

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA
ESCUELA DE GRADUADOS



NUEVO DESARROLLO DE MATERIALES A BASE DE
MgO-ESPINEL ($MgO \cdot Al_2O_3$)-CARBON.

TESIS
que presenta

OSCAR DIAZ TOLEDO

En opción al grado de
DOCTOR en INGENIERIA de MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA, N. L.

JULIO DE 1995

TD

Z5853

.M2

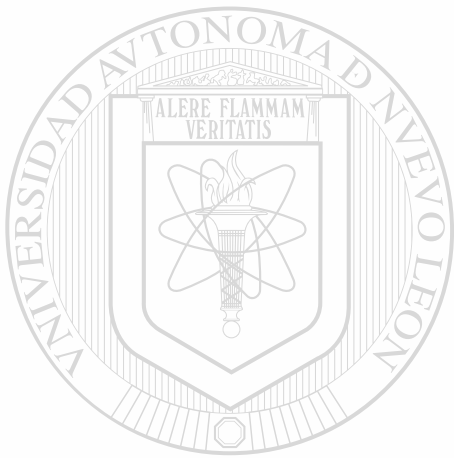
FINE

1995

D5



1020112249



UANL

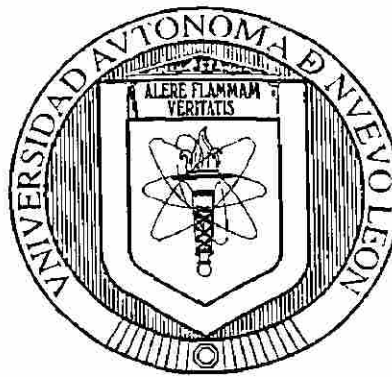
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA



NUEVO DESARROLLO DE MATERIALES A BASE DE MgO - ESPINEL ($MgO \cdot Al_2O_3$) -

CARBON.

Por

OSCAR DIAZ TOLEDO

Ingeniero Químico Metalúrgico

Facultad de Química

Universidad Nacional Autónoma de México

México, D. F.

1976

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

MAESTRIA EN CIENCIAS TECNICAS

con especialidad en

materiales cerámicos

Facultad de Materiales

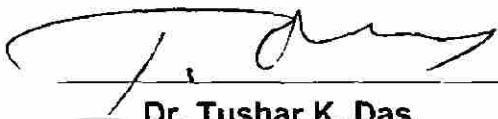
Universidad de Sheffield, Inglaterra

1979

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES**

Julio, 1995

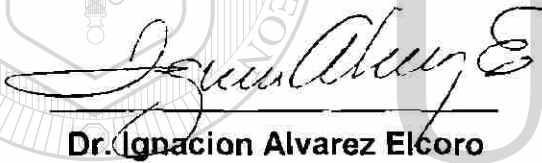
**NUEVO DESARROLLO DE MATERIALES A BASE MgO - ESPINEL (MgO-Al₂O₃) -
CARBON.**



Dr. Tushar K. Das
Asesor de Tesis



Dr. Ubaldo Ortiz Méndez
Asesor de Tesis



Dr. Ignacion Alvarez Elcoro



Dr. Juan A. Aguilar Garib

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Dr. Alberto Pérez Unzueta

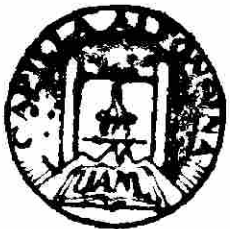


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



FONDO. TESIS

AGRADECIMIENTO

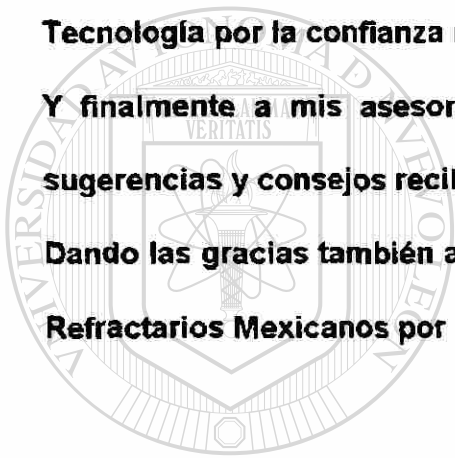
El autor da las gracias a su esposa Elena y a sus hijos Oscar y Alonso Rene por la ayuda y comprensión recibida en la realización de esta tesis.

Para los Ings. Jaime Lomelín, Juan Manuel Bravo y Armando Fanti por todas las facilidades prestadas para la realización de este trabajo.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la confianza recibida durante el desarrollo de esta investigación.

Y finalmente a mis asesores Dr. T. K. Das y Dr. Ubaldo Ortiz por su guía, sugerencias y consejos recibidos en la realización de esta tesis.

Dando las gracias también a todo el Departamento de Investigación y Desarrollo de Refractarios Mexicanos por la ayuda recibida.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



NUEVO DESARROLLO DE MATERIALES REFRACTARIOS A BASE DE MgO -

ESPINEL(MgO.Al₂O₃) - CARBON

<u>CONTENIDO</u>	<u>PAGINA</u>
1. RESUMEN	3
2. INTRODUCCION	4
3. MATERIAS PRIMAS	18
3.1. Oxido de magnesio	18
3.2. Espinel MgO.Al ₂ O ₃	19
3.3. Grafito (carbón)	21
3.4. Metales antioxidantes	23
3.5. Resinas	24
4. METODOS EXPERIMENTALES Y TECNICAS USADAS	26
4.1. Preparación de muestras	28
4.2. Quemado de muestras	28
4.3. Preparación de muestras para examinación vía microscopio	29
4.4. Prueba de hidratación	29
4.5. Difracción de Rayos X	29
4.6. Prueba de ataque por escoria método estatico	30
4.7. Prueba de ataque por escoria método dinamico	30
5. RESULTADOS Y DISCUSION	36
5.1. Prueba de hidratación	37
5.2. Prueba de ataque por escoria método estatico	50
5.3. Adición de antioxidantes	51
5.3.1. Prueba de modulo de ruptura	51
5.3.2. Prueba de hidratación	52
5.3.3. Prueba de resistencia a la oxidación	53
5.4. Ladrillos	54
5.4.1. Propiedades fisicas en ladrillos	54
5.4.2. Resultados en propiedades fisicas	91
5.5. Mecanismo de desgaste convencional	101
5.6. Mecanismo de desgaste para materiales a base de MgO-C	105
5.6.1. Ataque quimico por escoria rica en CaO-Al ₂ O ₃ y FeO-MnO	106
5.6.2. Ataque quimico por escoria rica en CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	106
5.7. Mecanismo de desgaste para materiales a base de MgO-MgO.Al ₂ O ₃ -C	114
6. CONCLUSIONES	121
BIBLIOGRAFIA	124

