

## **1.- RESUMEN**

**La eficiencia en los procesos actualmente exigen condiciones de operación cada vez más severas en la industria del acero. Propiciando el desarrollo de materiales refractarios que incrementen la vida del revestimiento en los diferentes procesos de aceración en servicio.**

**Uno de éstos desarrollos es el de materiales refractarios a base de magnesita - espinel  $MgO.Al_2O_3$  - carbón.**

**En el caso de la prueba de hidratación, el cual es un problema en los materiales que contienen  $MgO$ , se ve un decremento de vida considerable en los productos a base de espinel.**

**A las pruebas físicas y de ataque por escoria a que fueron sometidos estos materiales (método dinámico y estático), su mecanismo de desgaste fue selectivo y por lo tanto menor a los productos convencionales a base de  $MgO$  - carbón.**

**El mecanismo de ataque mostró que la escoria no agrede severamente al grano, sino que es selectiva, permitiendo un desgaste más lento comparativamente a los productos a base de  $MgO$ . Esto confirma que la presencia de una segunda fase sólida reduce la penetración de la escoria, incrementando su vida en servicio. Así mismo estos refractarios presentan un alto punto de fusión y una baja solubilidad (disolución) ante el ataque por escoria.**

**Por todo lo anterior y en base a resultados obtenidos su uso es considerado beneficioso en aplicaciones para la industria del acero.**

## **2.- INTRODUCCION**

**El uso de refractarios básicos en las plantas modernas de aceración ha recibido una considerable atención en los últimos años debido a que estos han sido más exigidos en servicio por los cambios tecnológicos y mejoramiento de los procesos para producir acero de más alta calidad, como es el caso del estudio del comportamiento de productos a base de MgO-C en Horno de Arco Eléctrico, realizado por VELASCO y ORTIZ<sup>(1)</sup>, con un costo lo más bajo posible, estando expuestos a tres mecanismos de desgaste, los cuales se agrupan como químicos, mecánicos y térmicos. (figura No.1) Generalmente van unidos los tres en menor o mayor grado. Por consecuencia, la industria refractaria ha tenido que realizar una serie de cambios para reaccionar a tiempo e ir a la vanguardia con nuevos desarrollos como los descritos en este trabajo.**

**Estos mejoramientos han sido acompañados por desarrollos de materiales comerciales a base de magnesia adicionando carbón, ligados a base de breas y últimamente usando resinas fenólicas tipo novolacas con grafito.**

**Además, el uso de mejores materias primas como de MgO de alta pureza y alta densidad, con grafitos de contenidos mayores al 94% de carbón, los cuales se protegen contra la oxidación mediante la adición de metales antioxidantes.**

**BRASNY<sup>(2)</sup>, ISHIBASHI<sup>(3)</sup> y HORIO<sup>(4)</sup> concluyen que el mejoramiento de la resistencia al ataque por escoria en estos productos es debido a la baja mojabilidad del grafito.**

**Otros<sup>(5, 6)</sup> comentan, que la formación de una zona densa de MgO justamente a través de la cara caliente, sirve como barrera reduciendo la penetración del ataque por escoria.**

Diferentes tipos de metales han sido usados como antioxidantes en estas calidades de refractarios a base de magnesia-grafito, siendo su principal objetivo incrementar la resistencia a la oxidación en estos productos.

La formación de fases a base de carburos en la matriz del ladrillo mejora las propiedades mecánicas, en adición, los óxidos formados de los metales antioxidantes sellan la porosidad del ladrillo, ayudando con estos a incrementar también la resistencia a la penetración de la escoria.

De acuerdo a BARTHEL y KALTNER<sup>(5)</sup> existen seis mecanismos sobre el comportamiento del carbon en reduciendo la penetración de la escoria, siendo estas:

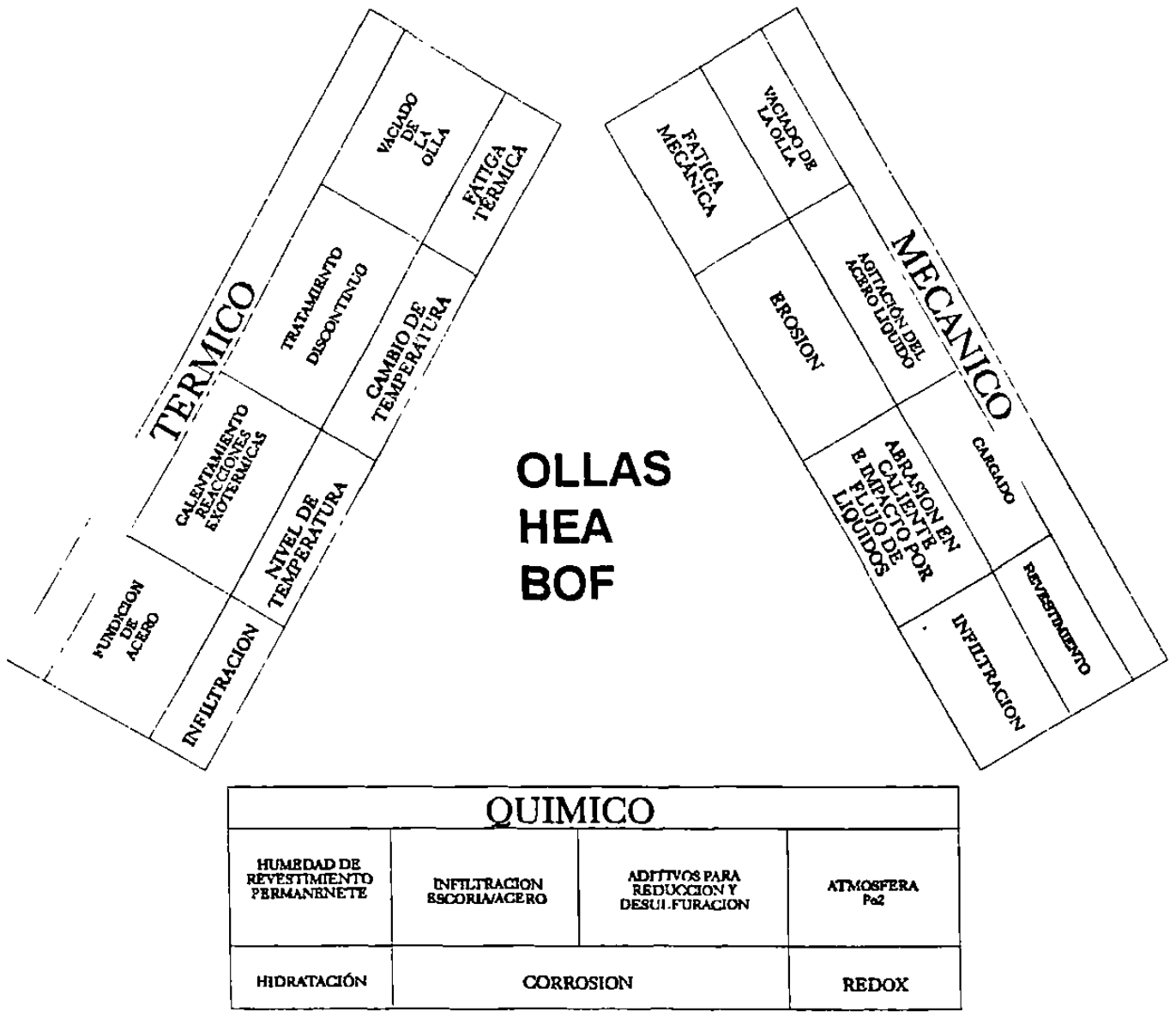
- 1).- Reducción del óxido de fierro a metal.
- 2).- La no-mojabilidad entre el óxido infiltrado y el carbón.
- 3).- Decremento de la mojabilidad entre el óxido infiltrado y los óxidos del ladrillo.
- 4).- El efecto de la presión del gas CO.
- 5).- El efecto de la presión de vapor del Mg y CO.
- 6).- La formación de una capa densa de MgO como protección a la infiltración.

Un esquema de estos mecanismos se muestra en la figura No 2.

BARTHEL y KALTNER<sup>(5)</sup> sostienen que solamente los mecanismos 1, 2 y 6 son los que tienen una mayor influencia sobre la resistencia a la penetración de escoria.

