explicación sencilla y clara de las propiedades del MgO: alta temperatura de fusión, alta capacidad de calor y alta resistividad eléctrica; las cuales son las que *en principio* dificultan el inicio de la fusión. Al mismo tiempo se ha dado una breve explicación sobre el porque de las alternativas tomadas para el proceso de fusión de magnesia.

4.2. VARIABLES IMPORTANTES EN EL PROCESO

Como se mencionó, es necesario elevar la temperatura de la magnesia a tal grado de que ésta sea conductora eléctrica. Una vez que el material es capaz de conducir la corriente eléctrica, la fusión se llevará a cabo por el calentamiento del paso de la corriente a través del material y por el calor radiado del arco eléctrico. Aún cuando la magnesia es conductora a altas temperaturas, su resistencia al paso de la corriente es lo suficientemente significativa, como para eliminar el arco eléctrico y realizar la fusión sólo por conducción eléctrica sin que la corriente se dispare. La ley que rige el calentamiento por conducción, es la ley de Joule

$$P=I^2 \times R$$

donde

P: potencia calorífica generada en el material (KW)

I: corriente eléctrica atravesando el material (Amperes)

R: resistencia eléctrica del material (Ω)

A esta técnica le denominaremos "de arco sumergido", en la figura 7 se representa esta técnica en la cual los electrodos son cubiertos totalmente por cargas del mismo material a fundir. En esta técnica se tienen las siguientes ventajas:

1. Las pérdidas por radiación de calor desde el arco eléctrico hacia el exterior, disminuyen considerablemente, ya que el arco que se forma es muy pequeño y está totalmente cubierto por la magnesia.
2. Debido a la corta longitud del arco eléctrico, su interrupción es menos frecuente y por lo mismo su factor de potencia eléctrico se incrementa, disminuyéndose así las pérdidas eléctricas y la distorsión en la red eléctrica.
3. Las paredes y la tapa del horno se ven protegidas de sobrecalentamientos, incrementándose así la vida útil del revestimiento de ambos.

Como se observa en la misma figura 6, los electrodos (de grafito) tienen un contacto directo con la magnesia, con lo que se presentan las desventajas siguientes:

1. La magnesia se ve rodeada de una atmósfera reductora, cuya reacción de reducción entre el MgO y el C (carbón grafito) es espontánea a altas temperaturas. Lo anterior es fácilmente comprobable con un análisis termodinámico (ver anexo I).

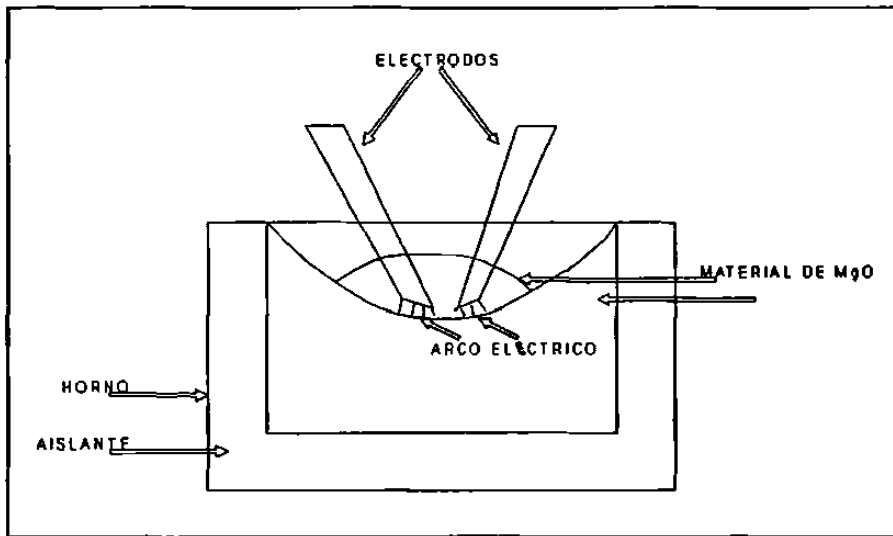


Fig. 7. Representación de la "técnica de arco sumergido".

2. Gran cantidad de material de MgO es perdido por la volatilización de Mg^+ después de la reacción de reducción.
3. Los gases formados durante las reacciones, quedan atrapados dentro del material fundido, los cuales durante la solidificación afectan la microestructura del MgO electrofundido.

Por otro lado, en la técnica de fusión por radiación del arco eléctrico, la resistencia eléctrica del circuito se incrementa, debido a la resistencia del aire entre los electrodos y el baño de MgO. La desventaja en esta técnica, es la pérdida de calor por radiación de calor desde el arco eléctrico hacia el exterior, mientras que su ventaja principal es la disminución en la reducción del MgO por el carbón.

Otra de las variables importantes no sólo en MgO fundido, sino también en muchos procesos de fusión de distintos materiales y de tratamientos térmicos, es el tiempo de enfriamiento, el cual tiene una gran influencia sobre las propiedades en la microestructura del producto obtenido.

En el proceso de fusión de magnesia, el tiempo de fusión del batch es una variable muy importante la cual afecta en gran forma la microestructura final. En el capítulo de resultados se explica la razón de sus efectos.

Hasta aquí se ha tratado de definir un camino de como fundir la magnesia, tomando en cuenta algunas de las variables de mayor efecto en los consumos de energía y, en las características del producto. Enseguida se tratarán brevemente las características microestructurales del MgO electrofundido.

4.3. MICROESTRUCTURA DEL MgO ELECTROFUNDIDO Y SUS VENTAJAS

Las propiedades de la magnesia electrofundida son únicas, en lo que se refiere a tamaño de cristal y % de porosidad al comparar con magnesia sinterizada.

En la magnesia electrofundida, es posible encontrarse con tamaños de cristal desde 300 hasta 12000 μm ó más, mientras que en los mismos productos, sinterizados, los tamaños de cristal son del orden de 60 a 200 μm ; en las figuras 8a y 8b se muestran dos microestructuras, de MgO sinterizado y de MgO electrofundido respectivamente, las micrografías fueron tomadas a 200 y 50 aumentos. El gran tamaño de cristales en la magnesia electrofundida, reduce considerablemente la porosidad lo que lo hace ser un material denso, con lo que se incrementa considerablemente la resistencia al ataque erosivo por escorias fundidas. Además, su microestructura casi no presenta fases de bajo punto de fusión, lo que lo hace tener temperaturas de aplastamiento más altas.

Estudios realizados sobre corrosión de refractarios [11], han planteado que el ataque por escorias fundidas a materiales refractarios básicos (caso de la magnesia), se lleva a cabo principalmente debido a la penetración de éstas en el refractario, a través de los poros, a profundidades relativamente grandes, en cuyas zonas penetradas la razón de disolución o reacción toma lugar, produciendo una alteración en su estructura disminuyendo su resistencia mecánica.

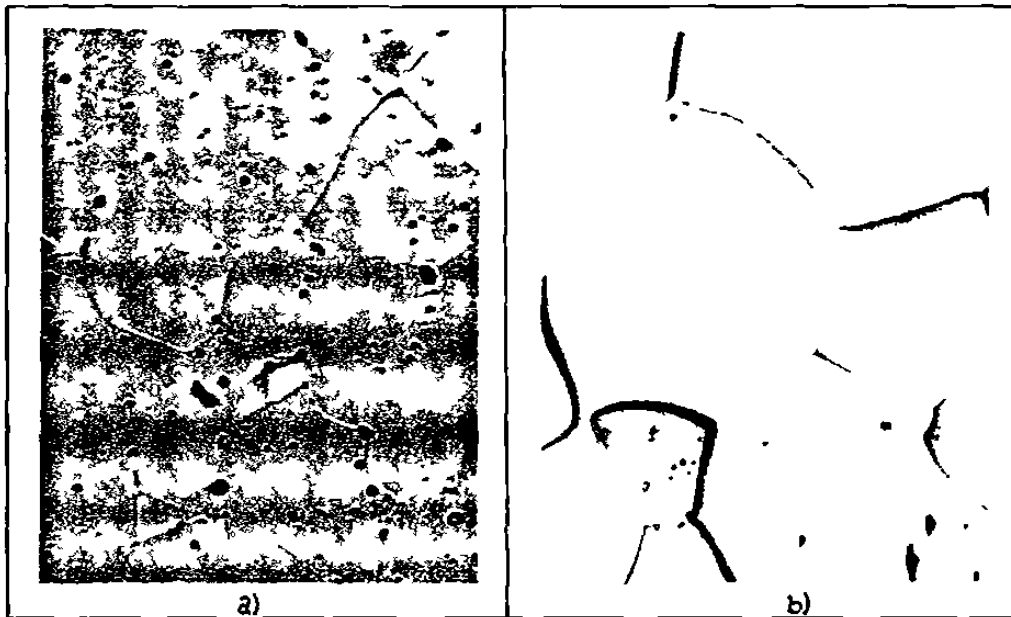


Fig. 8. Microestructura de a)MgO sinterizado tomada a 200X y b)MgO electrofundido tomada a 50X.

Las investigaciones realizadas han llevado a una relación matemática, en la cual es determinado el volúmen de escoria fundida V penetrada en el refractario:

$$V = A \sqrt{\frac{t \times r \times \gamma \times P^2 \times \cos \theta}{2 \times \eta}}$$

donde

A: área de superficie penetrada

t: tiempo de contacto

r: radio promedio de poros

γ : tensión superficial del líquido

P: porosidad aparente

θ : ángulo de contacto

η : viscosidad del líquido

Con la ecuación anterior se demuestra claramente la ventaja de los refractarios de magnesia electrofundida sobre los de sinterizada, en cuanto a la porosidad.

En la magnesia electrofundida se obtiene normalmente un producto de alta pureza, lo cual es índice de la ausencia de las fases de bajo punto de fusión (silicatos, boratos, aluminatos, etc.), teniendo así mayor resistencia mecánica a altas temperaturas.

En este capítulo se marcó la importancia de los altos puntos de fusión así como sus causas en materiales refractarios, se mostró además la problemática para la obtención de la magnesia electrofundida y su resolución. Se mostraron además las variables más importantes a considerar y de mejor control, para obtener un producto con características deseables tomando en cuenta las pérdidas y consumos de energía; y por último se presentan las ventajas principales de su microestructura al compararla con los productos sinterizados.

5. EXPERIMENTACION

5.1. EQUIPO EXPERIMENTAL

Los experimentos se realizaron en las instalaciones del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico (CIDT), del Grupo Industrial Peñoles, en un horno de arco eléctrico.

El horno es monofásico, tiene una unidad de transformador-reactor de 127 KVA de potencia y su capacidad de corriente es de 1600 Amps. La relación de tensiones del transformador es de 220/70 volts; debido a que tiene un sistema de conexión interno "delta abierta", durante su operación exige en el primario del transformador una corriente de 666 Amps., por lo que el horno cuenta con una subestación eléctrica independiente con una unidad de potencia de 500 KVA. El transformador-reactor del horno cuenta además con un sistema de control, para protegerlo de sobre corrientes. En la figura 9 se muestra el diagrama eléctrico de la unidad de fusión experimental.

El cuerpo del horno cuenta con una olla para fusión con capacidad de 60 Kgs., la cual está provista de una tapa por la que se introducen los electrodos (de grafito), ambos tapa y electrodos cuentan con un sistema de enfriamiento por flujo de 900 lts/hr de agua a 25°C, la cual se hace circular por una bomba centrífuga a una presión de 1.5 Kp/cm². La temperatura del agua a la salida del horno es monitoreada por un sensor de temperatura

y después, es enfriada en una torre de enfriamiento desde donde es vuelta a circular. En las figuras 10 y 11 se muestran el diagrama del flujo del agua en el horno y el horno instalado, respectivamente.

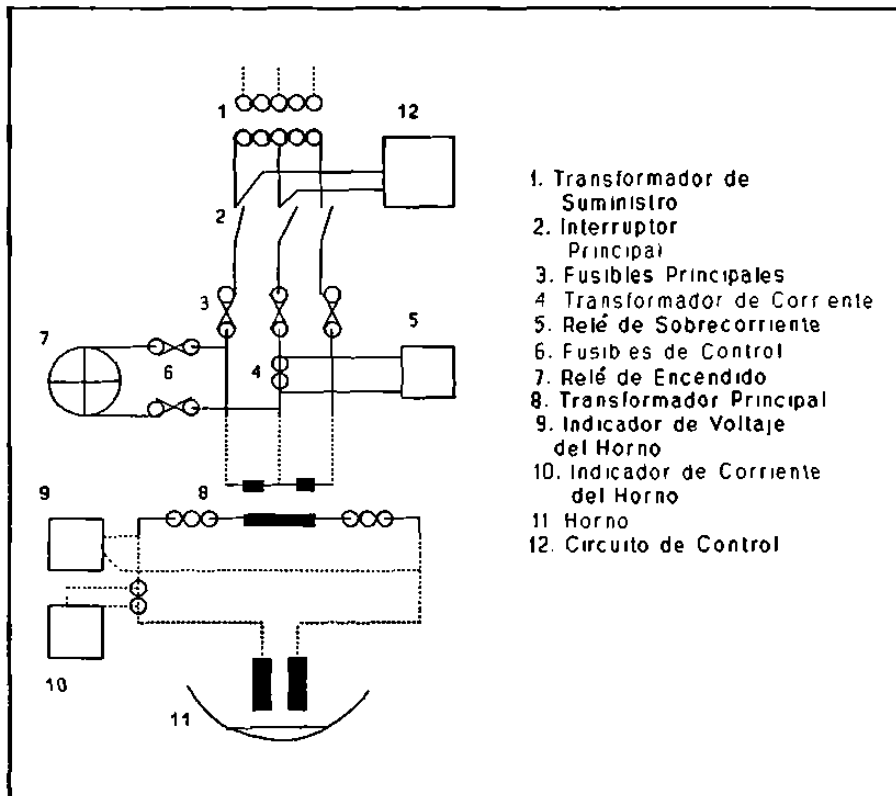


Fig. 9. Diagrama eléctrico de potencia de la unidad experimental de fusión de magnesia.