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 $MgO \cdot Al_2O_3$ - 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⁽¹⁾, 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⁽²⁾, ISHIBASHI⁽³⁾ y HORIO⁽⁴⁾ concluyen que el mejoramiento de la resistencia al ataque por escoria en estos productos es debido a la baja mojabilidad del grafito.

Otros^(5, 6) 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⁽⁵⁾ existen seis mecanismos sobre el comportamiento del carbon en reduciendo la penetración de la escoria, siendo estas:

- 1).- Reducción del óxido de hierro 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⁽⁵⁾ 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 hierro 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 inmiscibles. ($\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ y $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$)

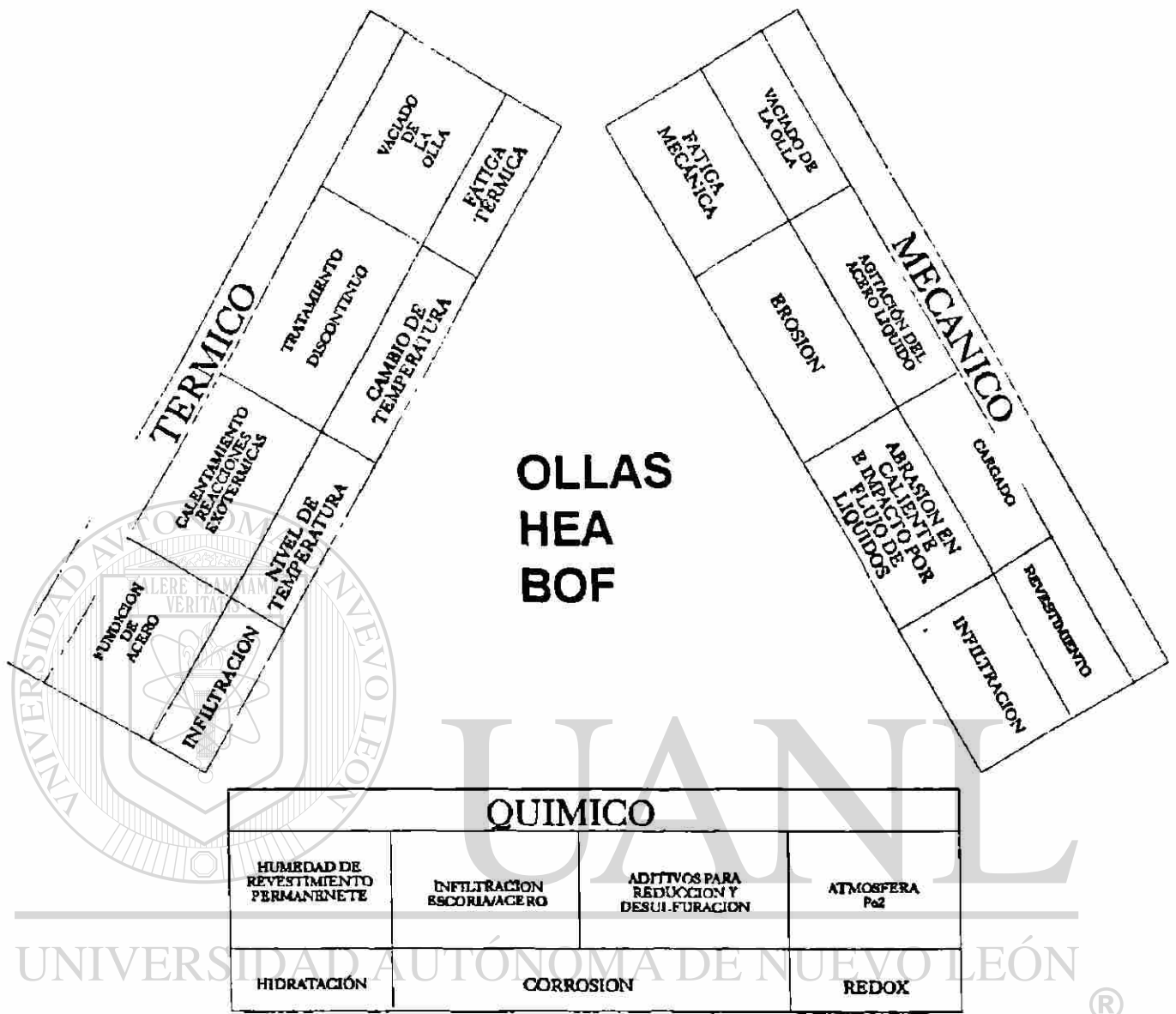


FIG. No.1.- Interacción de factores de desgaste en la industria del acero.

