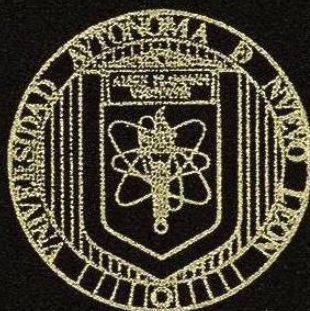


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA.
ESCUELA DE GRADUADOS



CAMBIOS FISICO-QUIMICOS DE UN
REFRACTARIO MgO-C DESPUES DE SERVICIO
EN HORNO DE ARCO ELECTRICO

T E S I S

QUE PRESENTA.

EULOGIO VELASCO SANTES

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEON
JUNIO DE 1992

TM

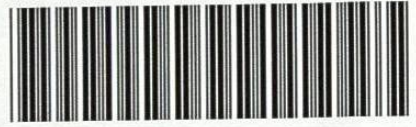
Z5853

.M2

FIME

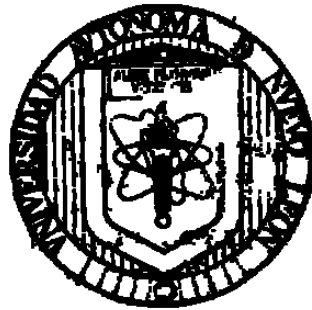
1992

V4



1020070653

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA.
ESCUELA DE GRADUADOS



CAMBIOS FISICO-QUIMICOS DE UN
REFRACTARIO MgO-C DESPUES DE SERVICIO
EN HORNO DE ARCO ELECTRICO

T E S I S
QUE PRESENTA.

EULOGIO VELASCO SANTES

EN OPCIO GRADO DE MAESTRO
EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, NUEVO LEON
JUNIO DE 1992

T
2



FONDO TESIS

1º 550

Ubaldo m.

DR. UBALDO ORTIZ MENDEZ
ASESOR

T. Das

DR. TUSHAR KANTI DAS ROY
REVISOR

Ignacio Alvarez Elcoro

DR. IGNACIO ALVAREZ ELCORO
REVISOR

A mi Madre

y a Elena

por compartir los

momentos bellos y difíciles.

y a tí amigo Jetta...

...dondequiera que te encuentres.

- Agradezco a la Ing. Lorena Cruz Matus del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Grupo Industrial Peñoles por su inapreciable colaboración para la realización de este trabajo sin cuya ayuda no hubiera sido posible.

- Deseo expresar mi agradecimiento al Ing. Roberto Rebolledo Castillo del Laboratorio Químico de HYLSA por la ayuda brindada en el análisis de las muestras refractarias.

- Estoy en deuda con el Ing. Gastón Olvera Sanabria por la preparación del material gráfico de esta Tesis.

- Agradezco al Dr. Ubaldo Ortiz Mendez la responsabilidad e interés mostrado en la terminación de este trabajo .

- Mi agradecimiento al Dr. J.A. Aguilar Garib por las recomendaciones y sugerencias dadas en la parte Termodinámica de ésta Tesis.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento...

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por apoyar la superación académica en nuestro país, con la cual he sido beneficiado.

- A mi Alma Mater la Universidad Autónoma de Nuevo León y muy en especial a la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica por el apoyo brindado durante mis estudios de Maestría.

- A las empresas HYLSA, Refractarios H-W Flir, y al Grupo Industrial Peñoles por las facilidades brindadas para la elaboración de este trabajo.

INDICE

	PAGINA
1 . RESUMEN	
2 . INTRODUCCION.	8
3 . ASPECTOS GENERALES DE LOS REFRACTARIOS.	
3.1. CLASIFICACION	10
3.2. OBTENCION DE REFRACTARIOS MgO-C.	16
3.3. PROPIEDADES FISICAS Y QUIMICAS DE LOS REFRACTARIOS MgO-C.	21
3.4. CONDICIONES DE TRABAJO A LAS QUE ESTARAN SOMETIDOS LOS REFRACTARIOS EN EL HORNO DE ARCO ELECTRICO.	24
3.5. ESCORIAS Y SU RELACION CON EL DESGASTE DE REFRACTARIOS EN EL HORNO DE ARCO ELECTRICO.	27
4 . MECANISMO DE PROTECCION EN LOS REFRACTARIOS MgO-C.	
4.1. ANTECEDENTES.	33
4.2. IMPORTANCIA DEL CARBONO.	36
4.3. REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION.	37
5 . MUESTREO Y ANALISIS DE REFRACTARIOS MgO-C TOMADOS DEL HORNO DE ARCO ELECTRICO.	
5.1. ANALISIS DE MUESTRAS Y RESULTADOS.	43
6 . DISCUSION DE RESULTADOS.	49

7 . CONCLUSIONES.	58
APENDICE.	59
GLOSARIO	65
BIBLIOGRAFIA.	

1. RESUMEN

Refractarios comerciales de MgO-C que estuvieron sometidos a condiciones de servicio en horno de arco eléctrico son estudiados mediante diversas técnicas de análisis. Los refractarios analizados muestran una capa decarburizada que consiste principalmente de MgO. Mediante microscopía electrónica de barrido se observa que precipitados de hierro metálico aparecen en la cara caliente de los refractarios. Mecanismos de reducción y oxidación dan origen a una capa rica en MgO. Se observa separación de cristales de MgO en los refractarios recuperados, la separación es debida a la interacción de los silicatos de la frontera del cristal con el silicio y calcio de la escoria.

2. INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo comprende el estudio y análisis de los cambios estructurales y de composición que sufre un bloque refractario MgO-C al estar sometido a condiciones de servicio en un horno de arco eléctrico. Además, este trabajo muestra que los cambios que sufren los refractarios en este ambiente son casi semejantes a los que experimentarían en un Basic Oxygen Furnace (BOF).

Los materiales refractarios se pueden definir como materiales estructurales capaces de soportar altas temperaturas. Siendo utilizados ampliamente por la industria del acero como recubrimiento de hornos y ollas, para el manejo y transporte de metal fundido y escoria.

Debido a las condiciones de servicio a que está sometido un refractario en la producción de acero, éste debe poseer características de resistencia al choque térmico, refractariedad, esfuerzos compresivos, abrasión, ataque de escoria, etc.

La industria del acero requiere para sus necesidades de aproximadamente un 70% de la producción total de refractarios. Del volumen total 45% corresponde a refractarios básicos y 25% a refractarios sílico-aluminosos y de alta alúmina [Ref.1].

Debido a la introducción y/o modificación de los procesos metalúrgicos que ha experimentado el proceso de producción de acero y en gran parte a aspectos económicos, la

investigación y desarrollo de nuevos y mejores materiales refractarios ha tenido un gran impulso. Los nuevos refractarios MgO-C son resultado de este desarrollo.

Se ha encontrado que los refractarios MgO-C ($5 \leq C \leq 37 \%$), tienen un tiempo de vida mayor que los refractarios convencionales cuando son sometidos a condiciones de servicio en BOF y horno de arco eléctrico [Ref.2,3,4].

3 . ASPECTOS GENERALES DE LOS REFRACTARIOS.

3.1. CLASIFICACION

Los materiales refractarios se definen como materiales de construcción que poseen buenas propiedades mecánicas a alta temperatura (temperatura superior a 1500°C).

Debido a su variedad pueden ser clasificados en varias formas. Una clasificación muy difundida es desde el punto de vista químico, el cual los clasifica como refractarios ácidos, básicos, y neutros.

Desde este punto de vista, los refractarios ácidos no deben ser expuestos a escorias, gases o vapores básicos, lo adecuado es utilizar un refractario básico, un criterio semejante se tomaría para una escoria ácida. En la práctica por lo general, estas reglas no son respetadas.

Otra clasificación también muy aceptada es la que hace referencia a la materia prima utilizada en la preparación del refractario [Ref.5,6].

Esta clasificación es de la siguiente manera :

A).- Grupo de la Magnesita o Magnesita-Cal.

Magnesita sintética.

Magnesita Natural.

Dolomita ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)

B).- Grupo de la Magnesita-Cromo.

C).- Grupo de la Sílice.

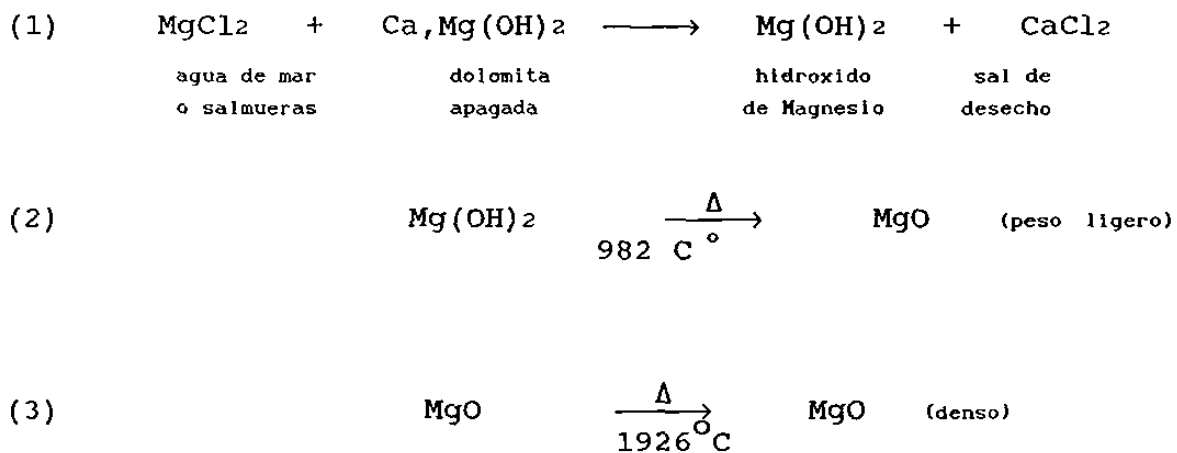
D).- Grupo de Arcillas.

E).- Grupo de Alta Alúmina.

F).- Grupo del Carbono.

De los grupos antes listados, es de particular interés el grupo de la Magnesia o Magnesia-Cal, ya que en los refractarios MgO-C se utiliza magnesia sintética, natural y electrofundida. Este grupo comprende:

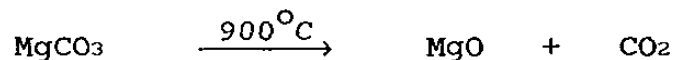
- Magnesia sintética. La cual es derivada del agua de mar o salmueras y es en la actualidad la más importante fuente de materia prima de refractarios empleados en la producción de acero. Varios pasos son necesarios para su obtención a partir del agua de mar. Se describe a continuación de manera breve y en general el proceso de obtención de la magnesia sintética [Ref.3,7,8,9,10].



La magnesia producida por este método generalmente tiene alta densidad y purzas del 96 al 99%.

- Magnesia Natural. Desde el punto de vista comercial, sólo los depósitos de magnesita ($MgCO_3$) son considerados importantes; una distinción en los depósitos (que varían en pureza y consistencia) que comúnmente se hace, es con respecto al tamaño de cristal (cristalino y criptocristalino).

La magnesita obtenida de depósitos naturales (Magnesita cruda), es transformada mediante calcinación a óxido de magnesio quemado. La descomposición del carbonato de magnesio, para formar óxido de magnesio y dióxido de carbono, tiene lugar a temperaturas superiores a los $900^{\circ}C$. Esta reacción la podemos representar de la siguiente manera:



El óxido de magnesio calcinado a temperaturas superiores a los $1600^{\circ}C$, es conocido como Magnesita quemada a muerte, esto debido a su baja reactividad [Ref.7,8,9].

Podemos considerar dentro del grupo de la magnesia a la magnesia electro-fundida que ha encontrado aplicación en la producción de refractarios y en productos que requieran transferencia de calor y resistividad eléctrica, en estos productos se han alcanzado purezas del 99.9 % (Tateho, Japon), la desventaja radica en su alto costo de producción [Ref. 11].

- Dolomita ($\text{CaCO}_3\text{MgCO}_3$). Consiste en cristales mezclados de CaCO_3 y MgCO_3 , tiene tendencia a la hidratación, debido principalmente a la reacción de la cal libre. Ladrillos refractarios de dolomita impregnada (estabilizados) son utilizados ampliamente en BOF, ya que muestran buena resistencia al ataque de escorias [Ref.9].

El grupo de la Magnesita-Cromo se destaca porque los refractarios poseen alta resistencia al choque térmico, a la corrosión por escorias básicas y ligeramente ácidas.[Ref.1].

Los refractarios de sílice tienen como materia prima el mineral de cuarzo. Este mineral, durante el proceso de quemado, es transformado en tridimita y cristobalita que son otras formas cristalográficas de la sílice. Se caracterizan por:

- Elevado punto de fusión (1723°C).
- Soporta cargas a temperaturas elevadas.
- Buena resistencia al choque térmico a temperaturas superiores a 700°C .
- Ideal para soportar escorias o fundentes de carácter ácido [Ref.1].

Las arcillas son químicamente silicatos de alúmina

hidratados y aparecen ampliamente dispersados desde el punto de vista geográfico.

Las arcillas son de origen sedimentario, por consiguiente se tienen varias clasificaciones en las cuales el contenido de alúmina y sílice puede variar entre 18-44 % y 50-80 % respectivamente. Los refractarios de arcilla son utilizados en montaduras de calderas, hornos de fusión de hierro maleable y en incineradoras. Son resistentes al agrietamiento por cambio de temperatura. No son recomendables para escorias de alto contenido de cal ni para condiciones severas de carga [Ref.12].