Durante los experimentos se utilizaron electrodos de grafito de 75 mm de diámetro por 1 m de longitud. La maniobra de los mismos es manual por medio de unos brazos mecánicos largos, los cuales permiten deslizar hacia arriba y hacia abajo a los electrodos dentro del horno.

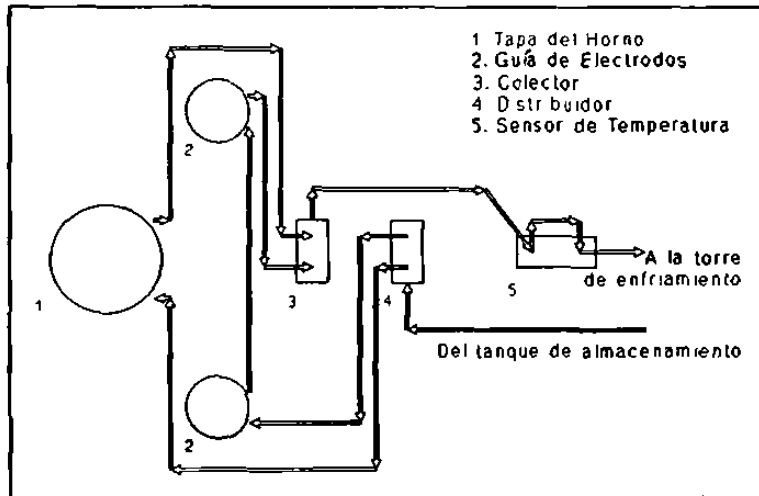


Fig. 10. Diagrama de circulación del agua de enfriamiento.



Fig. 11. Horno de arco experimental para fusión de magnesita del CIDT, Peñoles.

5.2. MAGNESIA UTILIZADA

La magnesia que se evalúa en este trabajo es de dos distintas calidades:

1. Briqueta sinterizada de Química del Mar (QUIMAR)

QUIMAR es una planta del Grupo Peñoles que obtiene magnesia a partir del agua de mar; en la sección 3.2.2. se explicó este proceso. En las tablas 3 y 4 se dan los resultados de los análisis granulométricos y químicos de las briquetas respectivamente.

Malla (mm)	% Peso
12.5	2.05
9.5	22.30
6.3	65.75
4.7	9.88
<4.7	0.02

Tabla 3. Análisis granulométrico de las briquetas de QUIMAR.

Componente	% Peso
MgO	97.011
CaO	2.140
SiO ₂	0.480
Al ₂ O ₃	0.12
Fe ₂ O ₃	0.068
B ₂ O ₃	0.080
Pérdidas por ignición	0.090

Tabla 4. Análisis Químico de la briqueta de QUIMAR.

2. Briqueta sinterizada de Química del Rey (QUIREY)

QUIREY es una planta que pertenece también al Grupo Peñoles, esta planta obtiene la magnesia apartir de salmueras naturales; en la sección 3.2.1. se explicó este proceso de obtención. En las tablas 5 y 6 se dan los resultados de los análisis granulométricos y químicos de las briquetas respectivamente.

Malla (mm)	% Peso
12.5	22.10
9.5	56.66
6.3	20.00
4.7	1.00
<4.7	0.24

Tabla 5. Análisis granulométrico de las briquetas de QUIREY.

Componente	% Peso
MgO	99.000
CaO	0.700
SiO ₂	0.130
Al ₂ O ₃	0.100
Fe ₂ O ₃	0.060
B ₂ O ₃	0.001
Pérdidas por ignición	0.009

Tabla 6. Análisis Químico de la briqueta de QUIREY.

La razón por la que se seleccionaron los materiales mencionados es por su alta pureza en MgO, ya que el objetivo es obtener magnesia electrofundida para producir refractarios densos y puros.

5.3. DISEÑO DE LOS EXPERIMENTOS

Ya que no se contaba con experiencia ni referencias sobre los fenómenos en la fusión de MgO electrofundido, fué necesario realizar una serie de 5 pruebas preliminares, con la finalidad de fijar las variables más importantes que afectarían al producto obtenido y además, habilitar al horno de fusión de tal manera que los experimentos a evaluarse se realizaran bajo las mismas condiciones.

Las conclusiones de los resultados arrojados por las pruebas preliminares en cuanto a la habilitación del horno fueron:

1. Debido a que el calor radiado por el arco eléctrico, pega intensamente en la tapa del horno y además la misma se enfría bruscamente, se optó por utilizar, para la tapa del horno, un concreto refractario (de alta alúmina) que resistiera el choque térmico. El análisis químico del concreto se dá a continuación:

Componente	%Peso
Al ₂ O ₃	97.0 - 97.5
SiO ₂	Trazas 0.1
Fe ₂ O ₃	0.1 - 0.2
CaO	2.0 - 2.5
MgO	Trazas 0.1
Alcalis	0.1 - 0.3

2. Teniendo en cuenta que la temperatura de operación es muy alta ($>2800^{\circ}\text{C}$), fué necesario proteger la coraza del horno (de acero) con un material altamente aislante del calor; el aislante utilizado fué una colcha de fibra cerámica cuya composición química se dá a continuación:

Componente	%Peso
Al_2O_3	49 - 50
SiO_2	50 - 49
Otros	0.5
LOI	0.5

La conductividad térmica de la fibra es la siguiente:

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	k(KJ/m-hr- $^{\circ}\text{C}$)
315	251.22
540	460.57
760	711.79
870	879.27

3. Para evitar que la magnesia fundida reaccionara con la fibra cerámica y que la misma fibra alcanzara su temperatura de fusión, se colocó entre el material a fundir y la fibra una pared delgada de ladrillos de magnesia de alta calidad cuya composición química se dá a continuación:

Compuesto	%Peso
MgO	>97.00
CaO	< 1.60
SiO ₂	< 0.80
B ₂ O ₃	< 0.01

4. Tomando en cuenta que durante las fusiones el material fundido se desplaza hacia el fondo de la olla, se optó por proteger el mismo con una capa de la misma fibra cerámica que las paredes, además se le adicionó una capa de ladrillos de magnesia cuya composición química se dá a continuación:

Composición	%Peso
MgO	>97.0
CaO	< 2.3
SiO ₂	< 0.7
B ₂ O ₃	< 0.1

En la figura 12 se muestra un corte transversal de la olla del horno con los aislantes utilizados y sus dimensiones en milímetros.

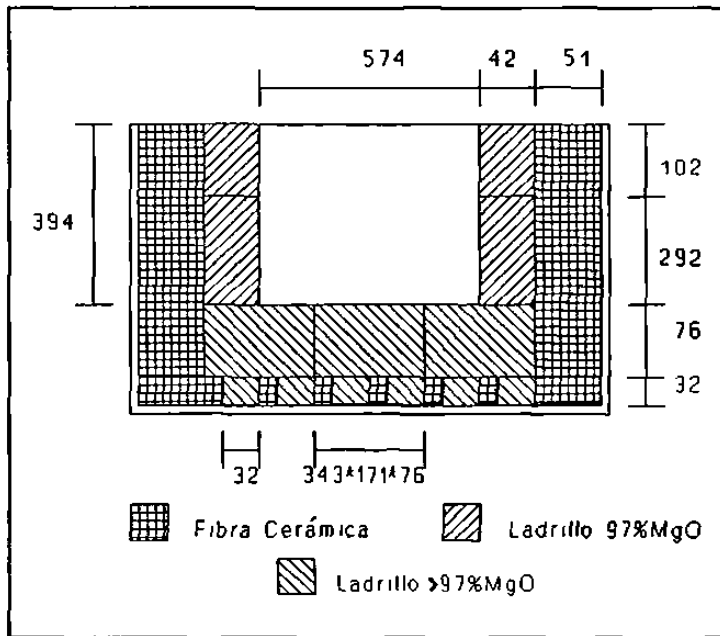


Fig. 12. Corte transversal de la olla del horno.

5. Se practicaron orificios para alimentación de material, cerca de los electrodos, en la tapa del horno, con la finalidad de que al alimentar se protegieran las paredes de la radiación del arco eléctrico. En la figura 13 se muestran los orificios de alimentación, de los electrodos y de los gases de fusión.

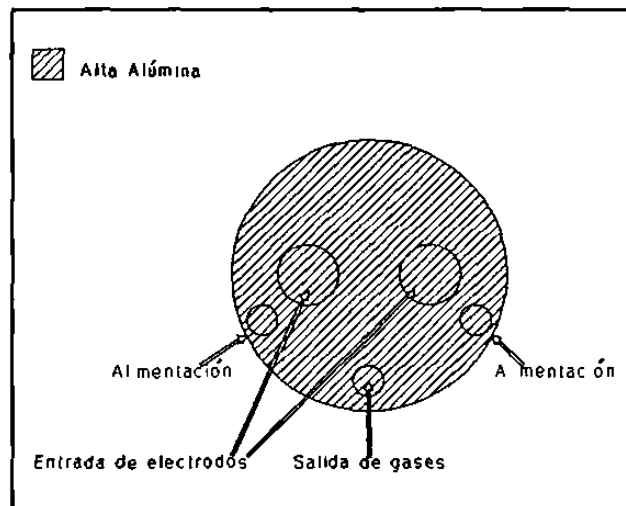


Fig. 13. Vista superior de la tapa del horno.

Las calidades de los materiales evaluados en este trabajo se clasifican de la manera siguiente:

QMS	QUIMAR sinterizada
QRS	QUIREY sinterizada

Las otras dos variables que se trabajan son los tiempos de fusión y los tiempos de enfriamiento, de donde se consideraron 3 tiempos para cada uno y fueron los siguientes:

Tiempos de fusión (min.)	Tiempos de enfriamiento (min.)
45	20
60	40
90	100

Las combinaciones de las calidades de material con los tiempos de fusión y de enfriamiento se dan en la tabla 7. Como se observa son un total de diez experimentos, los cuales se realizan en el orden de aparición por causas de facilidad de maniobra durante las pruebas.

GRUPO	No. DE EXPERIMENTO	CALIDAD DE MATERIAL	TIEMPO DE ENFRIAMIENTO	TIEMPO DE FUSION
1	1	QUIMAR	20 min	45 min
1	2	QUIMAR	20 min	60 min
1	3	QUIMAR	20 min	90 min
1	4	QUIMAR	40 min	60 min
1	5	QUIMAR	100 min	60 min
2	6	QUIREY	20 min	45 min
2	7	QUIREY	20 min	60 min
2	8	QUIREY	20 min	90 min
2	9	QUIREY	40 min	60 min
2	10	QUIREY	100 min	60 min

Tabla 7. Matriz de diseño de los experimentos.

5.4. OBJETIVOS DE LOS EXPERIMENTOS

1. *Analizar el efecto del tiempo de fusión, a un mismo tiempo de enfriamiento, sobre el tamaño de cristal obtenido para cada calidad de magnesia; lo cual se hace comparando los resultados de los experimentos 1,2,3 entre sí del grupo 1 y 6,7,8 del grupo 2.*

Con el mismo bloque de análisis entre tiempos de fusión y calidad del material, obtener comparaciones de los consumos específicos de energía y consumos de electrodos.

2. *Analizar el efecto del tiempo de enfriamiento, a un mismo tiempo de fusión, sobre el tamaño de cristal obtenido para cada calidad de magnesia; lo cual se hace comparando los resultados de los experimentos 2,4,5 entre sí del grupo 1 y 7,9,10 del grupo 2.*

3. *Hacer un análisis de los fenómenos ocurridos en el proceso de fusión, en base a las observaciones experimentales y al análisis de las muestras obtenidas.*

5.5. DESCRIPCION DE PRUEBAS

Todas las pruebas realizadas en la experimentación de este trabajo, siguen la misma secuencia que a continuación se describe; las diferencias en las pruebas son para algunos casos la calidad del material y/o para otros los tiempos de fusión y/o los tiempos de enfriamiento.

Una prueba consiste en llenar la olla de fusión con 60 kgs de material a fundir; con la finalidad de proteger las paredes del horno, el material es acomodado tal como se muestra en la figura 14. Las dimensiones indicadas de la cama de magnesia, son con la finalidad de proteger tanto el fondo de la olla como la tapa del horno. Sobre la cama de magnesia, en el centro de la olla, se coloca una barra de carbón (grafito) de 15 cm de longitud y 60 grs de peso medidos, tal como se muestra en la figura 14; esta barra de carbón es la que cierra el circuito eléctrico cuando se inicia la operación del horno.

Al arrancar la operación de fusión, el sistema de enfriamiento es puesto en marcha y los electrodos son colocados encima de la barra de carbón, de tal forma que se forme un arco eléctrico entre ellos y que el calor radiado por él, eleve la temperatura de la magnesia hasta hacerla conductora eléctrica; una vez que la magnesia alcanza su punto de conducción eléctrica, el carbón residual de la barra es consumido durante el resto de la fusión.

Durante la fusión, una vez establecida la corriente en el arco a 1500 Amps., se hacen alimentaciones de magnesia en lotes de 1 kg cada 2.5 minutos aproximadamente. La duración de la fusión dependerá del experimento que se esté realizando.

Una vez terminada la fusión, los electrodos son retirados, el sistema eléctrico se desconecta, el horno es cubierto con fibra cerámica aislante de 10 cm de espesor para resguardar el calor; así es mantenido durante el tiempo de enfriamiento dependiendo del experimento. Posteriormente, el horno es destapado, provocándole un enfriamiento brusco al material y evitando así que los cristales del mismo sigan creciendo. La muestra es extraída del horno y dejada enfriar al aire libre.