### 2.1.- REDUCCION DEL OXIDO DE FIERRO

El efecto químico de la reducción del óxido de fierro que se infiltra y forma parte de la escoria ( $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ ) se lleva a cabo por medio del carbón que se encuentra en el ladrillo, formándose dos líquidos inmísibles. ( $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  y  $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ )



**FIG. No.1.- Interacción de factores de desgaste en la industria del acero.**

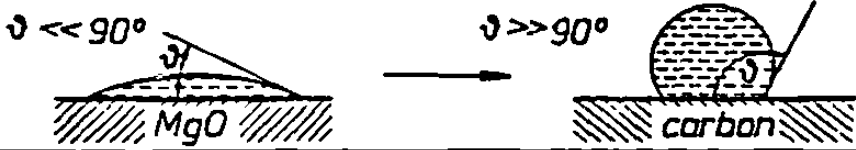
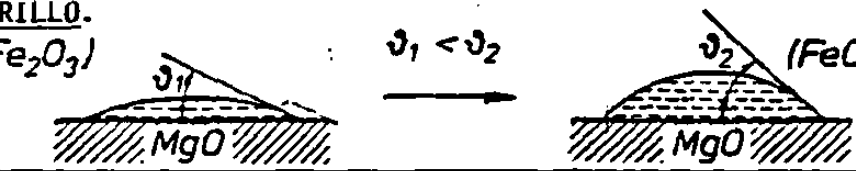
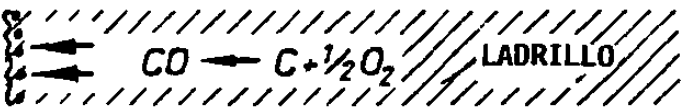
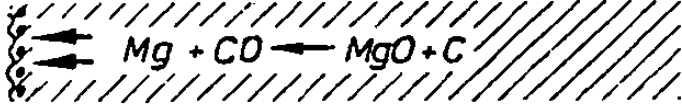
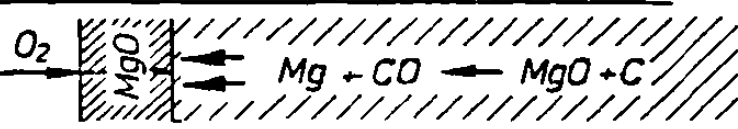
①	<p><u>REDUCCION DEL OXIDO DE FIERRO</u></p> $(CaO-Fe_xO-P_2O_5-SiO_2)+C \longrightarrow [CaO-P_2O_5-SiO_2]+Fe+CO$ <p>eutectico - 1300 °C <span style="margin-left: 150px;">eutectico &gt; 1600 °C</span></p>	Metz 1954
②	<p><u>NO MOJABILIDAD ENTRE EL OXIDO INFILTRADO Y CARBON</u></p> 	Ohba 1961
③	<p><u>MOJABILIDAD DECRECE ENTRE EL OXIDO INFILTRADO Y LOS OXIDOS DEL LADRILLO.</u></p> 	Robinson 1966
④	<p><u>EFECTO DE LA PRESION DEL GAS CO</u></p> <p>INFILTRACION <math>\longrightarrow</math>  LADRILLO</p>	Gans 1968
⑤	<p><u>EFECTO DE LA PRESION DE VAPOR DEL Mg Y CO.</u></p> <p>INFILTRACION <math>\longrightarrow</math> </p>	Pickering 1971
⑥	<p><u>PROTECCION DE UNA CAPA DENSA DE MgO COMO PROTECCION A LA INFILTRACION</u></p> <p>INFILTRACION <math>\longrightarrow</math> </p>	Brezny 1972

Fig. No.2.- Teorías acerca de la oxidación del carbón en materiales a base de magnesita - carbón.

La escoria original funde aproximadamente a 1300<sup>0</sup>C, después de la reducción del FeO, esta cambia a CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que funde aproximadamente. a 1600<sup>0</sup>C, solidificando este nuevo óxido, y detiene la infiltración de la escoria. Donde el fierro metálico no reacciona con el MgO del refractario.

La reducción del óxido de fierro se lleva a cabo por el CO presente en el material refractario, de acuerdo a la siguiente reacción:



Como condición para que esta reacción se lleve a cabo la relación CaO/SiO<sub>2</sub> debe ser cercana a 2, para garantizar la formación del silicato dicálcico.

Solamente en este caso el óxido de fierro presente en la escoria penetra lo suficiente para hacer contacto con el CO y la de reducción se puede llevar a cabo.

## 2.2.- EFECTO FISICO DE NO MOJABILIDAD

La presencia del carbón tiende a prevenir la penetración de los óxidos de la escoria.

El ángulo dihedral entre ellos es de aproximadamente 90<sup>0</sup>, reduciendo con esto el ataque de la escoria, debido a que tiende a aislarla, no sirviendo como canal para que penetre durante el servicio.

Este efecto sucede cuando la relación CaO/SiO<sub>2</sub> es menor a 2 (formación de silicatos de calcio y magnesio de bajo punto de fusión), debido a que el contenido del óxido de fierro en la escoria va hacia el óxido de magnesio del refractario como solución solida, antes de reaccionar con el carbón.

### 2.3.- EFECTO DE LA PRESION DEL GAS CO

De acuerdo a YAMAGUCHI<sup>(6)</sup> , cuando el carbón se calienta en una atmósfera ordinaria, su oxidación comienza entre 600 y 700 °C, para formar CO ó CO<sub>2</sub>.

Tomando lugar las siguientes reacciones:



En servicio, la reacción (4) es la más factible de llevarse a cabo, debido a que todo el oxígeno presente en el refractario ha reaccionado con el carbón.

Asumiendo que la  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ , Yamaguchi calcula que la  $P_{\text{CO}_2}$  y  $P_{\text{O}_2}$  presentan muy poca diferencia entre sí, comparativamente a la  $P_{\text{CO}}$  y que la atmósfera en el material refractario a temperaturas de servicio es principalmente CO.

Un pequeño incremento en la  $P_{\text{O}_2}$  causa que la  $P_{\text{CO}}$  exceda de 1 atm. , siendo esta la causa que retarda la penetración de la escoria a través de la porosidad.

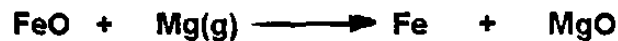
### 2.4.- FORMACION DE CAPA DENSA DE MgO.

A altas temperaturas, el MgO reacciona con el C, según los mecanismos (4) y (5) mostrados en la figura No.2, formándose la siguiente reacción:

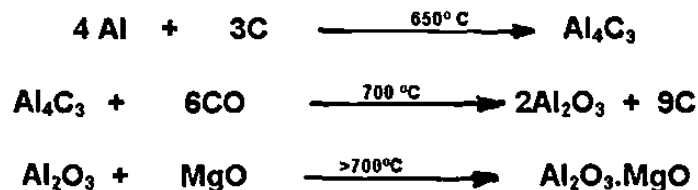


Al ser reducido el Mg(g), éste migra hacia la superficie, oxidándose y formándose una zona densa de MgO. Parte de ésta se dispersa en la atmósfera del horno. Esta reacción comienza alrededor de los 1400 °C.

Cuando el material refractario está en contacto con la escoria, YAMAGUCHI <sup>(6)</sup> encontró dos condiciones para que se forme la capa densa de magnesia, siendo una la presencia es una alta relación  $\text{CaO/SiO}_2$ , que retarda o reduce la disolución de  $\text{MgO}$ . La segunda siendo la presencia de  $\text{FeO}$ , el cual difunde rápidamente en los granos de  $\text{MgO}$ . En éste óxido el fierro es del tipo trivalente ( $\text{Fe}^{3+}$ ), reduciéndose a bivalente ( $\text{Fe}^{2+}$ ) y fierro metálico, lo cual proporciona el oxígeno necesario para que reaccione con  $\text{Mg(g)}$ , y se forme la capa de  $\text{MgO}$ .