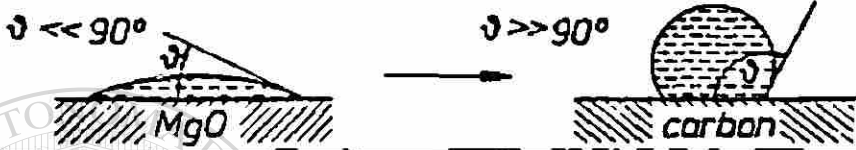

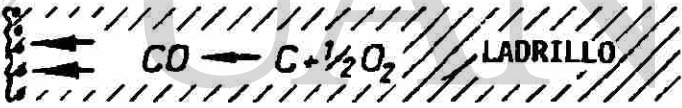

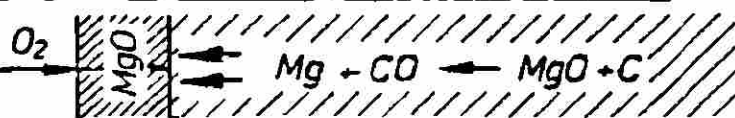
①	<p>REDUCCION DEL OXIDO DE FIERRO</p> $(CaO-Fe_xO-P_2O_5-SiO_2)+C \longrightarrow [CaO-P_2O_5-SiO_2]+Fe+CO$ <p>eutectico - 1300 °C eutectico > 1600 °C</p>	Metz 1954
②	<p>NO MOJABILIDAD ENTRE EL OXIDO INFILTRADO Y CARBON</p> 	Ohba 1961
③	<p>MOJABILIDAD DECRECE ENTRE EL OXIDO INFILTRADO Y LOS OXIDOS DEL LADRILLO.</p> <p>(Fe₂O₃) : $\vartheta_1 < \vartheta_2$ (FeO) by CO</p> 	Robinson 1966
④	<p>EFFECTO DE LA PRESION DEL GAS CO</p> <p>INFILTRACION \longrightarrow  LADRILLO</p> <p style="text-align: center;">$CO \longleftarrow C + \frac{1}{2}O_2$</p>	Gans 1968
⑤	<p>EFFECTO DE LA PRESION DE VAPOR DEL Mg Y CO.</p> <p>INFILTRACION \longrightarrow  LADRILLO</p> <p style="text-align: center;">$Mg + CO \longleftarrow MgO + C$</p>	Pickering 1971
⑥	<p>PROTECCION DE UNA CAPA DENSA DE MgO COMO PROTECCION A LA INFILTRACION</p> <p>INFILTRACION \longrightarrow  LADRILLO</p> <p style="text-align: center;">$Mg + CO \longleftarrow MgO + C$</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°C, después de la reducción del FeO, esta cambia a CaO-SiO₂-P₂O₅, que funde aproximadamente a 1600°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/SiO₂ 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°, 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/SiO₂ 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⁽⁶⁾ , cuando el carbón se calienta en una atmósfera ordinaria, su oxidación comienza entre 600 y 700 °C, para formar CO ó CO₂.

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 $P_{\text{CO}} = 1$ atm, Yamaguchi calcula que la P_{CO_2} y P_{O_2} presentan muy poca diferencia entre sí, comparativamente a la P_{CO} y que la atmósfera en el material refractario a temperaturas de servicio es principalmente CO.

Un pequeño incremento en la P_{O_2} causa que la P_{CO} exceda de 1 atm. , siendo esta la causa que retarda la penetración de la escoria a través de la porosidad.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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 ⁽⁶⁾ encontró dos condiciones para que se forme la capa densa de magnesia, siendo una la presencia es una alta relación CaO/SiO₂, que retarda o reduce la disolución de MgO. La segunda siendo la presencia de FeO, el cual difunde rápidamente en los granos de MgO. En éste óxido el fierro es del tipo trivalente (Fe³⁺), reduciéndose a bivalente (Fe²⁺) y fierro metálico, lo cual proporciona el oxígeno necesario para que reaccione con Mg(g), y se forme la capa de MgO.



WATANABE ⁽⁷⁾ 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:

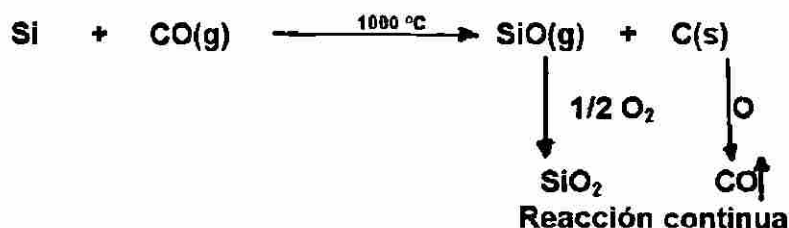


Formándose puentes de unión entre el MgO y el grafito.

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 (MgO·Al₂O₃) y/o forsterita (2MgO·SiO₂) 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 N₂,



Estas reacciones se llevan a cabo en cualquier parte del refractario y pueden existir con la reacción de formación del Al₄C₃.



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



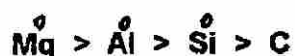
K. TABATA⁽⁸⁾ y T. MATSUMURA⁽⁹⁾ encontró que la resistencia a la oxidación mejora a bajas temperaturas cuando el material a base de MgO-C es adicionado con una aleación de Al-Mg.

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⁽¹⁰⁾ 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 O₂ 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 O₂ 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. HERROR⁽¹⁰⁾ 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⁽¹¹⁾, 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 Al₂O₃ aun en pequeñas cantidades la reacción final es la formación del espinel a base de MgO.Al₂O₃.

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.Al₂O₃, 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 - Al₂O₃ - C la formación de espinel MgO.Al₂O₃ sobre la base del sistema Al₂O₃ - MgO. No encontrándose formación de otro compuesto.

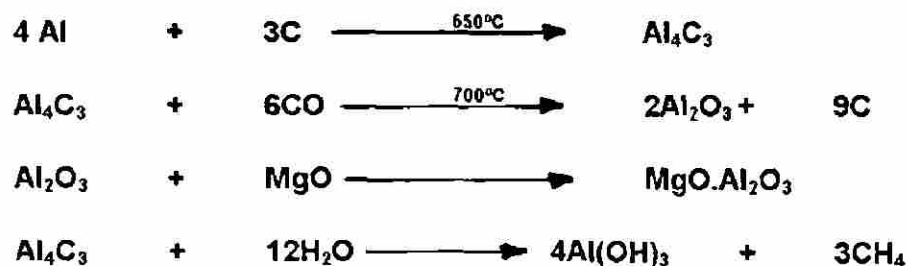
Por lo anterior los objetivos son:

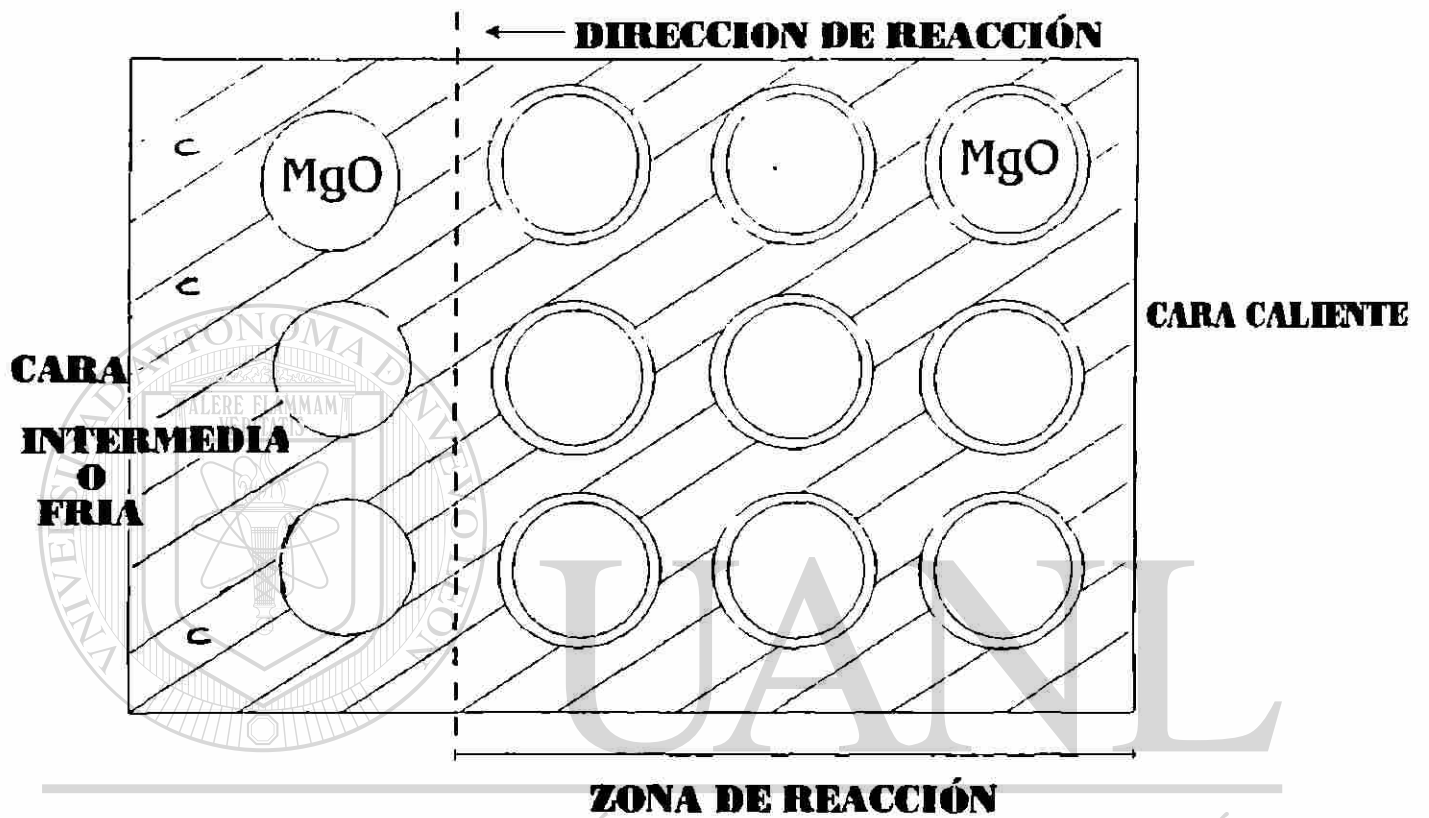
1.- Evaluar el comportamiento del espinel sinterizada MgO.Al₂O₃ con una relación de 33%MgO/67%Al₂O₃ en el sistema MgO - MgO.Al₂O₃ - C, utilizando diferentes adiciones de espinel.

2.- Evaluar en composiciones seleccionadas el comportamiento de estos productos a base de MgO - MgO.Al₂O₃ - 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.