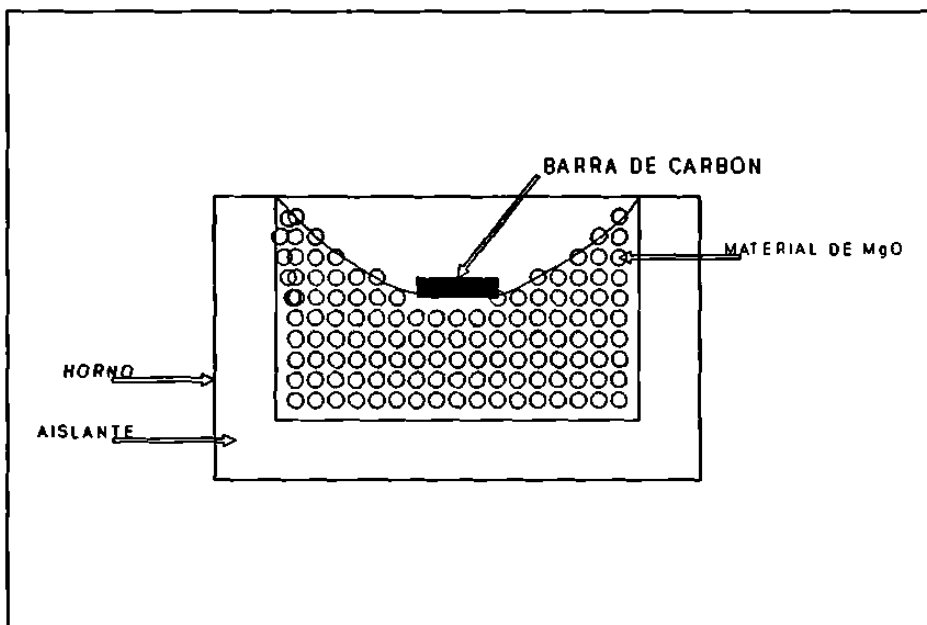


Fig. 14. Cama de briquetas de magnesia dentro del horno y colocación de la barra de carbón.

5.6. TECNICAS DE ANALISIS

El método utilizado para la determinación del diámetro promedio de cristal de la magnesia electrofundida, es el desarrollado por el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico de Peñoles.

En realidad el método fue desarrollado para la medición de tamaños de cristales de magnesia sinterizada, la única diferencia en el análisis está en la magnificación utilizada. El método consta de las etapas siguientes:

1. Preparación de la muestra

- a) Homogenización de la muestra, quebrándolas y obteniendo una fracción de -4+6 mallas.
- b) Se encapsula la fracción en resina, haciendo vacío para permitir la penetración de ésta en los poros abiertos. Dejar fraguar.
- c) Pulir a acabado espejo (desbaste grueso y fino con cinco pasos de lijas, pulido grueso con pasta de diamante de 6 micrones y pulido fino con pastas de alúmina de 1.0, 0.3 y 0.05 micrones).

2. Método de medición

2.1. Consideraciones

- a) Valor medido: Diámetro de volumen medio
- b) Técnica empleada: Microscopía Óptica por Luz Reflejada y Análisis de Imágenes.
- c) Número de datos que se obtienen: 500 mínimo

d)Magnificación: 500X (50X para magnesia electrofundida).

12. Procedimiento de obtención de datos

a)Fijar un punto de inicio de medición, seleccionando algún extremo de la probeta.

b)En el campo seleccionado medir aquellos cristales que coincidan con el eje horizontal de la retícula de medición.

c)El diámetro de cada cristal corresponde a la magnitud del segmento que divide al cristal en dos secciones de área equivalente.

d)Una nueva área de análisis se obtiene moviendo tres campos de observación.

e)Se efectúan mediciones en toda el área expuesta de la probeta pulida.

2.3. Presentación de los datos

Los datos son agrupados en rangos con progresión geométrica, donde cada rango varía en proporción $\sqrt[2]{2}$. La selección de este tipo de clases se basa en que la resolución es prácticamente constante, por lo que los errores de las mediciones son equivalentes en cada rango.

2.4. Cálculo del diámetro promedio del cristal (DPC)

El diámetro promedio es obtenido con la relación siguiente:

$$DPC = \frac{\sum_i d_i^3 \times f_i}{\sum_j d_j^2 \times f_j}$$

donde

d: el tamaño promedio de la clase de un rango dado

f: frecuencia numérica de d

Debido al gran tamaño de cristales obtenidos en la experimentación, fué necesario analizar las muestras a una magnificación de 50X.

Los BSG (Bulk Specific Gravity) fueron obtenidos de acuerdo a la norma C 357-70 de la ASTM, la cual describe el método de prueba para densidad "bulk" de materiales refractarios granulares.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

6.1. RESULTADOS GENERALES

En las figuras de la 15 a la 24 se muestran los resultados sobre los tamaños de cristal obtenidos para cada experimento; en estas gráficas se representan en el eje de las abscisas los tamaños de cristales en micrómetros; sobre el eje de las ordenadas se representa la frecuencia en % de cada tamaño de cristal. En el recuadro que aparece en la parte superior derecha de cada gráfica, se da la media estadística del tamaño de cristales obtenidos en cada experimento.

De la figura 15 a la 19 se muestran los resultados para la calidad de QUIMAR y de la 20 a la 24 se muestran los resultados para la calidad de QUIREY. Es importante mencionar que realmente los cristales obtenidos superaron las 12000 μm en tamaño, sólo que al preparar las muestras para su análisis, muchos monocristales son quebrados a tamaños más pequeños.

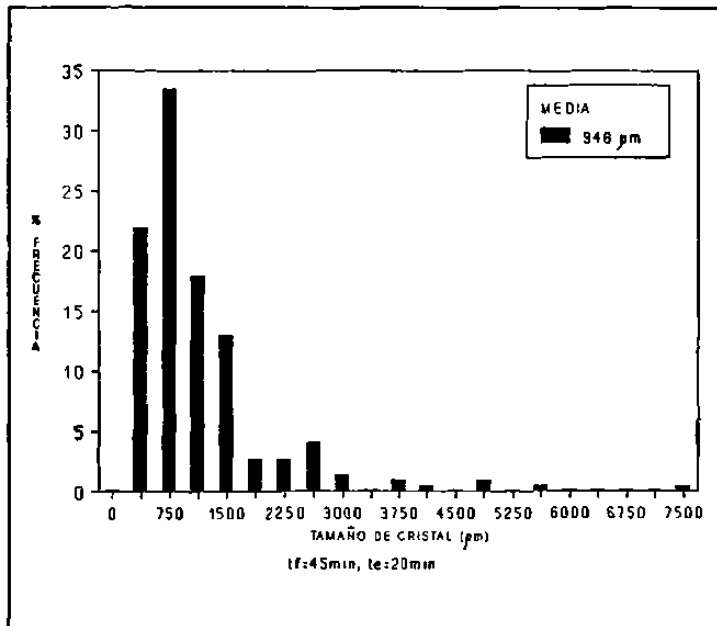


Fig. 15. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 1 con calidad de QUIMAR.

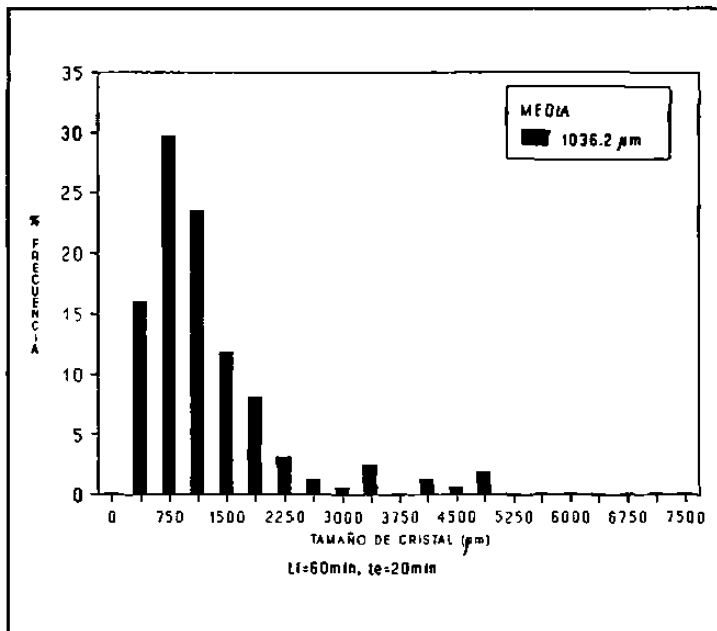


Fig. 16. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 2 con calidad de QUIMAR.

63097

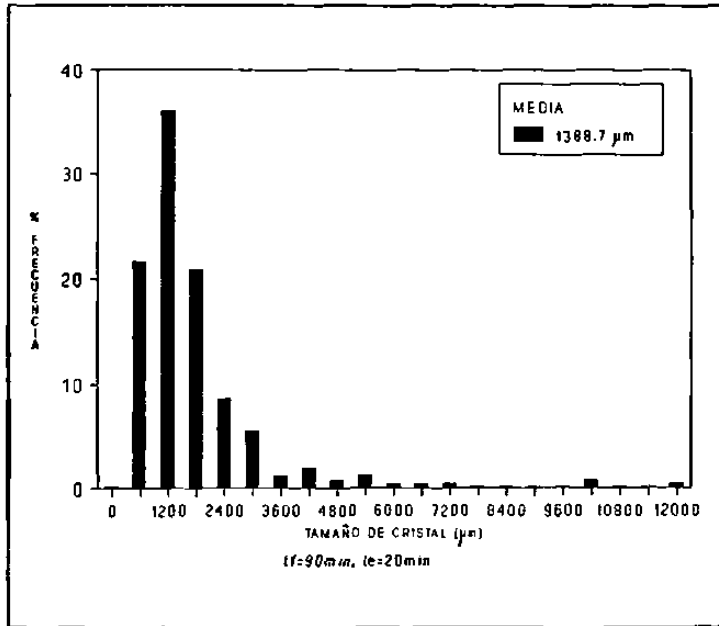


Fig. 17. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 3 con calidad de QUIMAR.

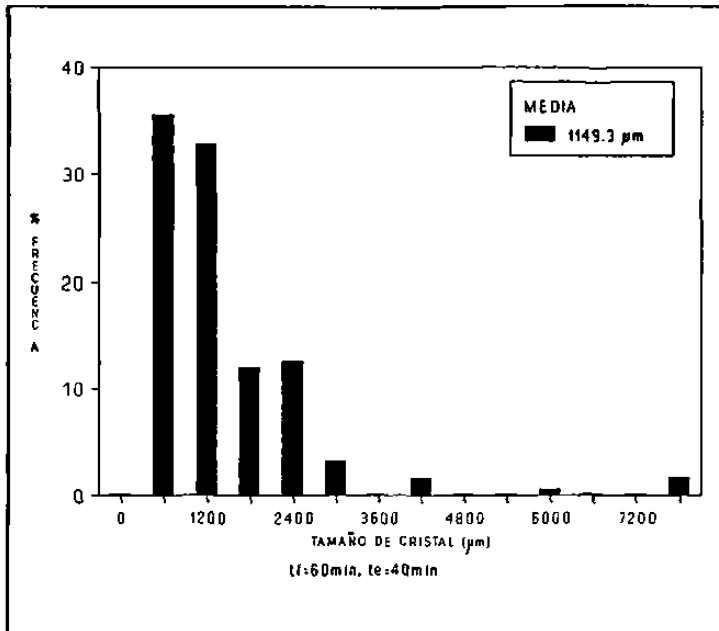


Fig. 18. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 4 con calidad de QUIMAR.

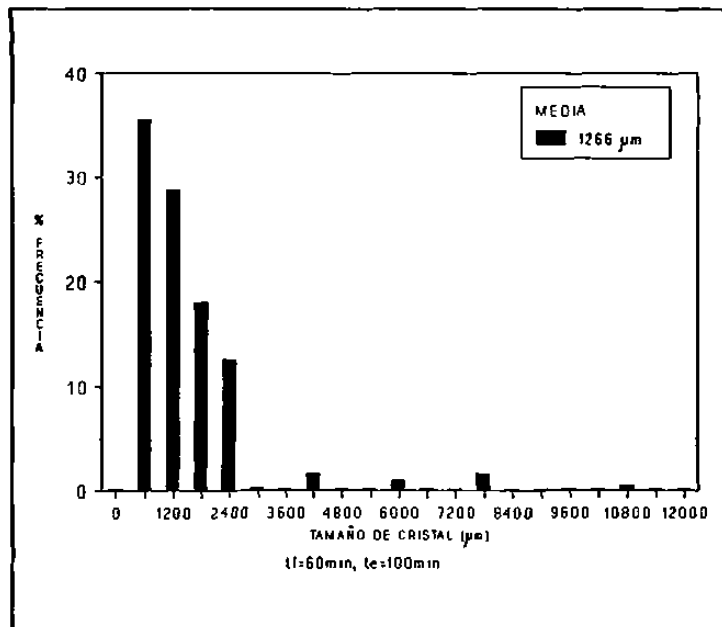


Fig. 19. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 5 con calidad de QUIMAR.

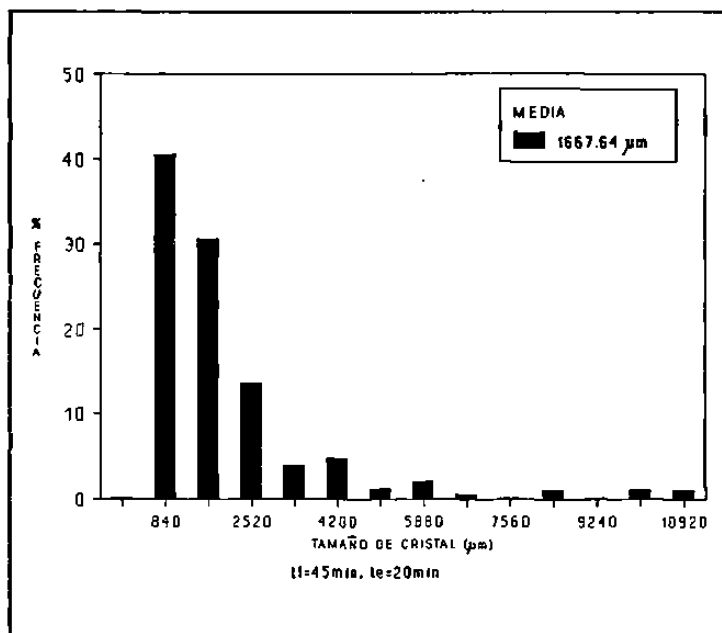


Fig. 20. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 6 con calidad de QUIREY.