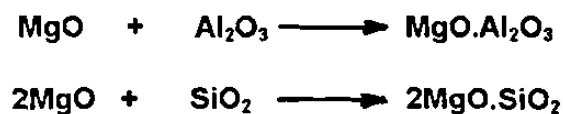


WATANABE <sup>(7)</sup> encontró que la adición de metales antioxidantes como el aluminio metálico genera en servicio un incremento en el módulo de ruptura en caliente y este efecto se relacionó con la formación de una segunda fase en base a las reacciones siguientes:



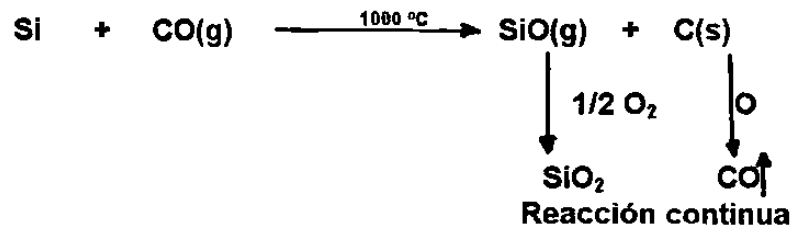
Formándose puentes de unión entre el  $\text{MgO}$  y el grafito.

Además la resistencia a la oxidación se incrementa si se adiciona silicio metálico, debido a la disminución de la permeabilidad (decremento en la porosidad del material) por el mecanismo de oxidación que forma una capa densa formada por espinel ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) y/o forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ) de las reacciones:



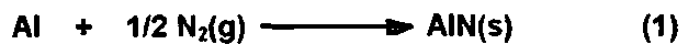


Oponiendo una mayor resistencia al ataque por escorias.

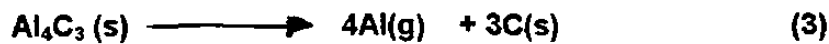


La presencia de estos dos metales antioxidantes en el material promueven que la reacción con el C se realice a temperaturas menores de los 650 °C en el caso del Al y de los 1000 °C en el caso del Si.

Existen otras reacciones entre el Al y N<sub>2</sub>,



Estas reacciones se llevan a cabo en cualquier parte del refractario y pueden existir con la reacción de formación del Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>.



De la reacciones (2) y (3) obtenemos la siguiente reacción:



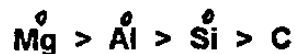
K. TABATA<sup>(8)</sup> y T. MATSUMURA<sup>(9)</sup> encontró que la resistencia a la oxidación mejora a bajas temperaturas cuando el material a base de MgO-C es adicionado con una aleación de Al-Mg.

Esto es debido a que esta aleación funde a 450 °C., penetrando en la porosidad del material, generándose Mg(g). Evitando así la oxidación del grafito debido a la densa capa de MgO que se forma en la cara de trabajo. RYMON-LIPINSKY<sup>(10)</sup> relacionó el uso de materiales antioxidantes en función de una mayor afinidad por el oxígeno que por el carbón, por lo que, en una composición a base de carbón con adición de

metales antioxidantes, éstos deben de reaccionar primero con el O<sub>2</sub> y al último con el carbón.

Así, que el Mg, Al y Si presentan una mayor afinidad por el oxígeno que por el carbón sobre un rango amplio de temperatura.

De estos el Mg es el que ofrece una mejor protección a la oxidación del carbón, el aluminio es intermedio y el silicio se clasifica como el menos efectivo, por lo que la afinidad por el O<sub>2</sub> decrece en el siguiente orden:

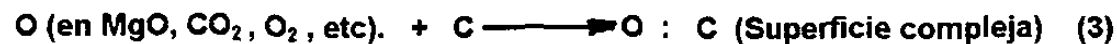


### 2.5.- MODELO DE REACCION

Varios investigadores han propuesto modelos para determinar la reacción del MgO, concluyendo C.R.J. LEONARD y R.H. HERRON<sup>(10)</sup> que este se disocia en:



Los átomos de oxígeno formados por la reacción (1) son absorbidos por la superficie del carbón.



El CO formado alrededor de la superficie, promueve la reacción Mg-C.



S.C. CARNIGLIA<sup>(11)</sup>, por otra parte, concluye que la difusión del Mg(g) y CO(g) como producto de gases a través del cuerpo del espécimen a la superficie y propone un modelo de difusión. Los autores concluyen que las especies de gaseosa involucradas en las reacciones (1) y (2) puede existir termodinámicamente, en

pequeñas cantidades debido que el proceso de reacción de pérdida de peso lento, cuando la magnesita no tiene un contacto directo con el carbón., ésta pierde una pequeña cantidad de peso durante el precalentamiento, siendo el ladrillo magnesita-grafito el que pierde más peso. Considerando la siguiente reacción como la que describe el fenómeno:



Esta reacción consiste de dos pasos:

- 1).- Reacción química de la interfase MgO-C
- 2).- Difusión de Mg(g) y CO(g) como productos gaseosos desde adentro del espécimen hacia la superficie.

En las figuras 3 y 4 se muestra como la reacción MgO-C procede, asumiendo el modelo de reacción y los resultados obtenidos de prueba. Se observa como la reacción se va moviendo hacia la cara intermedia y fría del material a medida que el material va sufriendo un mayor ataque. Y las partículas de MgO reaccionan con grafito en la interfase, produciendo Mg(g) y CO(g) , la cual se difunde dentro del espécimen hacia la superficie.

En base a lo anterior y observando que cuando hay presencia de MgO y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aun en pequeñas cantidades la reacción final es la formación del espinel a base de MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El presente estudio está encaminado a establecer los factores que controlan la fabricación de éstos productos, usándose materias primas del tipo comercial para definir las estructuras y el efecto en sus propiedades físicas en función de la variación de su composición y porcentaje del espinel de MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, relacionándolas

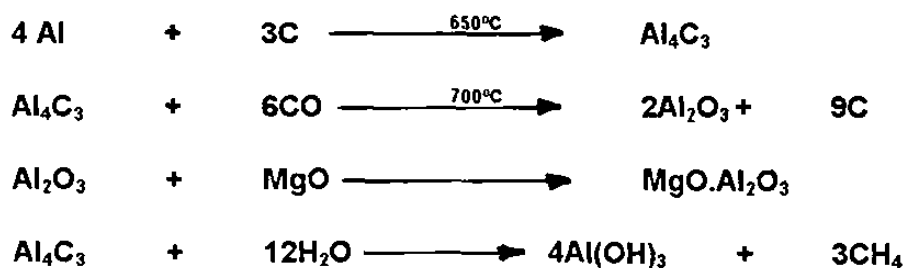
tanto con el óxido de magnesio, grafito y los metales antioxidantes.

Realmente para el inicio de este desarrollo se encuentra muy poca información acerca de los posibles mecanismos de reacción en este tipo de materiales, como se ve en la figura. No.5.

Observando en el sistema ternario MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C la formación de espinel MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre la base del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - MgO. No encontrándose formación de otro compuesto.

Por lo anterior los objetivos son:

- 1.- Evaluar el comportamiento del espinel sinterizada MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una relación de 33%MgO/67%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en el sistema MgO - MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C, utilizando diferentes adiciones de espinel.
- 2.- Evaluar en composiciones seleccionadas el comportamiento de estos productos a base de MgO - MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C a nivel laboratorio para ofrecer sean probadas en servicio, sustituyendo en forma parcial y total los antioxidantes metálicos.
- 3.- Reducir posibles reacciones entre los aditivos metálicos y el carbón que en servicio generan hidratación y gases que destruyen la estructura del ladrillo por expansión volumétrica, provocando fracturas en el material.



