

5.- RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla No.5 se muestran las composiciones probadas.

Estas muestras como primer paso fueron quemadas a 1650 °C por 2 horas, con la finalidad de observar cambios de fase en su estructura, por Difracción de Rayos X., no detectandose ninguna reacción entre los compuestos.

Debido a lo anterior, se procedió a correr muestras seleccionadas a diferentes temperaturas en la cámara de alta temperatura del equipo de Difracción de Rayos X. Estos resultados son mostrados en la tabla No.6. Encontrandose formación "in situ" de carburo de silicio en pequeñas proporciones en temperaturas de 800 °C., a 1500°C., siendo esta la temperatura máxima de prueba.

Esta reacción se debe a la presencia de SiO₂ como impureza propia del grafito y como fuente aportadora del carbón, el contenido en el mismo grafito (Tabla No.7), siendo éste el factor que propició la formación de esta fase de carburo de silicio.

La formación de esta fase es beneficiosa, debido a que incrementa la resistencia a la penetración de la escoria y con ésto la vida del refractario en servicio.

El carburo de silicio protege de una oxidación rápida al carbón, debido a que reacciona con el oxígeno presente formando SiO y SiO₂.



De acuerdo a YAMAGUCHI ⁽¹³⁾, él cual explica el mecanismo en el que el SiC retarda la oxidación del carbón. Siendo el CO la formación primaria en materiales a base de carbón con una P co de 1 atmosfera, debido a la oxidación del carbón con el oxígeno.

La figura No.11 muestra el diagrama termodinámico en el sistema Si-C-O que usa YAMAGUCHI ⁽¹³⁾ para explicar este mecanismo de reacción a 1327 °C.

A esta temperatura, el SiC puede existir solamente en equilibrio con carbón, con presencia de CO, y la P_{co} es igual o menor a 0.089 atm. ⁽¹²⁾

Donde P_{co} = 1 atm., el SiC reacciona con el CO de la siguiente manera:



Una vez que la P_{co} es menor a 0.089 atm., no hay reacción que tenga lugar, por lo que, el SiC y el C pueden coexistir como fases condensadas.

El SiO reacciona también con el CO de la siguiente manera:



incrementandose la P_{co} y una vez que esta reacción tomo lugar, la P_{siO} decrece, terminando con esta reacción el ciclo e iniciandose uno nuevo. ⁽¹²⁾

5.1.- Prueba de Hidratación

Se corrieron pruebas de hidratación después de coquizar a 1000 °C., en cilindros con diferentes composiciones como se muestra en la tabla No.8.

La prueba de coquizado consiste en eliminar los volátiles provenientes de la resina, dejando unicamente al carbón residual. Las muestras son colocadas en una caja metálica forrada de material refractario, las cuales se cubren con carbón para eliminar problemas de oxidación, y se llevan a una temperatura de 1000°C por 5 horas.

Encontrando que tanto los contenidos de grafito, como del espinel influyen en la hidratación del material debido a que son menos susceptibles a ser hidratados, reduciendo sus valores a medida que decrecen los porcentajes de MgO.

Después de la prueba de hidratación las fases identificadas por Difracción de Rayos X no muestran cambio alguno entre si , siendo estas: MgO

MgO. Al₂O₃

Mg(OH)₂

Carbón

Observandose en las gráficas Nos.1, 2 y 3 que la hidratación del material es debida al oxido de magnesio y que a mayor contenido de grafito, esta tiende a disminuir.

Por lo que los resultados mostrados en la prueba de hidratación son confirmados por Difracción de Rayos X.

Muestra	Composición en peso por %			Fases identificadas por DRX
	MgO	MgO.Al ₂ O ₃	C	
1	90	-	10	MgO, C
2	80	10	10	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
3	70	20	10	"
4	60	30	10	"
5	50	40	10	"
6	40	50	10	"
7	30	60	10	"
8	20	70	10	"
9	10	80	10	"
10	-	90	10	MgO.Al ₂ O ₃ ,C
11	80	-	20	MgO, C
12	70	10	20	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
13	60	20	20	"
14	50	30	20	"
15	40	40	20	"
16	30	50	20	"
17	20	60	20	"
18	10	70	20	"
19	-	80	20	MgO.Al ₂ O ₃ ,C

Tabla No.5.- Resultado de Difracción de Rayos X (DRX) de muestras quemadas a 1650 °C por 2 horas.

Muestra	Composición en peso por %			Temperatura en °C.	Fases identificadas por DRX
	MgO	MgO.Al ₂ O ₃	C		
1	90	-	10	500	MgO, C
				800	MgO, C SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"
3	70	20	10	500	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
				800	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃ SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"
5	50	40	10	500	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
				800	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃ SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"
10	-	90	10	500	MgO.Al ₂ O ₃ C
				800	MgO.Al ₂ O ₃ , C SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"
13	60	20	20	500	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
				800	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃ SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"
15	40	40	20	500	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃
				800	MgO, C MgO.Al ₂ O ₃ SiC (trazas)
				1100	"
				1500	"

Tabla No.6.- Resultado de Difracción de Rayos X de muestras seleccionadas a diferentes temperaturas, a una hora.

GRAFITO	% en peso
carbón	94.5
cenizas	4.5

CENIZAS	% en peso
Al ₂ O ₃	28.8
SiO ₂	49.8
Fe ₂ O ₃	16.2
TiO ₂	1.95
CaO	0.88
K ₂ O	0.78
MgO	1.18
Otros	0.41

Tabla No.7.- Análisis químico de grafito y cenizas.

Muestra	% MgO	% MgO.Al ₂ O ₃	% Grafito	% Hidratación
1	90	-	10	7.8
2	80	10	10	7.3
3	70	20	10	6.6
4	60	30	10	5.5
5	50	40	10	5.6
6	40	50	10	5.1
7	30	60	10	5.0
8	20	70	10	4.8
9	10	80	10	3.8
10	-	90	10	1.6
11	80	-	20	8.0
12	70	10	20	6.5
13	60	20	20	5.7
14	50	30	20	5.2
15	40	40	20	5.0
16	30	50	20	4.1
17	20	60	20	3.2
18	10	70	20	2.4
19	-	80	20	1.2

% de hidratación como materias primas:

% MgO	% MgO.Al ₂ O ₃	% Grafito
10.66	1.38	0
11.11	1.38	0

Tabla No.8.- Resultado de hidratación en muestras después de coquizarse a 1000 °C.

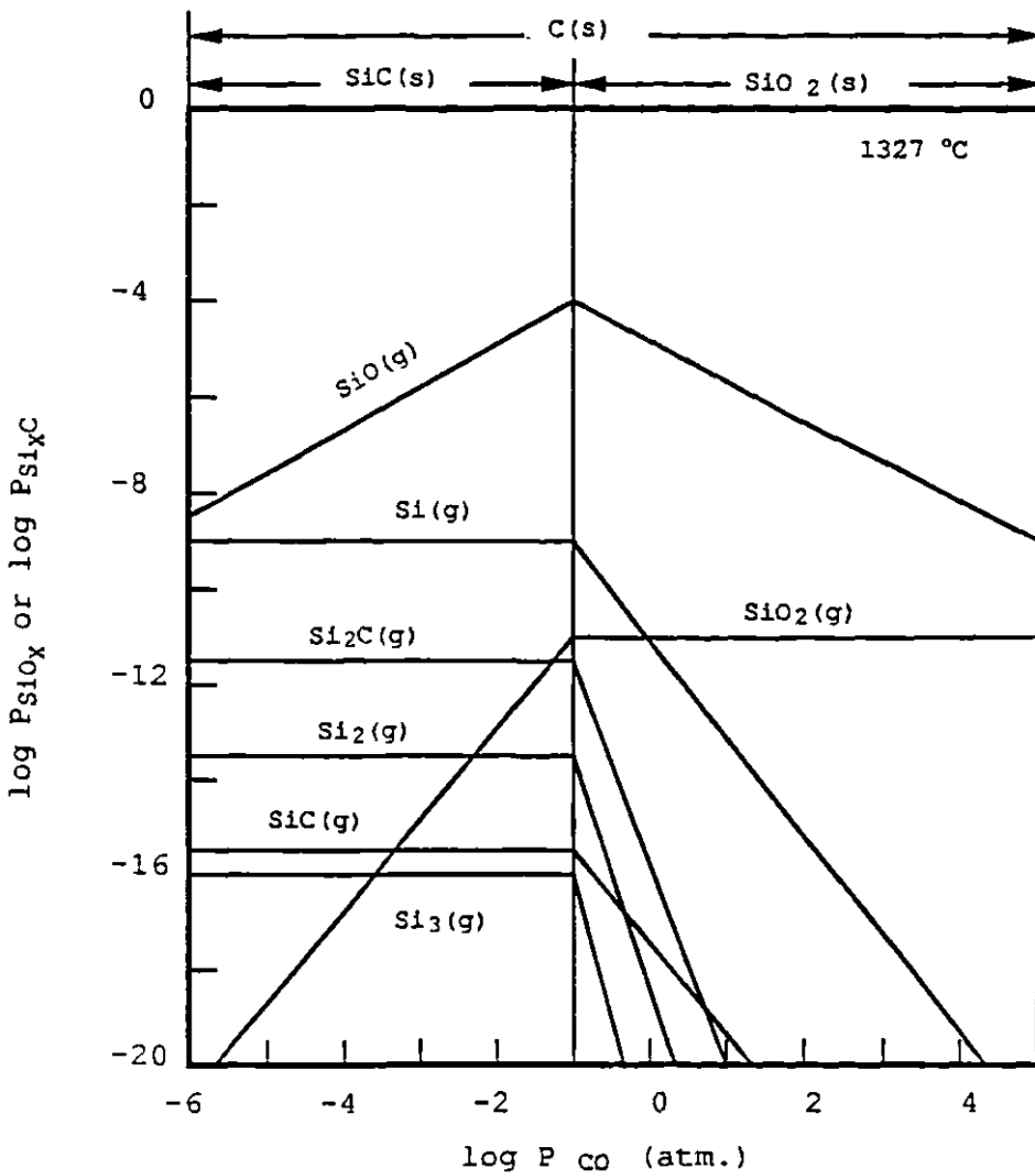


Fig. No.11.- Parámetros termodinámicos para el sistema Silicio - Oxígeno - Carbón a 1327°C, de acuerdo a Yamaguchi ⁽⁶⁾

Gráfica No.1.- Resultados de prueba de hidratación con 10% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.Al₂O₃.

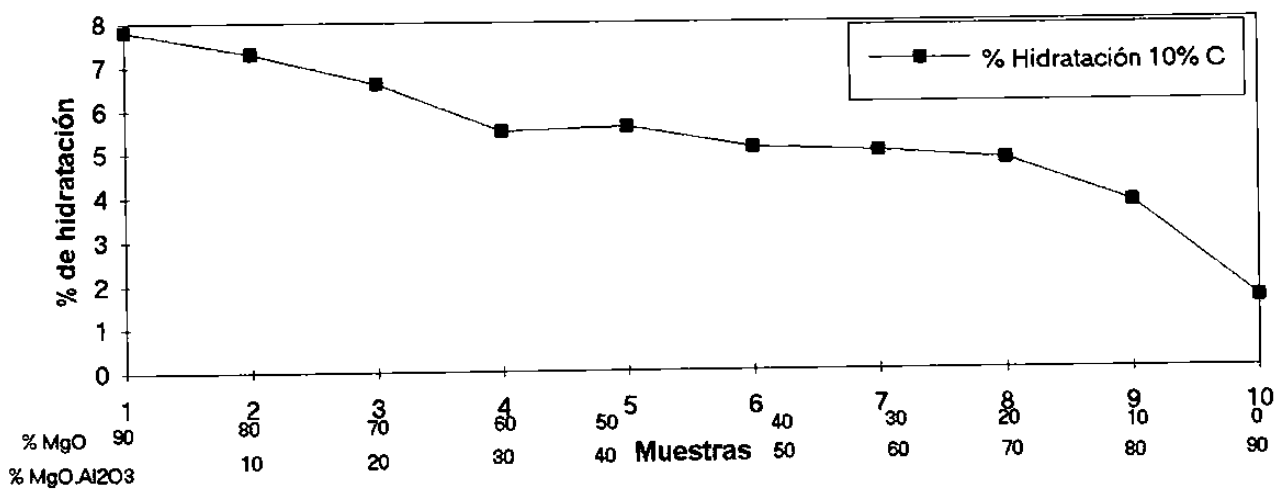
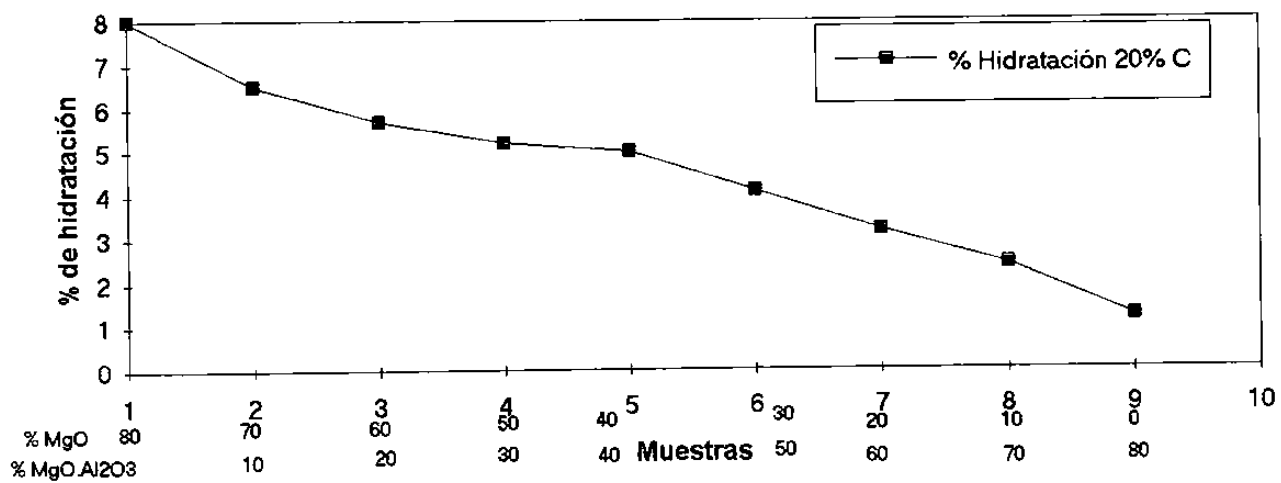
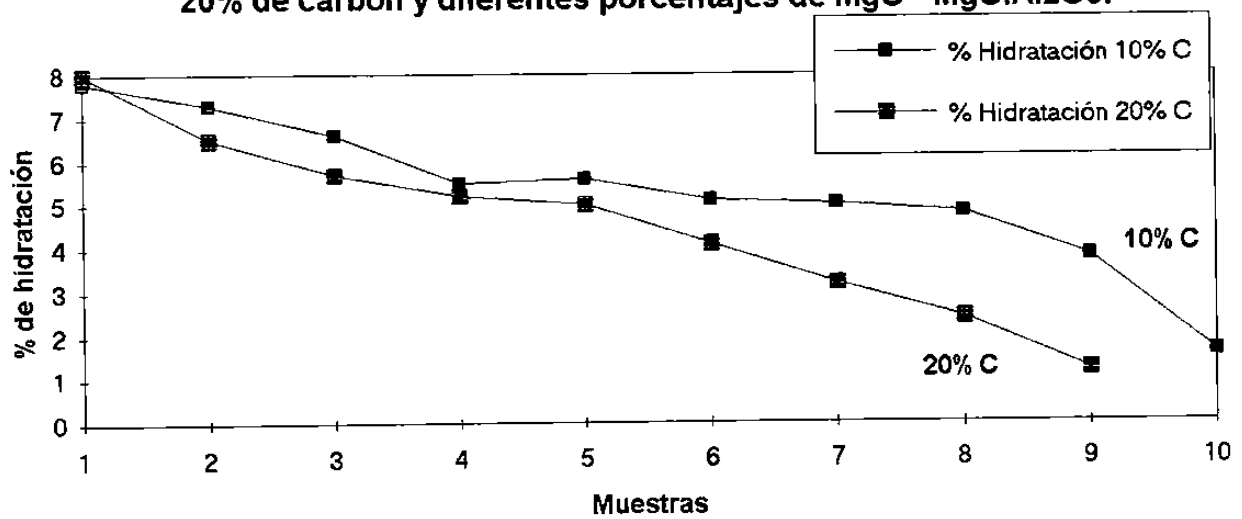


Gráfico No.2.- Resultados de prueba de hidratación con 20% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.Al₂O₃.