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

Fig. No.3.- Modelo de reacción MgO-C.CAS

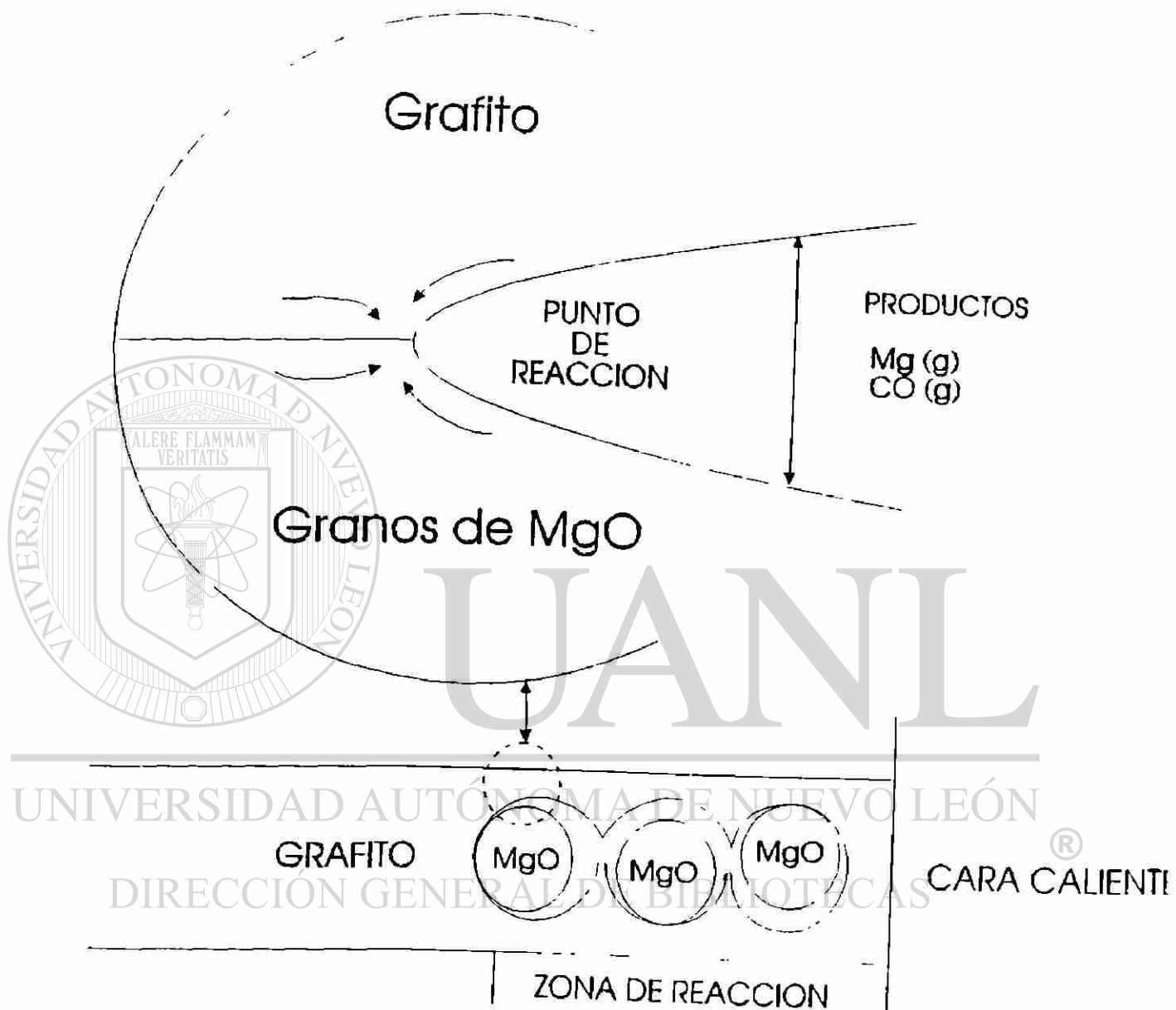


Fig. No.4.- Modelo de reacción MgO-C.

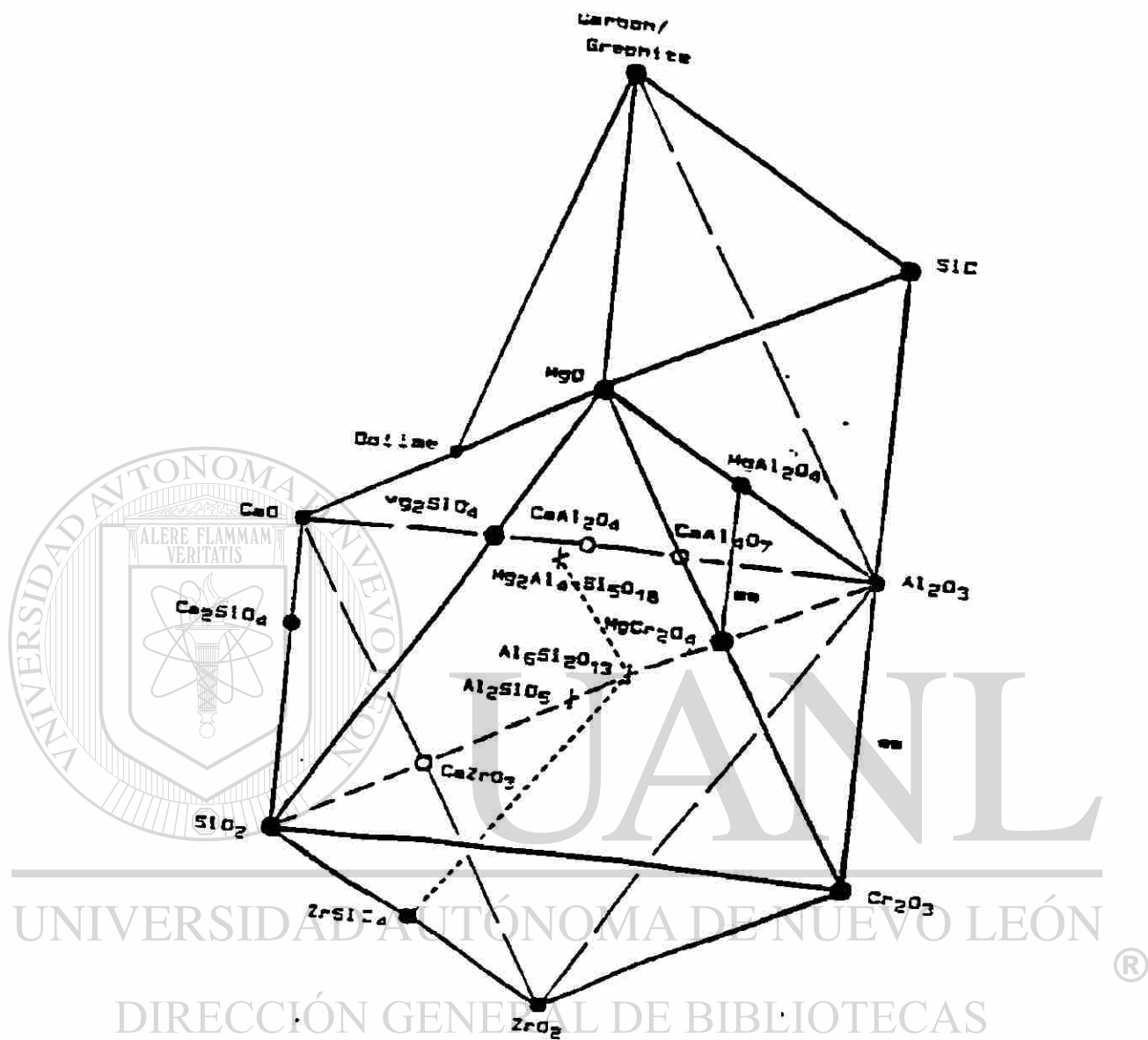


Fig. No.5.- Representación octahedral de sistemas ternarios en materiales refractarios.
 (S.C. CARNIGLIA Y G. L. BARNA. Refractories Technology Handbook. Pg 273. Noyes Publications)

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 parámetros:

- 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 parámetros, el ataque por escoria es menor debido a la presencia del carbón, previniendo una disolución severa del MgO.