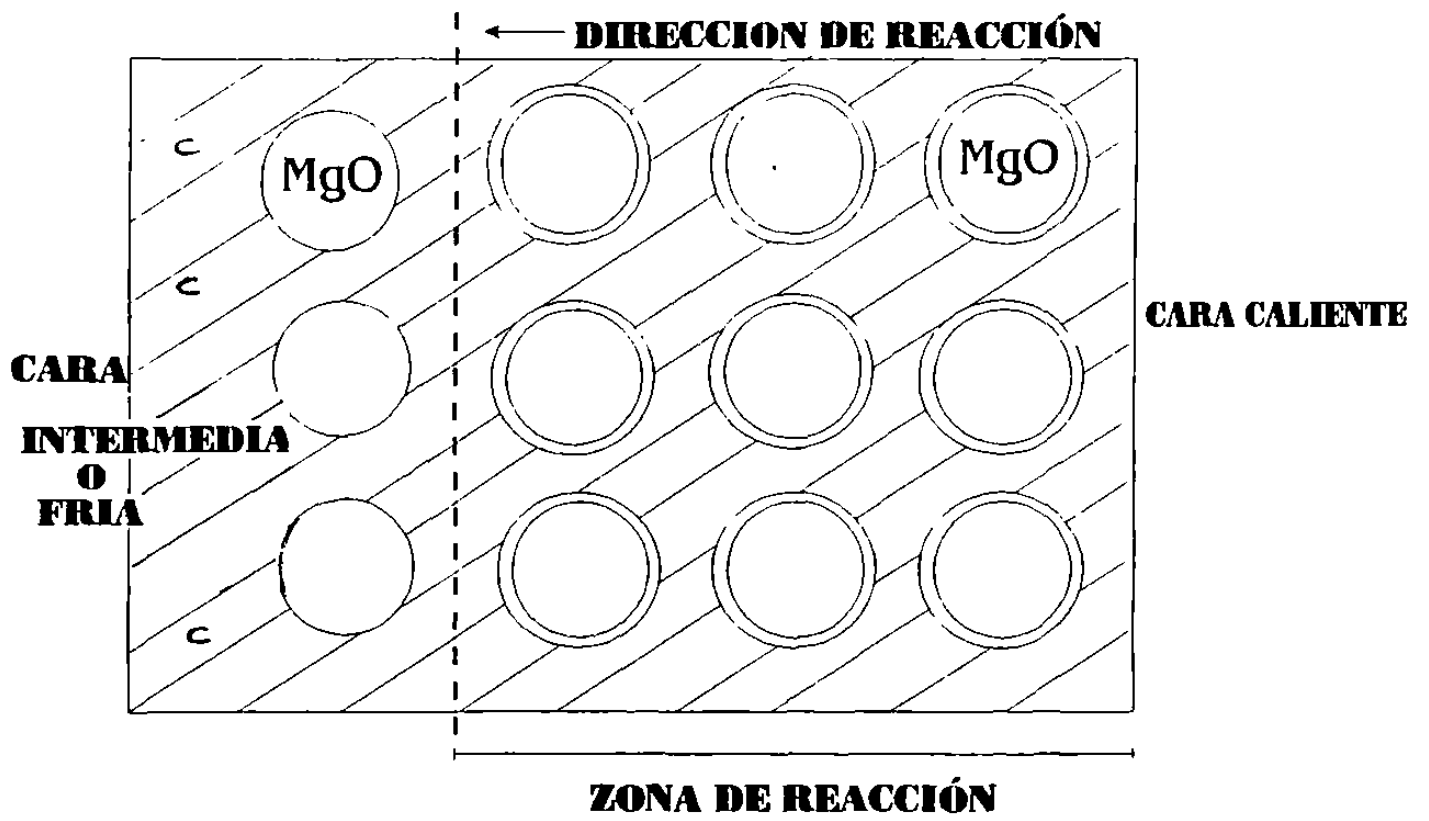


Fig. No.3.- Modelo de reacción MgO-C.

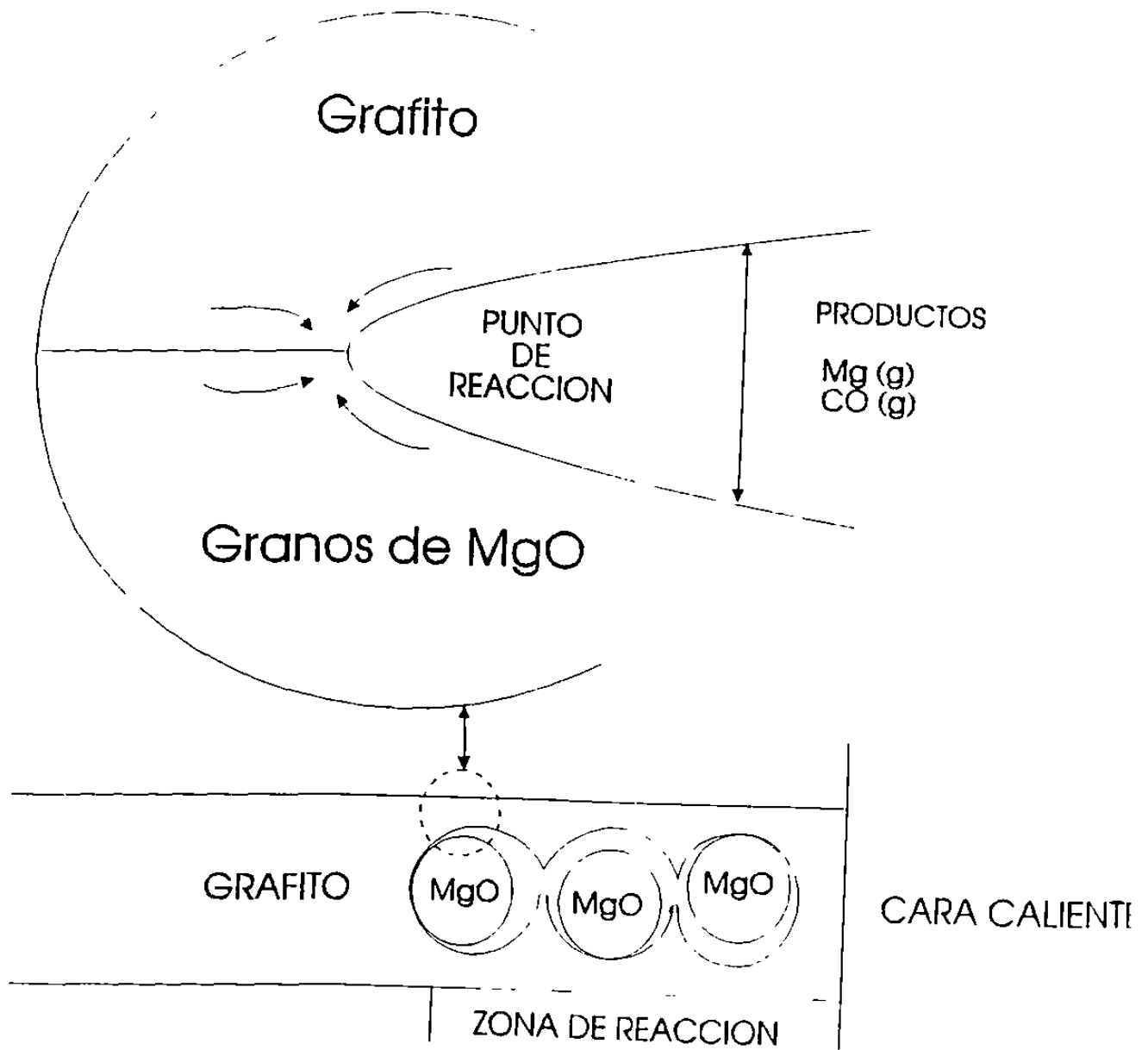


Fig. No.4.- Modelo de reacción MgO-C.