Los refractarios de alto contenido de alúmina se fabrican de materias primas ricas en alúmina, tales como el diásporo y la bauxita. Se clasifican en grupos de 50, 60, 70, 80 y 90% de alúmina. Los ladrillos de alto contenido de alúmina se utilizan generalmente para condiciones severas poco comunes de temperatura y carga (1900^oC), Son utilizados en hornos de cal y hornos rotatorios de cemento [Ref.12].

En el grupo del carbono tenemos refractarios de carbono y grafito, estos se utilizan ampliamente en celdas electrolíticas para la obtención del aluminio, para

revestimientos inferiores de alto horno y en aquellas partes donde circulan gases calientes. Los refractarios de grafito presentan las siguientes ventajas:

- Excelente resistencia al choque térmico.
- Amplio margen de conductividad térmica y eléctrica.
- Fácilmente trabajables.
- No atacado ni mojable por la mayoría de los metales y escorias [Ref.7,12].

3.2. OBTENCION DE REFRACTARIOS MgO-C

La introducción de los primeros refractarios de magnesita conteniendo carbono en un 8% a finales de la década de los 70's, mostraron que a pesar de tener un costo superior al de los refractarios convencionales, este se compensaba con el tiempo de vida que presentaba el recubrimiento en los BOF's.

En base a estos resultados una variedad de refractarios MgO-C evolucionaron para reunir las diversas características de servicio que necesita la industria del acero [Ref.3].

En la fabricación de refractarios MgO-C es muy importante la calidad de la materia prima (magnesita, grafito, resina y adiciones metálicas), el mezclado y prensado. A continuación se describe brevemente las características que debe reunir la materia prima y las etapas seguidas en el proceso de fabricación de estos refractarios [Ref.1,3,4,12].

A) MATERIAS PRIMAS.

La materias primas principales son la magnesita, grafito, resinas y antioxidantes. La magnesita utilizada es sinterizada o electrofundida ya que se requiere una alta estabilidad química y pureza. Las magnesitas preferidas son las que poseen una alta razón cal/sílica, ya que ésta afecta

la refractariedad y la resistencia a la escoria.

La magnesita debe tener también una alta densidad, lo cual indica una baja porosidad, las magnesitas sinterizadas y que se utilizan en los refractarios tienen una densidad superior a 3.42 gr/cm^3 y las magnesitas electrofundidas tienen una densidad de 3.5 gr/cm^3 .

Debido a que el componente carbono en el refractario tiene un papel determinante, la naturaleza de éste es de vital importancia. El grafito aparece en forma de grafito cristalino y criptocristalino (amorfo). Para la fabricación de refractarios se utiliza el grafito cristalino, el cual posee una alta conductividad térmica y mejor resistencia a la oxidación que otras formas de carbono. El grafito de alta cristalinidad es referido también como "hojuelas" de grafito el cual a altos aumentos se asemeja a pequeñas placas. La pureza del grafito para refractarios se recomienda que sea superior al 94 %.

Como enlazantes en los refractarios MgO-C se utilizan resinas y alquitrán, los cuales además de ser una fuente de carbono para el refractario tienen la propiedad de retenerlo después del templado y mejorar las características de viscosidad y mojado.

Recientemente se han agregado aditivos o antioxidantes a los refractarios MgO-C, estos aditivos o polvos metálicos consisten principalmente de magnesio,

aluminio y silicio. Estos elementos tienen como finalidad proveer de resistencia a la oxidación al refractario al consumir el oxígeno que de otro modo oxidaría el carbono.

B) TRITURACION Y MOLIENDA.

La magnesita se hace pasar por una quebradora de rodillos o quijada. La cual reduce el tamaño lo suficientemente pequeño para utilizarse en molinos de llantas y pistas giratorias, y en molinos de rodillos giratorios que es donde se realiza su molienda.

C) CLASIFICACION DE GRANO.

Consiste en separar el grano grueso que no alcance a pasar la malla y retornarlo al sistema de molienda, para este tipo de trabajo, la criba vibratoria es la más comúnmente usada, en las cuales se pueden colocar diferentes mallas para la selección de granos que se requieran. Es común mezclar granos gruesos con granos finos, de tal manera que el grano fino llene los intersticios de los granos gruesos. Una vez clasificado el grano pasa a una serie de silos, para posteriormente hacer la formulación específica del refractario.

D) MEZCLADO Y PRENSADO.

En esta etapa del proceso se pesan los materiales y se mezclan en seco, aglutinantes y/o aditivos se agregan, dependiendo del refractario a fabricar. En esta etapa se presenta una dificultad con el grafito por sus

características de mojado y hace necesario utilizar procedimientos especiales de mezclado con la finalidad de obtener una mezcla homogénea y evitar segregaciones antes del prensado. El prensado normalmente se realiza por etapas debido a la fragilidad del grafito.

E) QUEMADO/TEMPLADO E IMPREGNADO.

Después de expulsar la humedad del refractario en el secado, el material pasa a un proceso de quemado o templado, a temperaturas cercanas a los 200°C, en esta etapa el ladrillo obtiene sus propiedades características.

La etapa de quemado prepara al ladrillo para la impregnación, en esta técnica el refractario es colocado dentro de un tanque reactor donde se aplica vacío con el propósito de extraer todo el aire de los poros; posteriormente, el tanque se llena con alquitrán y aplicando presión (5kg/cm^2) es forzado a penetrar en los poros del ladrillo. De esta forma el refractario tiene baja porosidad, al estar trabajando, el alquitrán comienza a quemarse, dejando en los poros del ladrillo lo que se conoce como carbono residual. Después de esto el producto está terminado. La fig. 1 muestra esquemáticamente y de manera simplificada el proceso de fabricación antes descrito.

FABRICACION DE REFRACTARIOS MgO-C

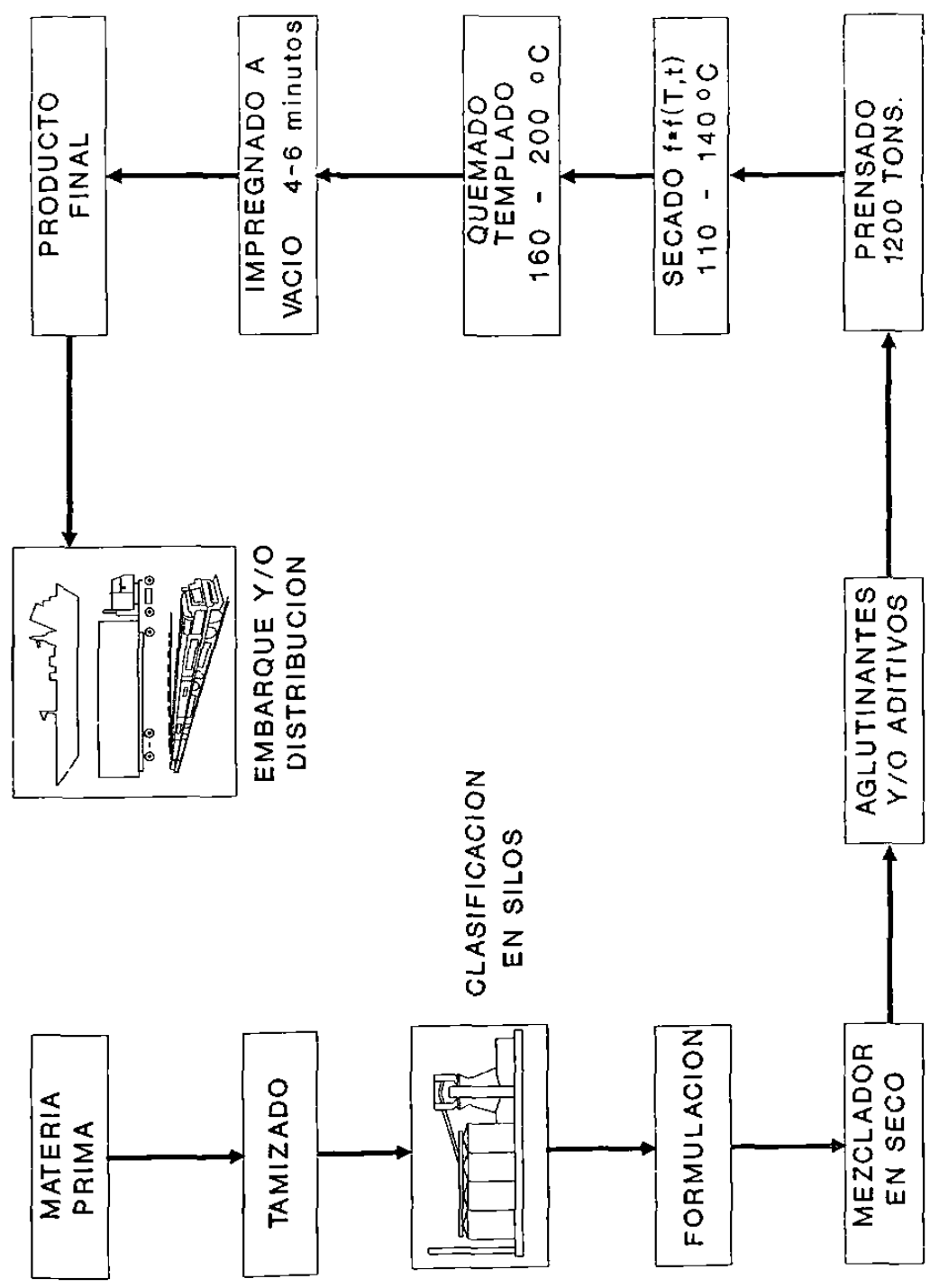


fig. 1

3.3. PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE LOS REFRACTARIOS MgO-C.

El refractario MgO-C a estudiar contiene 18% de carbono, la magnesita contiene 30% de granos de magnesita electrofundida. La aplicación recomendada por el proveedor es en la línea de escoria del horno de arco eléctrico. El carbono utilizado proviene de grafito cristalino de un 94% de pureza.

El contenido de carbono en el refractario está asociado a las propiedades térmicas y a la resistencia al choque térmico. Se ha encontrado que en niveles de carbono incrementándose del 9 al 30 % estas propiedades mejoran.

Ciclos de calentamientos y enfriamientos rápidos (choque térmico) incrementan la deformación térmica dentro del refractario. Si esta deformación excede la deformación de fractura del refractario, aparecen agrietamientos paralelos a la "cara caliente" y estos pueden conducir al astillamiento (spalling). Para una buena resistencia al choque térmico, el refractario debe tener una alta deformación de fractura (e), alta conductividad térmica (K) y un bajo coeficiente de expansión térmica (a). Para determinar el grado de resistencia al choque térmico, es muy común utilizar el parámetro (R'), este se expresa como:

$$R' = e \frac{K}{a}$$

donde: K = conductividad térmica.
 e = deformación de fractura.
 a = coeficiente de expansión térmica.

En los refractarios es deseable un alto valor de R' [Ref.28]. Este llega alcanzar valores de 10.1×10^{-2} para refractarios con contenidos de carbono del 30%. La tabla I muestra las propiedades térmicas del bloque refractario analizado.

CONTENIDO DE CARBONO	e $\times 10^4$ m/m	a $\times 10^6$ K ⁻¹	K^* W/m K	R' $\times 10^{-2}$
17 → 18 %	3.35	13.5	19.6	4.86

* LA CONDUCTIVIDAD TERMICA SE TOMO A 2000 °F (1105 °C).

TABLA I
Propiedades térmicas de refractario MgO-C

En lo relativo al ataque de escoria, se sugiere utilizar materias primas de alta pureza, se ha encontrado que la máxima resistencia a la escoria (C/S =1) se alcanza con contenidos de carbono de aproximadamente 20% y se incrementa al adicionar granos de magnesia electrofundida (60% de MgO) aumenta la resistencia relativa de 0.7 para refractarios convencionales a 0.9.

Los datos técnicos en general del refractario analizado se dan en la tabla II y III.

ELEMENTO	%
MgO	96.6
CaO	2.1
SiO ₂	0.7
Fe ₂ O ₃	0.1
Al ₂ O ₃	0.1

TABLA II
Análisis químico de la magnesita
usada en refractario MgO-C

Densidad Bruta	2915-2947 Kg/m ³
Módulo de Ruptura (25°C)	5338-7117 N
Resistencia a la Compresión	17792-22241 N
Porosidad Aparente	3.2-4.7 %
Pérdida por Ignición % en peso	11.4 a 1204 °C 13.5 a 1482 °C
Carbono Residual aparente	16-18 %
Módulo de Ruptura en Caliente	1093 °C, 7.37 MPa 1399 °C, 6.06 MPa
Resistencia Relativa a la escoria. C/S = 1	0.8

TABLA III
Propiedades físicas de refractario MgO-C

3.4. CONDICIONES DE TRABAJO A LAS QUE ESTARAN SOMETIDOS LOS REFRACTARIOS EN EL HORNO DE ARCO ELECTRICO.

Debido a la variedad de refractarios existentes, es de esperarse que cada uno de los grupos en que se clasifican presente características físicas y químicas diversas. Análisis de las condiciones de servicio en la fabricación de hierro y acero indican en general, que un refractario debe soportar:

- Temperaturas superiores a los 1760° C.
- Cambios bruscos de temperatura (choque térmico) en combinación con altos esfuerzos de tensión que originan fracturas (cracking).
- Bajos niveles de esfuerzos compresivos a altas y bajas temperaturas.
- Abrasión.
- Acción corrosiva de escorias; aumentando de naturaleza ácida a básica.
- La acción del metal fundido.
- La acción de gases, tales como CO, SO₂, Cl, CH₄, H₂O, y óxidos volátiles y sales metálicas, que pueden penetrar y reaccionar con el refractario.