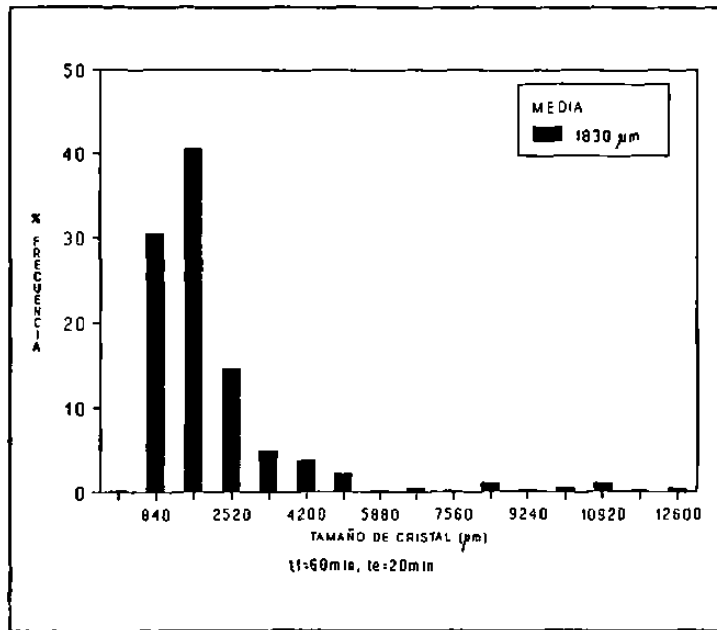


Fig. 21. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 7 con calidad de QUIREY.

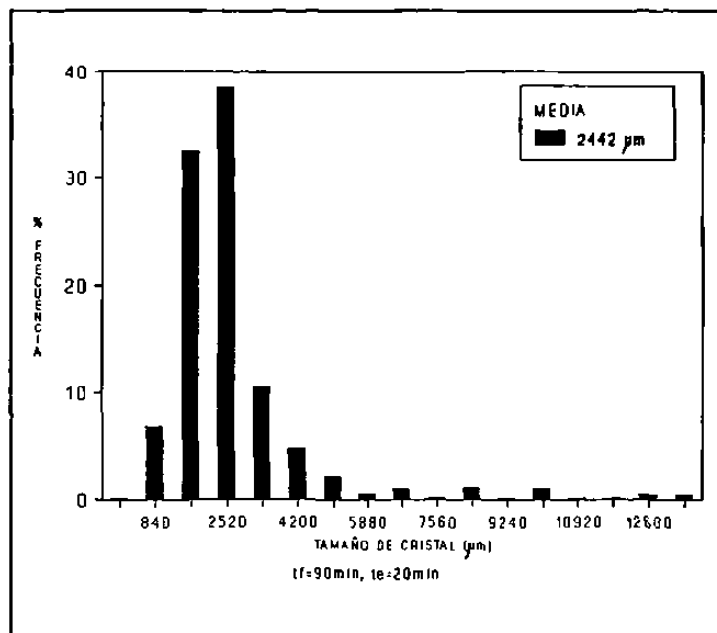


Fig. 22. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 8 con calidad de QUIREY.

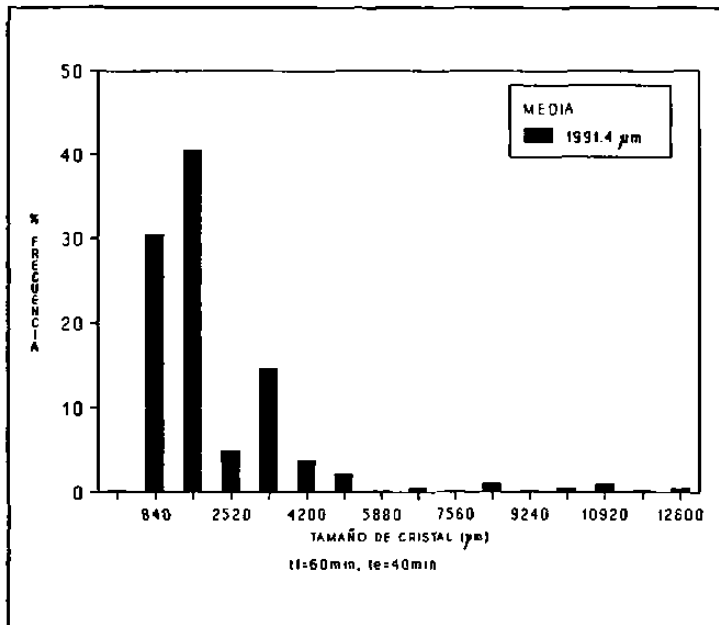


Fig. 23. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 9 con calidad de QUIREY.

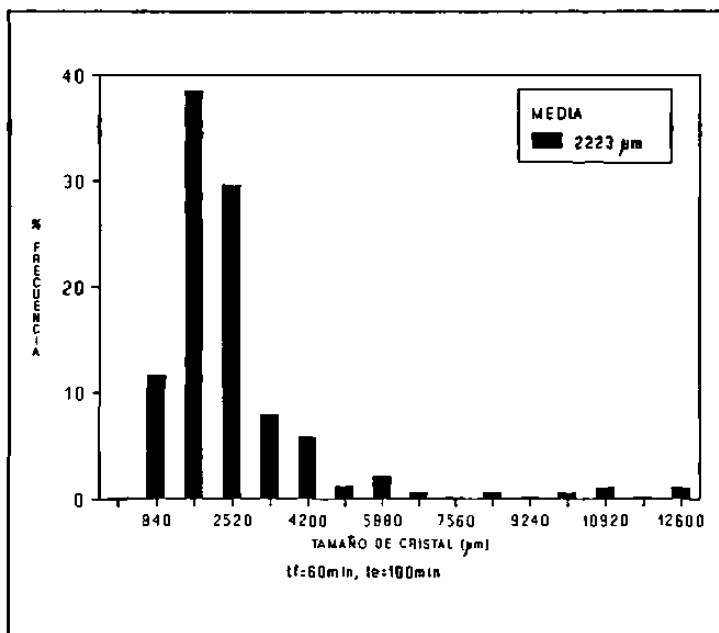


Fig. 24. Resultados estadísticos de tamaños de cristal del experimento 10 con calidad de QUIREY.

6.2. RESULTADOS DE TIEMPOS DE FUSION Y ENFRIAMIENTO

Haciendo una observación directa en las figuras anteriores se aprecia lo siguiente:

Para ambas calidades de QUIMAR y QUIREY, el crecimiento de cristales se vió más favorecido con el incremento en los tiempos de fusión.

Para ambas calidades de QUIMAR y QUIREY, el crecimiento de cristales se vió más favorecido con el incremento en los tiempos de enfriamiento.

Para ambas calidades de QUIMAR y QUIREY, el crecimiento de cristales se vió más favorecido con el incremento en los tiempos de fusión que en los tiempos de enfriamiento.

Las figuras 25 y 26 muestran comparaciones en tamaños de cristal entre tiempos de fusión y de enfriamiento para las calidades de QUIMAR y QUIREY respectivamente. En estas gráficas trazadas con los puntos obtenidos de la experimentación, se observa claramente la tendencia de crecimiento de los cristales al incrementar los tiempos de fusión y/o enfriamiento. Se observa además que la tendencia de crecimiento de las curvas 1 son menos pronunciadas que las curvas 2.

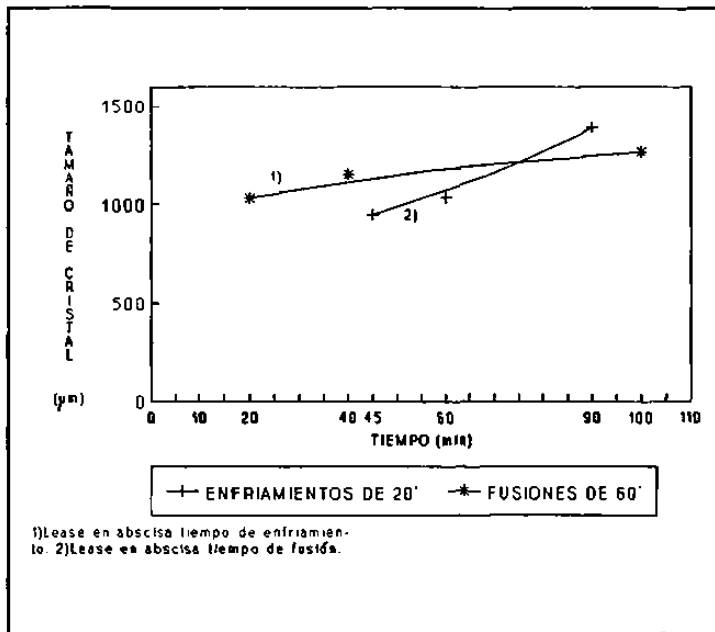


Fig. 25. Comparación en tamaños de cristales entre tiempos de fusión y enfriamiento para la calidad de QUIMAR.

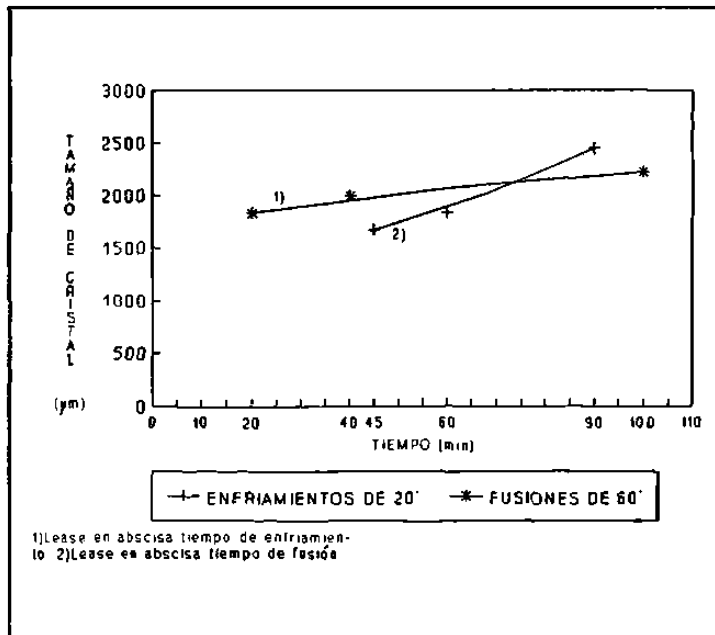


Fig. 26. Comparación en tamaños de cristales entre tiempos de fusión y enfriamiento para la calidad de QUIREY.

La explicación a lo anterior es la siguiente:

En la figura 27.a) se representan los electrodos y el nivel superior de la cama de magnesia marcado por el nivel 1 al inicio del experimento, $t_0=0$. Después de un tiempo $t_x=X$ de haber iniciado el experimento, el nivel superior del baño estará en el marcado por el nivel 2 según se muestra en la figura 27.b); lo cual se debe a la alimentación de material. A un tiempo muy cercano a t_0 el material del nivel 1 estuvo fundido; conforme el nivel superior del baño se levantó, el material del nivel 1 estuvo solidificando y el crecimiento de cristales se comenzó a presentar. Esto debido a que la fusión de magnesia se lleva a cabo sólo en zonas muy próximas a la fuente de calor (el arco eléctrico). En el intervalo de tiempo de t_0 a t_x el material del nivel 1 no tuvo la temperatura de fusión, pero se mantuvo a una temperatura tal que le permitió que los cristales formados estuvieran creciendo durante todo el tiempo restante de la fusión; es decir, que a mayor tiempo de fusión más tiempo tuvieron los cristales del nivel 1 para crecer.

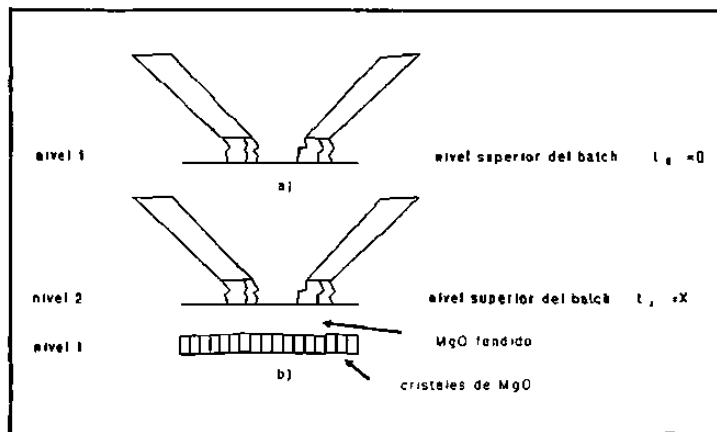


Fig. 27. Representación de los niveles de la cama de magnesia durante la fusión; a) al tiempo t_0 y b) al tiempo t_x .

Para tener una mejor referencia de los efectos de los tiempos de fusión y enfriamiento sobre el crecimiento, se hace el análisis siguiente:

Para la calidad de QUIREY, tomando como referencia la fusión de 60 minutos con 20 minutos de enfriamiento, el tamaño de cristales hasta aquí obtenido es de $1830 \mu\text{m}$. A partir de aquí, continuar la fusión hasta completar 90 minutos y dejar enfriar los mismos 20 minutos (como el experimento 8), significaría obtener un tamaño de cristales de $2442 \mu\text{m}$ lo que significa que el tamaño de cristales se vería incrementado en un 33%. Por otro lado, si la fusión se detiene y se deja enfriar durante 80 minutos para completar 100 minutos de enfriamiento (como el experimento 10), el tamaño de cristales a obtener sería de $2223 \mu\text{m}$, es decir su crecimiento sería de un 21%. En las gráficas 28 y 29 se representan los efectos de crecimiento de cristal en valores porcentuales para las calidades de QUIMAR y QUIREY respectivamente, tomando como referencia los tamaños de cristales obtenidos con los experimentos de 60 minutos de fusión y 20 minutos de enfriamiento, para cada calidad.