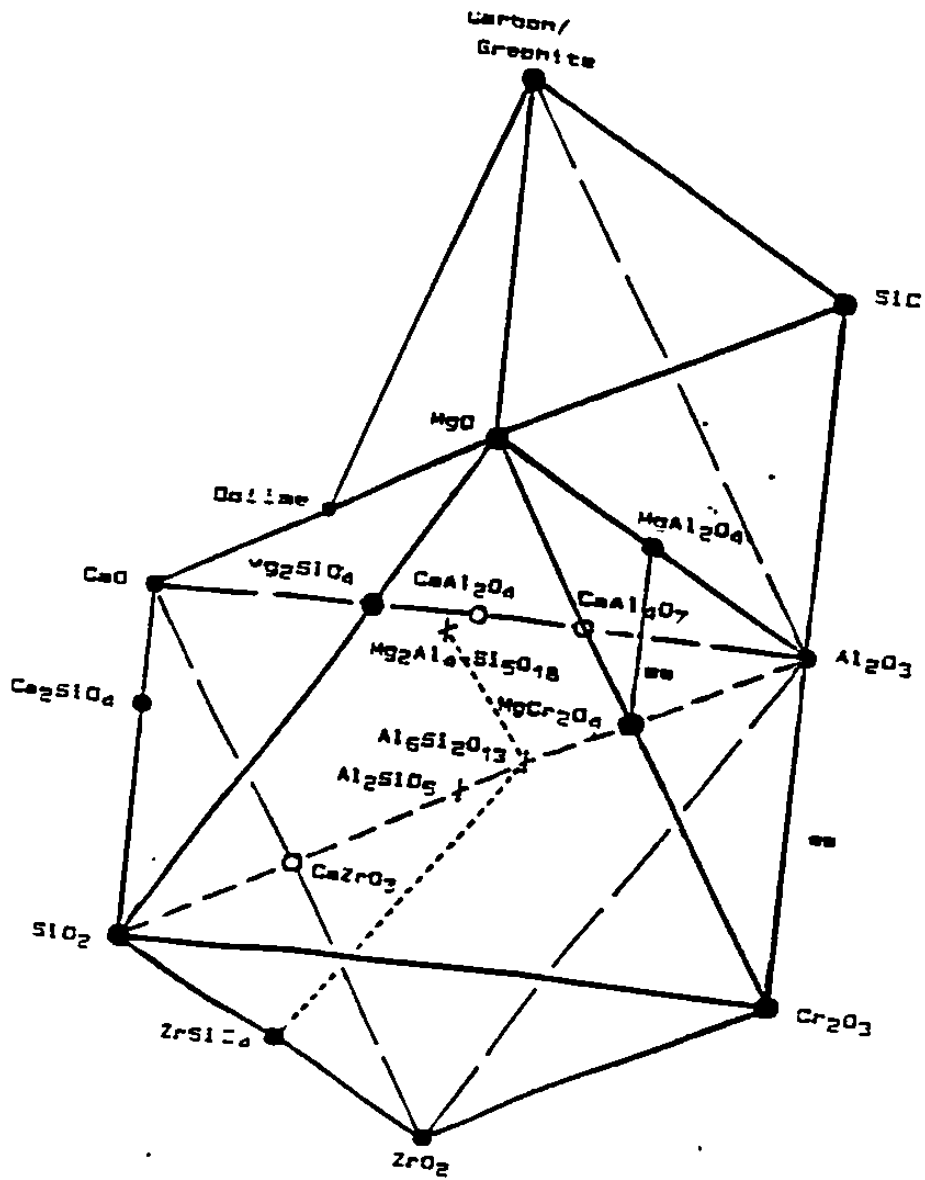


Fig. No.5.- Representación octahedral de sistemas ternarios en materiales refractarios.  
 (S.C. CARNIGLIA Y G. L. BARNA. Refractories Technology Handbook. Pg 273. Noyes Publications)

### **3.- MATERIAS PRIMAS**

En este desarrollo se investiga la influencia de las materias primas por separado para simplificar las composiciones. Se incrementa gradualmente el grado de complejidad en la composición para así conocer la contribución de cada una de estas.

En general, para mejorar las propiedades a base de carbón-magnesia-espinel es necesario tomar los siguientes parametros:

- 1) Uso de materias primas de alta calidad.
- 2) Usar grafitos cuya pureza sean arriba de 93% de carbón residual. Su porcentaje de pureza depende de la aplicación en servicio.
- 3) Ajustar la cantidad de grafito necesario para obtener el producto requerido tanto en propiedades como en aplicación.
- 4) Uso de metales antioxidantes.

Controlando estos parametros, el ataque por escoria es menor debido a la presencia del carbón, previniendo una disolución severa del MgO.

#### **3.1.- Oxido de magnesio (MgO)**

La calidad del óxido de magnesio ha sido incrementada ultimamente, mejorando sus propiedades (densidad, pureza y tamaño de cristal), con la finalidad de fabricar productos con mejores características de servicio.

La principal función del MgO es tener una alta refractariedad y muy buena resistencia mecánica a alta temperatura, resistencia las reacciones químicas y erosión de las escorias metalúrgicas de los diferentes procesos a que está sometido el producto.



Por lo que se le ha mejorado:

- ) Bajos contenidos de  $\text{SiO}_2$
- ) Optimizar la relación  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$
- ) Bajos contenidos de  $\text{B}_2\text{O}_3$
- ) Bajos contenidos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

El óxido de magnesio empleado en este desarrollo es de alta pureza, con bajos contenidos de boro para evitar la formación de compuestos de bajo punto de fusión durante el servicio y que afectan las propiedades del material. (Tabla No.1)

	(En peso %)
CaO	0.70
SiO <sub>2</sub>	0.12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.003
MgO	98.98

Tabla No.1.- Análisis químico del óxido de magnesio utilizado en este desarrollo

### 3.2.- Espinel $\text{MgO}.\text{Al}_2\text{O}_3$

Esta materia prima a sido utilizada principalmente en la manufactura de materiales refractarios para la industria del cemento, aunque últimamente se ha venido probando en zonas de impacto de ollas de vaciado con buenos resultados. Esto se debe a su alta resistencia a la corrosión y al choque térmico.

Actualmente se encuentran cuatro tipos de espineles sinterizados en el mercado, como se muestra en las tablas 2 y 3.

Analisis Químico	1	2	3	4
%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.00	66.40	76.50	90.60
%MgO	49.30	33.00	23.00	9.00
%CaO	<0.50	<0.40	<0.30	<0.20
%SiO <sub>2</sub>	<0.10	<0.10	<0.06	<0.05
%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10

Tabla No.2.- Diferentes tipos de espinel.

Fases presentes	1	2	3	4
Espinel (MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	++++	++++	++++	++++
Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	N.D.	N.D.	-	+
MgO	+	N.D.	N.D.	N.D.

++++ Fuerte + Medio - Debil N.D. No

Tabla No.3.- Composición de fases por Difracción de Rayos X.

En esta investigación usamos espinel a base de 66% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 33% de MgO por las siguientes razones:

- 1) No presentar MgO libre (Difracción de Rayos X)
- 2) No se observó presencia de MgO ó Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> libres.(Microscopía óptica y electrónica)
- 3) Adecuado tamaño de cristal (Aprox. 50 $\mu$ m)
- 4) Pureza de su análisis químico
- 5) Bajo costo
- 6) Facilidad de encontrar en el mercado.

### 3.3.- GRAFITO

El grafito es considerado como un material refractario, el cual debido a su mojabilidad nula en servicio, repele el ataque de la escoria hacia los granos de MgO ó MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, además de que reduce al fierro. Esta oxidación del carbón crea una presión de monóxido excesiva que va a inhibir también el contacto de la escoria reduciendo su poder corrosivo con la cara de trabajo del material refractario.

La rapidez de reacción hacia la oxidación va a depender tanto de su grado de pureza, tamaño de monocristal, como de su contenido y calidad de las impurezas en sus cenizas.

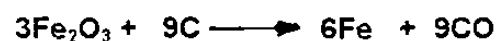
Sus ventajas son: 1) Bajo coeficiente de expansión térmica

2) Alta resistencia al choque térmico y a la penetración de escoria  
(mojabilidad)

Su desventaja es que presenta una pobre resistencia a la oxidación, comenzándose a oxidar desde el inicio de su calentamiento.

En materiales refractarios a base de carbón, el tipo de grafito usado es natural cristalino de alta pureza, por lo que para el desarrollo de este trabajo se uso uno con una pureza de 94% de carbón fijo, para facilitar la observación de los cambios posibles de fases que se presentaran.

Una característica del grafito es que pierde peso cuando se calienta temperaturas de trabajo, debido a las reacciones que existen entre el carbón y los oxidos contenidos en sus cenizas principalmente como SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



El contenido de  $\text{SiO}_2$  en las cenizas del grafito se ha visto que toma parte en la evaporación del  $\text{MgO}$  del clinker de magnesia, produciéndose lo que se podría llamar una oxidación interna con el carbón.

La posible reacción es:  $\text{SiO}_2 + \text{C} \longrightarrow \text{SiO} + \text{CO}$

Esta sílice proviene de las cenizas del grafito.

Esta reacción puede ocurrir a temperaturas tan bajas, relativamente hablando, como  $1200^\circ\text{C}$ , lo que indica la importancia de mantener una temperatura media no muy alta en el ladrillo

El mecanismo de reacción parece ser el siguiente:

- 1) Por calentamiento, el  $\text{SiO}_2$  de las cenizas reacciona primero con el óxido de magnesio formando forsterita ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ ).
- 2) La forsterita es reducida por el carbón formándose  $\text{SiO}$  y  $\text{MgO}$  activo.
- 3) Tanto el  $\text{SiO}$  como el  $\text{MgO}$  activo son reducidos por el monóxido de carbono, formándose carburo de silicio y magnesio metálico. Cuando sucede esto, el aspecto de la superficie del cristal de  $\text{MgO}$  muestra la rapidez de la reacción que se produce drásticamente.
- 4) El magnesio se volatiliza y se vuelve a oxidar con el  $\text{FeO}$  de la escoria, formándose un depósito de  $\text{MgO}$  en un lugar distinto del cristal de periclasa original. Este óxido de magnesio, finamente dividido, es reactivo y formará fácilmente compuestos con la escoria.
- 5) El carburo de silicio, fuertemente reductor, reacciona también con el  $\text{FeO}$  de la escoria, formando hierro metálico que vuelve al baño y  $\text{SiO}_2$ .
- 6) Este  $\text{SiO}_2$  activo vuelve a atacar las superficies del grano de periclasa, formándose nuevamente forsterita y volviéndose a llevar a cabo el proceso.