Las características anteriores son evaluadas en ensayos de laboratorio, que a pesar de que difieren de las condiciones de servicio, son un método de evaluación que permiten caracterizar con cierta aproximación el desempeño del refractario.

En particular, en la línea de escoria los refractarios analizados en el presente trabajo estarán sujetos a temperaturas superiores de 1800°C durante las operaciones de fusión y refinación [Ref.5,6].

El tipo de escoria presente en el horno eléctrico en el cual estuvo trabajando el refractario de interés es de naturaleza básica, la composición de la escoria se muestra en la tabla IV y el análisis del índice de basicidad se presenta a continuación.

OXIDO	PORCENTAJE EN PESO	MASA MOLECULAR gr/MOL	FRACCION MOLAR (n)
CaO	36	56	0.643
SiO ₂	18	44	0.409
MgO	12 → 14	40	0.350
FeO	15 → 20	72	0.277
Al ₂ O ₃	6	102	0.059
P ₂ O ₅	2.4	142	0.017
TiO ₂	2	80	0.025
MnO	1.5 → 2	71	0.028
V ₂ O ₅	0.9	182	0.005
Cr ₂ O ₃	0.4	152	0.003

TABLA IV

Composición de escoria presente en horno de arco eléctrico

La basicidad de una escoria se puede determinar en la práctica por medio de la siguiente fórmula:

$$B = \frac{\% \text{ CaO}}{\% \text{ SiO}_2} = \text{Basicidad}$$

comúnmente se hace referencia a esta razón (cal/sílica) y aparece expresada simbólicamente como C/S [Ref.3,5,9].

La basicidad la podemos expresar de manera más exacta mediante la siguiente expresión:

$$B = \frac{\text{iones de oxígeno libres}}{\text{moles de escoria}}$$

en donde los iones de oxígeno libre en la escoria los suministran los óxidos básicos (CaO, MgO, FeO y MnO) y los óxidos ácidos los absorben (SiO₂, P₂O₃ y Al₂O₃).

Entonces la basicidad se puede expresar como:

$$B = \frac{n\text{CaO} + n\text{MgO} + n\text{FeO} + n\text{MnO} - (2n\text{SiO}_2 + 4n\text{P}_2\text{O}_5 + n\text{Al}_2\text{O}_3)}{\sum n \text{ MeO}}$$

donde MeO = óxidos metálicos [Ref.13].

Considerando que la composición dada en la tabla IV corresponde a un 100% , donde este porcentaje se considera en gramos tendremos:

$$B = \frac{0.643 + 0.35 + 0.277 + 0.028 - 0.818 - 0.068 - 0.059}{0.643 + 0.350 + 0.277 + 0.028 + 0.409 + 0.017 + 0.059}$$

$$B = 0.198 \frac{\text{iones de oxígeno libres}}{\text{mol de escoria}}$$

esto nos indica que la escoria en el horno de arco eléctrico es de naturaleza básica.

3.5. ESCORIAS Y SU RELACION CON EL DESGASTE DE REFRACTARIOS EN EL HORNO DE ARCO ELECTRICO.

En el horno de arco eléctrico una variedad de factores determinan el desgaste del refractario, éstos han sido clasificados de la siguiente manera:

- A).- Choque térmico.
- B).- Corrosión Química.
- C).- Radiación.
- D).- Esfuerzos Mecánicos.

Bajo ciertas condiciones, alguno de los factores antes mencionados puede tener un efecto predominante en el desgaste del refractario. Algunos autores consideran que el choque térmico es la principal causa de deterioro del refractario. [Ref.12,13,14].

Debido a que los materiales refractarios utilizados en los hornos eléctricos actuales son en gran parte de naturaleza básica (Magnesita o Dolomita) y en especial los refractarios utilizados en la línea de escoria, el control químico de la escoria es determinante para minimizar el desgaste del refractario. Una práctica para reducir el consumo de refractario es mediante el uso de cal dolomítica u otros materiales que contengan MgO. [Ref.25].

La finalidad de agregar dolomita a la escoria es minimizar los gradientes o diferencias de concentración de MgO entre escoria y refractario y reducir la solubilidad del MgO del refractario en la escoria.

Una manera de evaluar la cantidad de MgO disuelto en la escoria es mediante la razón C/S. Datos experimentales de una gran variedad de coladas en EAF,BOF Y AOD, indican que la cantidad de MgO disuelto en la escoria depende del índice de basicidad de ésta. En la fig.2 se muestra que escorias "ácidas" disuelven altos porcentajes de MgO. La curva de la parte superior corresponde a muestras tomadas de la parte superior de la capa de escoria (Tap Slag) y la curva inferior a muestras de parte inferior de dicha capa (Meltdown). La temperatura de la parte superior oscila entre 1540 y 1610°C y para la parte inferior entre 1600 y 1700°C.[Ref.15].

El uso potencial de la curva es que puede predecir el consumo del refractario debido a disolución de éste en la escoria, además puede indicar si existe o predomina algún otro mecanismo de desgaste sobre el refractario.

En el horno de arco eléctrico es conveniente tomar como parámetros de solubilidad del MgO el contenido de CaO y FeO en lugar de la razón C/S, debido a que resultados experimentales indican que éstos óxidos bajan la solubilidad de MgO.[Ref.23].

Si se considera que la escoria está formada principalmente por el sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂, la solubilidad del MgO en equilibrio con éstos óxidos a alta temperatura (1600°C) es función del contenido de CaO y FeO en la escoria. En la fig.3 se muestran líneas de isosolubilidad de MgO en escorias obtenidas experimentalmente, en equilibrio con hierro líquido a 1600°C.

Se observa en la gráfica que la solubilidad del MgO varía inversamente con el porcentaje de CaO y FeO*. Donde FeO* está dado por $FeO^* = Fe_{Tot} \times 1.2865$, esto es, todo el Fe en la escoria se considera como Fe^{+II}.

Debido a que las escorias utilizadas en el horno eléctrico además de CaO, FeO, MgO y SiO₂ están formadas por otros óxidos (en menor porcentaje), éstos ejercen influencia en la solubilidad del MgO. El MnO tiene una influencia favorable y contribuye a reducir la solubilidad en un factor de 0.75 comparado con el CaO. Un efecto contrario al MnO presenta la combinación de Al₂O₃, TiO₂ y V₂O₅ cuando superan en peso al 5% en la escoria. La influencia de éstos óxidos y la temperatura en la solubilidad del MgO es tratada ampliamente en el modelo de R. Selin et al. [15,16].

CALCULO DE SOLUBILIDAD DE MgO UTILIZANDO EL MODELO DE R. SELIN PARA LA ESCORIA DEL HORNO DE ARCO ELECTRICO.

Para realizar el cálculo de solubilidad se considera una temperatura de 1650°C (1923 K) y la escoria compuesta por:

CaO	FeO	MgO	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	% en peso.
36	20	12	2	18	6	2	0.9	2.4	

Tabla V
Escoria presente en horno de arco eléctrico.

La solubilidad del MgO en una escoria compleja en la cual Al₂O₃ + TiO₂ + V₂O₅ > 5% esta dada por:

$$\begin{aligned}
 (\%MgO) = & (\%MgO)_{ref} - [0.00615W_{Al} + 0.00825W_{Ti}] \cdot [(\%MgO)_{ref} - 6.0] \\
 & - 0.00516 \cdot W_v \cdot (\%MgO)_{ref} + 0.0127 \cdot (T-1873) \dots \dots \dots (1)
 \end{aligned}$$

en donde MgO_{ref} está en función del porcentaje de CaO' y FeO^* y se puede obtener de la fig.3. Los valores a utilizar en la ec.(1) están dados por:

$$\%CaO' = \%CaO + (0.75)(\%MnO)$$

$$\%FeO^* = (\%FeO)(1.2865)$$

$$W_A = \frac{\%Al_2O_3}{\Sigma OA}, \quad W_{Ti} = \frac{\%TiO_2}{\Sigma OA}, \quad W_V = \frac{(\%V_2O_5)(0.912)}{\Sigma OA}$$

$$\Sigma OA = (\%SiO_2) + (\%P_2O_5 - 0.9) + (\%Al_2O_3) + (\%TiO_2) + (\%VO_2^*)$$

en donde 0.9 es % P_2O_5 en el sistema de referencia y:

$$\%VO_2^* = (\%V_2O_5)(0.912)$$

Para calcular $\%MgO_{ref}$ se toman los valores dados en la tabla V y se obtiene:

$$\%CaO' = 37.5$$

$$\%FeO^* = 25.73$$

con éstos valores se encuentra en la fig.3 que:

$$\%MgO_{ref} \cong \underline{11.6}$$

$$\%VO_2^* = (0.9)(0.912) = \underline{0.82}$$

$$\Sigma OA = 18 + (2.4 - 0.9) + 6 + 2 + 0.82 = \underline{28.32}$$

$$W_{Al} = (6/28.32)(100) \cong \underline{21.18\%}$$

$$W_{Ti} = (2/28.32)(100) \cong \underline{7.06\%}$$

$$W_V = (0.82/28.32)(100) \cong \underline{2.89\%}$$

Sustituyendo éstos valores en la ec.(1) encontramos que $\%MgO = 11.013$.

Dado que el valor de solubilidad calculado es un poco inferior al valor del MgO dado en la tabla V, la escoria está ligeramente sobresaturada. El grado de saturación se expresa por:

$$\text{MgO}_{\text{tabla}} / \text{MgO}_{\text{sat.}} = 12/11.013 \cong 1.089$$

éste resultado nos indica que la escoria utilizada en el horno de arco eléctrico no disuelve el MgO del refractario cuando alcanza la composición dada en la tabla V.

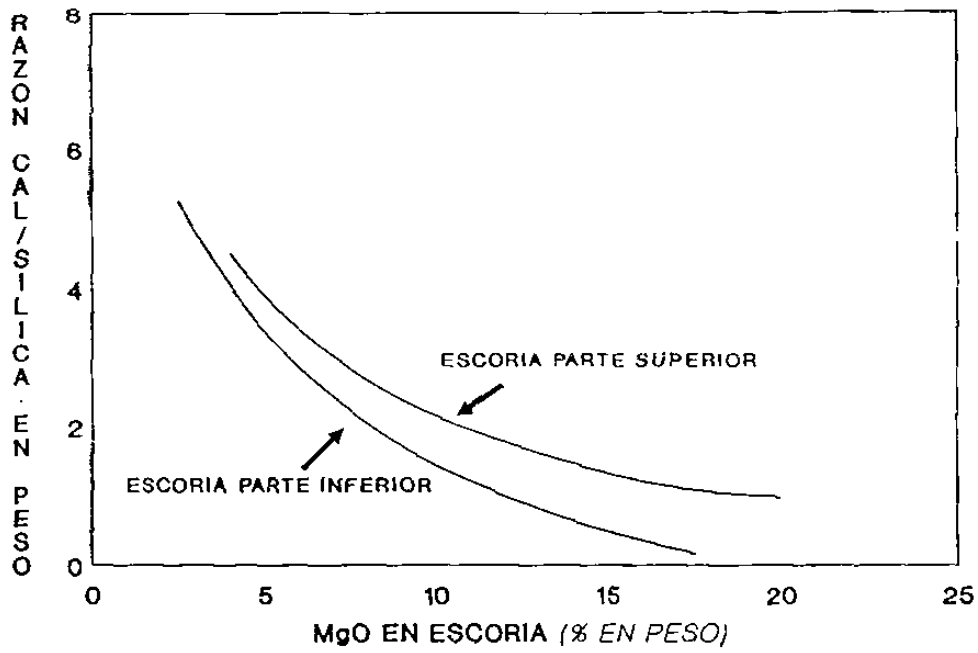


fig.2 MgO disuelto en escoria en función de la razón CaO/SiO₂.

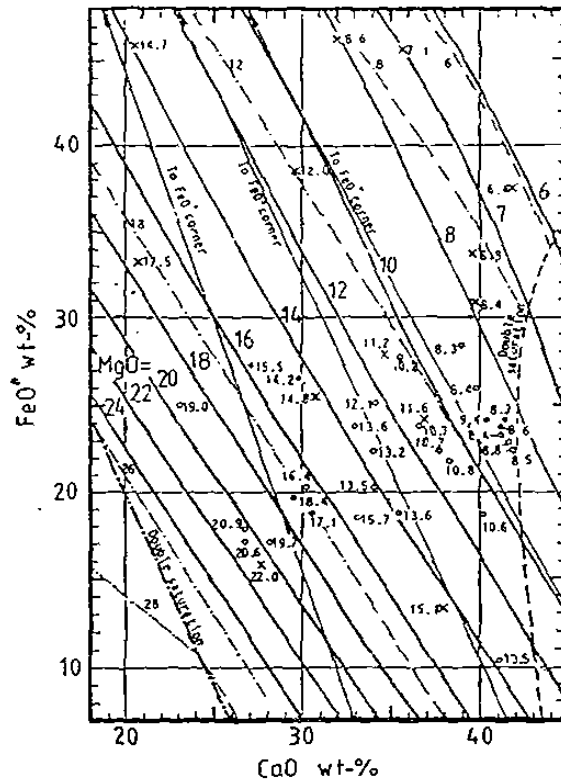


fig.3 Solubilidad de MgO en el sistema CaO-FeO-MgO-SiO₂ en equilibrio con hierro líquido a 1600°C.

4. MECANISMO DE PROTECCION EN LOS REFRACTARIOS MgO-C.

4.1. ANTECEDENTES

Debido a que la manera tradicional de producir acero fue reemplazada por el proceso básico de oxígeno (BOF), el desarrollo de nuevos refractarios se vió fuertemente impulsado y apareció una gran variedad de productos básicos impregnados que sustituyeron a los refractarios de liga química o de liga directa a base de periclase y cromo mineral [Ref.9].