3.1.- Óxido de magnesio (MgO)

La calidad del óxido de magnesio ha sido incrementada últimamente, 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 SiO_2
-) Optimizar la relación CaO/SiO_2
-) Bajos contenidos de B_2O_3
-) Bajos contenidos de Fe_2O_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_2	0.12
Fe_2O_3	0.10
Al_2O_3	0.10
B_2O_3	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 ₂ O ₃	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 ₂	<0.10	<0.10	<0.06	<0.05
%Fe ₂ O ₃	<0.10	<0.10	<0.10	<0.10

Tabla No.2.- Diferentes tipos de espinel.

Fases presentes	1	2	3	4
Espinel (MgO·Al ₂ O ₃)	++++	++++	++++	++++
Alumina(Al ₂ O ₃)	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 Al₂O₃ 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 Al₂O₃ libres.(Microscopía óptica y electrónica)
- 3) Adecuado tamaño de cristal (Aprox. 50 μ 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.Al₂O₃, 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 SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃.



El contenido de SiO_2 en las cenizas del grafito se ha visto que toma parte en la evaporación del 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°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 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 SiO y MgO activo.
- 3) Tanto el SiO como el 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 MgO muestra la rapidez de la reacción que se produce drásticamente.
- 4) El magnesio se volatiliza y se vuelve a oxidar con el FeO de la escoria, formándose un depósito de 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 FeO de la escoria, formando hierro metálico que vuelve al baño y SiO_2 .
- 6) Este 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.⁽⁷⁾

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).[®]

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.Al₂O₃-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%Al₂O₃/33%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.Al₂O₃.

La técnica usada fue el quemado de muestras o pelets 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.

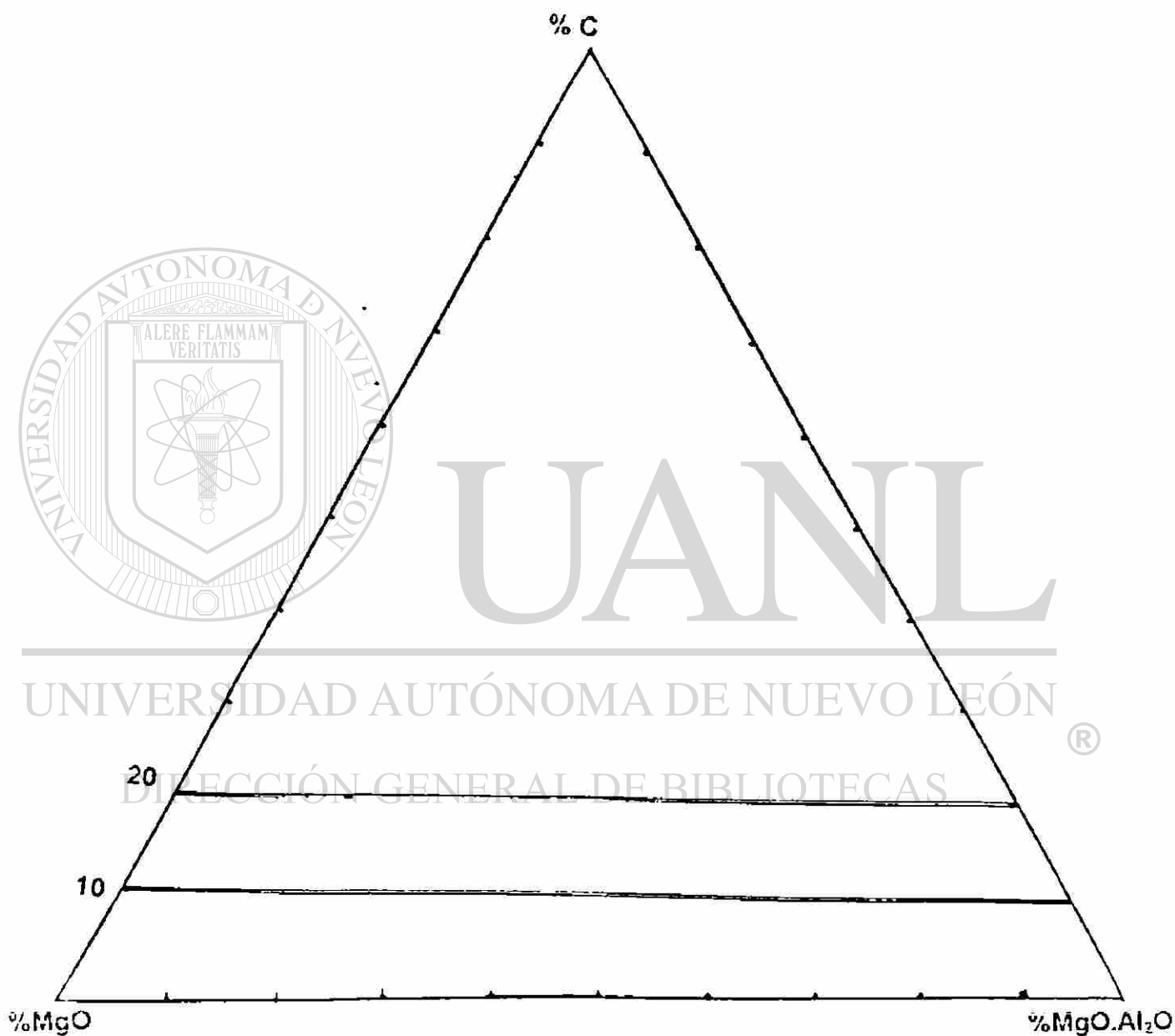


Fig. No.6.- Area de la presente investigación en el sistema MgO - MgO·Al₂O₃ - C con 10% y 20% de carbón.