Se consume el grano de periclasa junto con el carbono presente, destruyéndose la estructura del material refractario.

Los demás óxidos presentes también intervienen, principalmente el  $B_2O_3$  que parece que cumple la misma función activadora de la superficie del cristal de periclasa que realiza la sílice en la descripción anterior.

Es muy importante tener en cuenta que esto se produce también en la parte del ladrillo que no está en contacto con la escoria, aunque la disponibilidad del FeO (ó  $Fe_2O_3$  de las cenizas de grafito) sea menor, siempre que su temperatura sea suficiente para llevar a cabo la reacción.

### **3.4.- ANTIOXIDANTES**

Un intento de solucionar este problema lo constituyen las adiciones de metales ávidos de oxígeno. Los candidatos principales, por razones de disponibilidad y de compatibilidad, son el silicio, el aluminio y el magnesio.

Siendo el objetivo mejorar su resistencia a la oxidación del carbón proveniente del grafito, de manera que el metal se oxide antes que éste y retarde las reacciones anteriores.

Sin embargo, se han observado otros efectos y problemas.

Un primer efecto que se observa, y el cual es beneficioso, es un marcado incremento en su módulo de ruptura en caliente. La explicación parece ser que la formación de carburos metálicos que se forman entre los cristales, se ligan a estos entre sí, y forman uniones más fuertes.

Estos carburos, sin embargo, presentan algunos problemas como:

El carburo de aluminio tiende a hidratarse y en el ladrillo esto resulta peligroso.

El carburo de magnesio es inestable y tras pasar por un carburo intermedio,  $Mg_2C_3$ , se descompone en magnesio metálico y carbono.

Se ha observado que el silicio disminuye la hidratación del carburo de aluminio, por un mecanismo no del todo aclarado, aunque observable experimentalmente como se indica en la tabla No.4.

% Contenido de aluminio	3	3	3	3
% Contenido de silicio	0	1	2	3
Aumento en peso por hidratación %	0.65	0.39	0.33	0.28

Tabla No.4.- Efecto de la adición de silicio en la resistencia a la hidratación del ladrillo refractario.<sup>(7)</sup>

El efecto del magnesio no está bien estudiado, entre otros motivos por la peligrosidad que supone su manejo, aunado, a que en ocasiones se obtienen resultados contradictorios y la explicación a éstos parece estar relacionada con los diferentes niveles de pureza empleados en las materias primas ( MgO y grafitos).

### 3.5.- RESINAS

El uso de este tipo de material, es debido a que es el único ligante hasta ahora que humecta sin problemas al grafito para darle la consistencia necesaria para poderlo prensar.

Las ventajas que presentan son: 1) Eliminación del uso de alquitranes o breas que producen humos y contaminación, además están clasificadas como cancerígenas.

Las resinas tampoco son inocuas, y su grado de toxicidad es menor. 2) La brea es un aglomerado termoplástico, que al volverse a calentar, se ablanda nuevamente, mientras que las resinas son termofijas, es decir que con temperatura no se ablandan de nuevo.

También interviene su disponibilidad en el mercado y su precio.

Otra ventaja es su contenido de carbón residual después de templado y coquizado del producto.

Este carbón residual presenta una alta resistencia a la oxidación como es el caso del grafito, con la ventaja de encontrarse distribuido en todo el material, tapándose porosidades, contribuyendo a un mejor comportamiento del producto en servicio.

Las resinas del tipo fenol son las más usadas en la fabricación de estos productos y se pueden dividir en dos grandes grupos: 1) Resoles, las cuales tienen un exceso de formol y un pH básico., y 2) Novolacas, en las que hay un exceso de fenol y el pH es ácido.

Ambos tipos se pueden utilizar y su selección depende del proceso y la tecnología con que se cuenta para la manufactura de estos productos a base de MgO-C

Las resinas por efecto de temperatura endurecen formando un polímero.

Estos polímeros forman una masa compacta y resistente que conserva la estructura del prensado y la composición química del producto.

#### **4.- METODOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS UTILIZADAS.**

El área de la presente investigación fue con 10% y 20% de carbón en el sistema MgO-MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C como se muestra en la figura No.6.

Cantidades arriba del 20% de carbón son difíciles de prensar, además de que se incrementa su oxidación y conductividad térmica.

El tipo de espinel usado para el desarrollo de estas composiciones es la que presenta una relación de 67%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/33%MgO como se menciona en el capítulo correspondiente a materias primas.

En composiciones selectas se investigaron las transformaciones de fases a diferentes temperaturas hasta un máximo de 1500 °C., la técnica usada para el desarrollo de esta prueba fue la cámara de alta temperatura del equipo de Difracción de Rayos X.

Después de quemar a 1650 °C., se determinó el cambio de fase en todas las composiciones de un 10% y 20% de carbón, así como su resistencia a la hidratación, variando los contenidos de espinel MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La técnica usada fue el quemado de muestras o pellets a 1650 °C., por 2 horas en el horno del tipo gas/aire y los resultados fueron confirmados por Difracción de Rayos X en el primer caso, para el segundo caso se usó un método de determinación de hidratación.

Se llevaron a cabo pruebas de ataque por escoria por el método estático con un análisis granulométrico de 40% en fracciones arriba de 3 mm y 60% en fracciones menores a 1 mm con la finalidad de poder medir la penetración y ataque sufrido en la cara expuesta a la acción de la escoria por medio de microscopía óptica y electrónica de barrido.