El horno de arco eléctrico fue beneficiado en gran parte con el desarrollo de nuevos refractarios, con el objetivo principal de alcanzar altos niveles de producción.

A finales de los 50's, el recubrimiento utilizado en el horno eléctrico consistía principalmente de dolomita en las paredes y sílica en el techo. Las necesidades de producción y las condiciones de servicio hicieron posible la aparición de nuevas técnicas para prolongar la vida del recubrimiento.

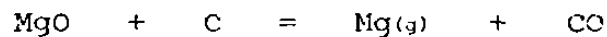
La técnica de enfriamiento de las paredes por agua apareció en 1973 en Estados Unidos, Inglaterra, Alemania y Japón [Ref.6].

Los primeros refractarios de magnesita con carbono utilizados en BOF mostraron una mejor resistencia al ataque de escorias que los refractarios convencionales. Herron et al.[Ref.19] estableció que un contenido de carbono superior al 3% en el refractario es necesario para minimizar la penetración de escoria en el ladrillo.

La aparición de una capa densa de MgO en refractarios MgO-C que fueron expuestos a condiciones de servicio en BOF y en ensayos de laboratorio fué estudiada por varios investigadores [Ref.3,9,19,20,21,22,23].

Estos trabajos han llevado a proponer mecanismos en los que, en algunos aspectos existe concordancia en general. Algunos de ellos son:

- 1).- El carbono aumenta la resistencia al ataque de escoria, ésta no penetra a zonas que contienen carbono.
- 2).- Las escorias "ácidas" son mucho más corrosivas que las escorias básicas, donde alta sílica es una condición ácida.
- 3).- Mecanismos de Reducción y Oxidación se presentan entre el refractario y la escoria. El MgO puede ser reducido por carbono a temperaturas a las que se procesa el acero. La reacción:



de acuerdo a Yamaguchi puede ocurrir a 1627°C si P_{Mg} es menor a 0.18 atm y P_{CO} es menor a 1 atm [Ref.23].

- 4).- El $\text{Mg}_{(g)}$ es reoxidado y forma una densa capa protectora de MgO.
- 5).- La interfase escoria/refractario es irregular.
- 6).- El refractario en el horno eléctrico está sometido a un cambio de temperatura rápido y localizado. Este efecto es debido al plasma de alta temperatura asociado a la región de los electrodos y el baño de acero [Ref.3,6].

7) La razón cal/silica cambia conforme la escoria penetra en el refractario. Una alta razón C/S en el refractario es deseable.

4.2. IMPORTANCIA DEL CARBONO

Los refractarios utilizados comúnmente en hornos de arco eléctrico o BOF para la producción de acero son de magnesita o dolomita impregnados con brea. Se ha encontrado que presentan mejor resistencia al ataque de escorias básicas que los refractarios convencionales, debido a que el carbono residual actúa como mecanismo protector, impidiendo la penetración de escoria y por consiguiente el deterioro del refractario.

La adición de carbono al refractario aumenta en éste la resistencia al choque térmico, al reducir el gradiente de temperatura en el ladrillo.

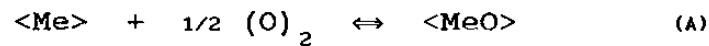
El carbono impide la penetración de la escoria evitando que ésta moje al MgO. El carbono tiene un alto ángulo de mojado ($> 90^\circ$ no mojable) y el MgO ángulo menor a 32° (mojable) [Ref.23,24].

La importancia del carbono aparece en la reacción de reducción que produce en el MgO y que es la primera etapa en el proceso de reducción-oxidación que se realiza dentro del refractario y da origen a la capa densa de MgO encontrada en refractarios MgO-C expuestos a condiciones de servicio.

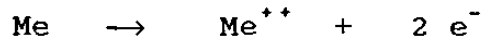
Se ha sugerido que el CO generado en la reducción del MgO por carbono genera una presión de salida y esta retarda la penetración de escoria al refractario [Ref.18,20,25].

4.3. REACCIONES DE OXIDACION-REDUCCION

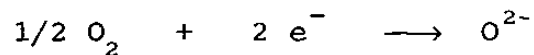
La afinidad es una tendencia de los elementos a reaccionar con otros. Cuando un elemento se combina con el oxígeno se dice que se oxida. Existe sin embargo, un sentido más general de este concepto, éste nos dice que *ocurre la oxidación de un elemento cuando hay un aumento en su estado de valencia*. Consideremos la reacción de oxidación de un metal divalente (por ejemplo Mg o Fe):



Aquí, el estado de oxidación (el estado de valencia) del metal ha aumentado al pasar de izquierda a derecha.



La reacción inversa, que corresponde a una disminución en la valencia del metal se denomina **reducción** y sería la descomposición del óxido. Debe notarse que el oxígeno a su vez se reduce cuando provoca la oxidación.



Independientemente de la dirección en que se realice

esta reacción, siempre se alcanzará el estado de equilibrio, que depende de la propiedad del metal la cual se expresa algunas veces también como el grado de nobleza del metal.

La teoría de los procesos de oxidación y reducción se basa en la afinidad de los metales por el oxígeno en diferentes condiciones. Un criterio para medir la afinidad es mediante el cambio de energía libre estándar " ΔG° " de las correspondientes reacciones o la presión de disociación p_{O_2} la cual está estrechamente relacionada con ΔG° por la ecuación:

$$\Delta G^\circ = - R T \ln K$$

para la reacción (A) la constante de equilibrio es:

$$K = \frac{a_{MeO}}{a_{Me} p_{O_2}^{1/2}} = \frac{1}{p_{O_2}^{1/2}}$$

en donde se considera que Me y MeO están presentes en el sistema en un estado condensado (líquido o sólido) y se supone que no forman soluciones, entonces sus actividades son unitarias. Si el metal está en solución o en estado gaseoso, el valor de ΔG° no puede ser una medida de la afinidad.

La fig.4 proporciona datos sobre las presiones de disociación de varios óxidos en función de la temperatura.

En la parte superior del diagrama están los

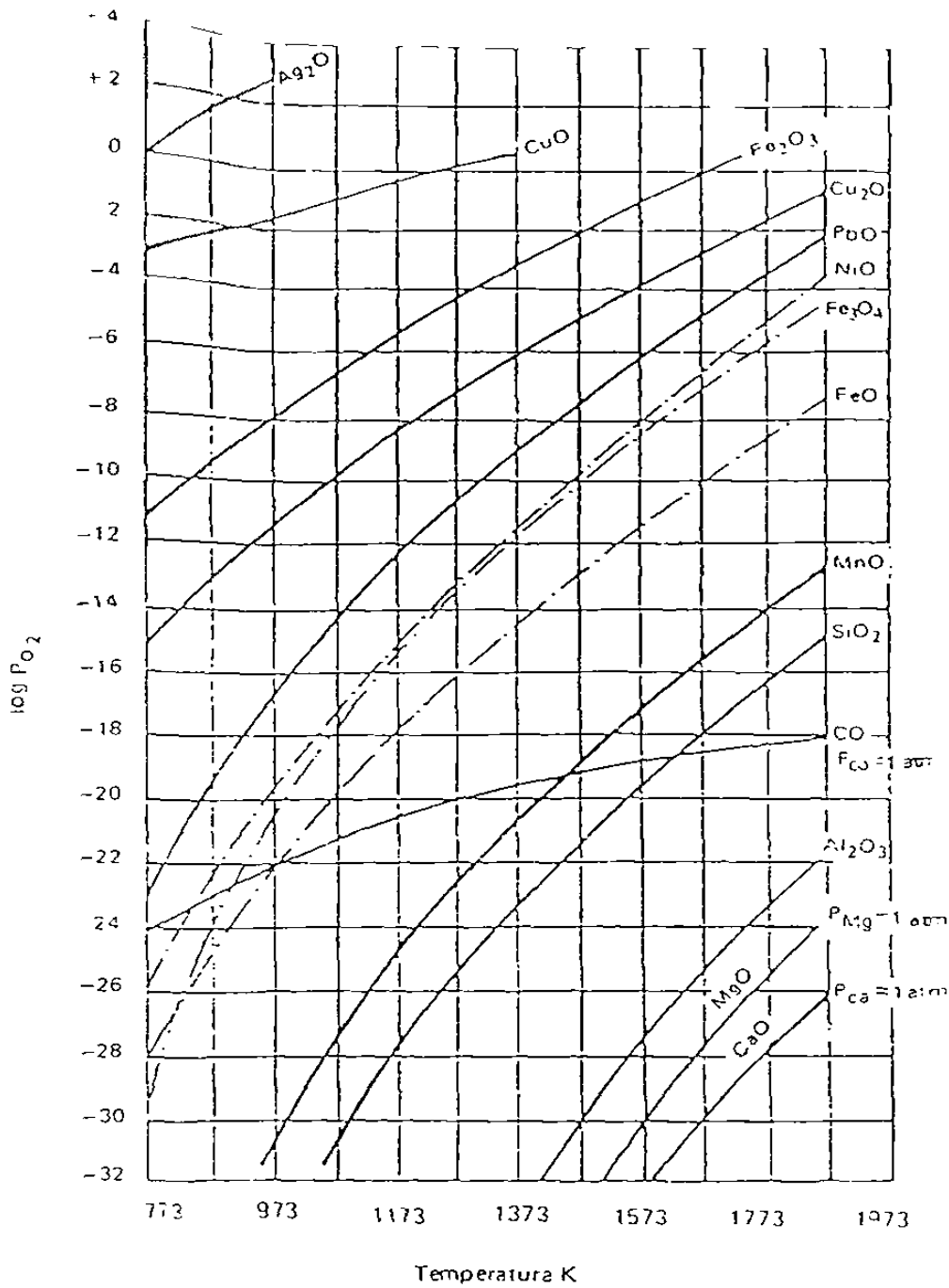


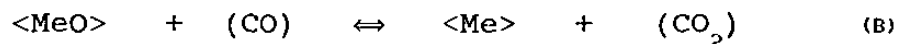
fig.4 Presiones parciales de oxígeno en equilibrio de diferentes metales en función de la temperatura.

elementos que poseen menor afinidad por el oxígeno. En todos los metales la presión de disociación se eleva a medida que se eleva la temperatura, disminuyendo la afinidad de los metales por el oxígeno, así también la estabilidad de los óxidos metálicos.

REDUCCION DE OXIDOS METALICOS

Los reductores más frecuentemente utilizados son: el carbono, monóxido de carbono e hidrógeno u otros elementos que poseen mayor afinidad por el oxígeno en comparación con el metal producido.

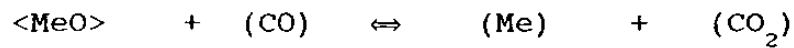
La reacción de reducción de los óxidos metálicos por medio del monóxido de carbono se puede escribir de manera general como:



Durante todo el tiempo en que el metal y el óxido metálico coexisten bajo la forma de fases condensadas de actividad igual o cerca de la unidad, la relación $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ va a tener un cierto y estricto valor determinado para cada metal que solamente es función de la temperatura.

En el momento en que el metal o el óxido metálico dejan de ser fases condensadas, la relación $p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CO}}$ se hace independiente de la presión total P. Si durante la reducción

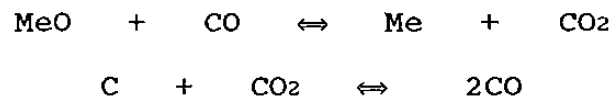
el metal aparece en la fase gaseosa, entonces, de acuerdo con la reacción (B) :



$$\frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}} = \frac{K}{P_{\text{Me}}}$$

lo que indica que la relación de " $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ " es también función de la presión de vapor del metal P_{Me} .

Si entre los reactantes está presente el carbono, entonces tiene lugar simultáneamente dos reacciones principales:



La relación de " $P_{\text{CO}_2}/P_{\text{CO}}$ " de la última reacción (reacción Boudouard) es función de la presión total existente en el sistema.

En el diagrama de Ellingham (fig.5) los puntos de intersección de las curvas de reducción de los óxidos con la curva de la reacción de Boudouard indican la temperatura mínima de reducción de estos óxidos por medio del carbono.