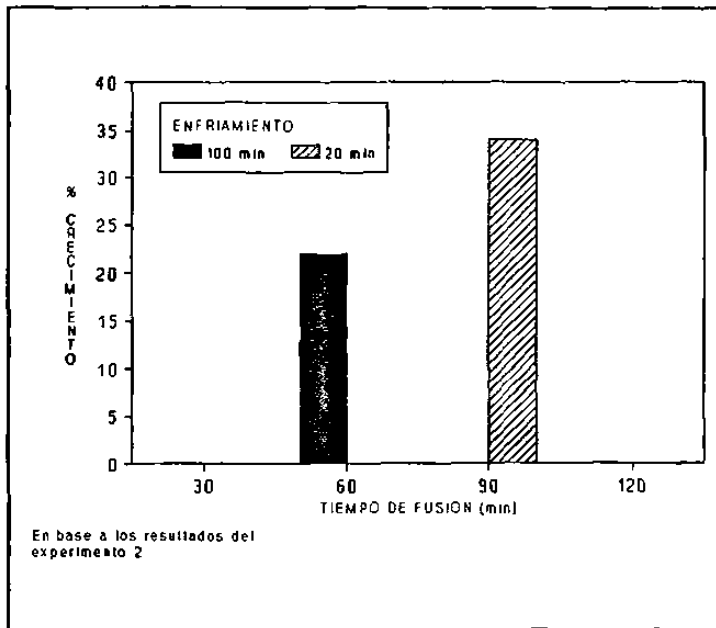


Fig. 28. Comparación en el efecto de crecimiento de cristales entre ajustes de tiempo de fusión y enfriamiento, calidad de QUIMAR.

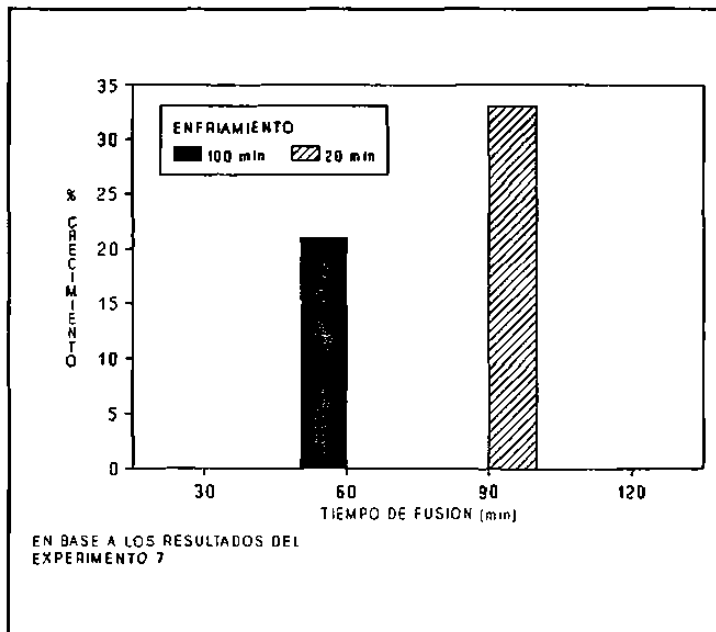


Fig. 29. Comparación en el efecto de crecimiento de cristales entre ajustes de tiempos de fusión y enfriamiento, calidad QUIREY.

6.3. RESULTADOS DE LAS CALIDADES DE QUIMAR Y DE QUIREY

En las figuras 30 y 31 se muestran comparaciones en tamaños de cristal entre las calidades de QUIMAR y QUIREY en función de los tiempos de fusión y enfriamiento respectivamente.

Como puede observarse en ambas figuras, los tamaños de cristales para la calidad de QUIREY son mayores, aproximadamente el doble, que los obtenidos para la calidad de QUIMAR. Lo anterior se debió a lo siguiente:

La cantidad de impurezas en la magnesia con calidad de QUIMAR es del orden de 3%, mientras que en la magnesia con origen de QUIREY es de 1%. Estas impurezas impiden el crecimiento de los cristales de MgO durante la solidificación. La figura 32 muestra una micrografía tomada a 150X, que corresponde a una muestra del experimento 2, en el que se fundió magnesia con calidad de QUIMAR; en ésta se aprecia una especie de río de una fase líquida (de bajo punto de fusión) corriendo en el interior de un monocristal de magnesia, el desenfoque observado en los extremos de la micrografía se debe a que la fase líquida sube a través del cristal con una inclinación de aproximadamente 45° con respecto al plano de la muestra.

Por otro lado, durante la solidificación y crecimiento de cristales, las impurezas inhiben la unión directa de los cristales de magnesia y su crecimiento; en la figura 33 se muestra una micrografía tomada a 37.5X a una muestra del experimento 1, en el que se

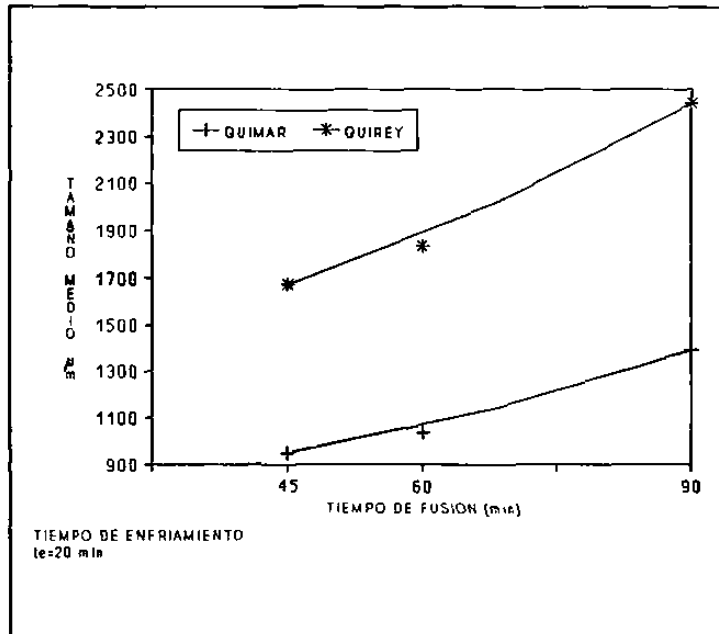


Fig. 30. Comparación en tamaños de cristal entre calidades de QUIMAR y QUIREY, en función del tiempo de fusión.

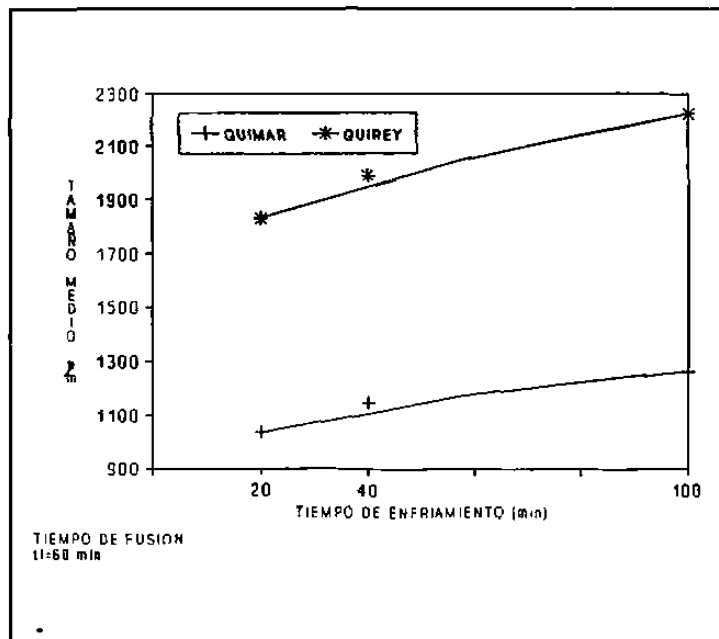


Fig. 31. Comparación en tamaños de cristal entre calidades de QUIMAR y QUIREY, en función del tiempo de enfriamiento.

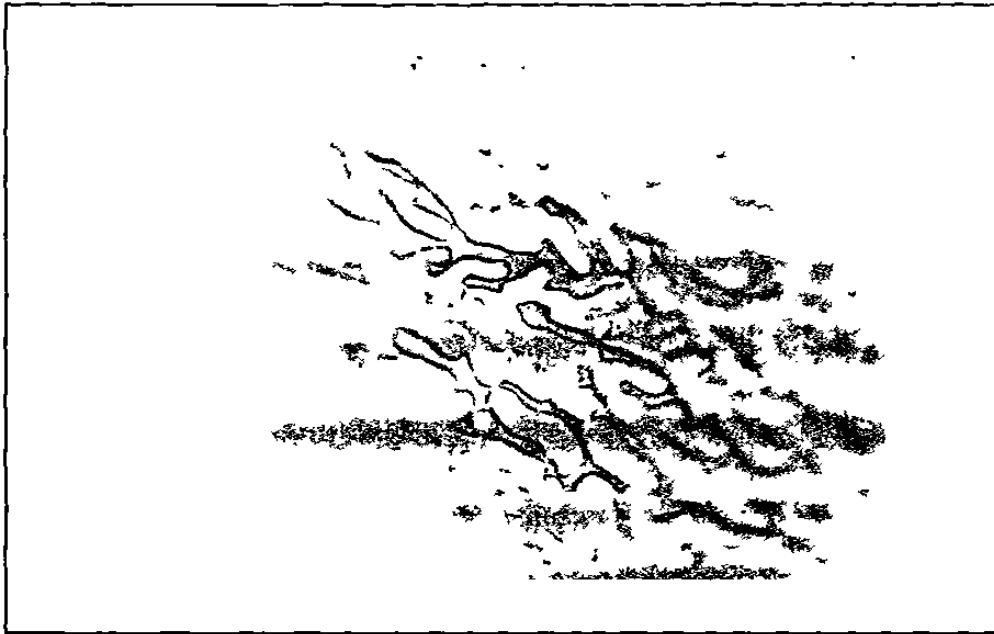


Fig. 32. Micrografía tomada de la muestra del experimento 2, mostrando segregación de fase líquida. 150X.

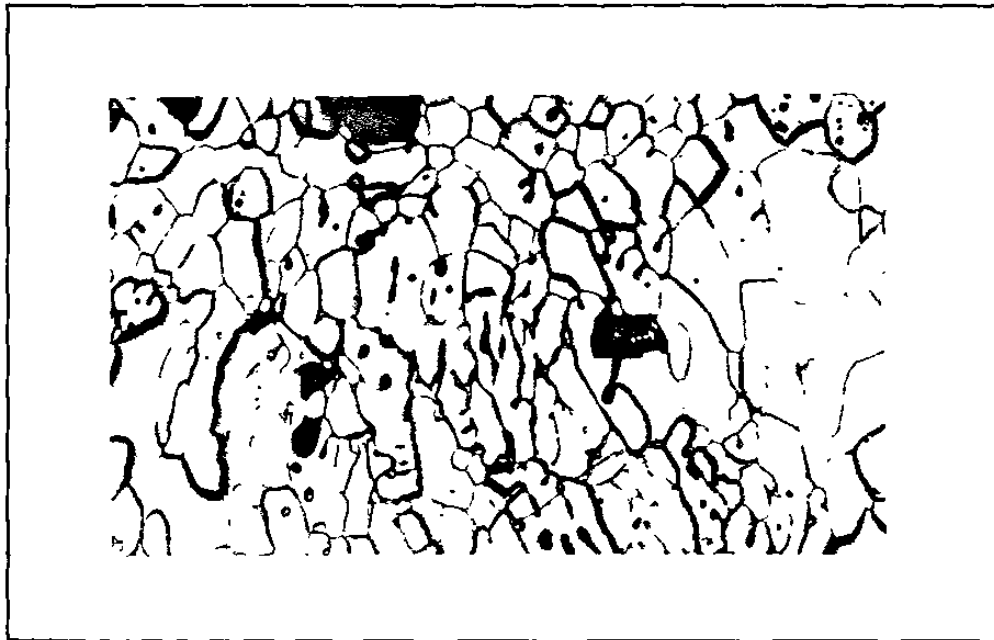


Fig. 33. Micrografía tomada de la muestra del experimento 1, mostrando segregación de fase líquida intercrystalina. 37.5X.

fundió magnesia con calidad de QUIMAR. Nótese las fases de bajo punto de fusión entre cristales de MgO. Como puede observarse, todas estas fases líquidas llevan una misma dirección durante la segregación.

En la tabla 8 se muestran los resultados de los análisis químicos de las muestras de magnesia electrofundida de cada experimento realizado con calidad de QUIMAR. En esta tabla puede observarse la disminución de la cantidad de impurezas de la magnesia electrofundida con respecto a la magnesia antes de fundirla. La misma observación puede hacerse de la tabla 9 en la que se proporcionan los resultados de los análisis químicos de la magnesia electrofundida de los experimentos realizados con la calidad de QUIREY.

Muestras	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Original	97.01	2.14	0.48	0.12	0.06	0.12
Exp. 1	97.93	1.5	0.37	0.09	0.05	0.03
Exp. 2	97.96	1.4	0.45	0.09	0.06	0.02
Exp. 3	98.17	1.4	0.33	0.01	0.05	0.02
Exp. 4	97.86	1.5	0.45	0.08	0.06	0.02
Exp. 5	97.67	1.7	0.43	0.09	0.05	0.03

Tabla 8. Análisis químico de las muestras de MgO antes y después de fundirse, calidad de QUIMAR.