Grafica No.3.- Resultados de prueba de hidratación con 10% C y 20% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.Al₂O₃.

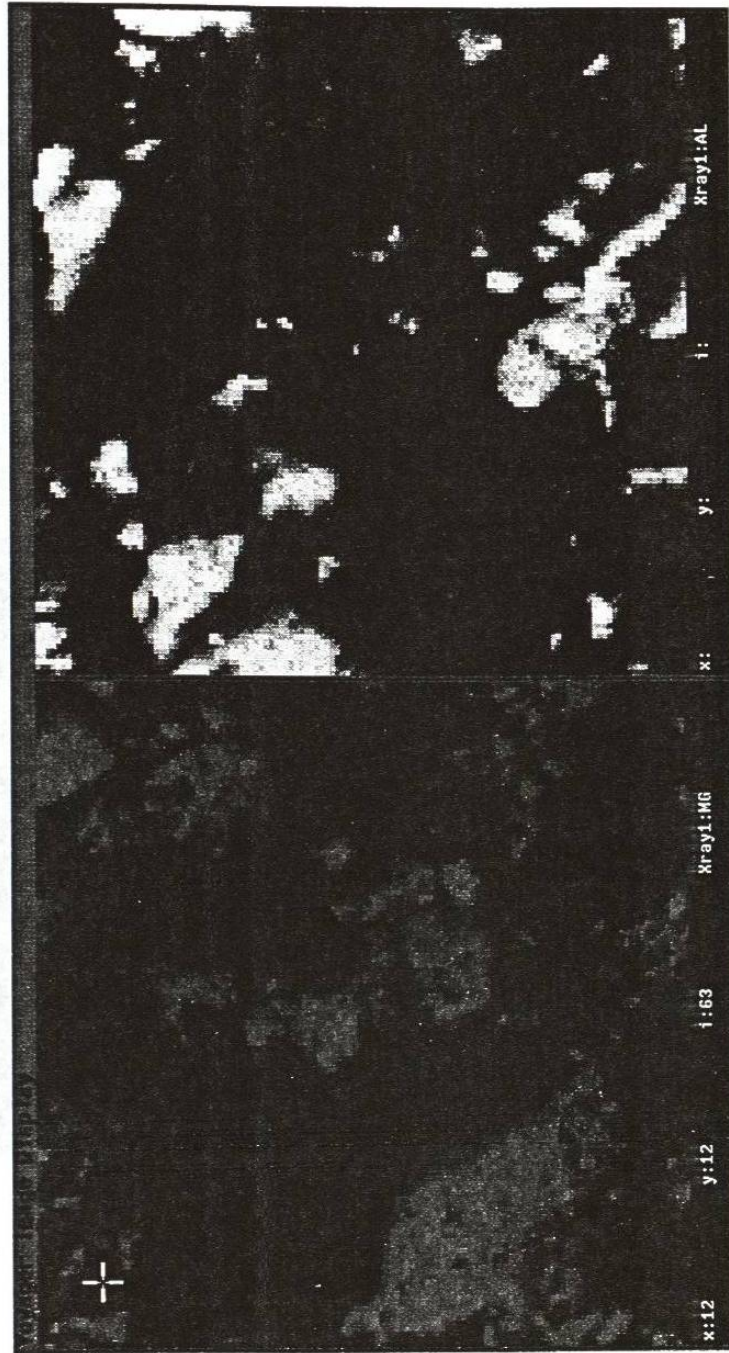


El análisis por microscopía electrónica de la composición No.13 (60% MgO - 20% MgO.Al₂O₃ - 20%C) quemada a 1650°C por 2 horas nos muestra la distribución que existe entre estos materiales. No se encontró otra fase presente que las adicionadas.

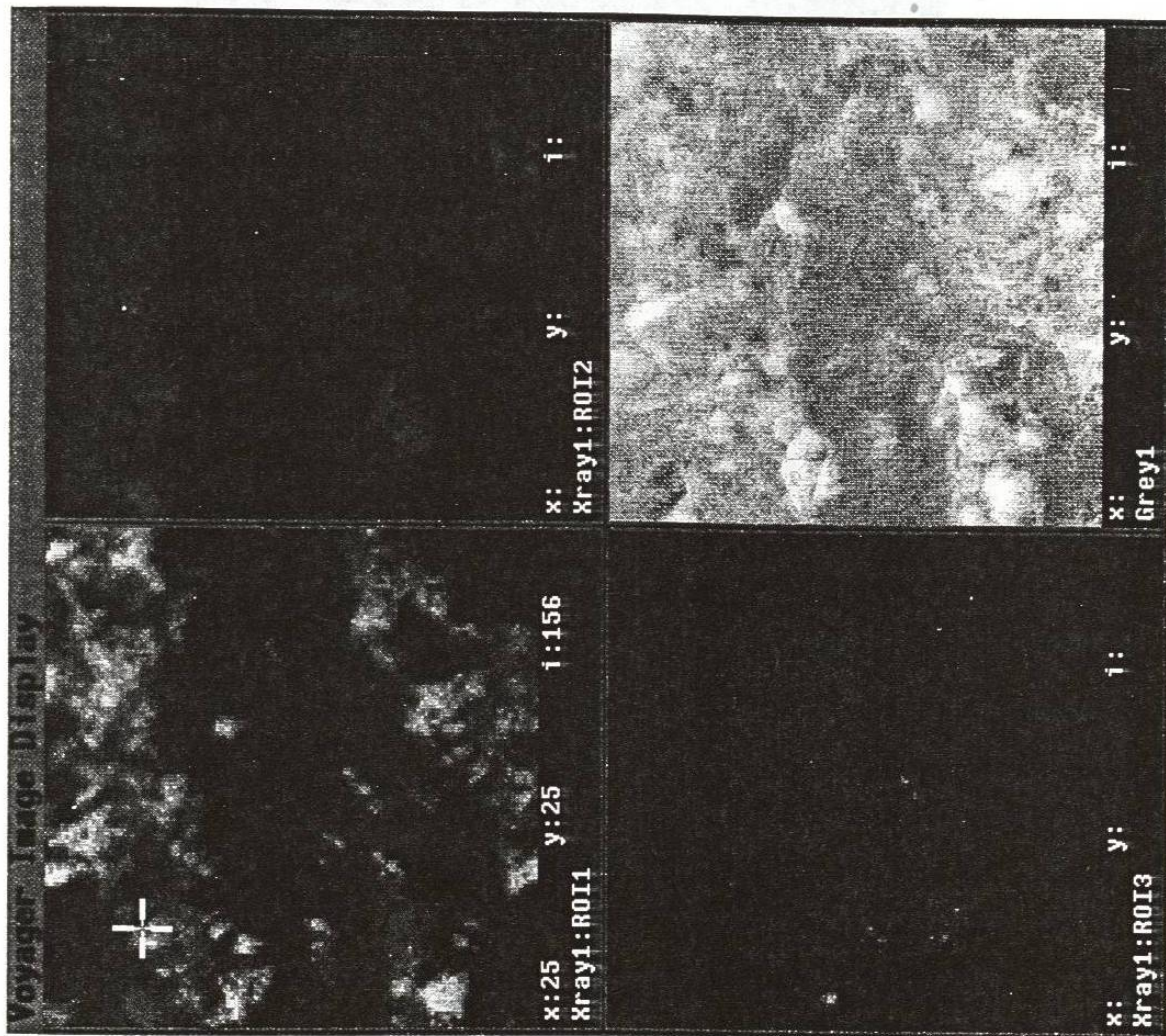
En la fotografía No.3 podemos observar la distribución que existe entre el MgO y el Al₂O₃ para dar formación al espinel MgO.Al₂O₃.

En la fotografía No.4.- observamos la distribución de fases entre el MgO y el carbón (grafito).

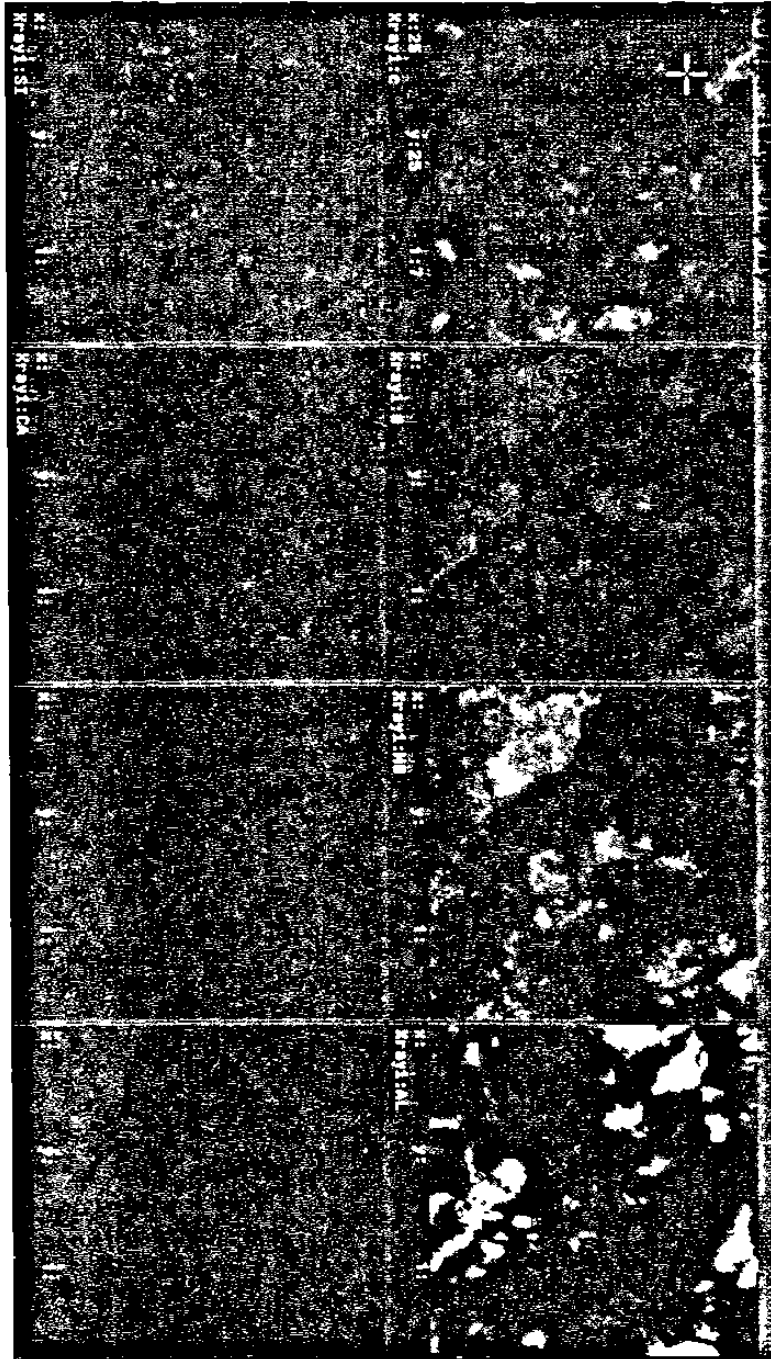
Las fotografías Nos. 5 y 6 nos muestran como estan distribuidas todas las fases de la composición No.13. (MgO, MgO.Al₂O₃, carbón)



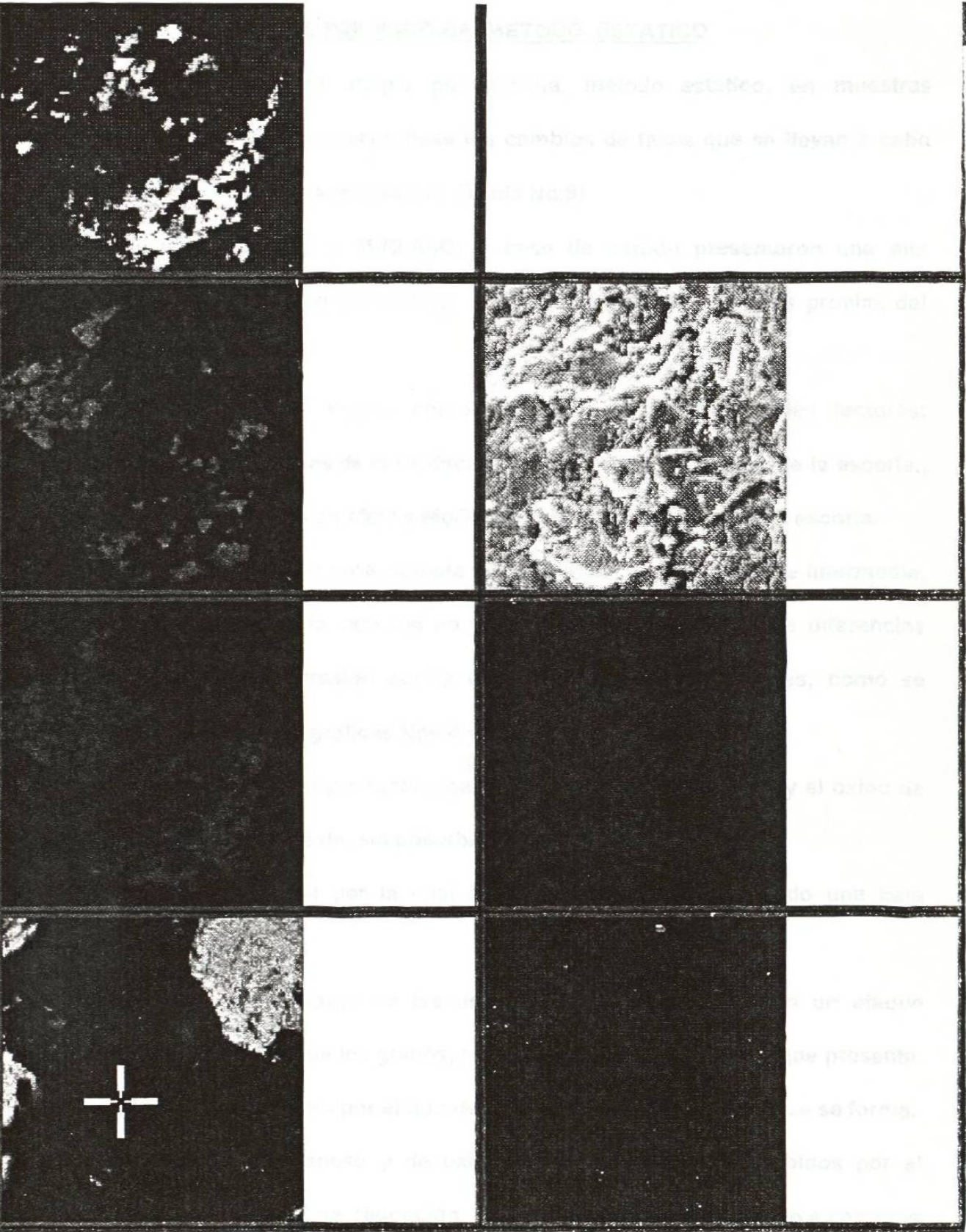
Fotografía No.3.- Análisis por microscopio electrónico de la distribución de fases que existe entre el MgO y el Al_2O_3 del grano de espinel $MgO \cdot Al_2O_3$.