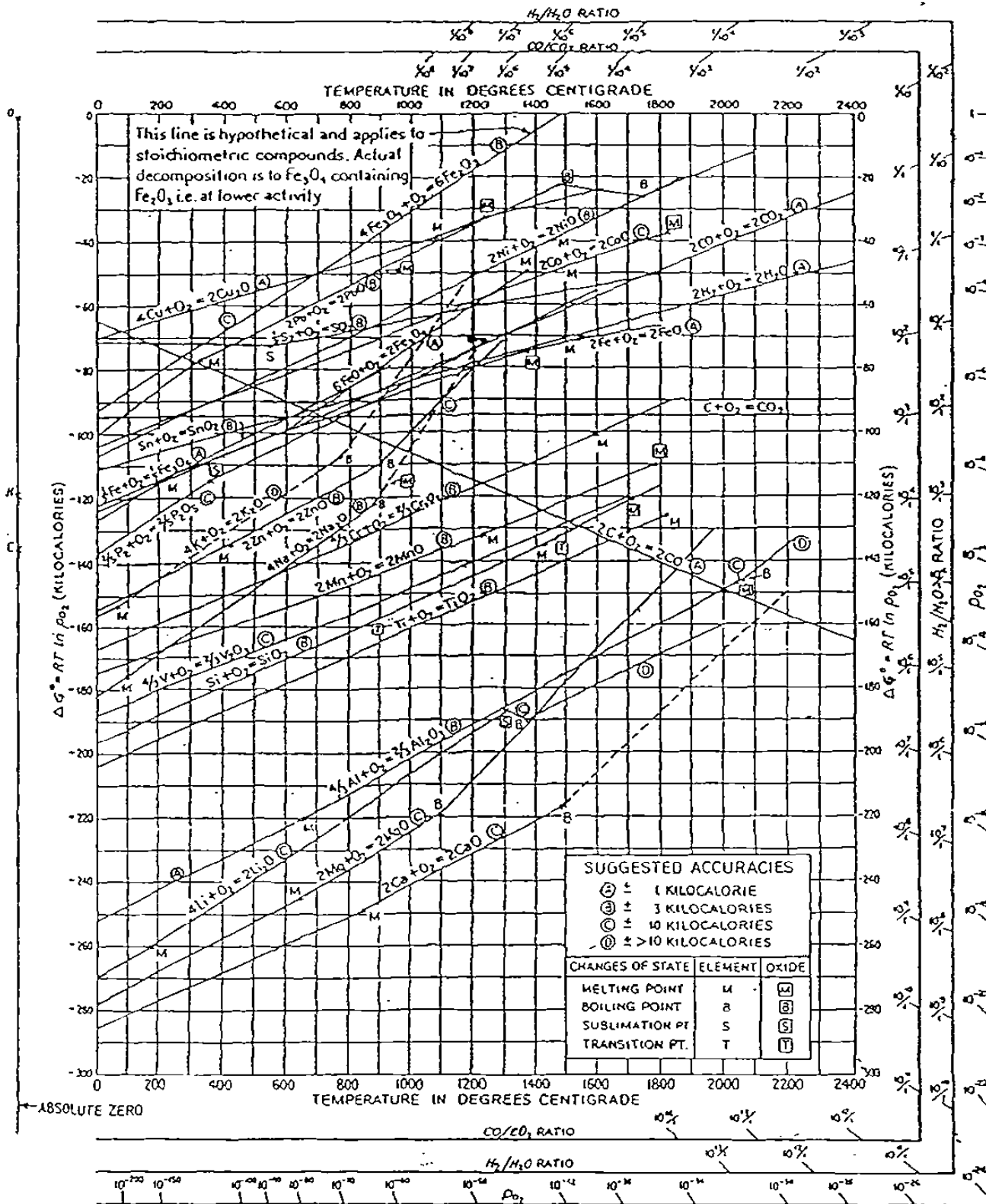


fig.5 Energia libre estandar de formación de varios óxidos metálicos en función de la temperatura. (TOMADA DE F.D. RICHARDSON AND J.H.E. JEFFES, J. Iron Steel Inst. 160,261 <1948>).

5. MUESTREO Y ANALISIS DE REFRACTARIOS MgO-C TOMADOS DEL HORNO DE ARCO ELECTRICO.

5.1. ANALISIS DE MUESTRAS Y RESULTADOS.

Enseguida daremos a conocer los resultados que obtuvimos gracias a las diferentes técnicas de análisis utilizadas. Para ello primeramente se recuperaron muestras de refractarios MgO-C que estuvieron trabajando en el horno de arco eléctrico. Enseguida se realizó una inspección macro y microscópica de las muestras. Finalmente se utilizaron microscopía electrónica de barrido, microanálisis por energía dispersiva de rayos x (EDX) y análisis por plasma de argón acoplado inductivamente (ICP) para completar el estudio.

Una descripción breve de estas etapas y del equipo utilizado se da a continuación:

a) Obtención de muestras.

El procedimiento seguido en la obtención de muestras de refractarios MgO-C se realizó de la siguiente manera:

Se obtuvieron varios ladrillos refractarios MgO-C de dimensiones 13 x 5.5 x 3 (pulgadas) que fueron sometidos a condiciones reales de servicio en un horno de arco eléctrico durante un período de 360 horas (incluyendo paros y reparaciones) La capacidad de producción del horno es de 80 toneladas de acero líquido por colada. El producto elaborado

consistió de acero al carbono, la escoria que estuvo en contacto con el refractario de interés fué de naturaleza básica de acuerdo al análisis y cálculos realizados en la sección 3.4.

Los ladrillos fueron obtenidos durante el "paro programado" para el cambio de refractario. Su ubicación dentro del horno de arco eléctrico se muestra esquemáticamente en la fig.6, en ella se muestra las diferentes partes del horno con sus respectivos nombres.

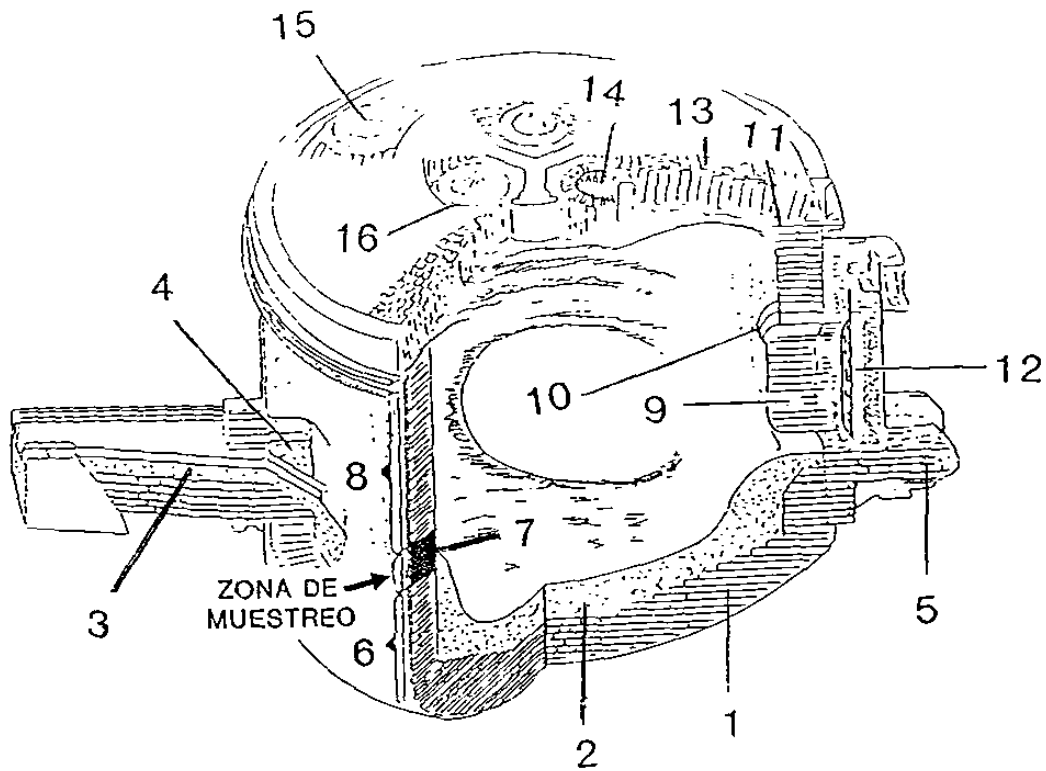
Los materiales utilizados en las diferentes zonas del horno de arco eléctrico se dan en la tabla VI.

b) Inspección macro y microscópica de muestras.

Para realizar el análisis macroscópico de la muestra, varios refractarios usados fueron fracturados transversalmente y fotografiados en las zonas de interés con película de 35 mm, ASA 400.

Para el análisis microscópico se prepararon muestras de 2 cm² de superficie aproximadamente, se desbastaron, se pulieron con alúmina (0.05 μm tamaño final de alúmina) y se limpiaron con ultrasonido. Se fotografiaron a 100, 200 y 400 aumentos respectivamente con película a color ASA 100 en un microscopio óptico de platina invertida

(NIKON EPIPHOT-TME).



- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| 1. CRISOL (PARTE INFERIOR) | 9. PUERTA ESTRECHA |
| 2. CRISOL (ZONA DE TRABAJO) | 10. ARCO DE PUERTA |
| 3. CANAL DE SANGRADO | 11. PARED SUPERIOR |
| 4. AGUJERO DE VACIADO | 12. PUERTA |
| 5. PUERTA | 13. TECHO |
| 6. TALUD (BANCO) | 14. ENTRADA DE ELECTRODOS |
| 7. LINEA DE ESCORIA | 15. SALIDA DE HUMOS |
| 8. PARED LATERAL | 16. SECCION DELTA |

fig.6 Vista general de un horno de arco eléctrico

	ESTANDAR	NUEVO O EXPERIMENTAL
CRISOL	MgO ALTA PUREZA, DOLOMITA, APISONABLE DOLOMITA-MgO	LADRILLO DE MgO DE ALTA PUREZA, CaO ESPECIAL APISONABLE
LINEA DE ESCORIA	COMO ARRIBA, ADEMAS MgO-Cr2O3 CON GRANOS ELECTROFUNDIDOS.	MgO-C (C=6-35%)
PARED PARTE INFERIOR	MgO DE ALTA PUREZA IMPREGNADO	LADRILLO ESPECIAL DE LIGA DIRECTA MgO-Cr2O3 LIGA QUIMICA/PANELES ENFRIADOS POR AGUA.
PARED PARTE SUPERIOR	MgO-Cr2O3 QUEMADO O DOLOMITA LIGA QUIMICA	PANELES ENFRIADOS POR AGUA
PUNTOS CALIENTES	MgO-Cr2O3 ELECTROFUNDIDO, MgO ALTA PUREZA	MgO-C (C=6-35%), PANELES ENFRIADOS POR AGUA
TAPHOLE	MONOLITICO (CONTINUO), LADRILLO, CUNA	BLOCK ELECTROFUNDIDO MgO-Cr2O3
CANAL DE SALIDA	MONOLITICO BASICO DE 94% MgO, LADRILLOS DE 86% MgO	BLOQUES DE ZrO2, SiO2 Al2O3, MgO ASOCIADOS CON SiC Y C
TECHO	LADRILLO 70-86% DE Al2O3, MgO-Cr2O3 PARCIAL O COMPLETO	PANELES O MEMBRANAS ENFRIADAS POR AGUA
SECCION DELTA	LADRILLO Y MONOLITICO DE ALTA ALUMINA, 70-86% (APISONABLE O MOLDEABLE) DE MgO-Cr2O3	MOLDEABLES 96-97% Al2O3 O MATERIALES BASICOS, LADRILLOS DE MgO-C

TABLA VI

Materiales refractarios usados en horno de arco eléctrico.

c) Microscopía electrónica de barrido y microanálisis por energía dispersiva de rayos x.

La muestra analizada en el microscopio electrónico de barrido* se preparó de la siguiente manera:

Se cortaron dos secciones cuadradas de 3x2 cm perpendiculares a la "cara caliente" del refractario y se montaron en resina epóxica al vacío, de manera tal que se pudiera observar la zona afectada por la escoria. Se recubrió la muestra con papel aluminio (un puente) para hacerla conductora. La técnica de microscopía electrónica de barrido se complementó con microanálisis semicuantitativo por energía dispersiva de rayos x** (EDX) en las zonas de interés del refractario.

d) Análisis cuantitativo por plasma de argón acoplado inductivamente (ICP).

Los refractarios usados en el horno de arco eléctrico mostraron una capa densa en las zonas de contacto con la escoria, esta capa fué analizada en un espectrómetro de emisión atómica† (ICP). La muestra consistió de una sección de 1.4 cm² por 4.5 mm de espesor, fué obtenida de los refractarios mediante fractura de la capa. La muestra se trituroó y se analizaron 0.25 gramos.

Las técnicas empleadas tuvieron como finalidad mostrar los cambios microestructurales y de composición en

el refractario, partiendo de la zona expuesta al ataque de escoria hacia el interior.

* CARL-ZEISS MOD. DSM 950

** KEVEX DELTA CLASS IV

+ SPECTRUM MOD. SPECTROFLAME.

6. DISCUSION DE RESULTADOS

Los refractarios recuperados del horno de arco eléctrico no mostraron escoria adherida a su superficie, sin embargo presentaron erosión y fracturas, principalmente en las esquinas y bordes del ladrillo.

Una inspección macro de los refractarios (fig.7 y 8), reveló una capa gris, decarburizada, en las zonas que estuvieron en contacto con la escoria. El espesor de esta capa es variable a lo largo del contorno de la sección transversal, alcanzando un espesor máximo de 8 mm. El análisis cuantitativo de esta capa por espectrometría de absorción atómica se muestra en la tabla VII.

OXIDO	% EN PESO
CaO	2.35
Al ₂ O ₃	1.14
MgO	91.00
Cr ₂ O ₃	0.19
FeT*	0.38
MnO	0.04
SiO ₂	1.06
P ₂ O ₅	0.10
TiO ₂	0.05
V ₂ O ₅	0.01

TABLA VII

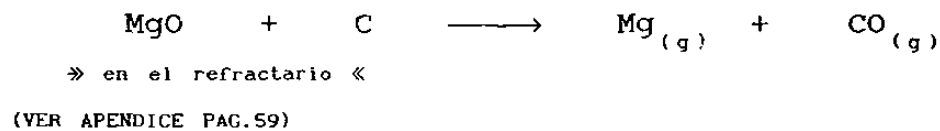
* FIERRO TOTAL

Análisis químico de capa mostrada por refractarios MgO-C que estuvieron en servicio en horno de arco eléctrico.

Se observa en la tabla VII que esta capa es rica en MgO, además la razón C/S en la capa se incrementó en un 10% con respecto a la escoria y bajo en un 50% con respecto a la razón C/S original del refractario. Este resultado nos indica que la capa de MgO formada en el refractario usado, es de naturaleza distinta a el MgO utilizado en el mismo, antes de ser utilizado.