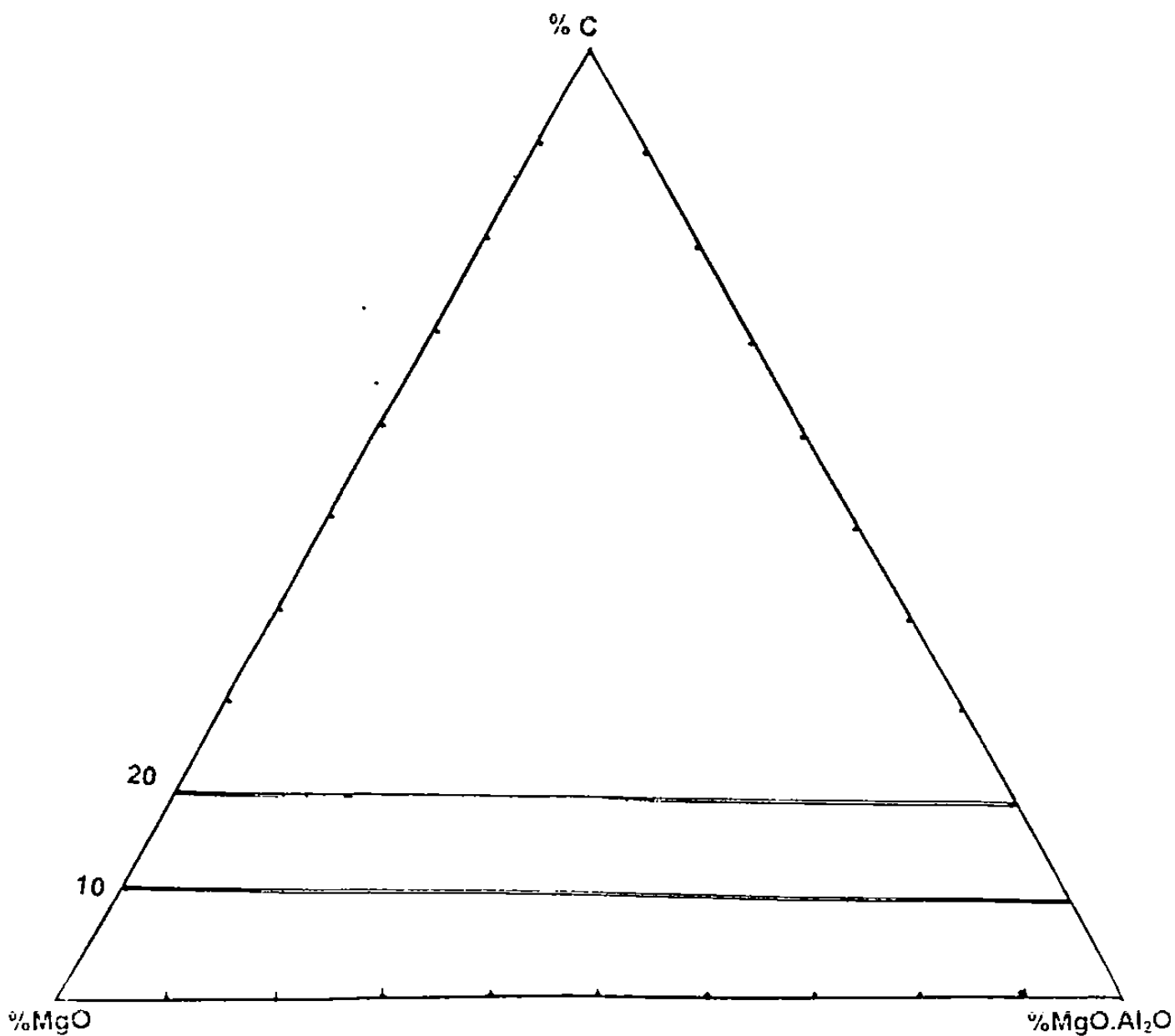


Fig. No.6.- Area de la presente investigación en el sistema MgO - MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - C con 10% y 20% de carbón.

Como segunda parte del trabajo, se fabricaron ladrillos de composiciones seleccionadas a los cuales se les realizó pruebas físicas y de ataque por escoria dinámico comparando los resultados con productos convencionales a base de MgO-C.

#### **4.1.- Preparación de muestras**

Cantidades previamente calculas de MgO, MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, grafito y resina fueron pesados y mezclados por 8 minutos en un mezclador tipo Hobart de capacidad de 5 Kg. Máximo. (Tabla No.5)

Usandose 400g., para cada uno de los pelets, produciendo muestras de 6 centímetros de altura con un diámetro de 5 centímetros, con una presión final de 682 Kp/cm<sup>2</sup>

Para la segunda parte del trabajo, la fabricación de ladrillos se hizo a nivel planta, prensando a una presión final de 1200 Kp/cm<sup>2</sup> y templado a 250°C por 8 horas.

#### **4.2.- Quemado de muestras**

Todas las muestras investigadas en la primera parte de este estudio fueron quemadas en el horno gas/aire a una temperatura de 1650°C., por 2 horas.

Se preparó una caja a base de placas de carburo de silicio, cubriendo las muestras con grafito, para evitar su oxidación.

Se uso un termopar del tipo Rh/Pt, el cual fue colocado a un potenciómetro para medir la temperatura de la caja, así como, un pirometro óptico digital.

#### **4.3.- Preparación de muestras para examinación vía microscopio**

Después de que las muestras fueran quemadas, una parte de ellas se colocaron en un recipiente de plástico. Adicionándole una resina del tipo epoxica alrededor de ellas, después se colocaron en un desecador con vacío, el cual fue evacuado, admitiendo el aire en forma lenta, haciendo que esta presión fuerce la resina hacia adentro de la muestra y la impregne totalmente.

Finalmente, la muestra ya impregnada es dejada por 8 horas a temperatura ambiente para su secado.

Ya endurecida la resina, se pule la superficie expuesta de la muestra en una pulidora automática, usando en este caso agua como lubricante y hojas de diferentes grados de carburo de silicio (320 a 600), dando el pulido final con polvo de alúmina.

#### **4.4.- Prueba de hidratación**

En el caso de las muestras sometidas a la prueba de hidratación, ésta se hizo según el siguiente método. Se dejan los especímenes por 48 horas en un recipiente cerrado en el cual se está generando vapor. Al final por diferencia de pesos entre seco y húmedo se reporta el porcentaje de hidratación, así como visualmente se examinan y se observan los cambios físicos que haya sufrido la pieza.

#### **4.5.- Difracción de Rayos X**

Las muestras examinadas fueron finamente pulverizadas a malla 325.

De las gráficas obtenidas se identificaron las fases formadas utilizando los valores de los espacios "d" con respecto a su intensidad y su ángulo ( $2\theta$ ),

comparando estos valores experimentales con los publicados en "Powder Diffraction Data File" del I.C.D.D. (International Center for Diffraction Data).

#### **4.6.- Prueba de ataque por escoria. Método estático**

Esta prueba se llevo a cabo en los cilindros previamente prensadas, a las cuales se les hizo un agujero de aproximadamente 7 centímetros de profundidad y un diámetro de aproximadamente 2 centímetros (como es muestra en la figura No.7, fotografía No.1), el cual fue llenado con escoria (Tabla No.23. Pag.103) y quemado a una temperatura de 1650 °C., por 3 horas.

Posteriormente la muestra fue cortada a la mitad y se observó la reacción que hubo entre la escoria y la cara expuesta del material como se muestra en la figura No.8.

Por Difracción de Rayos X determinamos los cambios de fases que se presentaron en esta prueba.

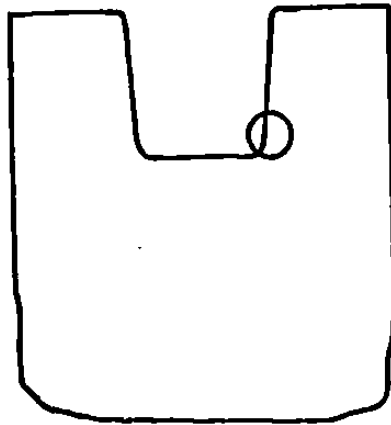
#### **4.7.- Prueba de ataque por escoria. Método dinámico**

Esta prueba se llevó en composiciones previamente seleccionadas comparativamente a productos de línea a base de MgO - C (20% de grafito) y corresponde a la segunda etapa del proyecto.

Esta prueba consiste en cortar en forma de prisma los ladrillos a ser probados y colocados dentro de un horno rotatorio de laboratorio como se muestra en la figuras Nos.9 y 10, fotografía No.2.

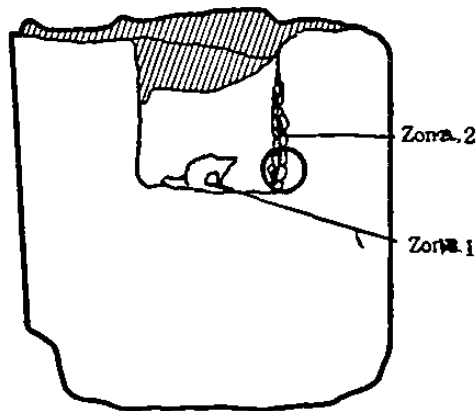
La temperatura se incrementa a 1650 °C., en tres horas a base de quemadores con una mezcla de aire/oxígeno. La escoria se alimenta por 4 horas, mientras el horno rota a una velocidad de 3.5 r.p.m., terminando de adicionar la escoria,

**se apaga el horno. Después de la prueba, se evaluó la penetración y el daño estructural del material refractario por microscopía electrónica y Difracción de Rayos X.**