Fotografía No. 4.- Análisis por microscopio electrónico de la distribución de fases que existe entre el MgO y el carbón. (Grafito)



Fotografía No.5.- Análisis por microscopio electrónico de la distribución de fases de la composición No.13. (MgO, MgO·Al₂O₃ , carbón)



Fotografía No.6.- Análisis por microscopio electrónico de la distribución de fases de la composición No.13. (MgO, MgO·Al₂O₃, carbón)

5.2.- PRUEBA DE ATAQUE POR ESCORIA. METODO ESTATICO

Se realizaron pruebas de ataque por escoria, método estático, en muestras seleccionadas a 1650°C., observándose los cambios de fases que se llevan a cabo desde la cara caliente hacia la cara fría. (Tabla No.9)

Estos materiales de MgO y MgO.Al₂O₃ a base de carbón presentaron una alta resistencia a la penetración por escoria y choque térmico por razones propias del grafito adicionado.

El desgaste del material ocurre como resultado de dos principales factores:

- 1) Pérdida de carbón a través de la oxidación atmosférica o por ataque de la escoria.,
- 2) Corrosión de los granos de MgO y MgO.Al₂O₃ por la penetración de la escoria.

El ataque se realiza hacia la cara caliente y en algunos casos en la parte intermedia, la estructura presente en la cara fría no se ve alterada. Encontrándose diferencias entre los ataques de corrosión por la escoria en los tres materiales, como se muestra en la tabla No.9 y gráficas Nos.4 y 5.

Cuando la escoria ataca el producto a base de espinel, el manganeso y el óxido de fierro son absorbidos por éste, sin absorber CaO ó SiO₂

Es esta la razón principal por la cual la escoria continua exhibiendo una baja viscosidad.

La escoria penetra a lo largo de las uniones del espinel, causando un ataque individual sobre cada uno de los granos, reflejándose por la estructura que presenta.

Se trata de un desgaste lento por el tipo de escoria de baja viscosidad que se forma.

Las cantidades de manganeso y de oxido de fierro que son absorbidos por el espinel, también causan una reducción en la vida del material, debido a cambios

estructurales y a formación de compuestos de bajo punto de fusión. ($\text{CaO.Fe}_2\text{O}_3$, $(\text{Fe,Mn})_2\text{SiO}_4$)

En la composición No.10 no se encontró presencia de MnO, como sucede en la composición No.19, debido a la forma de tomar la muestra o que el ataque por este elemento fue mínimo que no se pudo detectar por Difracción de Rayos X.

5.3.- ADICION DE ANTIOXIDANTES

Para la realización de las pruebas se usó un rango de composiciones de estos materiales a base de $\text{MgO-MgO.Al}_2\text{O}_3$ con 10% y 20% de carbón y adiciones de Al, Si, B₆Ca, como se muestra en la tabla No.10.

Se hicieron barras de 6" x 1" x 1"; las cuales fueron sometidas a diferentes pruebas para determinar sus propiedades físicas de acuerdo a la tablas Nos. 11, 12, 13, 14, 15 y 16 , y con los resultados obtenidos se realizaron gráficas para tener una mejor facilidad de análisis del comportamiento de cada uno de estos materiales las cuales se comentan a continuación.

5.3.1.- Prueba de módulo de ruptura.- Esta prueba se llevó a cabo a diferentes temperaturas, encontrándose consistentemente que los módulos de ruptura más altos son obtenidos en los materiales que contienen aluminio como antioxidante.(Tablas Nos.17 y 18. Gráficas Nos. 6, 7, 8, 9, 10 y 11)

Esto se debe a la formación de carburo de aluminio de acuerdo a NAMEISHI⁽¹⁴⁾ y YAMAGUCHI,⁽¹⁵⁾ los cuales encontraron que a temperaturas altas el Al no puede co-existir con $\text{C}_{(s)}$ como una fase estable, reaccionando por contacto para formar $\text{Al}_4\text{C}_3(s)$.

Para la reacción entre $\text{Al}_{(l)}$ y $\text{C}_{(s)}$, se pueden considerar dos casos:

102112249

1) Contacto directo y 2) Contacto entre $Al_{(g)}$ vapor de $Al_{(l)}$ y $C_{(s)}$. Lo último puede ocurrir cuando los granos gruesos de Al son mezclados en carbón-contenido en refractarios a una temperatura de 650°C a 700°C.

La superficie de los granos gruesos de Al son los que reaccionan con $C_{(s)}$ para formar $Al_4C_{3(s)}$ el cual trabaja como una cama de protección.

Después el $Al_{(g)}$ se difunde desde el $Al_{(l)}$ dentro del carbón para formar $Al_4C_{3(s)}$.

Esta reacción se puede expresar como sigue:



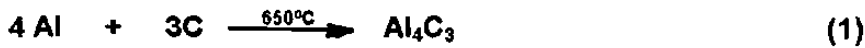
Por lo que este compuesto se considera como una segunda fase sólida e influye en las propiedades termo-mecánicas del material de acuerdo a su morfología y distribución dentro de la estructura del producto, por eso es posible que el $Al_4C_{3(s)}$ sea formado en cualquier parte del refractario.

5.3.2.- Prueba de hidratación

Como podemos ver en las Tabla No. 19 y Gráficas Nos. 12, 13, 14, 15, 16 y 17, la adición de metales antioxidantes ayuda a reducir la hidratación presente en el material.

Principalmente en las composiciones donde se tiene 20% de carbón, confirmando los resultados obtenidos anteriormente y que se presentan en la Tabla No.8.

En muestras donde no hay presencia de MgO y solamente encontramos espinel, la hidratación disminuye drásticamente, incluyendo las composiciones donde se encuentra el Al, el cual sabemos es muy susceptible a ésta.



Los compuestos formados se muestran en la Tabla No. 20, siendo en el caso de los metales, detectados como óxidos y el MgO como su hidróxido Mg(OH)₂.

Podemos ver también que la presencia del boruro de calcio hace disminuir consistentemente la hidratación en las composiciones donde fue adicionado. Esto se debe a la reacción que se lleva a cabo de acuerdo a HANAGIRI ⁽¹⁶⁾ donde el B₆Ca al reaccionar forma B₂O_{3(l)}, el cual acelera la formación de espinel (MgO·Al₂O₃) y junto con este ocupa la porosidad presente entre las partículas, además de que su fase líquida cubre los granos adyacentes antes de reaccionar.

Por Difracción de Rayos X encontró el siguiente mecanismo de reacción:



5.3.3.- Prueba de resistencia a la oxidación

Esta prueba se realizó con la finalidad de observar el comportamiento de los diferentes aditivos ante una atmósfera oxidante. Los resultados, se expresan en porcentaje de zona carbonizada. Tabla No.21; gráficas Nos.18, 19, 20, 21, 22 y 23.

Se encontró que los aditivos Al+Si son los que presentan un mejor comportamiento

ante estas condiciones de prueba, sin importar el contenido de MgO o espinel; así como el porcentaje de carbón que se este usando. Por lo que la adición de antioxidantes en este tipo de productos se considera benéfica.

Podemos apreciar en la fotografía No.7 que a mayor contenido de carbón, aún en las composiciones que no presentan aditivos, su zona carbonizada es mayor.

Encontrando que la composición a base de 40% MgO - 40 % MgO.Al₂O₃ - 20% C con adición de Al + Si fue la que presento lós mejores valores en el módulo de ruptura a 1400°C (96 Kp/ cm²) y resistencia a la oxidación. (54.63% de zona carbonizada)

5.4.- LADRILLOS

5.4.1.- Propiedades físicas en ladrillos

Como segunda parte de este trabajo se seleccionaron composiciones a base de espinel, fabricandose ladrillos a nivel industrial y evaluando sus resultados en propiedades físicas comparativamente con productos del tipo convencional a base de MgO - carbón.

Estas muestras fueron sometidas a un ataque dinámico por escoria, evaluando comparativamente el desgaste sufrido.

Las composiciones probadas y los resultados obtenidos están mostrados en la Tabla No.22.

Composición No.1 (90% MgO; 10%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+++	+++	+++
C	+	+++	+++
MnO	-	N.D.	N.D.

Composición No.3 (70% MgO; 20% MgO.Al₂O₃; 10%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+++	+++	+++
C	+	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	++	+++	+++
12 CaO.7Al ₂ O ₃	++	+	N.D.
MnO	++	-	N.D.

Composición No.5 (50%MgO; 40% MgO.Al₂O₃; 10%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+++	+++	+++
C	+	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	++	+++	+++
12CaO.7Al ₂ O ₃	+	N.D.	N.D.

Composición No.7 (30%MgO; 60%MgO.Al₂O₃; 10%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	++	+++	+++
C	++	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	+++	+++	+++
(Fe.Mn) ₂ SiO ₄	+	-	N.D.

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

Tabla No.9.- Cambios de composición química de la cara caliente hacia la parte intermedia y fría del material en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C.

Composición No.10 (90%MgO.Al₂O₃; 10%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	-	N.D.	N.D.
C	++	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	+++	+++	+++
CaO.Fe ₂ O ₃	+	N.D.	N.D.

Composición No.11 (80%MgO; 20%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+++	+++	+++
C	++	+++	+++
(Fe, Mn) ₂ SiO ₄	+	-	N:D:

Composición No.13 (60%MgO; 20% MgO.Al₂O₃; 20%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+++	+++	+++
C	++	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	++	++	+++
CaO.Fe ₂ O ₃	++	N.D.	N.D.
MnO	+	N. D.	N.D.

Composición No.15 (40%MgO; 40% MgO.Al₂O₃; 20%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	++	+++	+++
C	+	+++	+++
MgO.Al ₂ O ₃	+	+++	+++
12CaO.7Al ₂ O ₃	++	N.D.	N.D.

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

Continuación Tabla No.9.- Cambios de composición química de la cara caliente hacia la parte intermedia y fría del material en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C.

Composición No.17 (20%MgO; 60% MgO.Al₂O₃; 20%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	++	+++	+++
C	++	+++	+++
MgO.Al₂O₃	++	+++	+++
(Fe, Mn)₂SiO₄	+	N.D.	N.D.

Composición No.19 (80% MgO.Al₂O₃; 20%C)

Distancia desde:

Cara Caliente	0-2 cms.	2-4 cms.	4-6 cms.
MgO	+	N:D.	N.D.
MgO.Al₂O₃	+++	+++	+++
C	++	+++	+++
MnO	+	N.D.	N.D.
CaO.Fe₂O₃	+	N.D.	N.D.

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

Continuación Tabla No.9.- Cambios de composición química de la cara caliente hacia la parte intermedia y fría del material en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C.

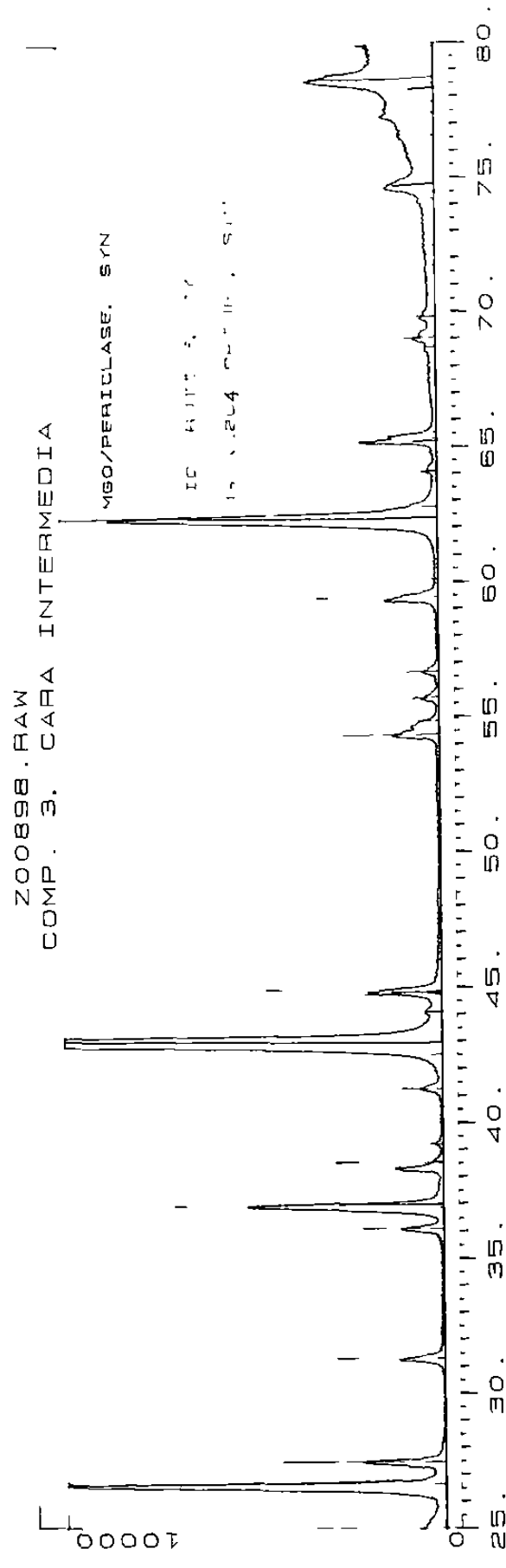
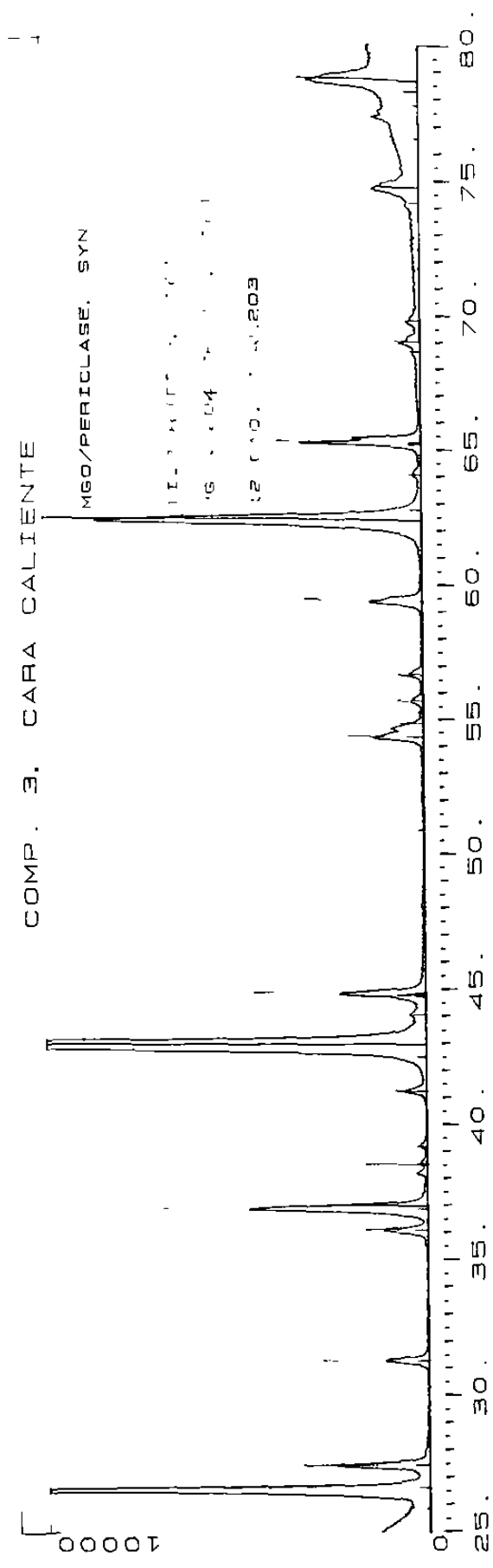


Gráfico No.4.- Cambio de composición química de la muestra No.3 de la cara caliente hacia la parte intermedia en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C por 3 horas.