La aparición de la capa densa y rica en MgO, así como la variación en la razón C/S concuerda con lo reportado por algunos autores en refractarios MgO-C utilizados en BOF [Ref.18,19,21,22,23].

La aparición de la capa de MgO en el refractario usado es debida a la reducción del MgO por carbono a alta temperatura mediante la siguiente reacción:



Una vez formado el magnesio metálico en estado gaseoso, éste difunde desde la superficie y abandona el refractario.

Cálculos termodinámicos efectuados por Yamaguchi indican que la reacción puede ocurrir a la temperatura de 1627°C si $P_{\text{Mg}} < 0.18 \text{ atm}$ y $P_{\text{CO}} < 1 \text{ atm}$. [Ref.23].

Cuando el magnesio metálico gaseoso difunde fuera del refractario y reacciona con algún agente oxidante, la

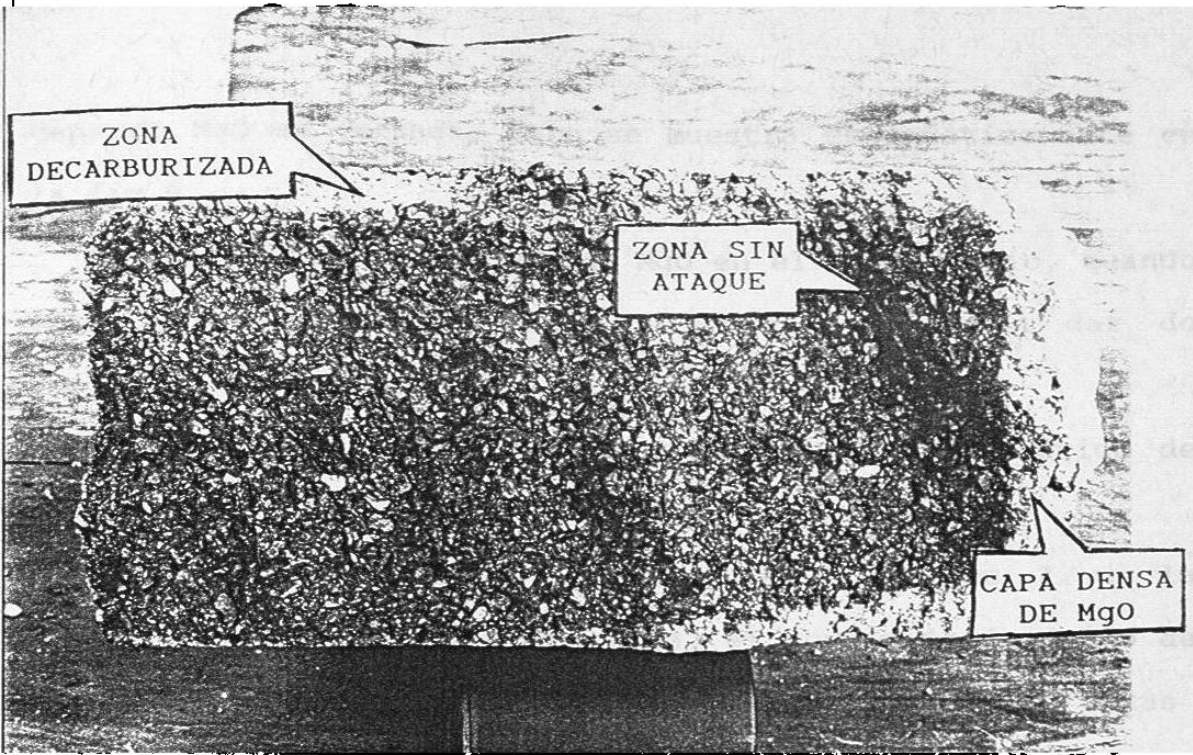


fig.7 Refractorio MgO-C después de ser usado en horno de arco eléctrico en el que se observa una capa de MgO.

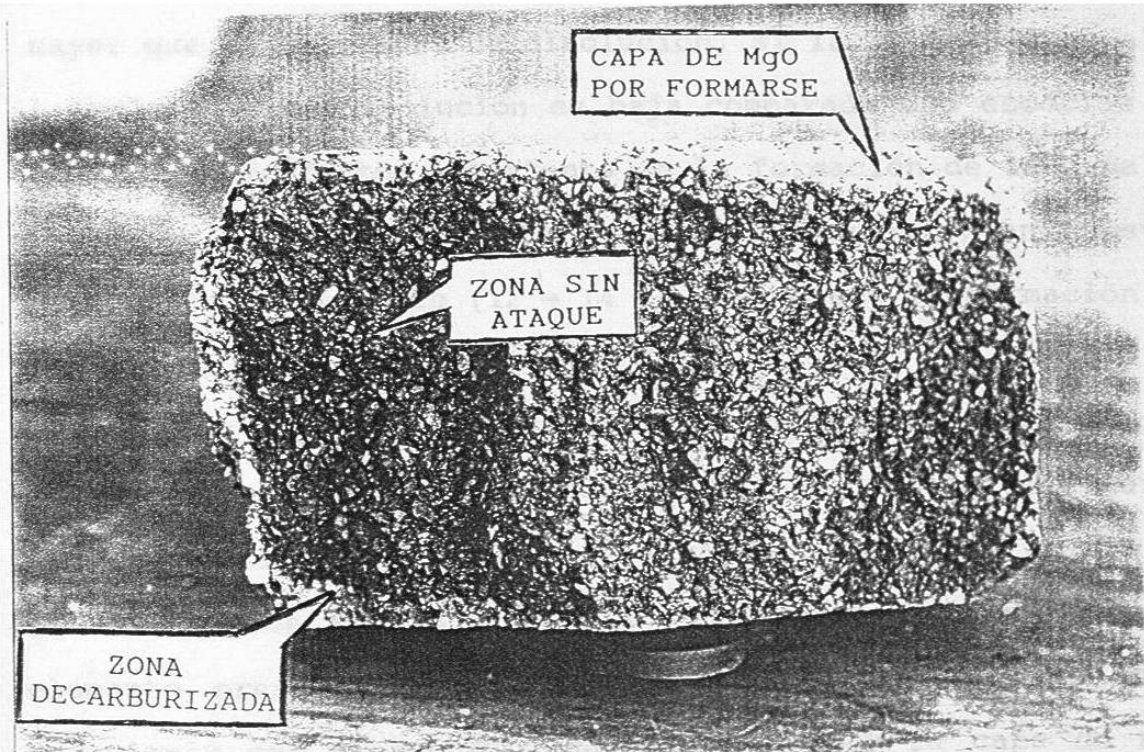


fig.8 Corte transversal de Refractorio MgO-C usado en línea de escoria. Se aprecia formación de capa de MgO.

capa de MgO es formada. Esto se muestra esquemáticamente en la fig.9.

Para formar la capa de MgO en el refractario, cuando este está en contacto con la escoria se deben dar dos condiciones, éstas son:

Una escoria con alta razón C/S y la presencia de óxido de fierro en la escoria [Ref.21,23].

En nuestro caso la razón cal-sílica es 2 en la escoria, la cual se considera alta, el contenido de óxido de fierro es de 15 a 20%, por lo que podemos decir que éstas condiciones se cumplen.

Se sabe que el MgO puede disolverse en la escoria, por lo que la velocidad de formación de la capa debe ser mayor que la velocidad de disolución, si la razón C/S es alta la velocidad de disolución es baja comparada con escorias de $C/S < 2$. Otro factor importante en la formación de la capa de MgO es el contenido de este óxido en la escoria, en nuestro caso, este es muy alto (12 → 14 %) y favorece la formación de la capa de MgO [Ref.2,9,23,26].

En las páginas anteriores se hizo referencia sólo a la reacción de reducción de MgO por carbono en el refractario y las condiciones favorables que hacen posible la aparición de la capa de MgO, sin embargo, es necesario conocer que elemento presente en la escoria actúa como oxidante para reaccionar con el magnesio gaseoso y formar la capa de MgO encontrada en las zonas de contacto escoria-refractario.

FORMACION DE CAPA DE MgO EN REFRACTARIO MgO-C

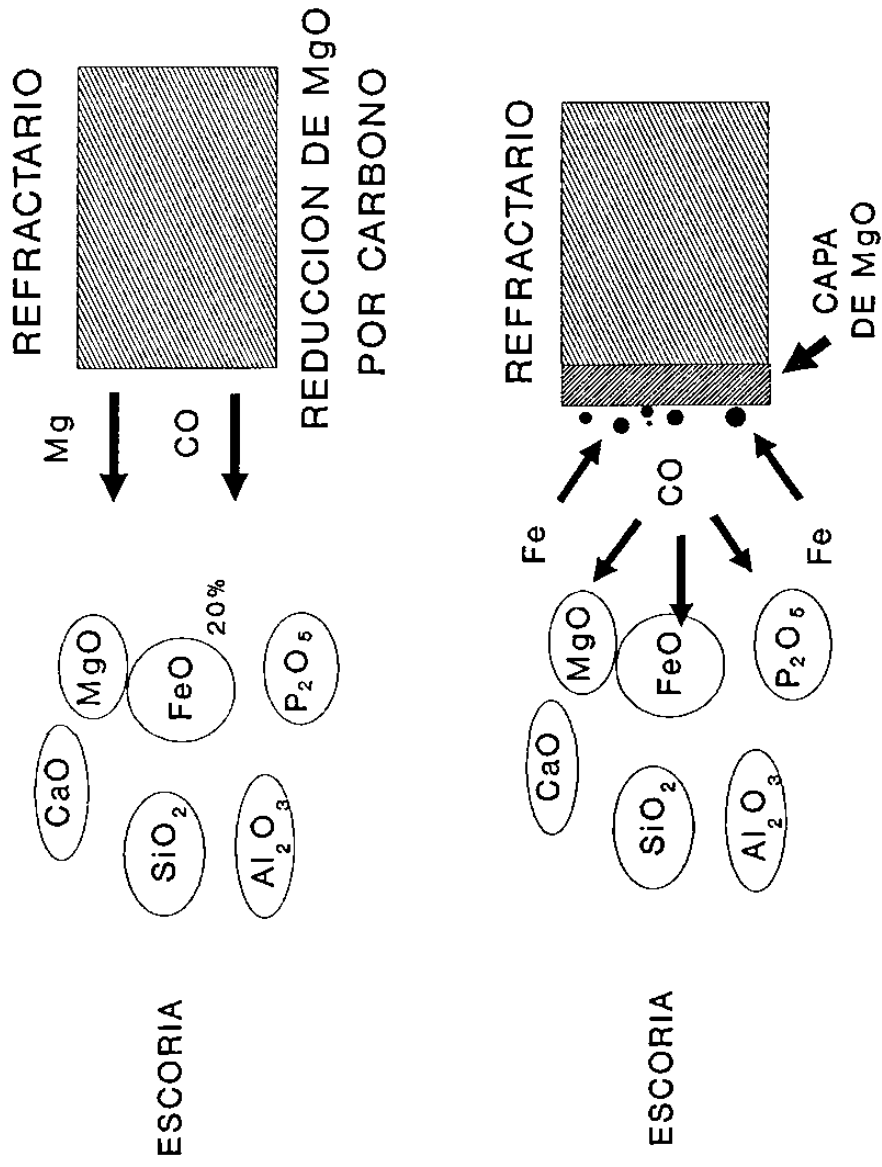


fig.9

La fig.10 muestra la interfase escoria-refractario, denotada como "zona de fusión", en ella se aprecian precipitados de Fe, en la fig.11 se observa que estos precipitados sólo se encuentran en la interfase y no dentro del refractario.

Los precipitados de Fe no reaccionan con el refractario de MgO. De acuerdo con Barthel y Kaltner, la reducción de óxido de hierro toma lugar via CO de acuerdo a la siguiente reacción [Ref.23].



El CO₂ reacciona con el Mg(g) y forma la capa de MgO de acuerdo con la siguiente reacción:



(VER APENDICE PAG.59)

En la reacción anterior aparecen fases gaseosas lo cual facilita el transporte de los reactantes que forman la capa, sin embargo, la formación de la capa también puede realizarse por contacto directo entre el magnesio gaseoso y el FeO presente en la escoria como sugieren algunos autores [Ref.22,23].

Esta reacción es:



(VER APENDICE PAG.59)

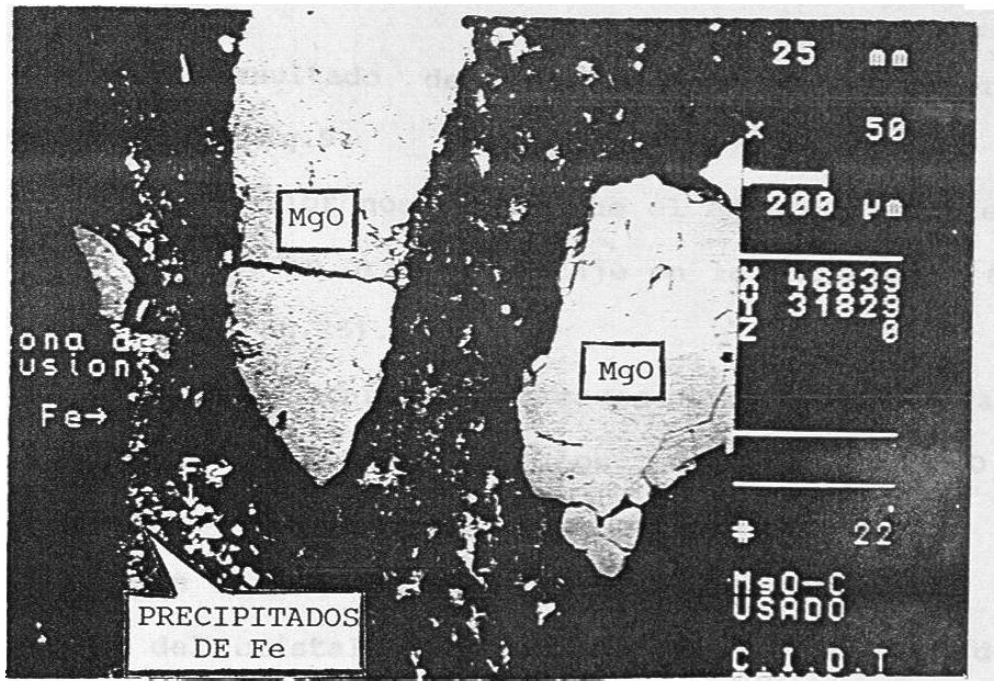


fig.10 La microestructura muestra la interfase escoria-refractario se observa a la izquierda precipitados de Fe metalico.