Muestras	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃
Original	99.01	0.70	0.13	0.10	0.06	.001
Exp. 6	99.14	0.68	0.10	0.02	0.05	0.0
Exp. 7	99.18	0.65	0.08	0.03	0.05	0.0
Exp. 8	99.15	0.67	0.08	0.06	0.03	0.0
Exp. 9	99.11	0.65	0.09	0.09	0.05	0.0
Exp. 10	99.19	0.63	0.06	0.07	0.04	0.0

Tabla 9. Análisis químico de las muestras de MgO antes y después de fundirse, calidad de QUIREY.

En la tabla 10 se proporcionan los BSG obtenidos para ambas calidades QUIMAR y QUIREY antes y después de fundirse. La diferencia de los BSG entre las dos calidades se debe a que la calidad de QUIMAR presenta mayor porosidad.

QUIMAR	Original	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4	Exp. 5
BSG	3.41	3.44	3.44	3.45	3.44	3.45
QUIREY	Original	Exp. 6	Exp. 7	Exp. 8	Exp. 9	Exp. 10
BSG	3.42	3.45	3.46	3.47	3.46	3.46

Tabla 10. Gravedades específicas (BSG) obtenidas para ambas calidades QUIMAR y QUIREY antes y después de fundirse, gr/cm³.

6.4. CONSUMOS DE ENERGIA Y ELECTRODOS

La figura 34 muestra los puntos experimentales de consumos de energía y de electrodos en KWH/Kg de MgO fundido y en gr., respectivamente; en función del tiempo de fusión para la calidad de QUIMAR.

Observando la curva de energía, se nota la tendencia a disminuir conforme el tiempo de fusión se incrementa, la razón es la siguiente:

Cuando una fusión de magnesia se inicia, la carga está totalmente fría por lo que gran cantidad del tiempo en cada experimento se invierte en calentar todas las partes frías del horno y de la carga. Entonces en fusiones de corto tiempo se consumía menos calor para que en fusiones de largo tiempo, obteniendo también menos MgO fundido.

Por otro lado en la misma figura 34 se observa como el consumo de electrodos se incrementa al aumentar el tiempo de la fusión, lo cual se debe a la constante reacción entre el carbón y el MgO.

Para la calidad de QUIREY se presentan los mismos comportamientos que con QUIMAR; en la figura 35 se presentan los puntos experimentales obtenidos.

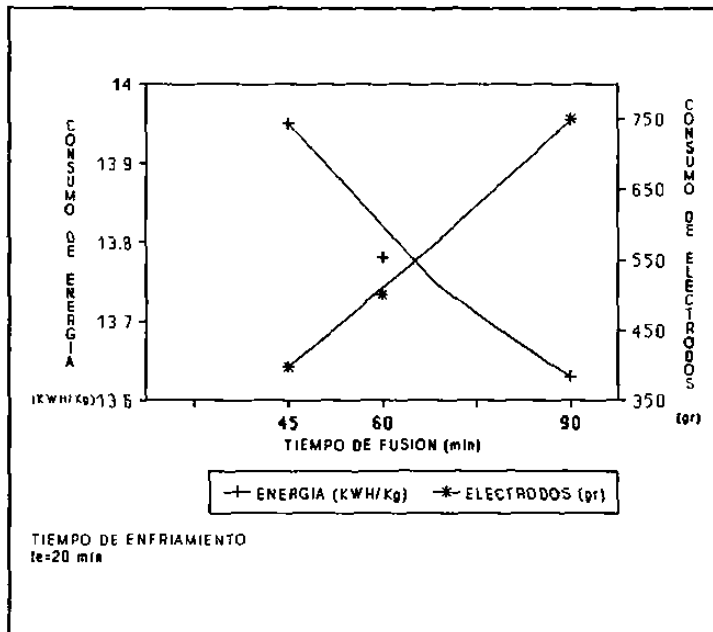


Fig. 34. Consumos de energía y electrodos en función del tiempo de fusión para la calidad de QUIMAR.

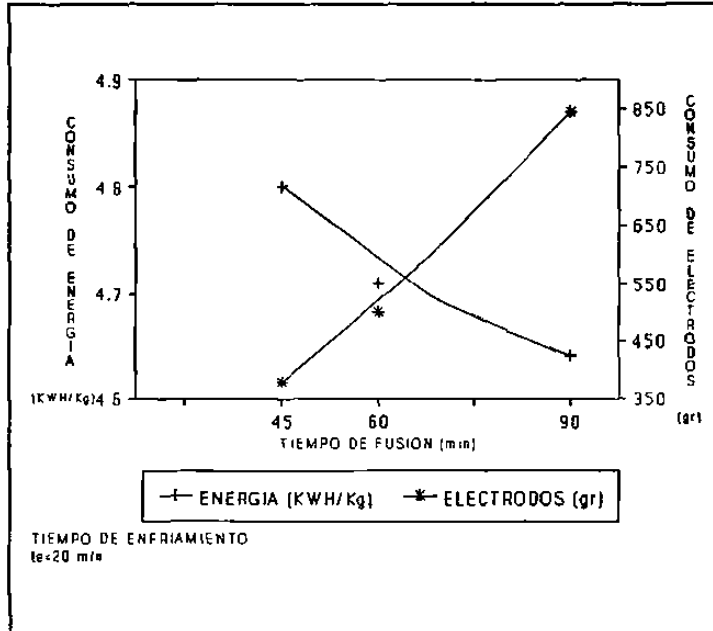


Fig. 35. Consumos de energía y electrodos en función del tiempo de fusión para la calidad de QUIREY.

En la figura 36 se hace una comparación en consumos específicos de energía entre las calidades de QUIMAR y QUIREY en función del tiempo de fusión. Como puede observarse el consumo en la calidad de QUIREY es mucho más bajo que en la calidad de QUIMAR. Lo anterior es debido al grado de compactación de las briquetas y a la porosidad; la briketa de MgO de QUIMAR generalmente presenta un alto grado de porosidad, mientras que la de QUIREY se presenta mucho más compacta. Un alto grado de porosidad en las briquetas implica una resistencia mayor al paso de la corriente eléctrica a través de ella y una disminución en la homogenización de la temperatura, por lo que la energía necesaria para la fusión se ve incrementada.

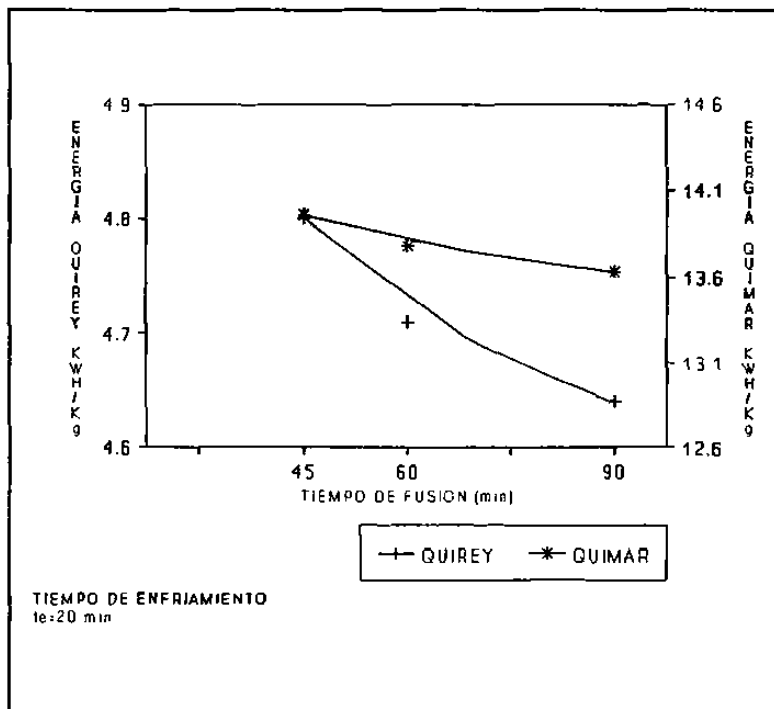


Fig. 36. Comparación en consumos de energía entre las calidades de QUIMAR y QUIREY.

6.5. OBSERVACIONES GENERALES

6.5.1 OBSERVACIONES EN LAS PRUEBAS DE FUSION

La fusión de magnesia en horno de arco eléctrico implica una serie de fenómenos desconocidos con un alto grado de peligrosidad; además de los problemas de proceso que deben ser tratados con sumo cuidado para obtener un producto con las características deseables.

El primer problema con el que se presenta el proceso, es el arranque de la fusión; como ya se explicó en el capítulo 4., la magnesia no es conductora eléctrica a temperatura ambiente. Para el propósito experimental de este trabajo como se mencionó en el capítulo 5 hubo necesidad de utilizar una barra de carbón para el arranque de las fusiones. En la figura 37 se muestra la posición de la barra de carbón dentro del horno. Otro problema es contar con un contenedor que pueda soportar la alta temperatura del MgO fundido, las alternativas tomadas en los experimentos de este trabajo dieron muy buenos resultados, al grado que las paredes del horno no sufrieron deterioros graves en su estructura. Una vez iniciada la fusión de MgO, la reacción de reducción entre el MgO y el carbón en barra y de los electrodos se presenta durante toda la prueba. La manifestación de esta reacción es muy severa debido a la evaporación del Mg⁺

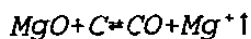




Fig. 37. Posición de la barra de carbón sobre la cama de magnesio dentro del horno.

La reacción anterior es tratada en el anexo I. El escape del magnesio metálico a la atmósfera provoca que la reacción de oxidación del Mg^+ se lleve a cabo, presentándose en la boquilla de escape de gases del horno una flama anaranjada brillante; encima de ésta, se presenta una nube de polvo blanco muy fino. De acuerdo a los análisis químicos de este polvo, resulta ser MgO de alta pureza; un análisis se dá a continuación:

Componente	% Peso
MgO	99.16
CaO	0.33
SiO_2	0.23
Al_2O_3	0.09
Fe_2O_3	0.17
B_2O_3	0.002

En la figura 38 se muestra la generación de finos durante una prueba de fusión; todo esto implica una pérdida de material de MgO, además de un alto grado de contaminación.

Durante los primeros 5 y 10 minutos del arranque de la prueba, la corriente eléctrica es muy inestable disparándose e interrumpiéndose, lo cual se debe a que la barra de carbón usada dentro del horno es altamente conductora y por ende la maniobra de los electrodos para estabilizar la corriente es muy difícil. Una vez que la magnesia se vuelve conductora eléctrica, la operación eléctrica es muy estable con una interrupción del arco eléctrico mínima. Esta estabilidad en el arco eléctrico permite tener un aceptable factor de potencia eléctrico (fp) en el circuito del horno; de acuerdo a algunas pruebas realizadas sobre la distorsión en la red eléctrica al fundir magnesia, el factor de potencia fué del orden de 0.90. Recordemos que gran parte de las pérdidas eléctricas en un horno de arco eléctrico para fusión de acero, se debe a las cargas reactivas inductivas causadas por las variaciones en corriente por la inestabilidad en el arco eléctrico, las cuales hacen bajar el factor de potencia. Es importante mencionar que la posición inclinada de los electrodos dentro del horno (ver figura 6), influyeron en la estabilidad del arco por la cercanía entre ellos durante las fusiones de MgO.

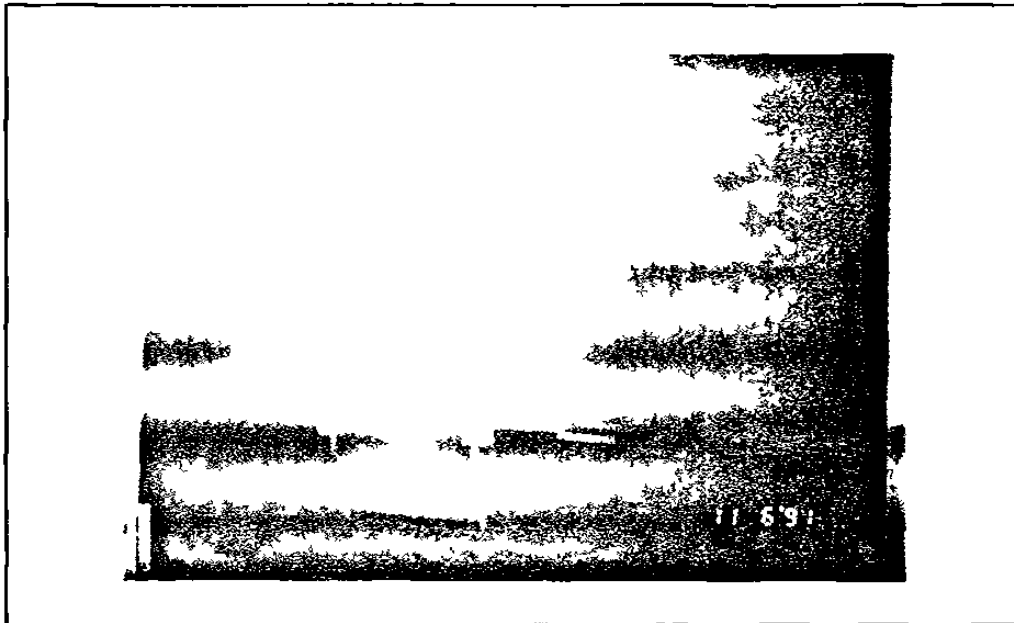


Fig. 38. Muestra de generación de finos en pruebas de fusión de magnesia.

6.5.2 OBSERVACIONES EN EL PRODUCTO DE MgO ELECTROFUNDIDO

En la figura 39 se muestra el aspecto exterior de una muestra de magnesia electrofundida de 9.5 Kg de peso; en ella se observan briquetas de MgO sin fundir adheridas al MgO fundido, formando una costra de magnesia con un alto grado de sinterizado.