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 calculadas de MgO, MgO.Al₂O₃, 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/cm²

Para la segunda parte del trabajo, la fabricación de ladrillos se hizo a nivel planta, prensando a una presión final de 1200 Kp/cm² 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 (2θ),

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.

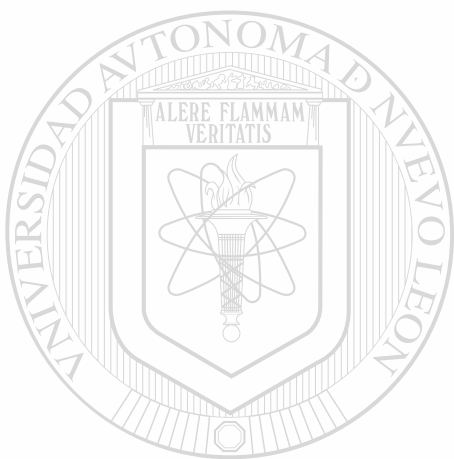
4.7.- Prueba de ataque por escoria. Método dinámico

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 microscopia electrónica y Difracción de Rayos X.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

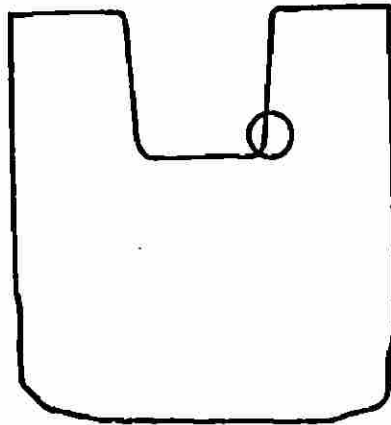
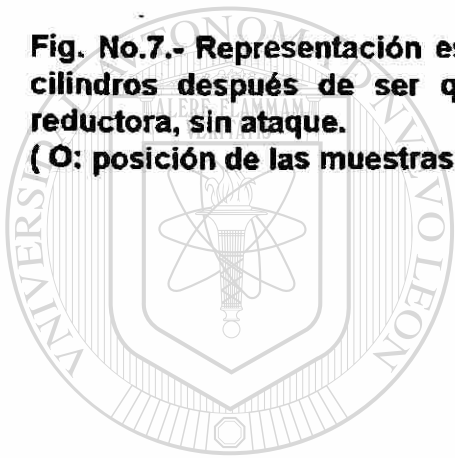


Fig. No.7.- Representación esquemática de los cortes llevados a cabo en los cilindros después de ser quemados a 1650°C por 3 horas en atmosfera reductora, sin ataque.

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



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

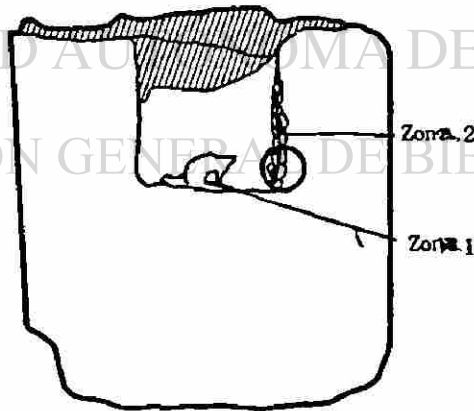
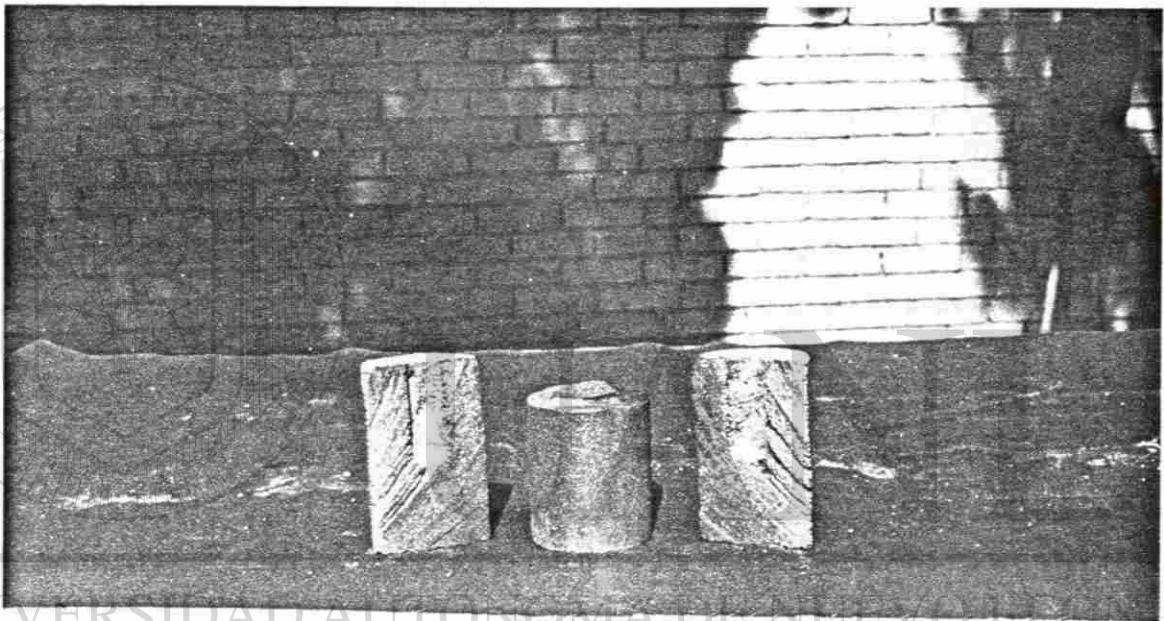


Fig. No.8.- Representación esquemática de una muestra cortada después del ataque por escoria método estático en atmosfera reductora a 1650°C., por tres horas.