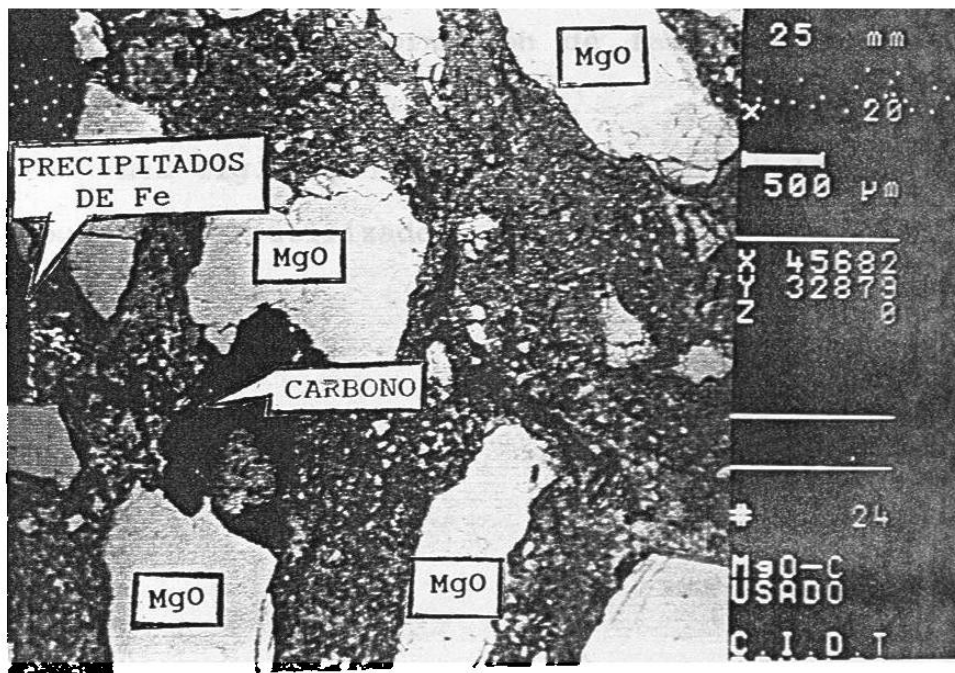


fig.11 En la microestructura se muestra que los precipitados de Fe sólo aparecen en la interfase escoria-refractario.

El resultado de las reacciones anteriores se presenta en la fig.9.

Lo anterior nos indica que el agente oxidante es el FeO, que aparece en gran porcentaje en la escoria de acuerdo a la tabla IV (pag.25).

Los refractarios analizados mostraron separación a lo largo de la frontera de los cristales de MgO, esta separación es debida a la reacción del silicio y calcio presentes en la escoria con los silicatos presentes en las fronteras del cristal, éstos forman fases líquidas de bajo punto de fusión que se integran al metal fundido.

La separación de cristales de MgO en una escoria rica en hierro puede ser debida también a la formación de magnesioferrita ($MgFe_2O_4$) o magnesio-wustita, el cambio asociado a esta transformación de fase puede dar origen a grietas en los cristales [Ref.23].

Las fig.12 y 13 muestran los cristales de MgO antes y después de ser utilizados.

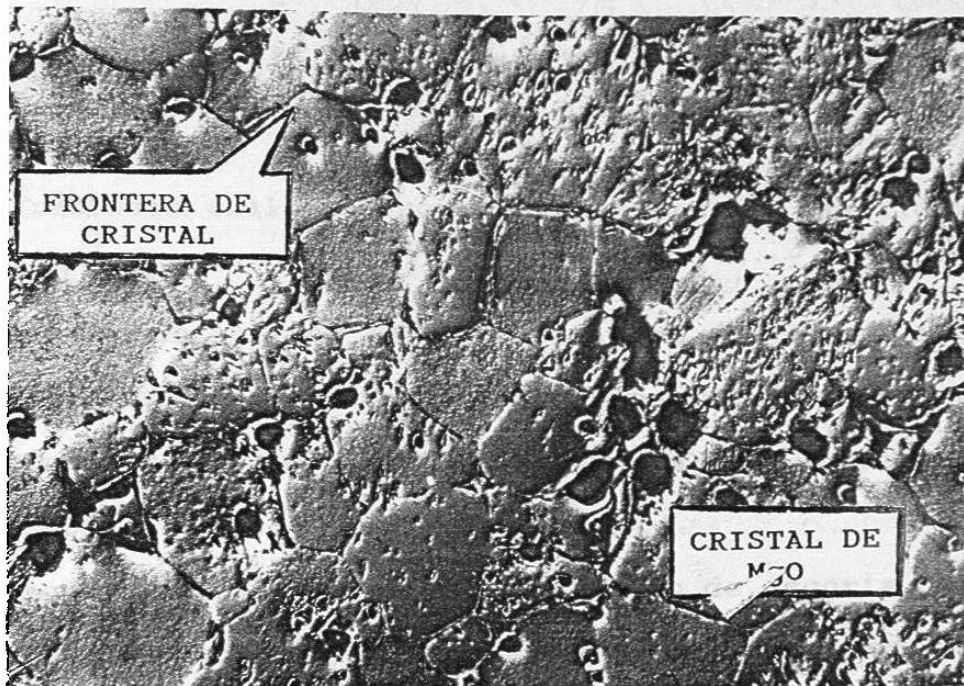


fig.12 En la microestructura se observan cristales de MgO del refractario MgO-C antes de ser usado en el horno de arco eléctrico.



fig.13 La microestructura muestra los cristales de MgO del refractario MgO-C después de ser usado en el horno de arco eléctrico.

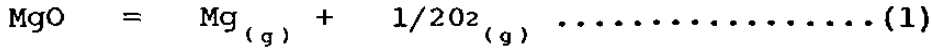
7. CONCLUSIONES

- El refractario analizado no presenta escoria adherida a su superficie.
- La escoria presente en el horno de arco eléctrico es de naturaleza básica y además está ligeramente sobresaturada, por lo cual no aparece disolución del MgO del refractario en la escoria.
- El carbono residual impide la penetración de escoria.
- Se aprecia erosión en las esquinas y bordes del ladrillo.
- La escoria altera las propiedades del refractario. Este tiende a disgregarse con más facilidad en las zonas de contacto con la escoria.
- Un corte transversal del refractario muestra una "capa" gris decarburizada en las áreas de contacto con la escoria. El espesor de la capa es variable.
- La capa es rica en MgO (91%).
- En la interfase escoria-refractario existen precipitados de hierro metálico.
- La capa que aparece en el refractario se forma mediante reducción-oxidación del MgO, la reducción se realiza por C y la oxidación es a través de un agente oxidante: FeO.
- Existe separación de cristales de MgO, la separación se debe a la reacción de Si y Ca con los silicatos presentes en la frontera del cristal y a la combinación de esfuerzo mecánico y choque térmico.

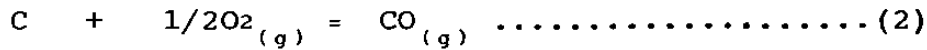
APENDICE [Ref. 27]

- Reducción de MgO por carbono.

Para analizar la reducción del óxido de magnesio por carbono consideremos las siguientes reacciones:



$$\Delta G^\circ = 181600 + 7.37T \log T - 75.7T \quad \text{cal} \quad (1380 - 2500 \text{ K})$$

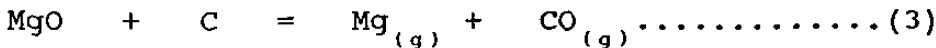


$$\Delta G^\circ = -26700 - 20.95T \quad \text{cal} \quad (298 - 2500 \text{ K})$$

Sumando las reacciones (1) y (2) con sus respectivos cambios de energía libre estandar y considerando que

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

se tiene:



$$\Delta G = 154900 + 7.37 \log T - 96.65T + RT \ln K \dots\dots(4)$$

donde $K = p_{\text{Mg}} p_{\text{CO}}$ ya que se considera que a_{MgO} y a_{C} son igual a la unidad por ser el MgO y C fases puras.

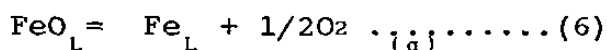
Entonces (4) se puede expresar como:

$$\Delta G = 154900 + 7.37 \log T - 96.65T + RT \ln p_{\text{Mg}} + RT \ln p_{\text{CO}} \dots\dots(5)$$

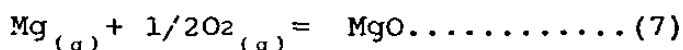
La reacción (3) se realizará a la derecha si $\Delta G < 0$, se observa que (5) depende de la temperatura y de las presiones parciales de Mg y CO. La reacción es favorecida termodinámicamente si la temperatura se incrementa o si las presiones parciales de Mg y CO a una temperatura T, son menores a los valores dados en la gráfica de la fig.14.

- Análisis de la reacción $\text{FeO}_L + \text{Mg}_{(g)} = \text{Fe}_L + \text{MgO}$

Consideremos las reacciones siguientes:



$$\Delta G^\circ = 55620 - 10.38T \text{ cal (1808-2000 K)}$$



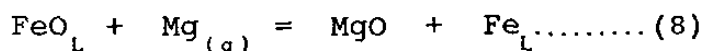
$$\Delta G^\circ = -181600 - 7.37T \log T + 75.7T \text{ cal (1380 2500 K)}$$

Sumando las reacciones (6) y (7) con sus respectivas energías libres estandar, y considerando que :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

donde $K = 1/p_{\text{Mg}}$

se tiene:



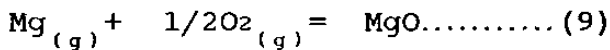
$$\Delta G = -125980 - 3.2T \ln T + 64.87T + RT \ln (1/p_{\text{Mg}})$$

Si consideramos que p_{Mg} es 1 atm., la reacción (8)

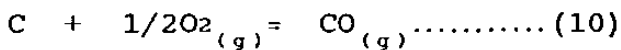
se llevará a cabo a temperaturas inferiores a 2956°C, a diferentes temperaturas la reacción tendrá lugar si p_{Mg} toma los valores que se muestran en la fig. 15.

- Análisis de la Reacción $Mg_{(g)} + CO_2 = MgO + CO$

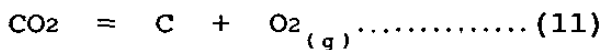
Consideremos las siguientes reacciones:



$$\Delta G^\circ = -181600 - 7.37T \log T + 75.7T \quad \text{cal} \quad (1328 - 2500 \text{ K})$$



$$\Delta G^\circ = -26700 - 20.95T \quad \text{cal} \quad (298 - 2500 \text{ K})$$



$$\Delta G^\circ = 94200 + 0.2T \quad \text{cal} \quad (298 - 2000 \text{ K})$$

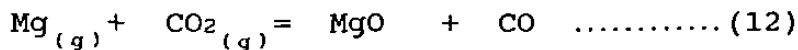
Para las reacciones (9), (10) y (11) las K's correspondientes son:

$$K = 1 / (p_{Mg} p_{O_2}^{1/2}) \quad a_{MgO} = 1$$

$$K = p_{CO} / p_{O_2}^{1/2}$$

$$K = p_{O_2} / p_{CO}$$

Sumando las reacciones (9), (10) y (11) con sus respectivas energías libres estandar tendremos:



$$\Delta G = -114100 - 3.2T \ln T + 54.95T + RT \ln \frac{p_{CO}}{p_{CO_2} p_{Mg}} \dots \dots \dots (13)$$

La fig. 16 muestra la variación de las presiones parciales de CO, CO₂ y Mg en función de la temperatura, el valor numérico o uno menor, dado en el eje vertical indica la relación que deben mantener las presiones parciales para que ocurra la reacción.