En la figura 40 se muestra la misma pieza que en la figura 39 partida a la mitad, en la 40 se observa la parte interna de la muestra (izquierda en la fotografía) en la cual se observa una gran cantidad de cavidades y capas de cristales de MgO electrofundido. Las cavidades también observadas en la fotografía de la figura 41, se deben a que los gases y/o vapores formados dentro del baño fundido no lograron salir a la superficie, ya que la salida

estuvo bloqueada por los electrodos y posiblemente también de carga de MgO (técnica de arco sumergido). Por otro lado, cuando la fusión es terminada el MgO líquido (altamente viscoso) solidifica rápidamente en la superficie evitando así que los gases y/o vapores logren salir.

En la misma figura 41 se observan las capas de MgO electrofundido formadas dentro de la muestra. La capa cristalina indicada en la misma fotografía, corresponde al primer nivel de MgO que se fundió, solidificó y creció en forma radial con respecto al centro de la muestra; esta zona contiene monocristales de magnesia de alta pureza, muy densa y con forma alargada, libre de poros. La zona blanca también indicada en la fotografía de la figura 41, contiene cristales de MgO con un alto grado de porosidad y con una cierta concentración de impurezas. En la figura 42 se observa una interfase dentro de la zona de alta porosidad, en donde los cristales de MgO son del orden de $300\ \mu\text{m}$. La diferencia de las dos zonas mostradas en la figura 42 es la concentración de las fases de bajo punto de fusión (impurezas) en la zona superior en la fotografía; la zona de MgO con menor pureza fué la que estuvo a la más alta temperatura, deduciéndose entonces que las impurezas migran hacia la zona caliente. En la figura 43 se muestra una micrografía tomada a $37.5X$, de los cristales de la zona blanca de alta porosidad y alta pureza; nótese la forma alargada de los cristales los cuales tendieron a horientarse en una misma dirección hacia la zona caliente de la muestra. La alta porosidad observada se debe a que los gases y/o vapores formados durante la fusión quedaron atrapados dentro de los cristales más próximos.

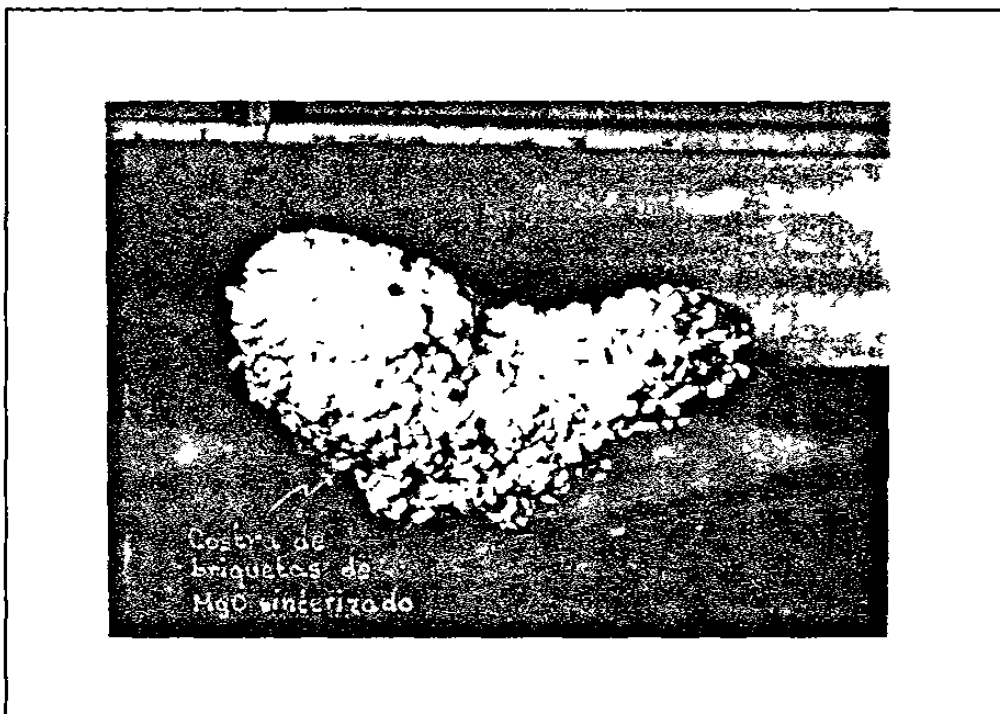


Fig. 39. Aspecto exterior de una muestra de MgO electrofundido de 9.5 kg.



Fig. 40. Aspecto interior de una muestra de MgO electrofundido de 9.5 kg.

En la figura 44 se muestra la interface formada entre la zona blanca de alta porosidad y la zona de cristales de MgO transparentes de alta pureza. La zona cristalina está formada por monocristales de magnesia con tamaños de hasta 30,000 μm de longitud; la opacidad en la zona de la parte superior de la misma fotografía en la figura 44, se debe a las impurezas presentes y a la alta porosidad en la zona así como a la desorientación de los cristales.

En la figura 45 se muestra un corte de la zona de monocristales transparentes alargados, con tamaños de hasta 30,000 μm . Estos monocristales presentan una gran cantidad de esfuerzos residuales y maclas provocados por el enfriamiento brusco de la muestra en los experimentos. En la figura 46 se muestra una micrografía tomada a 37.5X, donde se observan los monocristales alargados de la misma zona transparente, entre los cuales se observa una unión directa de la magnesia, es decir, se encuentra libre de fases líquidas y libre de porosidad.

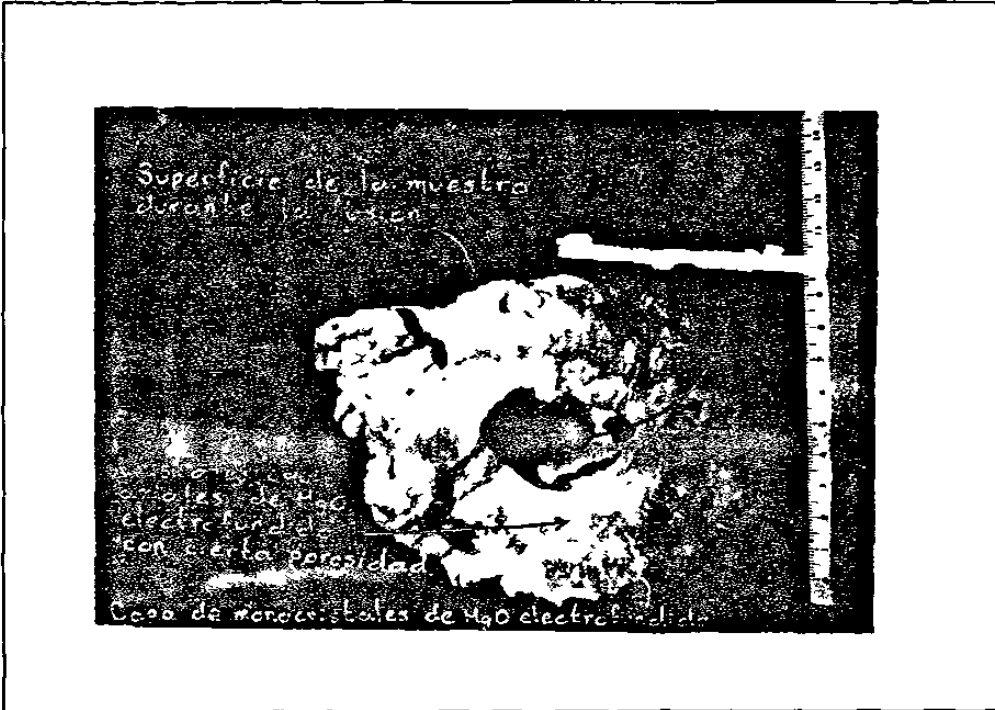


Fig. 41. Muestra de cavidades dentro de una muestra de MgO electrofundido.



Fig. 42. Muestra de la concentración de impurezas en la zona caliente (parte superior de color amarilla), en la zona central de alta porosidad de MgO electrofundido.

En la micrografía de la figura 47 también tomada a 37.5X, se muestra un corte transversal de los monocristales alargados de la zona transparente; el tamaño de éstos es del orden de 1500 μm . Nótese aquí también el enlace directo de los cristales de magnesia, no existiendo así fases líquidas y prácticamente con 0% en la porosidad.

La figura 48 muestra una micrografía tomada a 37.5X, obsérvese la segregación de fases líquidas desde los monocristales hasta lo que se supone la zona caliente en la muestra. En la figura 49 se muestra un monocristal de magnesia electrofundida, en el cual se observan la zona de alta porosidad (zona blanca) y la zona con 0% en porosidad (zona transparente). Nótese la tendencia a la formación de cubos perfectos, recordando que la estructura del MgO es cúbica. En la zona transparente se notan grietas provocadas por el enfriamiento brusco de las muestras, provocando así la alta fragilidad de estos monocristales.

Otro aspecto muy importante en la fusión de magnesia es que la barra de carbón usada para el arranque de las pruebas no debe ser muy grande, además de que los electrodos deben ser maniobrados de tal forma que los gases y/o vapores formados puedan salir libremente del baño de MgO fundido, evitando así la contaminación de los cristales de magnesia por carbón. En la figura 50 se muestra la parte interna de una muestra de magnesia contaminada por carbón, debido al exceso de carbón por la barra usada en el arranque.

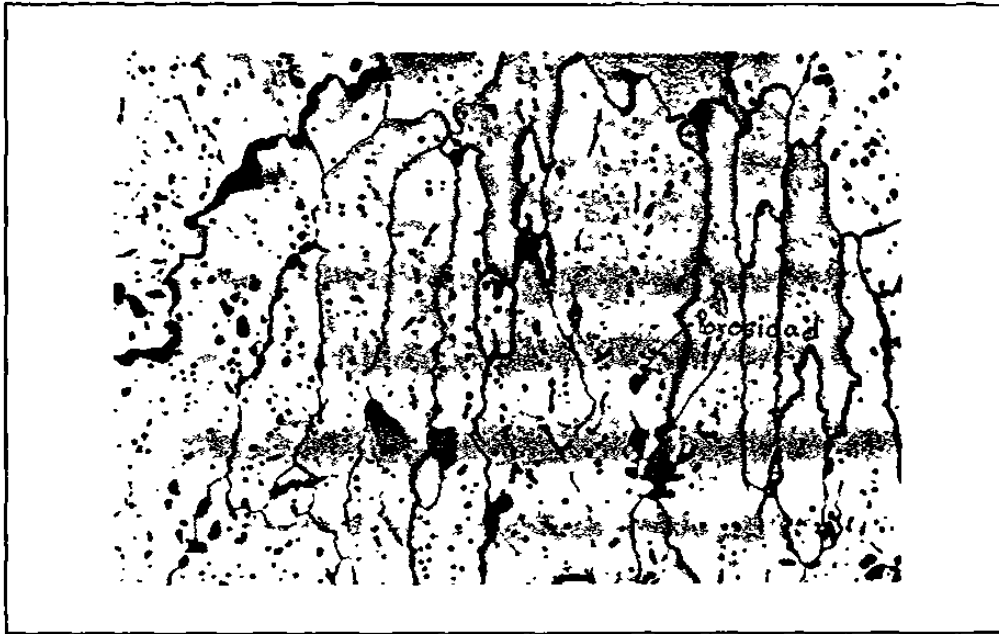


Fig. 43. Micrografía de cristales de la zona blanca de alta porosidad. 37.5X.

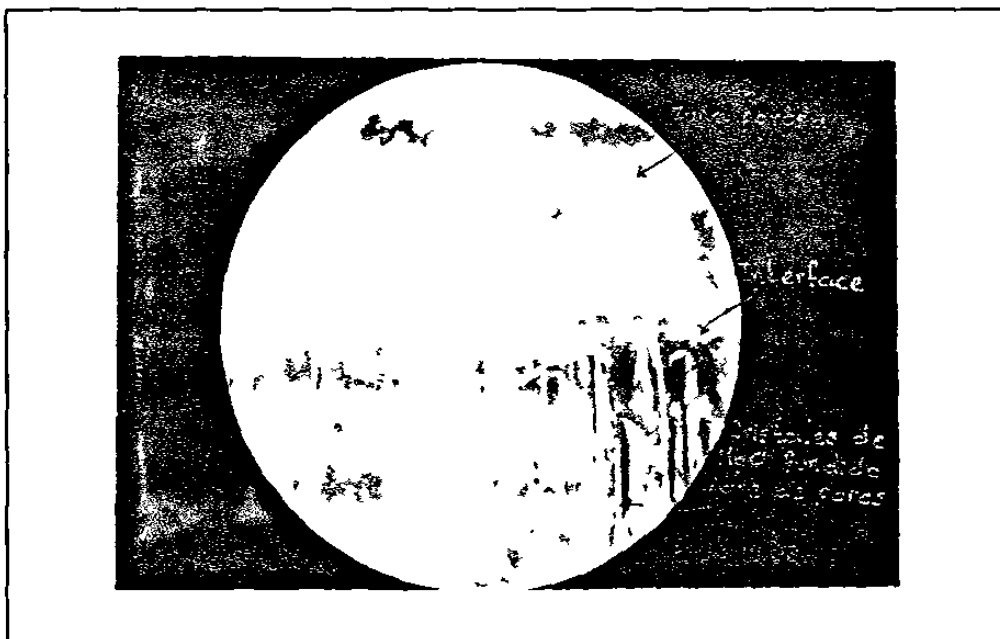


Fig. 44. Fotografía que muestra la interfase formada entre la zona blanca de alta porosidad y la zona de monocristales transparentes.



Fig. 45. Corte de la zona de monocristales transparentes alargados con tamaños de hasta $30,000 \mu\text{m}$.