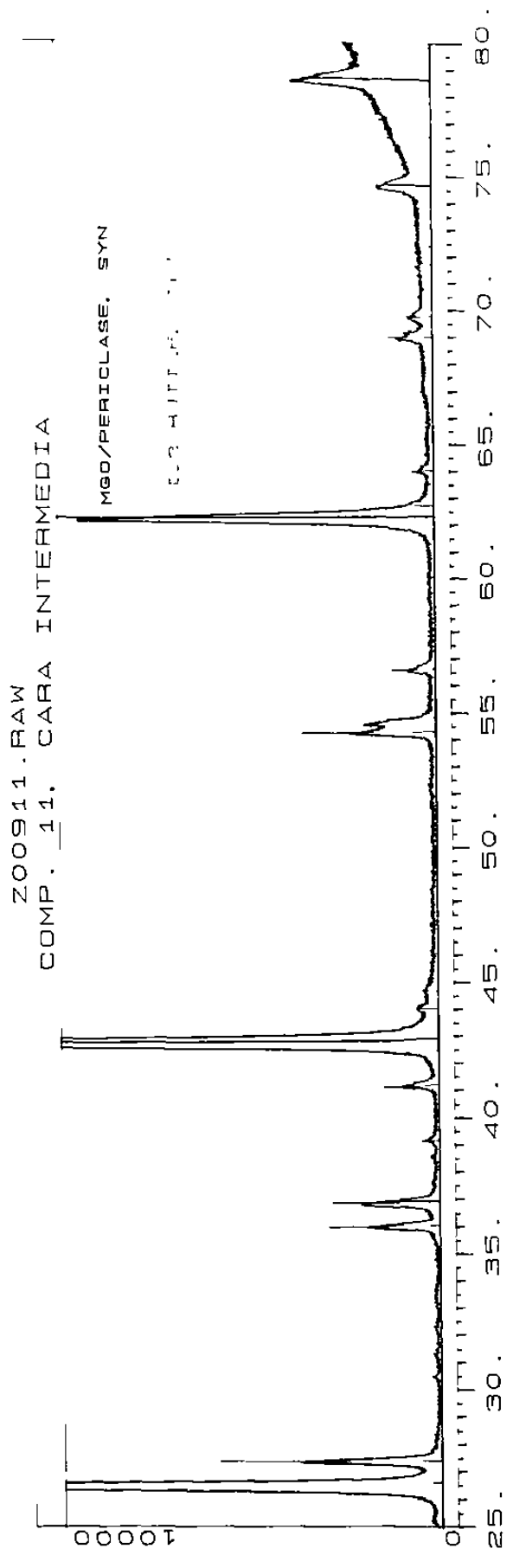
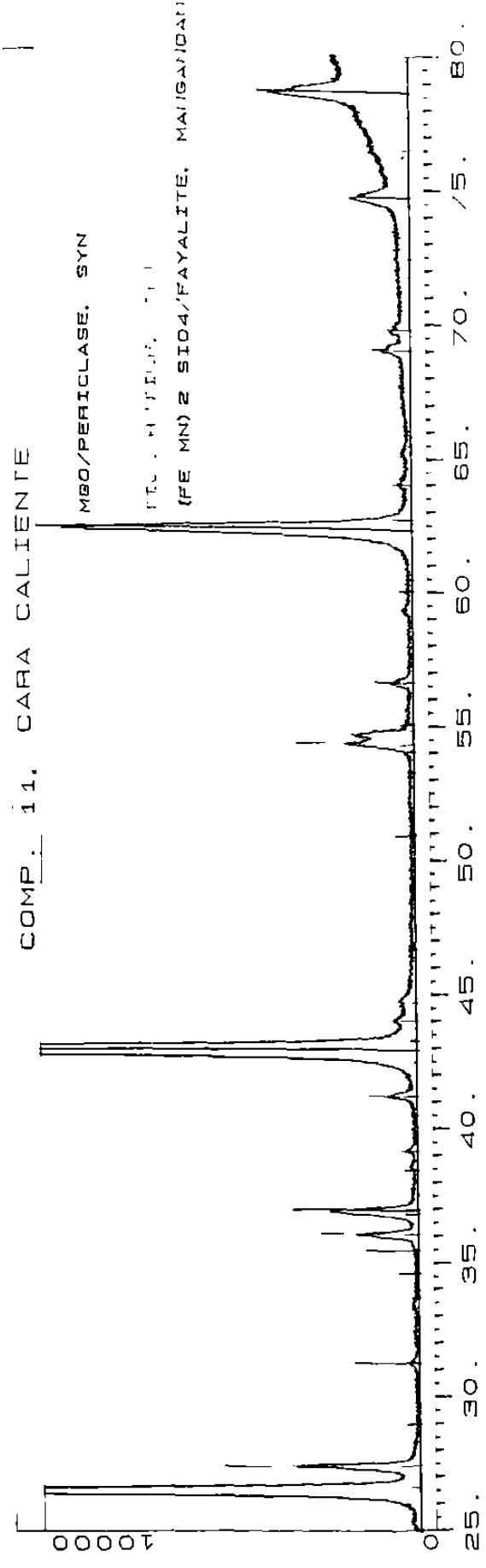


Gráfico No.5.- Cambio de composición química de la muestra No.11 de la cara caliente hacia la parte intermedia en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C por 3 horas.

Muestra	%MgO	%MgO.Al ₂ O ₃	% Carbón	%Silicio	%Aluminio	%B ₆ Ca
1	90	-	10	2	-	-
2	90	-	10	-	2	-
3	90	-	10	2	2	-
4	90	-	10	-	-	2
5	90	-	10	-	-	-
6	50	40	10	2	-	-
7	50	40	10	-	2	-
8	50	40	10	-	-	2
9	50	40	10	2	2	-
10	50	40	10	-	-	-
11	-	90	10	2	-	-
12	-	90	10	-	2	-
13	-	90	10	-	-	2
14	-	90	10	2	2	-
15	-	90	10	-	-	-
16	80	-	20	2	-	-
17	80	-	20	-	2	-
18	80	-	20	-	-	2
19	80	-	20	2	2	-
20	80	-	20	-	-	-
21	40	40	20	2	-	-
22	40	40	20	-	2	-
23	40	40	20	-	-	2
24	40	40	20	2	2	-
25	40	40	20	-	-	-
26	-	80	20	2	-	-
27	-	80	20	-	2	-
28	-	80	20	-	-	2
29	-	80	20	2	2	-
30	-	80	20	-	-	-

Tabla No.10.-Composiciones usadas para pruebas de hidratación (después de coquizarse a 1000 °C.) de oxidación y de Difracción de Rayos X.

Composición	1 Si	2 Al	3 Si + Al	4 B ₂ Ca	5 -
Densidad de prensado g/cc	2.74	2.75	2.75	2.69	2.78
Densidad de templado g/cc	2.75	2.75	2.72	2.73	2.78
<u>Mod. de ruptura</u>	111	119	113	88	90
T.A.	34	55	52	41	52
500 °C	34	56	40	34	45
1000 °C	47	92	87	33	50
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	12.45	16.53	13.82	1.5	12.7
% Zona carbonizada	8.28	3.08	15.80	30.43	0

Tabla No.11.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición	6 Si	7 Al	8 B ₂ Ca	9 Si + Al	10 -
Densidad de prensado g/cc	2.69	2.69	2.66	2.69	2.77
Densidad de templado g/cc	2.72	2.73	2.73	2.67	2.75
<u>Mod. de Ruptura</u>	105	122	98	99	82
T.A.	41	58	49	46	24
500 °C	48	71	66	65	48
1000 °C	51	69	37	67	48
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	21.31	10.76	0.47	4.95	8.1
% Zona carbonizada	9.5	7.0	21.45	15.92	0

Tabla No.12.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición	11 Si	12 Al	13 B ₆ Ca	14 Si + Al	15 -
Densidad de prensado g/cc	2.69	2.75	2.74	2.69	2.77
Densidad de templado g/cc	2.72	2.72	2.72	2.67	2.75
<u>Mod. de ruptura</u>	107	118	91	111	93
T.A.	23	27	24	26	24
500 °C	50	79	42	64	45
1000 °C	41	85	26	8581	36
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	1.19	2.63	0.35	0.94	1.68
% Zona carbonizada	13.97	6.0	14.0	29.9	0

Tabla No.13.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición	16 Si	17 Al	18 B ₆ Ca	19 Al + Si	20 -
Densidad de prensado g/cc	2.59	2.61	2.61	2.59	2.61
Densidad de templado g/cc	2.56	2.59	2.59	2.56	2.59
<u>Mod. de ruptura</u>	92	116	100	115	111
T.A.	27	60	46	59	38
500 °C	65	68	51	62	47
1000 °C	60	72	45	73	45
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	0.6	1.93	0.39	2.36	3.49
% Zona carbonizada	29.78	31.92	26.06	34.70	16.16

Tabla No.14.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición	21 Si	22 Al	23 B ₆ Ca	24 Al + Si	25 -
Densidad de prensado g/cc	2.59	2.59	2.59	2.54	2.58
Densidad de templado g/cc	2.59	2.56	2.56	2.51	2.58
<u>Mod. de ruptura</u>	99	106	95	84	80
T.A.	38	75	56	71	38
500 °C	44	92	73	92	50
1000 °C	56	96	47	96	44
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	0.73	1.37	0.23	5.9	11.11
% Zona carbonizada	25.34	22.43	33.53	54.63	32.0

Tabla No.15.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición	26 Si	27 Al	28 B ₆ Ca	29 Al + Si	30 -
Densidad de prensado g/cc	2.59	2.59	2.59	2.54	2.61
Densidad de templado g/cc	2.59	2.56	2.56	2.55	2.59
<u>Mod. de ruptura</u>	94	100	89	83	82
T.A.	46	57	52	55	36
500 °C	65	67	67	66	51
1000 °C	55	74	41	75	54
1400 °C (Kp/cm ²)					
% Hidratación	0.35	1.5	0.45	0.91	0.67
% Zona carbonizada	31.06	19.90	25.07	34.09	9.98

Tabla No.16.- Propiedades físicas obtenidas sin adición y con adición de diferentes antioxidantes

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	90	0	Si	25	111
2	90	0	Al	25	119
3	90	0	Si + Al	25	113
4	90	0	B ₆ Ca	25	88
5	90	0	no	25	90
6	50	40	Si	25	105
70	50	40	Al	25	122
8	50	40	B ₆ Ca	25	98
9	50	40	Si + Al	25	99
10	50	40	no	25	82
11	0	90	Si	25	107
12	0	90	Al	25	118
13	0	90	B ₆ Ca	25	91
14	0	90	Si + Al	25	111
15	0	90	no	25	93

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	90	0	Si	500	34
2	90	0	Al	500	55
3	90	0	Si + Al	500	52
4	90	0	B ₆ Ca	500	41
5	90	0	no	500	52
6	50	40	Si	500	41
7	50	40	Al	500	58
8	50	40	B ₆ Ca	500	49
9	50	40	Si + Al	500	46
10	50	40	no	500	24
11	0	90	Si	500	23
12	0	90	Al	500	27
13	0	90	B ₆ Ca	500	24
14	0	90	Si + Al	500	26
15	0	90	no	500	24

Tabla No.17.- Módulo de ruptura a diferentes temperaturas con adición de metales antioxidantes y 10% de carbón (grafito).

CONTINUACION

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	90	0	Si	1000	34
2	90	0	Al	1000	56
3	90	0	Si + Al	1000	40
4	90	0	B ₆ Ca	1000	34
5	90	0	no	1000	45
6	50	40	Si	1000	48
7	50	40	Al	1000	71
8	50	40	B ₆ Ca	1000	66
9	50	40	Si + Al	1000	65
10	50	40	no	1000	48
11	0	90	Si	1000	50
12	0	90	Al	1000	79
13	0	90	B ₆ Ca	1000	42
14	0	90	Si + Al	1000	64
15	0	90	no	1000	45

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	90	0	Si	1400	47
2	90	0	Al	1400	92
3	90	0	Si + Al	1400	87
4	90	0	B ₆ Ca	1400	33
5	90	0	no	1400	50
6	50	40	Si	1400	51
7	50	40	Al	1400	69
8	50	40	B ₆ Ca	1400	37
9	50	40	Si + Al	1400	67
10	50	40	no	1400	48
11	0	90	Si	1400	41
12	0	90	Al	1400	85
13	0	90	B ₆ Ca	1400	26
14	0	90	Si + Al	1400	81
15	0	90	no	1400	36

Tabla No.17. - Módulo de ruptura a diferentes temperaturas con adición de metales antioxidantes y 10% de carbón (grafito).

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	80	0	Si	25	92
2	80	0	Al	25	116
3	80	0	Si + Al	25	115
4	80	0	B ₆ Ca	25	100
5	80	0	no	25	111
6	40	40	Si	25	99
7	40	40	Al	25	106
8	40	40	B ₆ Ca	25	95
9	40	40	Si + Al	25	84
10	40	40	no	25	80
11	0	80	Si	25	94
12	0	80	Al	25	100
13	0	80	B ₆ Ca	25	89
14	0	80	Si + Al	25	83
15	0	80	no	25	82

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	80	0	Si	500	27
2	80	0	Al	500	60
3	80	0	Si + Al	500	59
4	80	0	B ₆ Ca	500	46
5	80	0	no	500	38
6	40	40	Si	500	38
7	40	40	Al	500	75
8	40	40	B ₆ Ca	500	56
9	40	40	Si + Al	500	71
10	40	40	no	500	38
11	0	80	Si	500	46
12	0	80	Al	500	57
13	0	80	B ₆ Ca	500	52
14	0	80	Si + Al	500	55
15	0	80	no	500	36

Tabla No.18.- Módulo de ruptura a diferentes temperaturas con adición de metales antioxidantes y 20% de carbón (grafito).