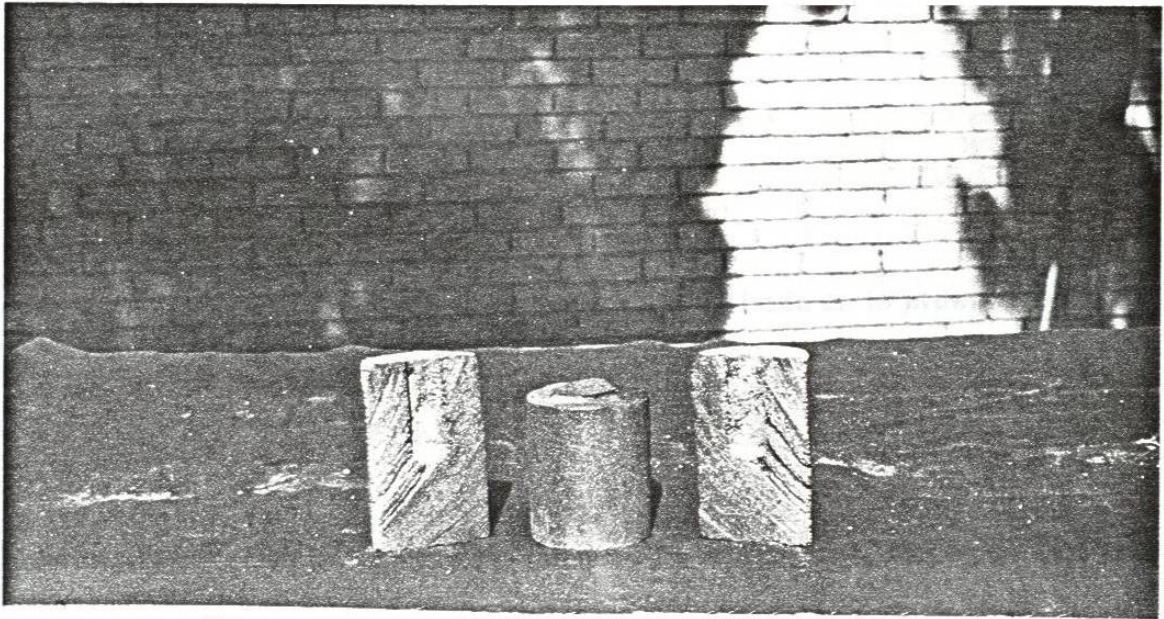
**Fig. No.7.- Representación esquemática de los cortes llevados a cabo en los cilindros después de ser quemados a 1650°C por 3 horas en atmosfera reductora, sin ataque.**

**( O: posición de las muestras tomadas para Difracción de Rayos X.)**



**Fig. No.8.- Representación esquemática de una muestra cortada despues del ataque por escoria método estatico en atmosfera reductora a 1650°C., por tres horas.**

**( O: posición de las muestras tomadas para Difracción de Rayos X. )**



**Fotografía No.1.- Cilindros perforados para ser analizados por Difracción de Rayos X, despues de ser quemados a 1650°C., por tres horas en atmósfera reductora.**

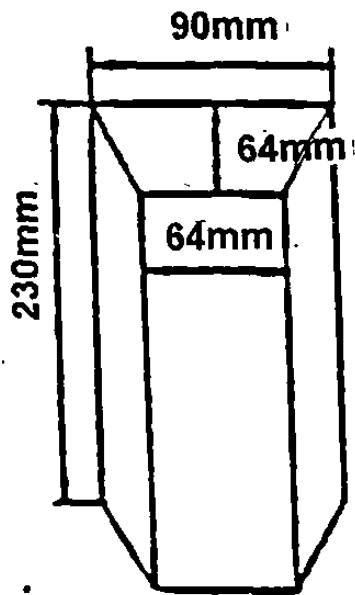


Fig. No.9.- Tamaño y forma de la pieza refractaria a ser probada en la prueba de ataque por escoria método dinámico a 1650°C., por 4 horas.

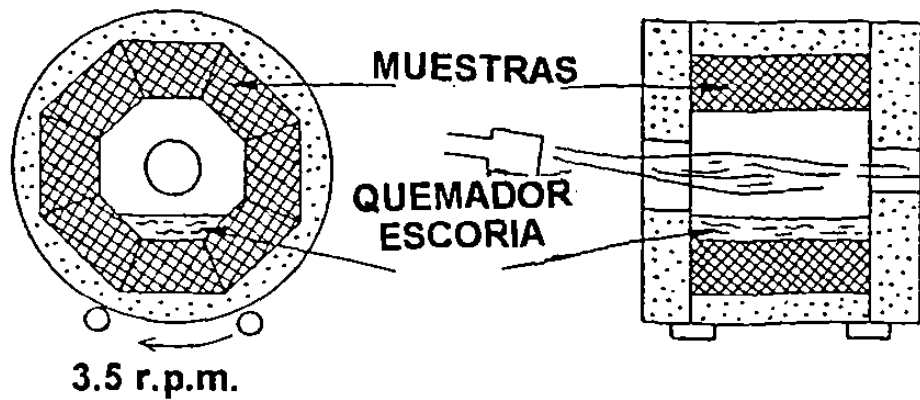
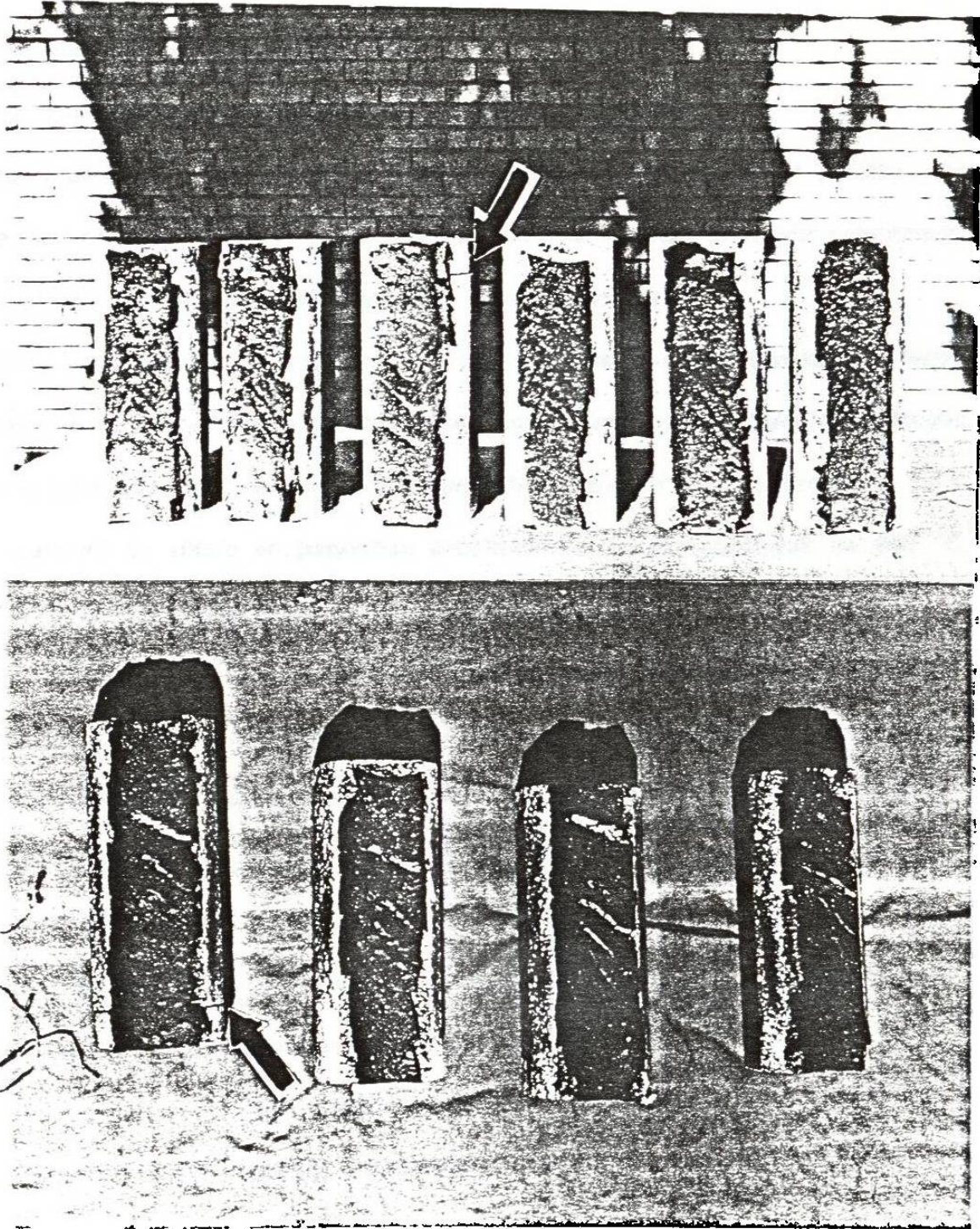


Fig. No.10.- Ilustración esquemática del equipo de pruebas del ataque por escoria método dinámico a 1650°C., por 4 horas.





**Fotografía No.2.- Piezas refractarias despues de haber realizado la prueba del ataque por escoria método dinamico a 1650°C., por 4 horas.**