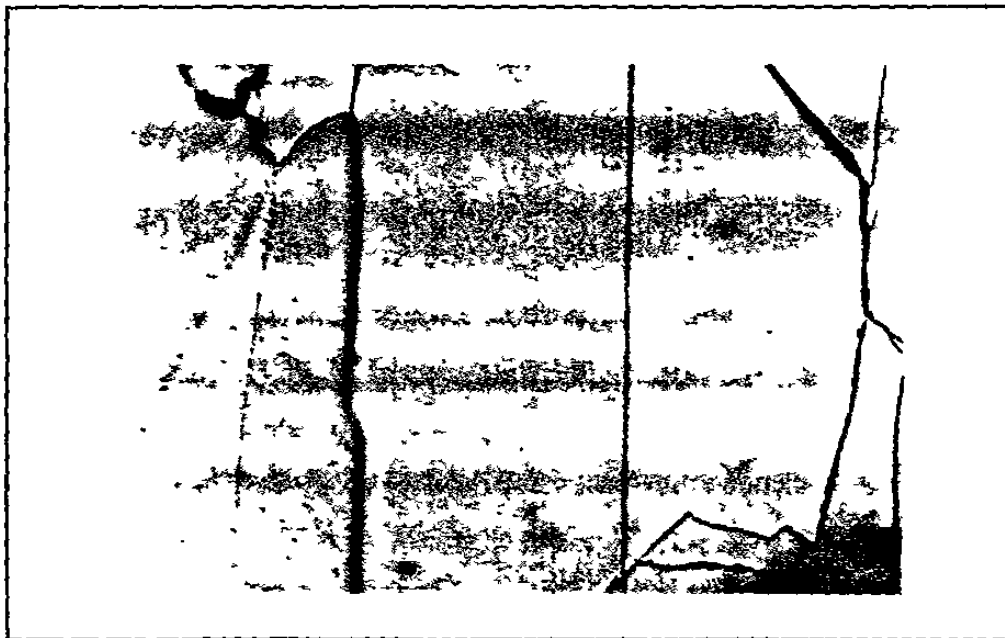


Fig. 46. Micrografía que muestra los monocristales alargados, observe la ausencia de fases líquidas y porosidad. 37.5X.

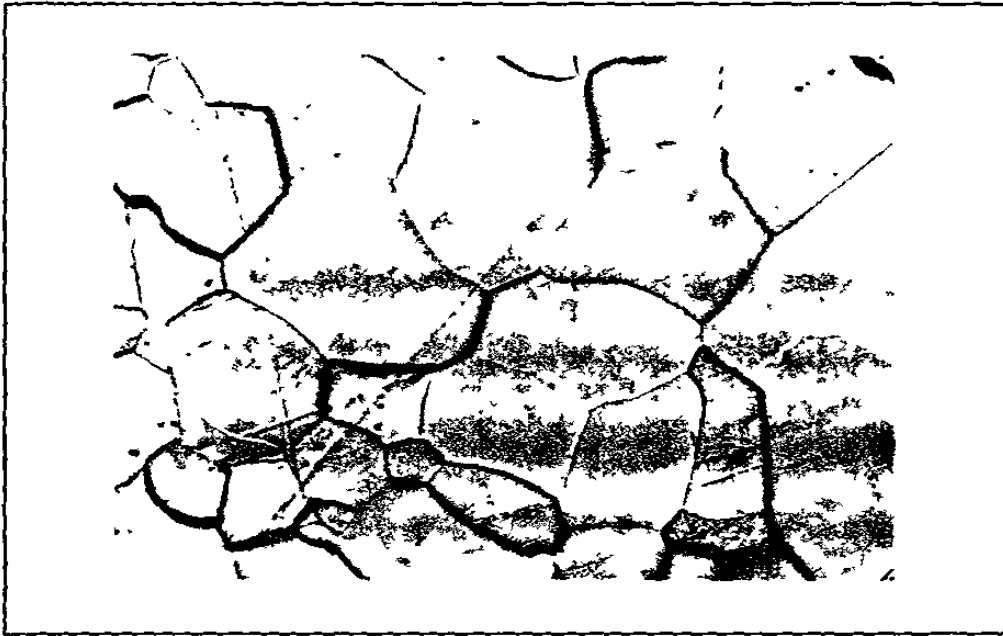


Fig. 47. Micrografía que muestra un corte transversal de los monocristales alargados, observese la ausencia de fase líquidas y de porosidad. 37.5X.

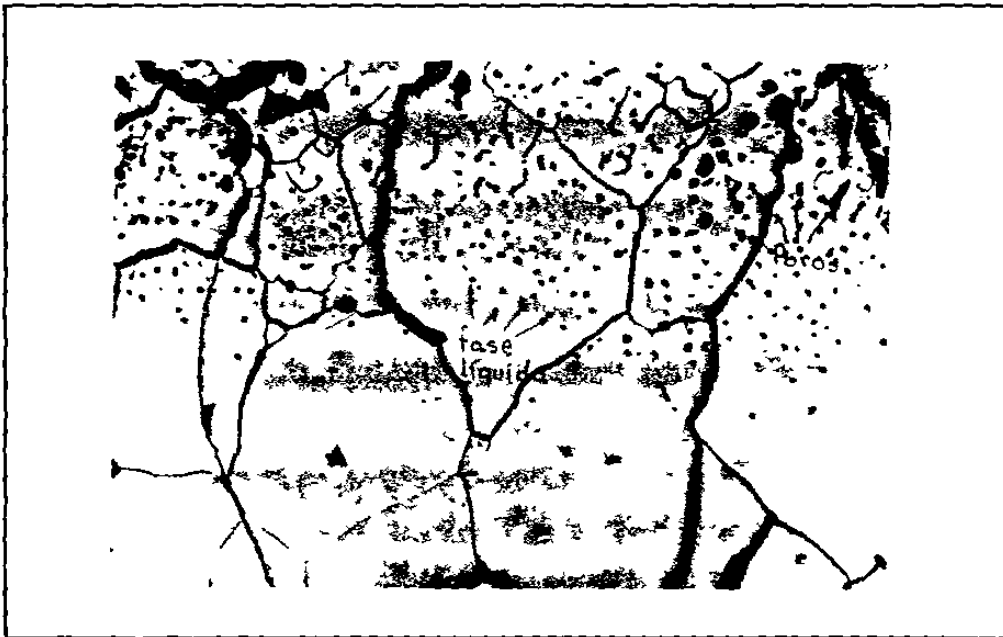


Fig. 48. Micrografía que muestra la segregación de fases líquidas hacia la zona caliente en la muestra. 37.5X.

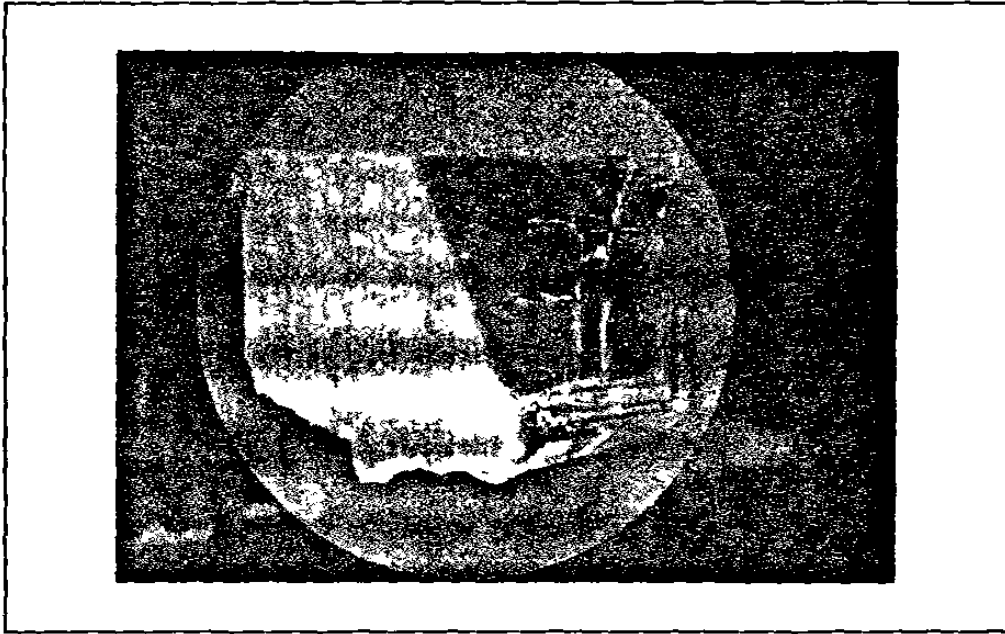


Fig. 49. Monocristal de magnesio electrofundido; nótese la zona de alta porosidad (color blanca) y la de 0% en porosidad y alta pureza (transparente).



Fig. 50. Muestra de magnesio electrofundido contaminada por carbón, debido a una mala operación de la prueba y al exceso de carbón de la barra de arranque.

7. CONCLUSIONES

Con los resultados de este trabajo se concluye lo siguiente:

1. Se dá a conocer la metodología para obtener un producto de magnesia electrofundida con 99% de pureza para la producción de refractarios de alta calidad.
2. Se encontró que el consumo eléctrico por unidad de material fundido disminuye al incrementar el tiempo de fusión, sin embargo, el consumo de los electrodos se incrementa considerablemente.
3. La fuerte compactación, alta pureza y baja porosidad de las briquetas de magnesia disminuyen considerablemente el consumo de energía por unidad de magnesia fundida.
4. Las mismas características de alta compactación, alta pureza y baja porosidad, favorecen el crecimiento de los cristales de magnesia electrofundida.
5. Se encontró que para incrementar el tamaño de los cristales es más favorable fundir lentamente y dejar enfriar lentamente.
6. Se encontró que para fusiones de magnesia en un horno con las características descritas en este trabajo, existe un rango de operación recomendable entre 60 y 70 minutos

de fusión con 20 minutos de enfriamiento en el cual, los consumos de energía y electrodos no son demasiado altos y el tamaño promedio de los cristales es del orden de 1000 a 2000 μm .

7. Es posible obtener para la magnesia densidades del orden de 3.44 a 3.47 gr/cm^3 .

8. ANEXOS

ANEXO I

En el proceso de electrofusión de magnesia se tiene el sistema de MgO, C, CO y Mg en el cual la reacción de reducción de magnesia por el carbón en forma directa se lleva a cabo de la forma siguiente:



Esta reacción sucede sólo en la superficie del baño de MgO. Teniendo que la temperatura de operación es de 2800°C (3073°K), con un análisis termodinámico hecho a la reacción anterior es posible predecir si la reducción de MgO se lleva a cabo o no.

Se tiene que la reacción 1 está compuesta por las reacciones siguientes:



Los cambios de energía libre, ΔG° , en calorías para cada reacción son los siguientes

[13]:

$$\Delta G_2^\circ = 181600 + 7.37 * T * \log(T) - 75.7 * T$$

$$\Delta G_3^\circ = -26700 - 20.95 * T$$

$$\Delta G_1^\circ = \Delta G_2^\circ + \Delta G_3^\circ$$

sustituyendo

$$\Delta G_1^\circ = 154900 + 7.37 * T * \log(T) - 96.65 * T$$

Cuando $\Delta G^\circ < 0$ la reacción se está llevando a cabo [13]; entonces para $T = 3073^\circ\text{K}$

$$\Delta G_1^\circ = -63119.09 \text{ cal}$$

Cuando $\Delta G^\circ = 0$ la reacción está en el equilibrio [13]; entonces para este valor de cambio de energía libre tenemos

$$T=2150^{\circ}\text{K}$$

Es decir, para cualquier temperatura mayor que 2150°K es posible que la reacción se realice.

9. BIBLIOGRAFIA

1. T. K. Das, "Flotated Magnesite-Production and Use in Refractory Industry", Atenas, Grecia, Interceram No. 3, 1977.
2. R. J. Magri Jr., U. S. Patent 2,599,566, 1952.
3. A. M. Alper, "High Temperature Oxides", Academic Press, Nueva York y Londres, Volumen 5 de una serie titulada "Refractory Materials", parte I, Caps. 4 y 5. 1970.
4. A. M. Alper, R. N. McNally y P. Papa, U. S. Patent 3,332,740, 1967.
5. F. D. Jackson y E. L. Bedel, "Fused Cast and Rebonded Fused Grain Basic Refractories in Electric Arc and Auxiliary Steelmaking Vessels", Corhart Refractories Co., Luisville, Ky., 1976.
6. A. A. Litvakovskii, "Fused Cast Refractories", National Science Foundation, Washington, D. C., Jerusalem, 1961.
7. W. G. Muffat, G. W. Pearsal y J. Wulff, "Estructura", volumen I de una serie de 5 titulada "Ciencia de los Materiales", Ed. LIMUSA, 1984.

8. L. H. Van Vlack, "Physical Ceramics", Addison-Wesley Publishing Comp., Massachusetts, Cap. 8, 1964.
9. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", tercera Ed., John Wiley & Sons, Inc., Vol. 14, Pags.629-631, 1981.
10. W. D. Kingery, H. K. Bowen y D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", segunda Ed., John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, Cap. 17, 1976.
11. A. Nishikawa, "Technology of Monolithic Refractories", 1984.
12. D. W. Richerson "Modern Ceramic Engineering", Marcel Decker, Inc., New York, Cap. 1., 1982.
13. O. Kubaschewski, C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", quinta Ed., Pergamon Press, Great Britain, 1979.

VITA

Guadalupe Alan Castillo Rodríguez nació en Cd. Victoria Tamaulipas, México, el 12 de diciembre de 1965. Hijo de Francisco Castillo Alfaro y María del Patrocinio Rodríguez de Castillo. Después de terminar sus estudios de nivel medio superior en el Centro de Bachillerato Tecnológico Industrial y de Servicios No. 24 en junio de 1984, de la misma ciudad, ingresó a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (F.I.M.E.) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (U.A.N.L.), en San Nicolás de los Garza, N.L., donde recibió el Título Profesional de Ingeniero Mecánico Electricista en septiembre de 1989. En septiembre del mismo año ingresó al Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales de la División de Estudios Superiores de la misma Institución.

Dirección permanente: Fco. Mina 531 Ote.

Col. Morelos

C.P. 87050

Cd. Victoria, Tamps.

México.

Esta tesis fué desarrollada y escrita por el autor usando las instalaciones, equipo de laboratorio y computacional del Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales de la F.I.M.E. en la U.A.N.L. y del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Grupo Peñoles.