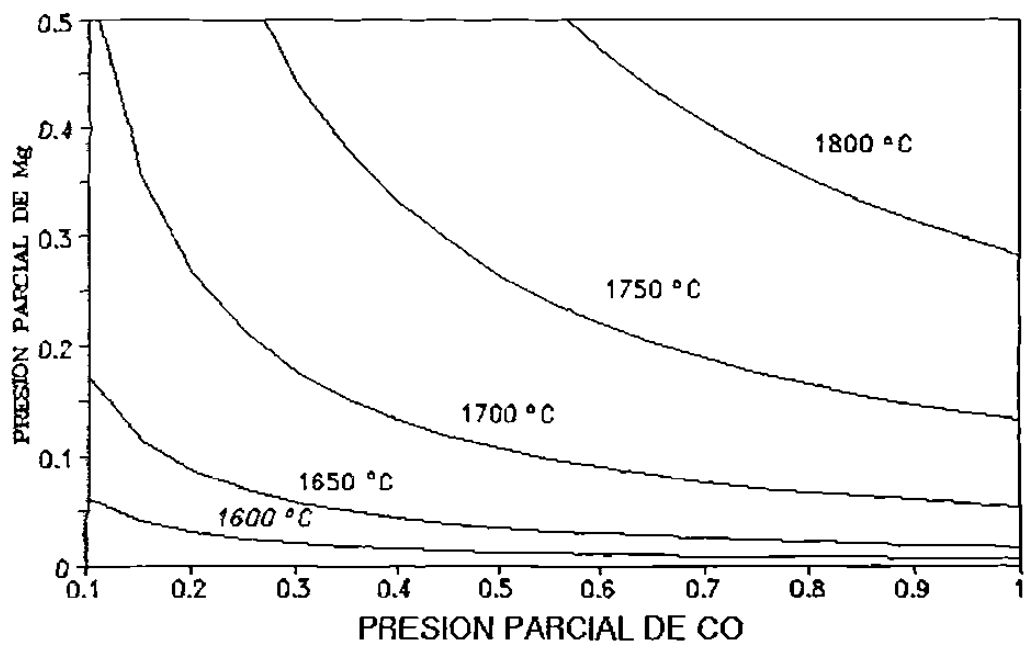


fig.14 Presiones parciales de Mg y CO a diferentes temperaturas para la reacción (3).

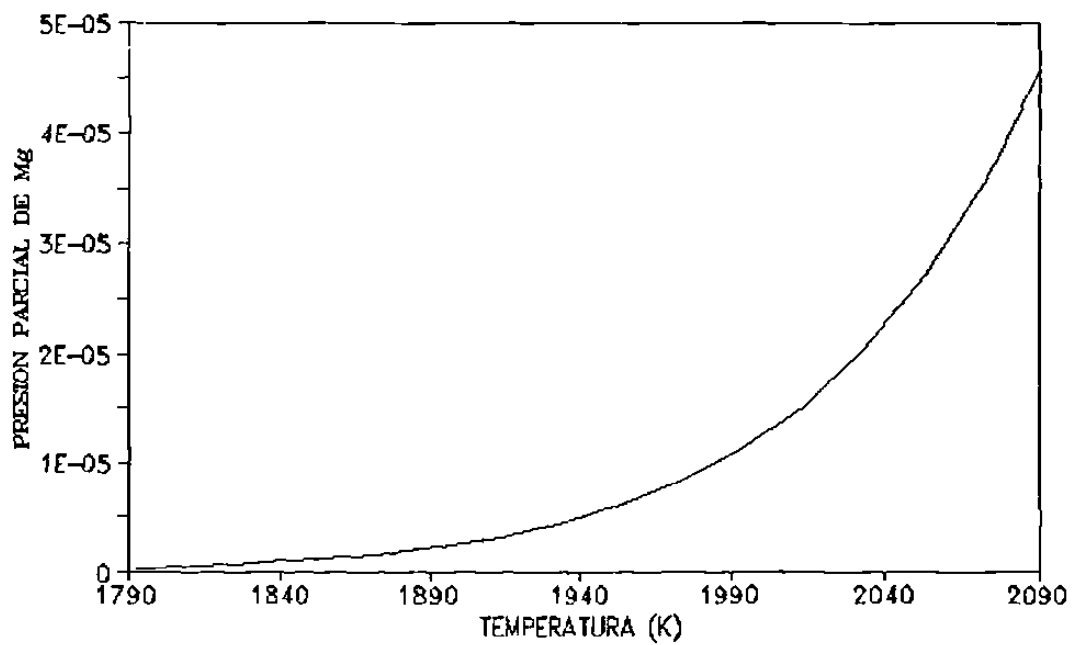


fig.15 Presión parcial de Mg en función de la temperatura para la reacción (8).

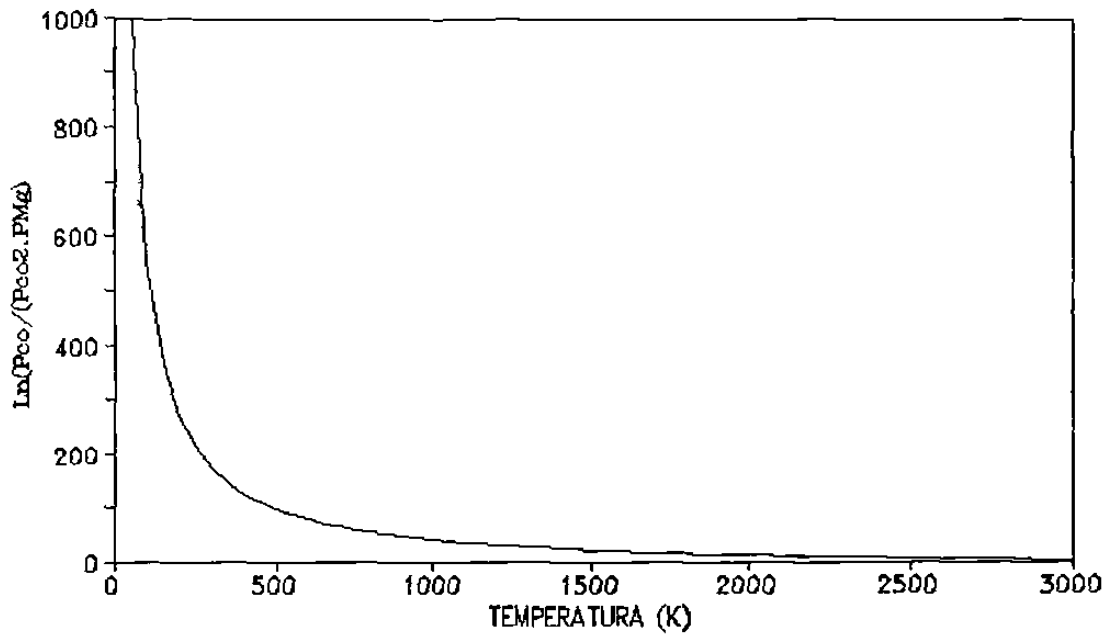


fig.16 Presiones parciales de CO, CO₂ y Mg en función de la temperatura para la reacción (12).

GLOSARIO

- **Acidez y Basicidad.** Los términos ácido y básico encontrados en la literatura relacionada a los refractarios, hacen referencia a óxidos metálicos y no metálicos que aparecen en la composición del refractario o en escorias. Formalmente, un óxido ácido es aquel que absorbe iones de oxígeno, y un óxido básico es el que provee iones de oxígeno cuando son disueltos en una escoria líquida.

- **Angulo de mojado.** Angulo entre la superficie del sólido y la tangente a la superficie del líquido, en el punto de contacto. El ángulo puede variar entre 0 y 180°. Se puede definir como frontera entre mojado ($\theta < 90^\circ$) y no mojado ($\theta > 90^\circ$) a $\theta = 90^\circ$.

- **BOF (Basic Oxygen Furnace).** Horno en forma de pera, utilizado para producir acero, mediante la inyección de oxígeno de alta pureza (mínima del 99.5 %) a alta velocidad, el oxígeno reacciona con las impurezas y actúa como refinador, el tipo de escoria usada en esta horno es básica, con $\text{CaO/SiO}_2 \approx 2$.

- **Briqueteado (peletizado).** Proceso mediante el cual el polvo fino de magnesia cáustica es prensado, dándole forma de avellanas de 1.25x0.875x0.625 pulgadas de tamaño. Estas

"briquetas" son calcinadas en hornos rotatorios a temperaturas superiores a los 1800° C para producir magnesia quemada a muerte.

- **Cara caliente (Hot Face).** Superficie o cara del refractario que está en contacto con la escoria.

- **Criptocrystalino.** Minerales que presentan cristales muy pequeños (microscópicos) por lo que externamente parecen no estar cristalizados.

- **Hidratación.** Procesos físicos o químicos por los cuales un componente del refractario (dolomita, magnesita, etc.) puede reaccionar con agua, lo que origina un cambio en sus características y puede provocar disgregación.

- **Horno de arco eléctrico.** Horno utilizado para fundir hierro o acero por medio del calor de un arco formado por la capa de escoria y las terminales de los electrodos, normalmente en número de tres, que pueden bajarse y levantarse para acomodarlos a la altura del metal y a la pérdida de longitud del electrodo.

- **Liga Directa.** Esta se logra en mezclas de magnesita y cromo efectuando la unión directa de los granos entre si, sin necesidad de ningún aglutinante.

- **Liga Química.** Unión o liga ente los granos mediante una reacción química provocada por reactivos especiales.

- **Pirólisis.** Proceso mediante el cual, el alquitrán se descompone a alta temperatura y deja en los poros de refractario carbono residual.

- **Puntos Calientes (Hot Spots).** Areas de la pared de un horno de arco eléctrico adyacentes a los electrodos, donde la temperatura puede alcanzar valores superiores a los 1800°C durante las operaciones de fusión y refinamiento.

BIBLIOGRAFIA

[1].- "Clasificación de los materiales refractarios y sus usos en hornos de cubilote y hornos eléctricos"

Refractarios H.W. Flir. Monterrey, Mex. Oct. 1990.

[2].- R. H. Herron, C. R. Beechan and R. C. Padfield.

"Slag Attack on Carbon-Bearing Basic Refractories"

Am. Ceram. Soc. Bull. 46 (12) 1163-1168 (1967).

[3].- Ronald L. Hart and David J. Michael.

"Magnesite-Carbon Brick for Steelmaking"

Harbison-Walker Refractories Company 1987.

[4].- J. H. Ainsworth and L. L. Rankovic.

"A New Generation of Magnesite-Carbon Brick From General Refractories"

General Refractories Company. Pittsburgh, PA. Nov. 1987.

[5].- "The Making, Shaping and Treating of Steel"

10th ed. Edited By H.E. McGannon.

United States Steel Corp., 1990 pp. 37-96.

[6].- International Iron and Steel Institute

"The Electric Arc Furnace"

Committee On Technology, Brussels 1983.

[7].- Chesters, J.H.

"Refractories, production and properties"

Iron and Steel Institute, London 1973.

[8].- Magnesia-Handbook. Lehmann & Voss & Co.

Alsterufer 19D 200 Hamburg 36; Alemania 1988.

[9].- Alper, A. M.

"High-Temperature Oxides" Part I, Magnesia, Lime and
Chrome Refractories.

Academic Press, 1970.

[10].- Bartul Petric/Nedjeljka Petric.

"The characteristic properties and microestructure of
sintered magnesia derived from salt water"

cfi/Ber. DKG 59 (1982) Nr.1

[11].- L. R. Duncan.

"Synthetic and natural magnesias. Their past, present,
and future"

7th. Industrial Minerals International Congress Jul. 1986.

[12].- F. H. Norton.

"Refractarios"

4a. Edición, McGraw Hill 1972.

[13] Selin R.

"The Role of Slag Chemistry Control for Minimizing Refractory Wear in The Electric Arc Furnace"

"Slag Metallurgy 89" International Symposium May (1989).

[14] Selin R.

Dr.Diss. Dept. Production Technology (Min & Steel Industry), Royal Inst. Technology, Stockholm,Sweden, 1987.

[15] P.E. Scheerer

"Understanding Refractory Wear Mechanisms Through Slag Studies"

41st Electric Furnace Conference Proceedings, Detroit 1983.

[16] R.J. Fruehan

"Slags in Steelmaking"

Carnegie Mellon University, Pittsburgh, PA (1989).

[17].- Zbigniew Szczygiel y A. Torres Reyes.

"Metalurgia No Ferrosa"

Edit. Limusa, 1974.

[18].- G. Derek Pickering and James D. Batchelor.

"Carbon-MgO Reactions in BOF Refractories"

Am. Ceram. Soc. Bull. 50(7) 611-614 (1971).

[19].- R.J. Leonard and R.H. Herron.

"Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories"

J. Am. Ceram. Soc. 55(1) 1-6 (1972).

[20] S. C. Carniglia.

"Limitations on Internal Oxidation-Reduction in BOF Refractories"

Am. Ceram. Soc. Bull. 52(2) 160-165 (1973).

[21] R. A. Howe, T. D. McGee and C.E. Osterholtz.

"Attack of a Tar-Bonded Periclase Refractory By a Dolomitic BOF Slag"

J. Am. Ceram. Soc. 55 (2) 205-209 (1976).

[22].- SunG-Man Kim, P.S. Nicholson and Wei-Kao Lu.

"BOF Slag-Induced Formation and Destruction of Dense MgO Layers in Carbon-Containing Magnesites".

Am. Ceram. Soc. 57(7) 649-656 (1978).

[23].- E. Sereno Gomez

"Oxidation Resistent of Magnesia-Graphite Refractories Containing SiC Formed by and In-Situ Reaction"

(Tesis) Gradre School of Clemenson Dec.(1990).

[24].- "Introduction to Ceramics".

W.D. Kingery, 2th. Edition, John Wiley & Sons (1976).

[25] B. H. Baker, B. Brezny and R. L. Shultz.

"Role of Carbon in MgO refractories"

ibid. 54(7) 665-66 (1975).

[26].- "MgO-C Brick Properties at Elevated Temperatures"

Harbison-Walker Refractories, (1987).

[27].- O. Kubaschewski and C. B. Alcock.

"Metallurgical Thermochemistry"

5th Edition, Pergamon International.

[28].- A.C.D. Chaklader and F. Bradley.

"Thermal Shock Resistance Parameters and Their
Application to Refractories"

Edit. J.L. Trostel Jr. Vol. (2) 1225-1236 Nov.(1989).

Am. Ceram. Soc.