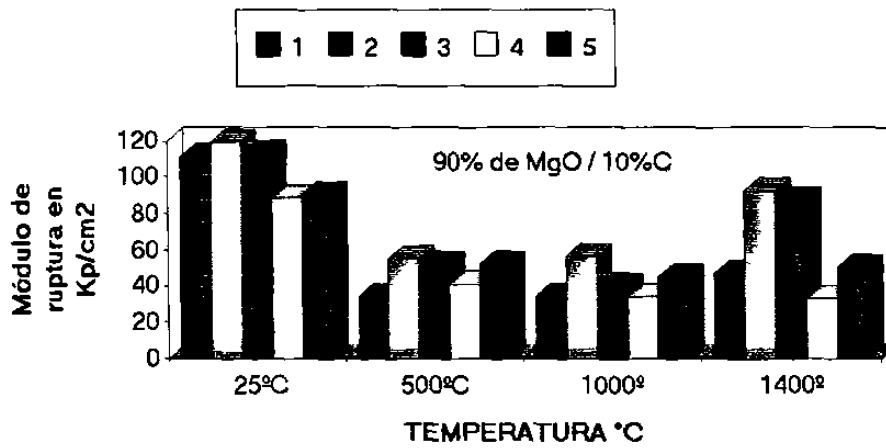
CONTINUACION

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	80	0	Si	1000	65
2	80	0	Al	1000	68
3	80	0	Si + Al	1000	62
4	80	0	B ₆ Ca	1000	51
5	80	0	no	1000	47
6	40	40	Si	1000	44
7	40	40	Al	1000	92
8	40	40	B ₆ Ca	1000	73
9	40	40	Si + Al	1000	92
10	40	40	no	1000	50
11	0	80	Si	1000	65
12	0	80	Al	1000	67
13	0	80	B ₆ Ca	1000	67
14	0	80	Si + Al	1000	66
15	0	80	no	1000	51

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	80	0	Si	1400	60
2	80	0	Al	1400	72
3	80	0	Si + Al	1400	73
4	80	0	B ₆ Ca	1400	45
5	80	0	no	1400	45
6	40	40	Si	1400	56
7	40	40	Al	1400	96
8	40	40	B ₆ Ca	1400	47
9	40	40	Si + Al	1400	96
10	40	40	no	1400	44
11	0	80	Si	1400	55
12	0	80	Al	1400	74
13	0	80	B ₆ Ca	1400	41
14	0	80	Si + Al	1400	75
15	0	80	no	1400	54

Tabla No.18.- Módulo de ruptura a diferentes temperaturas con adición de metales antioxidantes y 20% de carbón (grafito).

Gráfica No.6.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



Gráfica No.7.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.

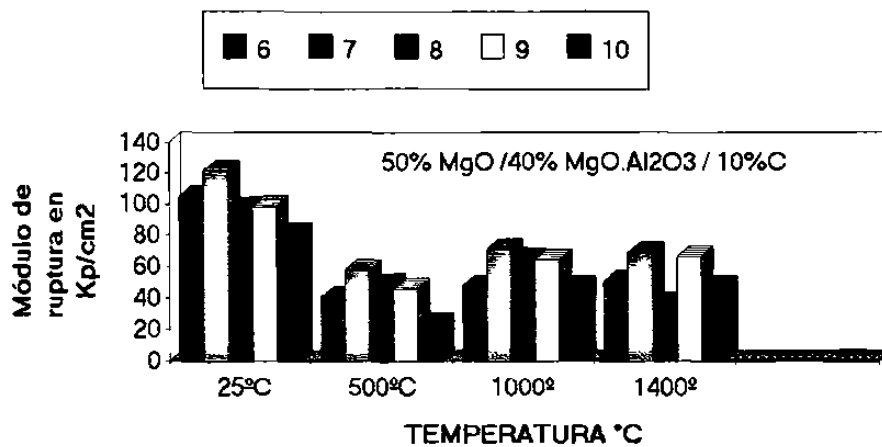
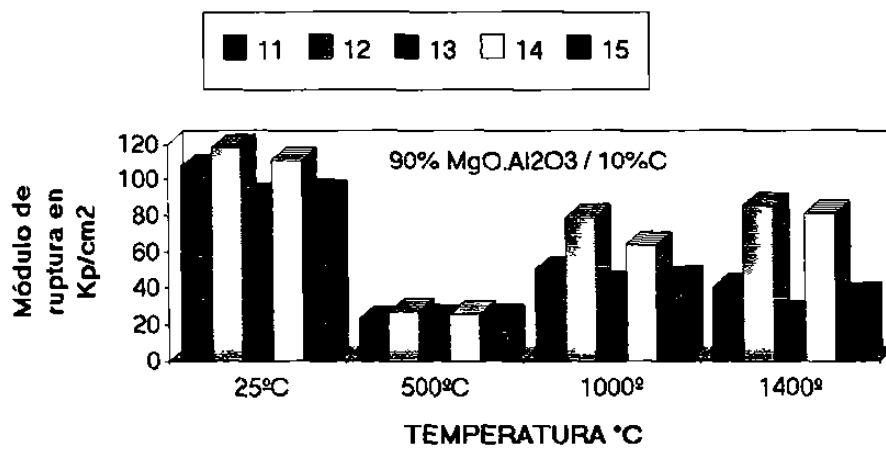
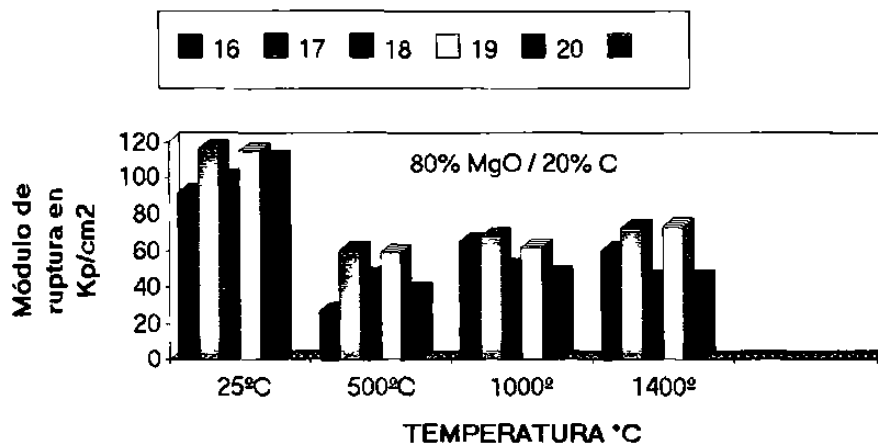


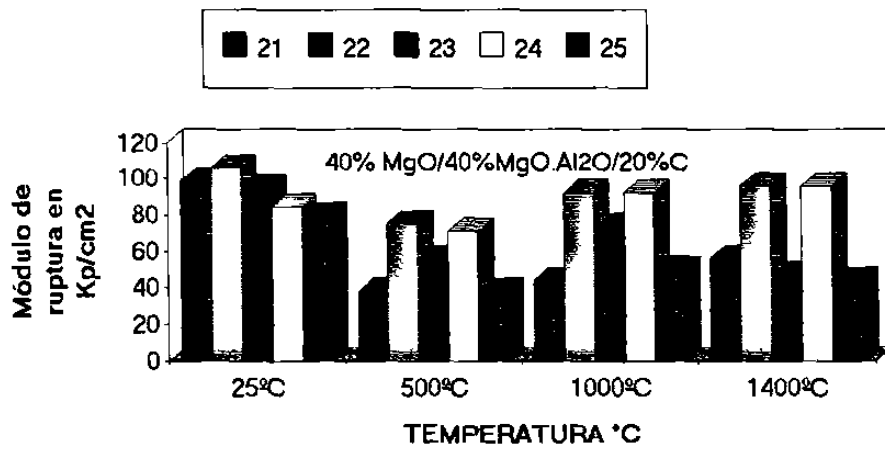
Gráfico No.8.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



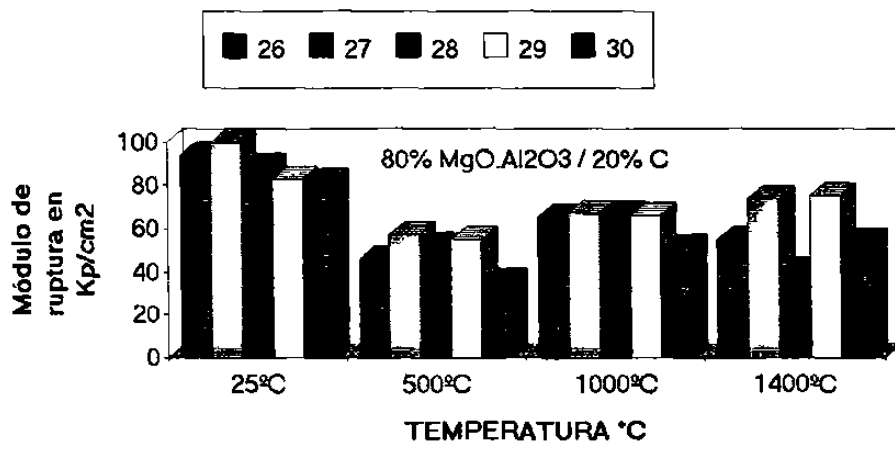
Gráfica No.9.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



Gráfica No.10.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



Gráfica No.11.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.

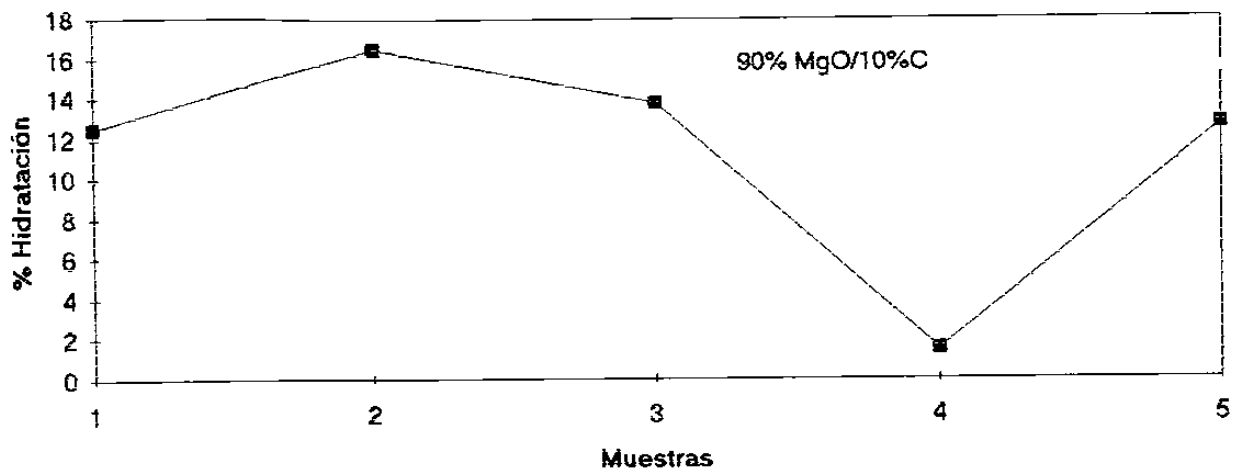


Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Hidratación
1	90	0	Si	12.45
2	90	0	Al	16.53
3	90	0	Si + Al	13.82
4	90	0	B ₆ Ca	1.5
5	90	0	no	12.7
6	50	40	Si	21.31
7	50	40	Al	10.96
8	50	40	Si + Al	4.95
9	50	40	B ₆ Ca	0.47
10	50	40	no	8.1
11	0	90	Si	1.19
12	0	90	Al	2.63
13	0	90	Si + Al	0.94
14	0	90	B ₆ Ca	0.35
15	0	90	no	1.68

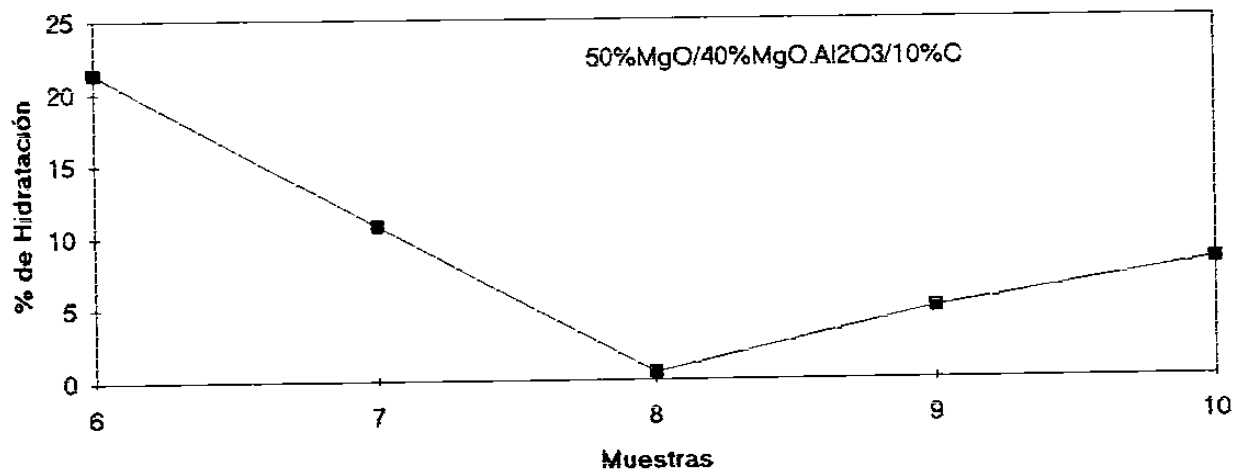
Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Hidratación
1	80	0	Si	0.6
2	80	0	Al	1.93
3	80	0	Si + Al	2.36
4	80	0	B ₆ Ca	0.39
5	80	0	no	3.49
6	40	40	Si	0.73
7	40	40	Al	1.37
8	40	40	Si + Al	5.9
9	40	40	B ₆ Ca	0.23
10	40	40	no	11.11
11	0	80	Si	0.35
12	0	80	Al	1.5
13	0	80	Si + Al	0.91
14	0	80	B ₆ Ca	0.45
15	0	80	no	0.67

Tabla No.19.- Hidratación en materiales a base de MgO y MgO.Al₂O₃ con adición de metales antioxidantes con 10% y 20% de carbón.

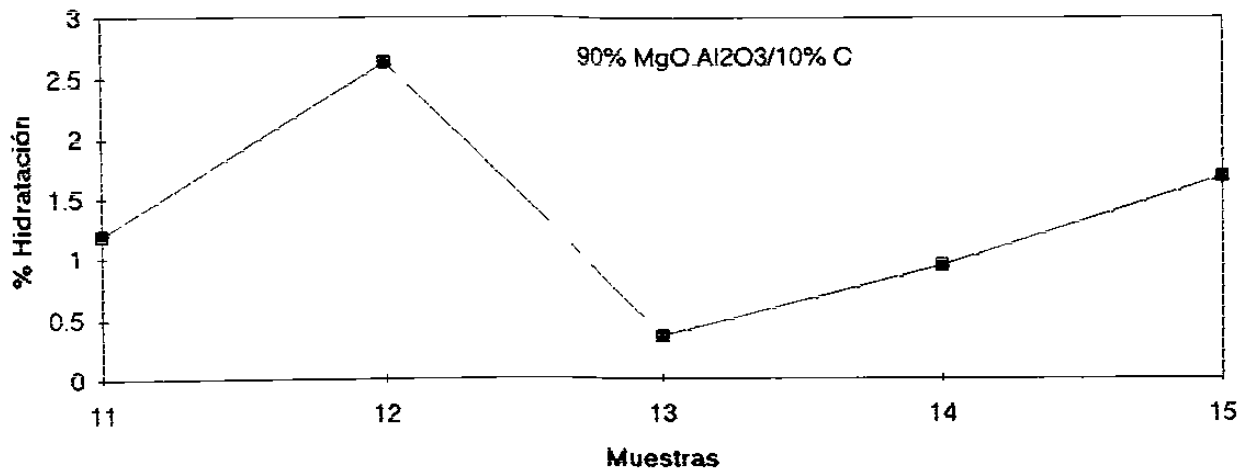
Gráfica No.12.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



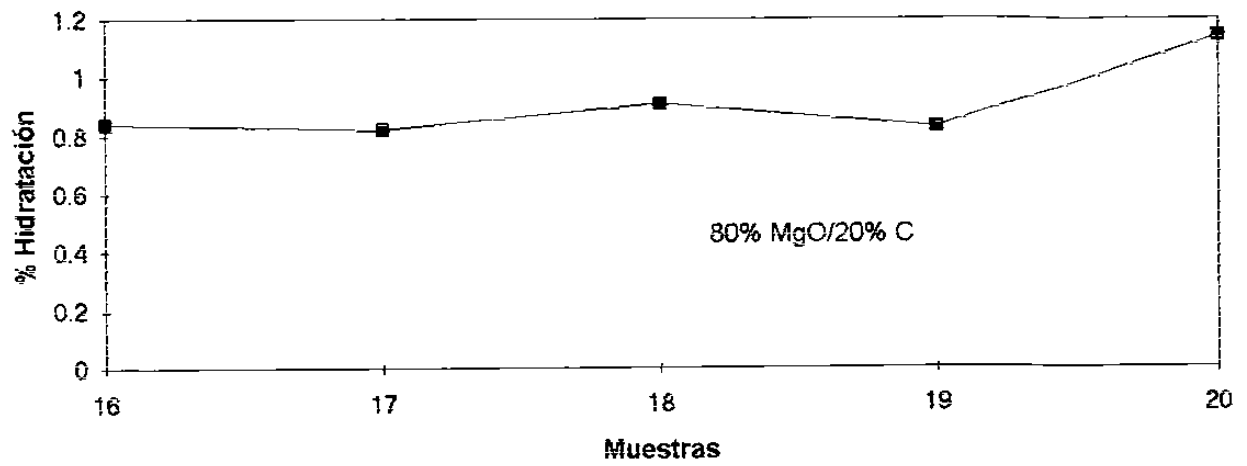
Gráfica No.13.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



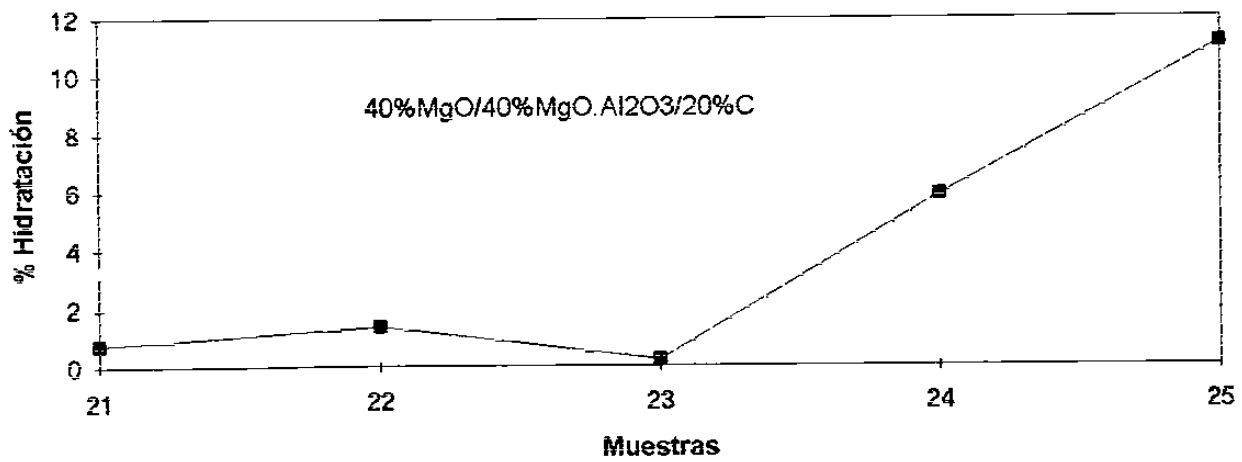
Gráfica No.14.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



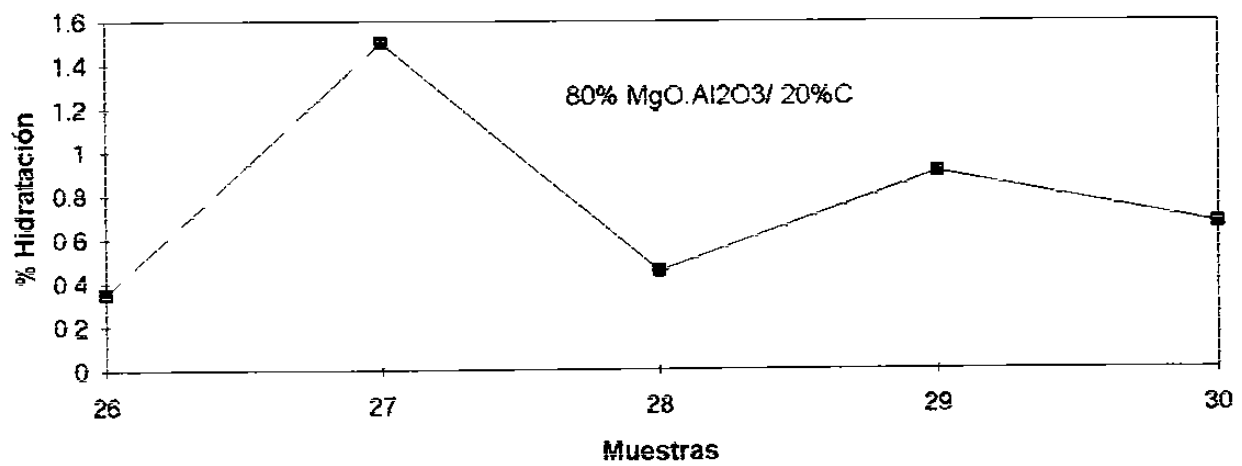
Gráfica No.15.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



Gráfica No.16.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



Gráfica No.17.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



Fases presentes

Composición	MgO	MgO.Al ₂ O ₃	Carbón	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₅ Ca ₂	Mg(OH) ₂
13	-	X	X	-	-	X	-
14	-	X	X	X	X	-	-
16	X	-	X	X	-	-	X
17	X	-	X	-	X	-	X
18	X	-	X	-	-	X	-
19	X	-	X	X	X	-	X
20	X	-	X	-	-	-	X
21	X	X	X	X	-	-	X
22	X	X	X	-	X	-	X
23	X	X	X	-	-	X	-
24	X	X	X	X	X	-	X
25	X	X	X	-	-	-	X
26	-	X	X	X	-	-	-
27	-	X	X	-	X	-	-
28	-	X	X	-	-	X	-
29	-	X	X	X	X	-	-
30	-	X	X	-	-	-	X

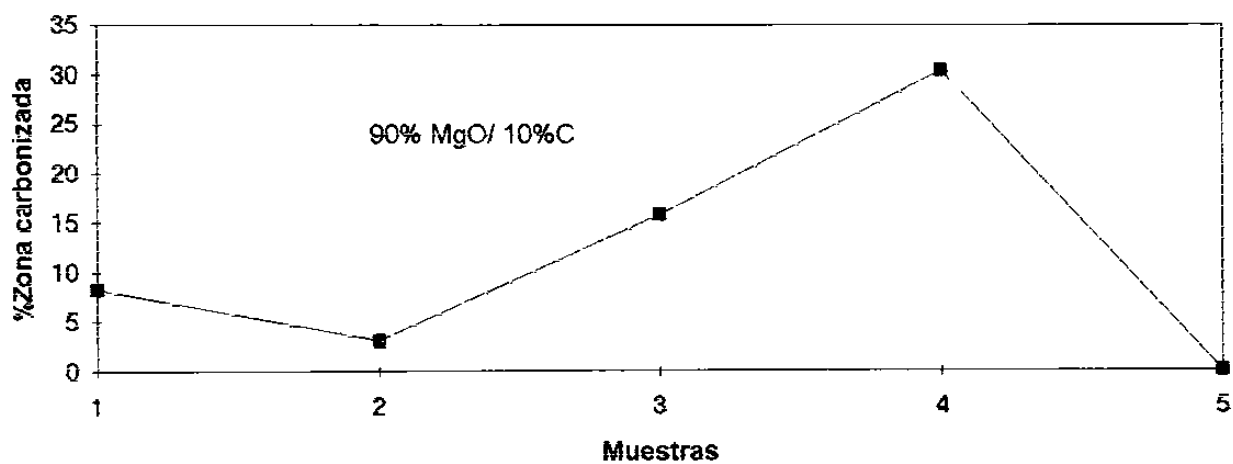
Tabla No.20.- Resultado de Difracción de Rayos X de muestras seleccionadas de prueba de hidratación con diferentes antioxidantes despues de coquizar a 1000 °C.

Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Zona carbonizada
1	90	0	Si	8.28
2	90	0	Al	3.08
3	90	0	Si + Al	15.80
4	90	0	B ₆ Ca	30.43
5	90	0	no	0
6	50	40	Si	9.50
7	50	40	Al	7.00
8	50	40	Si + Al	15.92
9	50	40	B ₆ Ca	21.45
10	50	40	no	0
11	0	90	Si	13.97
12	0	90	Al	6.00
13	0	90	Si + Al	29.90
14	0	90	B ₆ Ca	14.00
15	0	90	no	0

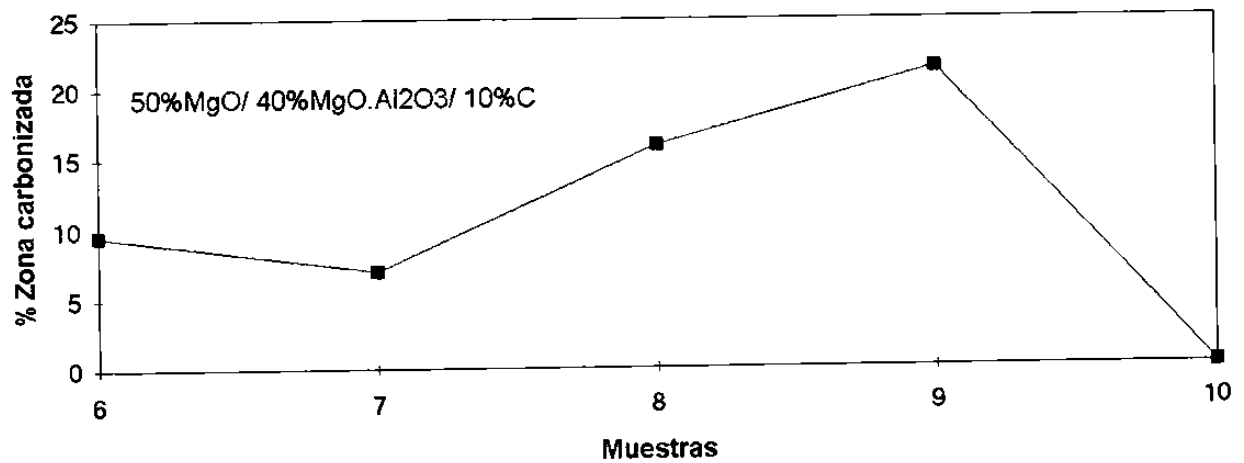
Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Zona carbonizada
1	80	0	Si	29.78
2	80	0	Al	31.92
3	80	0	Si + Al	34.70
4	80	0	B ₆ Ca	26.06
5	80	0	no	16.16
6	40	40	Si	25.34
7	40	40	Al	22.43
8	40	40	Si + Al	54.63
9	40	40	B ₆ Ca	33.53
10	40	40	no	32.00
11	0	80	Si	31.06
12	0	80	Al	19.90
13	0	80	Si + Al	34.09
14	0	80	B ₆ Ca	25.07
15	0	80	no	9.98

Tabla No.21.- Resultado de pruebas de oxidación con adición de metales antioxidantes con 10% y 20% de carbón.

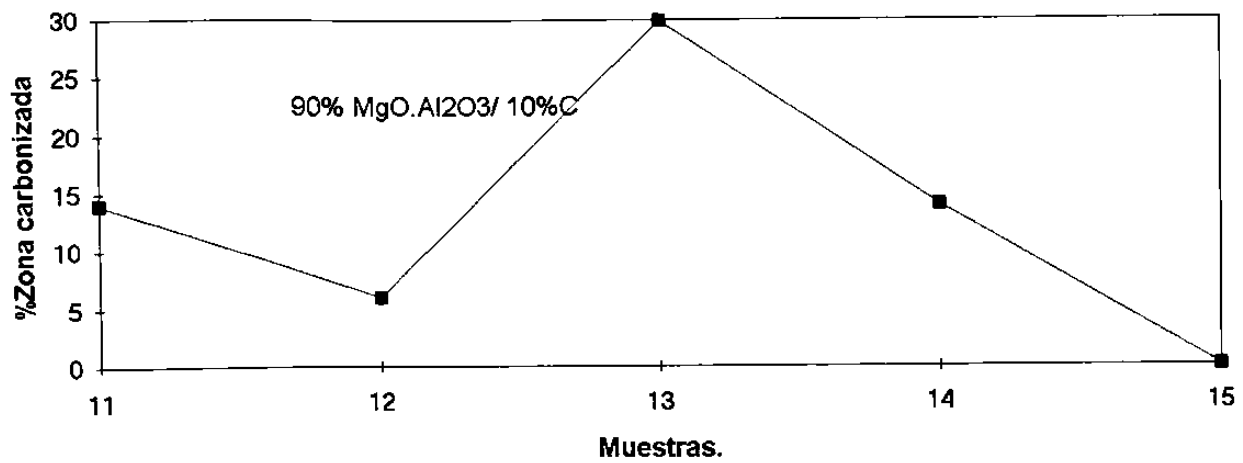
Gráfica No.18.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



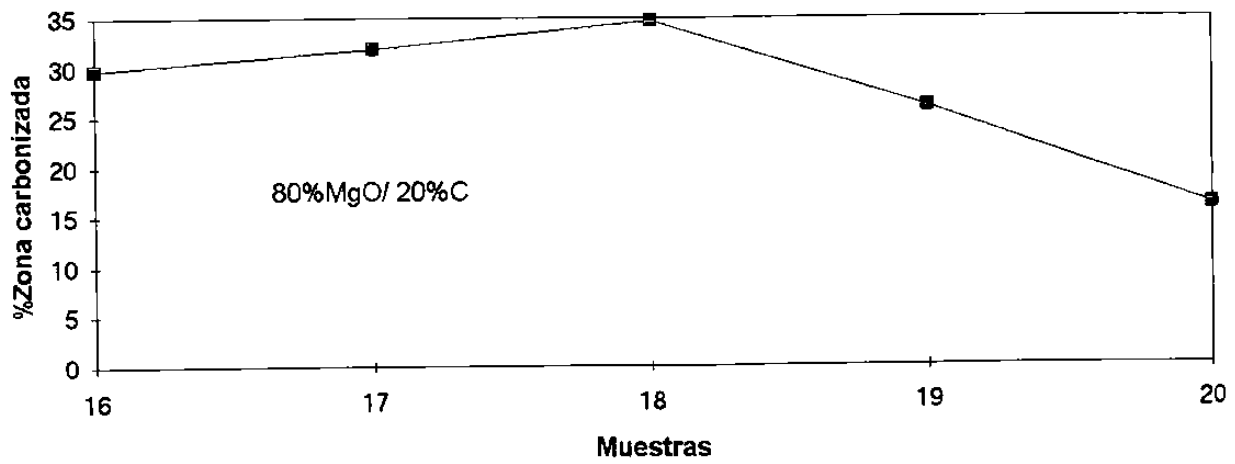
Gráfica No.19.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



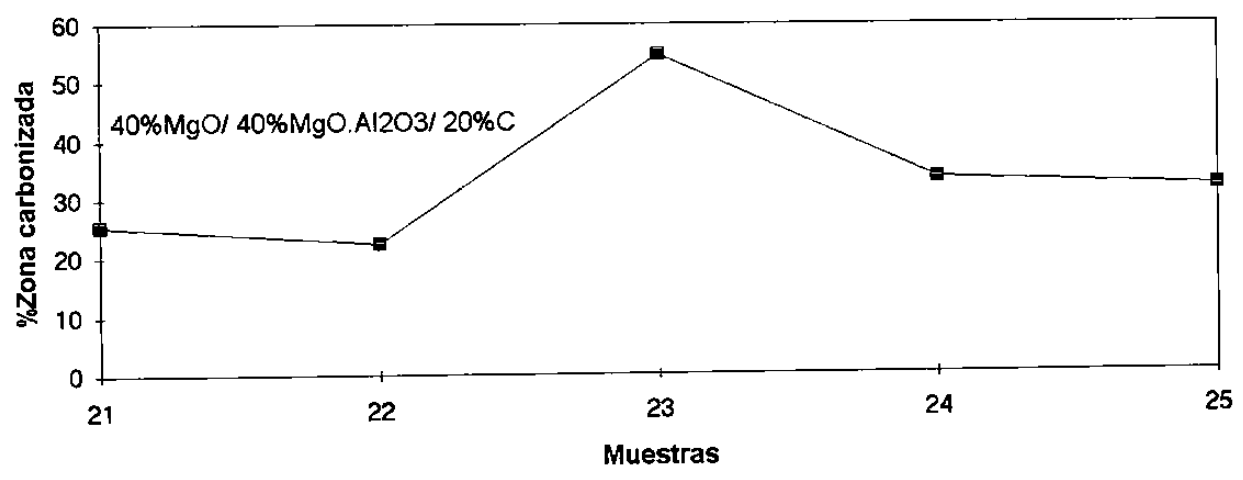
Gráfica No.20.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



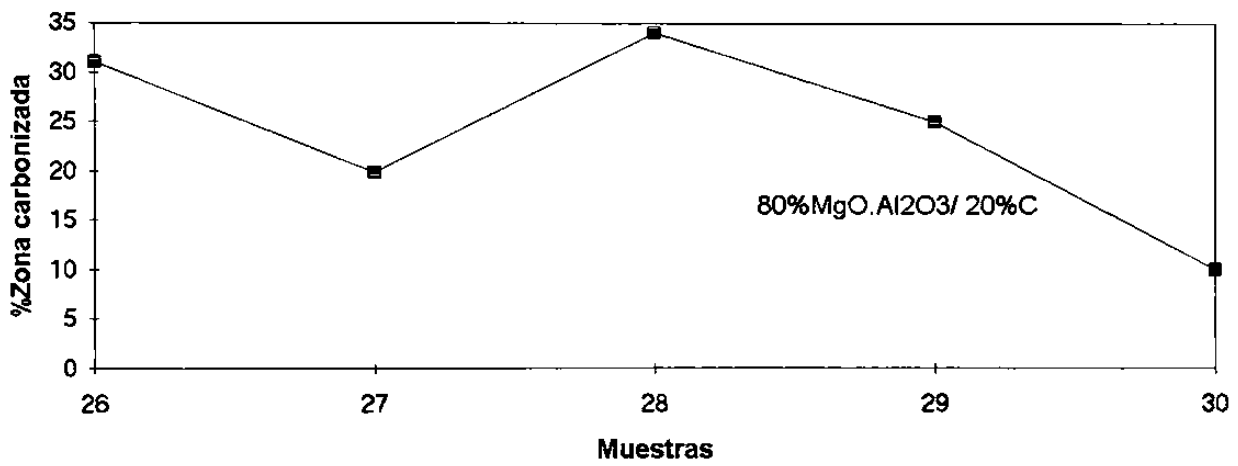
Gráfica No.21.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.

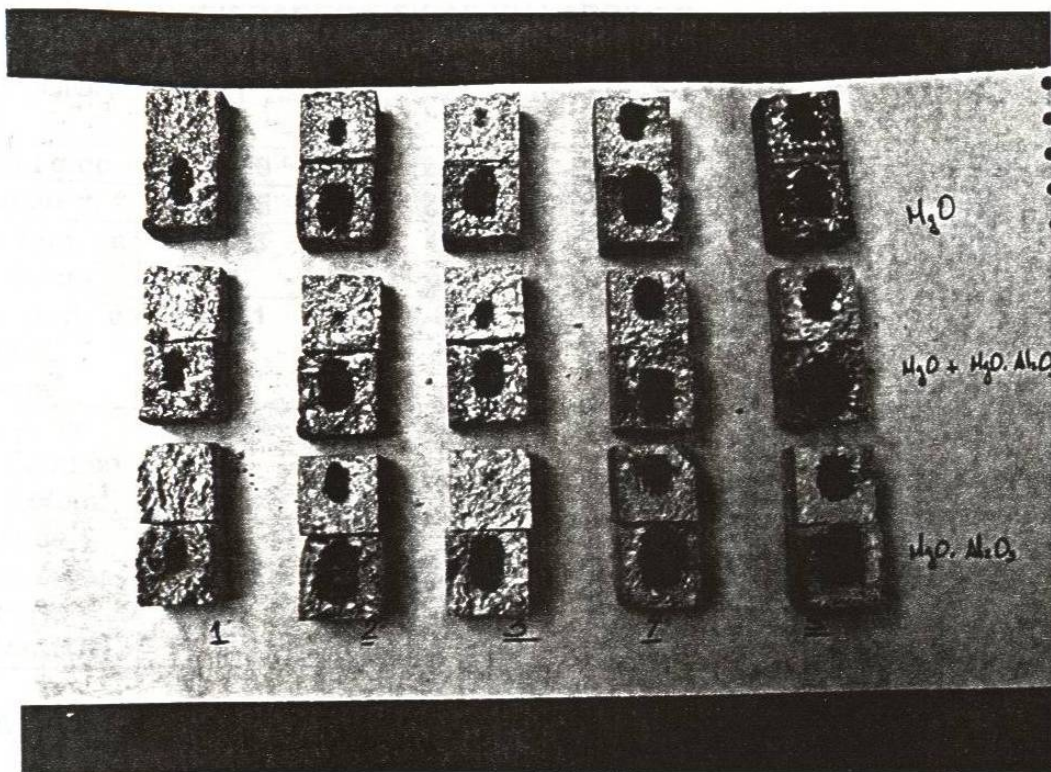


Gráfica No.22.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



Gráfica No.23.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.





Fotografía No.7.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación. (Zona carbonizada)

Composición en w/o	1	2	3	4	5	6
MgO	40	40	-	-	80	80
MgO.Al ₂ O ₃	40	40	80	80	-	-
GRAFITO	20	20	20	20	20	20
Metales	SI	NO	SI	NO	SI	NO
Antioxidantes						
Liga Resina	SI	SI	SI	SI	SI	SI

RESULTADO DE PROPIEDADES FISICAS EN LADRILOS

COMPOSICION No.	1	2	3	4	5	6
Densidad g/cc	2.79	2.81	2.81	2.82	2.82	2.82
Porosidad %	2.25	2.22	2.24	2.16	2.00	2.20
Mod. de Rup. en Frio. Kp/cm ²	123	122	138	130	138	117
Mod. de Rup. a 1400°C Kp/cm ²	161	89	135	98	146	88
Resist. la Compresión en plano Kp/cm ²	334	333	348	357	339	348
Ataque dinamico por escoria %DESGASTE	1.30	2.55	1.47	2.59	1.50	2.75

TABLA No.22.- MATERIALES A BASE DE CARBON-MAGNESIA , CARBON-MAGNESIA-ESPINEL Y CARBON-ESPINEL.

5.4.2.- Resultados en propiedades físicas

Estos resultados nos muestran que las composiciones 1, 3 y 5 a base de MgO y MgO.Al₂O₃ con adición de metales antioxidantes son las que presentan los mejores valores de propiedades mecánicas en caliente a 1400°C., confirmandose con lo obtenido en la prueba de ataque por escoria, método dinámico, siendo estos porcentajes los más bajos, encontrándose un desgaste muy similar en las composiciones Nos. 3 y 5 (Gráficas Nos.24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31 y 32); las cuales presentan solamente MgO ó MgO.Al₂O₃.

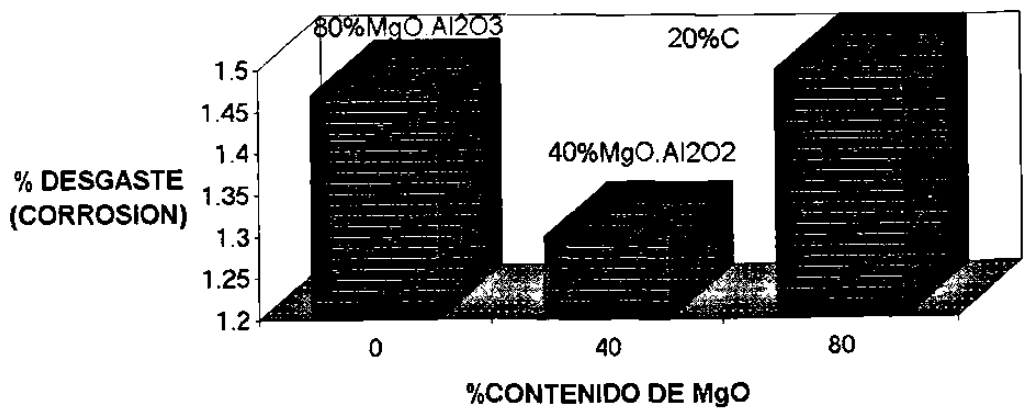
Demostrando que la adición de antioxidantes mejora las propiedades en caliente, obteniendo un mejor comportamiento en servicio, reduciendo el desgaste e incrementando la vida del refractario.

Para calentamiento de inicio y durante operación iguales, al terminar la prueba de ataque por escoria, método dinámico, a diferencia de los materiales que contenían espinel MgO.Al₂O₃, se observó que el material a base de MgO - C presentaba fisuras, que pueden tener como origen el choque térmico. (Fotografía No.2, muestra No.3 parte superior y muestra No.1, parte inferior)

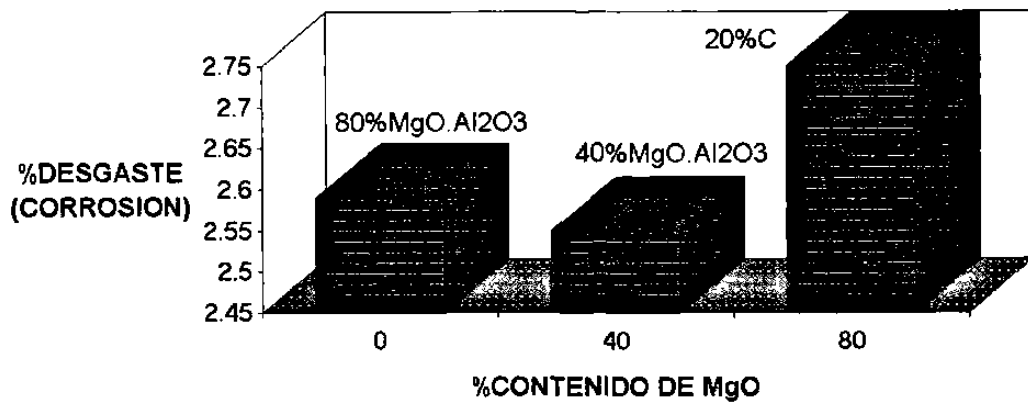
Se observó que la composición No.1 a base de 40% de MgO - 40% de MgO.Al₂O₃ - 20% de carbón con adición de antioxidantes es la que presenta el mejor comportamiento en el módulo de ruptura a 1400°C así como la mayor resistencia al desgaste en el ataque por escoria método dinámico.

Confirmando estos resultados lo obtenido en la composición No.24 de la primera parte de este trabajo.

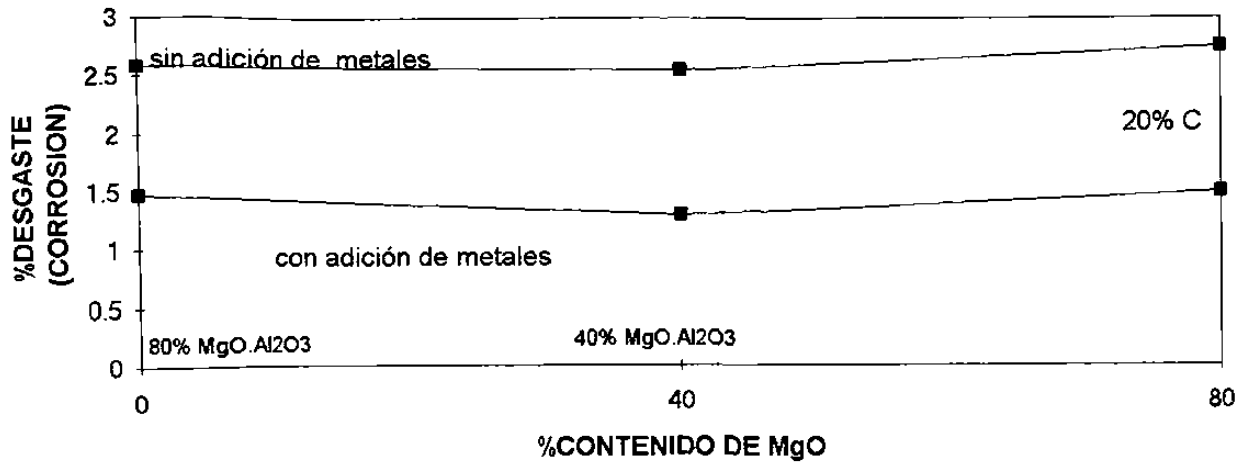
Gráfica No.24.- Efecto del espinel $MgO \cdot Al_2O_3$ con adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón (grafito).



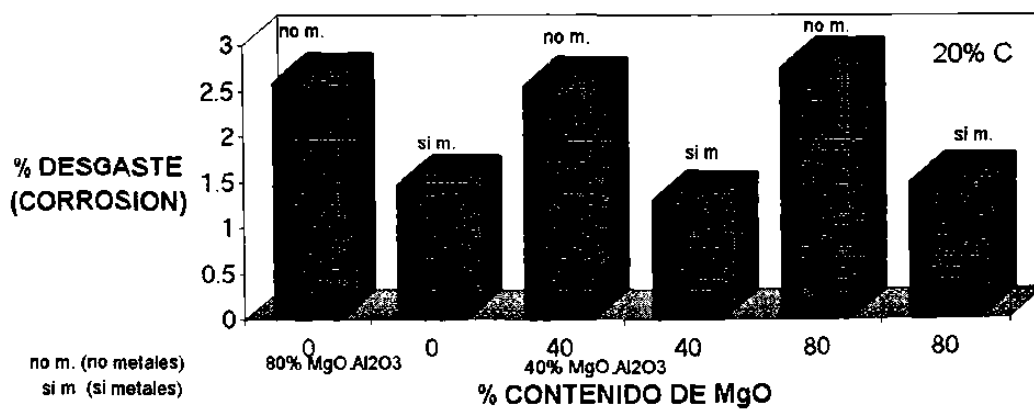
Gráfica No.25.- Efecto del espinel MgO.Al₂O₃ sin adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón (grafito).



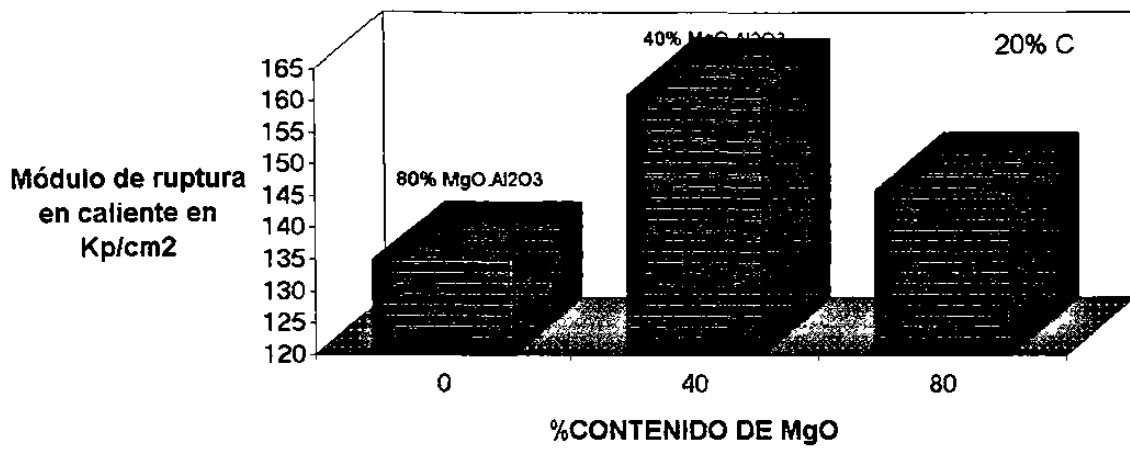
Gráfica No.26.- Influencia de adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón (grafito).



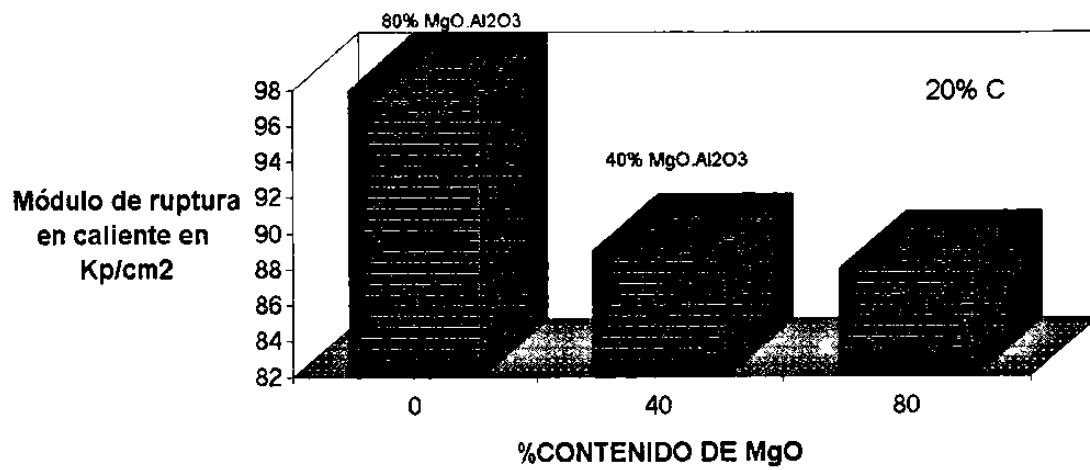
Gráfica No.27.- Influencia del efecto de adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón(grafito).



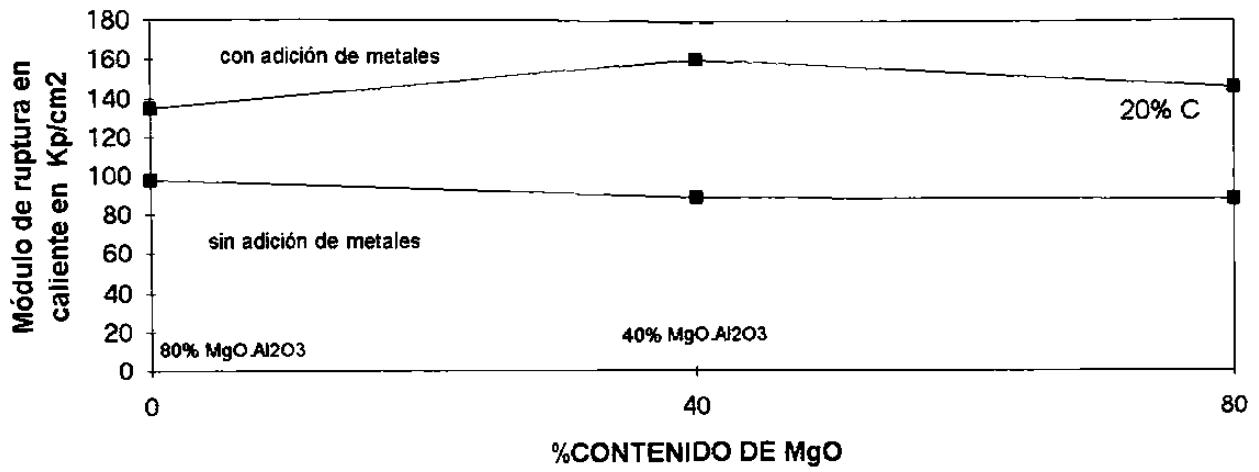
Gráfica No. 28.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a su módulo de ruptura en caliente a 1400°C.



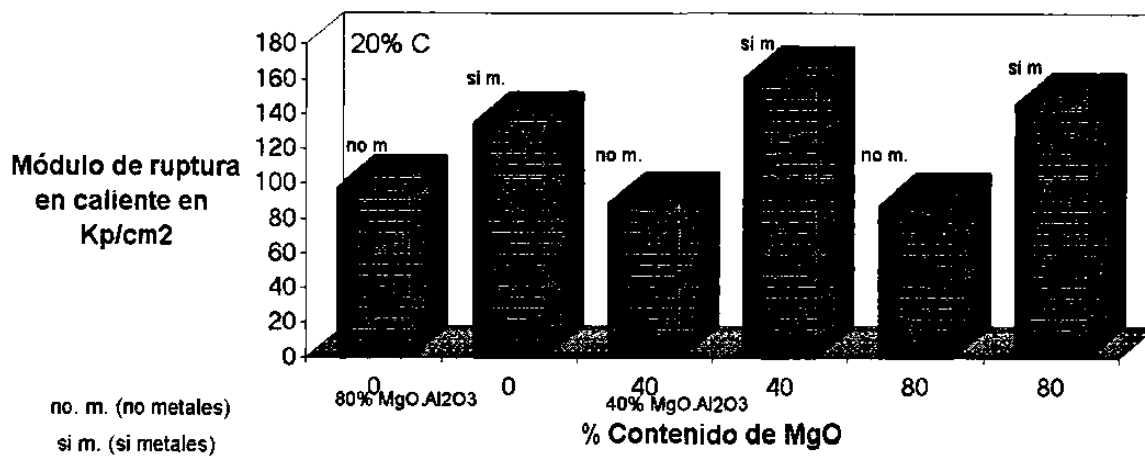
Gráfica No.29.- Efecto de no adición de metales antioxidantes con relación a su módulo de ruptura en caliente a 1400°C



Gráfica No.30.- Influencia de adición de metales antioxidantes en el módulo de ruptura en caliente a 1400°C.



Gráfica No.31.- Influencia de adición de metales antioxidantes en el módulo de ruptura en caliente a 1400°C.



5.5.- MECANISMO DE DESGASTE CONVENCIONAL

Antes de presentar los diferentes ataques que sufren los materiales a base de carbón en servicio, conviene primeramente repasar el mecanismo convencional de desgaste de este tipo de productos.

De acuerdo a la figura No.12, el proceso de desgaste es el siguiente:

La escoria generalmente esta compuesta a base de CaO, SiO₂, FeO principalmente, como se muestra en la tabla No.23, entrando en contacto con el ladrillo.

La escoria comienza a reaccionar químicamente con la cara caliente del material refractario y empieza a penetrar entre las uniones de los granos de MgO, formando fases a base de silicatos de bajo punto de fusión. Que se vuelven líquidas y se adhieren a la estructura del ladrillo, por lo que es necesario controlar la relación CaO/SiO₂ para reducir al mínimo un ataque severo hacia el material refractario.

Esta penetración se dificulta mientras exista carbón, debido a que este no se va a fundir y no es mojado por la escoria, disminuyendo la porosidad en el material.

La presencia de oxígeno del FeO y SiO₂ van oxidando el carbón por las reacciones que suceden de $C + FeO \rightarrow Fe + CO_2$ y $C + SiO_2 \rightarrow CO + SiO$

El Fe formado vuelve al baño, el CO₂, CO y SiO se van como gases, y, el carbono se va consumiendo a una velocidad de reacción lenta. Cuando el carbono se ha consumido, la escoria penetra completamente y forma las siguientes fases a base de: CaO + MgO + SiO₂ (CMS), la cual funde a 1480°C., y CaO + Al₂O₃ + FeO (C₄ AF). Brownmillerita. , la cual funde a 1300°C.

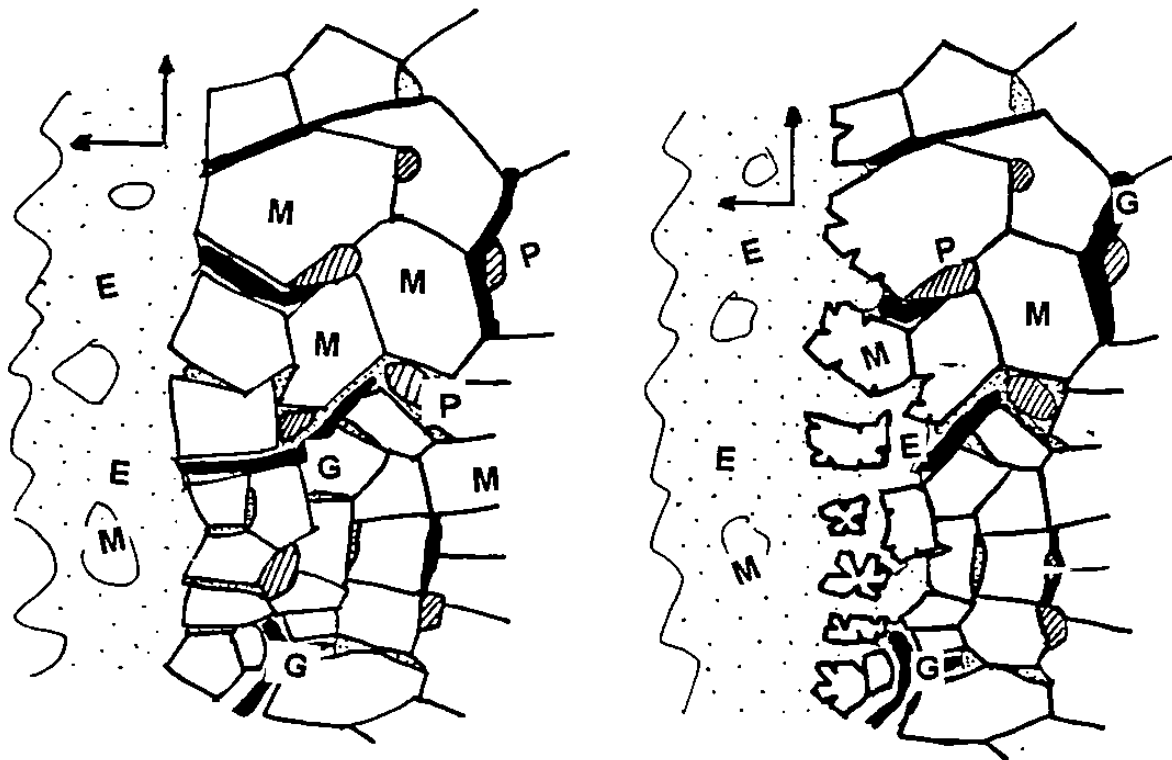


Figura No.12.- La escoria entra en contacto con el material, penetrando por las uniones de los granos de MgO, iniciandose el proceso de oxidación del grafito, formandose fases líquidas de bajo punto de fusión. Perdiendo su liga los granos de MgO y cualquier abrasión o choque térmico produce el desprendimiento.

M MgO
G Grafito
P Porosidad
E Escoria

% CaO	39.63
% Fe ₂ O ₃	42.98
% SiO ₂	5.61
% MgO	1.01
% Al ₂ O ₃	1.50
% MnO	6.50
% Cr ₂ O ₃	2.49
% TiO ₂	0.28

Tabla No.23.- Análisis Químico por Microscopia Electrónica de la escoria utilizada en las pruebas de ataque por los métodos estáticos y dinámicos realizadas en este trabajo

Los silicatos funden y se incorporan a la escoria; el grano de periclasa queda libre al resto del ladrillo y cualquier abrasión o choque térmico hace que se desprenda y se integre a la escoria.

Por último, queda al descubierto una nueva capa de material refractario inalterado y el proceso comienza otra vez.

El proceso se acelera si existen los siguientes factores:

-) El material presenta una porosidad alta y estos están comunicados entre sí.
-) Tiene poco carbón residual o se oxida fácilmente.
-) Es una calidad de magnesita con un contenido bajo de MgO y alto en impurezas que generan compuestos de bajo punto de fusión durante el servicio.
-) El tamaño de cristal es muy pequeño y por lo tanto no hay un buen desarrollo de uniones entre sí, presentando una solubilidad más fácil y susceptible al ataque.

En conclusión, el desgaste no se puede evitar, pero sí reducir la rapidez con la que se lleva a cabo.

5.6.- MECANISMO DE DESGASTE PARA MATERIALES A BASE DE MAGNESIA-CARBON

El mecanismo de ataque en materiales a base de magnesia-carbón generalmente es el siguiente: Descarburación superficial con una densificación de la cara de trabajo por el ataque de la escoria con formación de fases de bajo punto de fusión, seguida de disolución de la zona descarburada.



Esta reacción reduce el óxido de magnesio a Mg vapor, el cual migra a la superficie, se oxida y forma una densa zona de MgO, ocurriendo en presencia de la escoria un desgaste por corrosión hacia los granos de MgO en los materiales a base de magnesita - carbón, siendo de dos maneras:

1) Escorias cuya basicidad es de C/S cercana a uno, el mecanismo de corrosión procede por penetración del SiO₂ y CaO, los cuales son componentes de la escoria, a lo largo de las uniones de los cristales del MgO sinterizado, formándose fases de bajo punto de fusión, luego los cristales son atacados por la escoria, pasando a formar parte de esta.

2) En las escorias con un alto contenido de fierro se difunden dentro del cristal de MgO, formando soluciones sólidas.

El mecanismo de corrosión es debido al inicio de finas grietas, dentro del cristal de MgO con la disolución del fierro debido a los cambios volumétricos a través de la precipitación de magnesio-ferritas, la escoria penetra de esta manera a través de las fisuras, disociando los cristales de MgO.