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



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

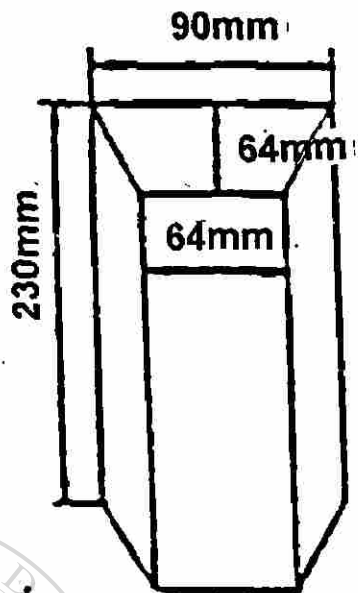


Fig. No.9.- Tamaño y forma de la pieza refractaria a ser probada en la prueba de ataque por escoria método dinámico a 1650°C., por 4 horas.

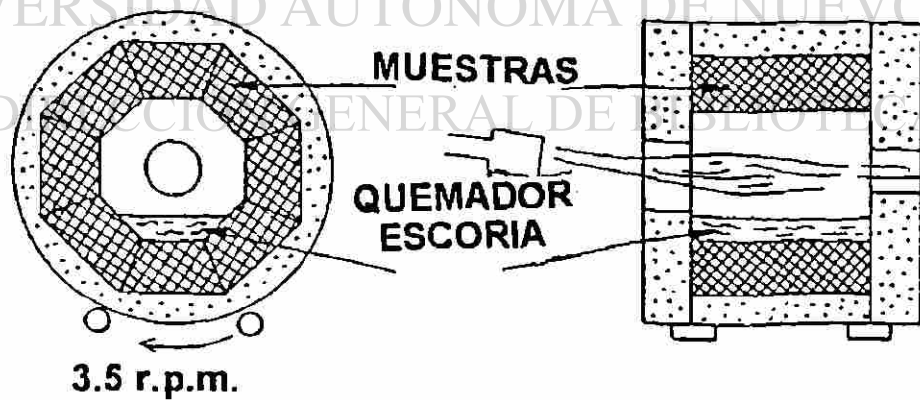
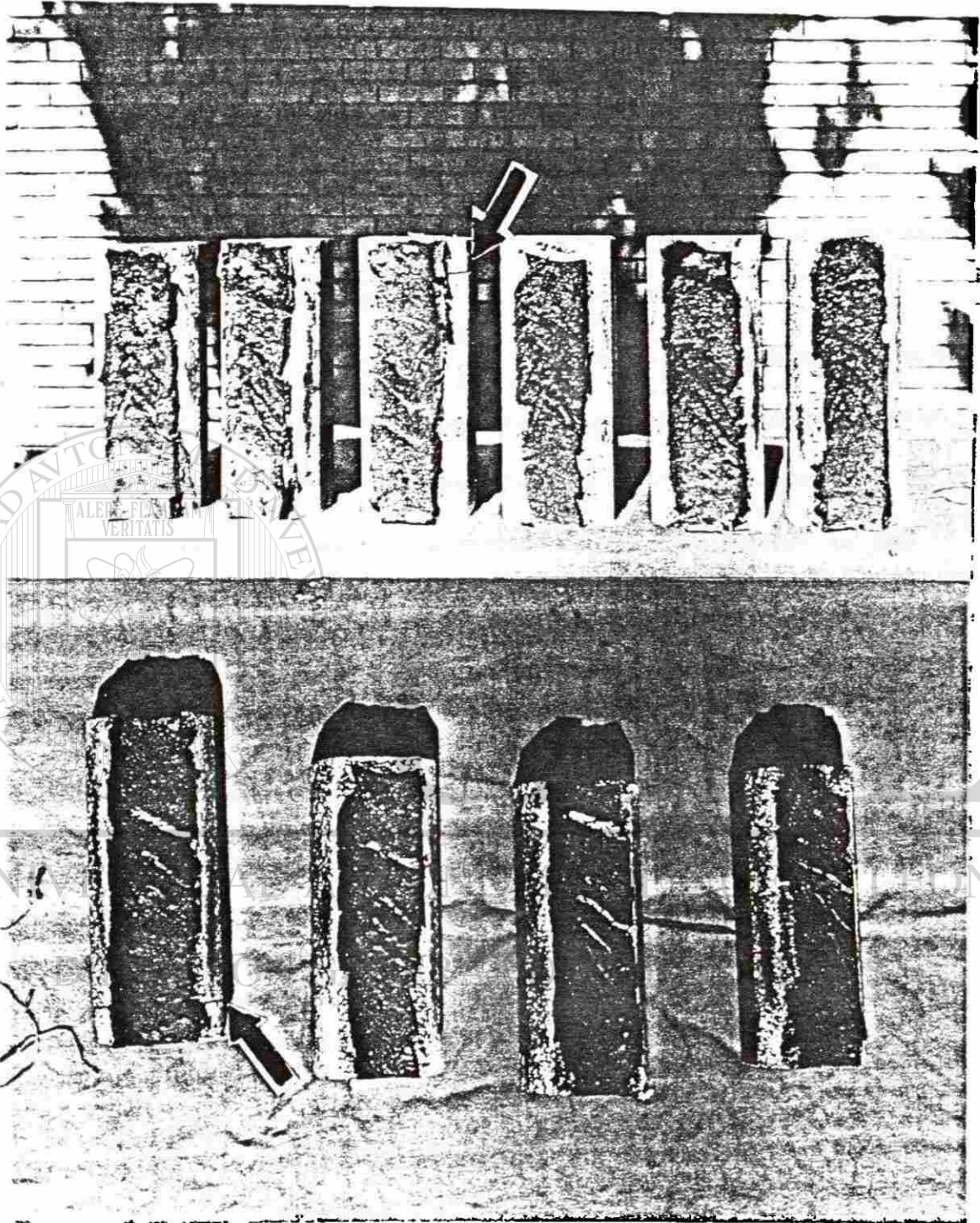


Fig. No.10.- Ilustración esquemática del equipo de pruebas del ataque por escoria método dinámico a 1650°C., por 4 horas.



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

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.

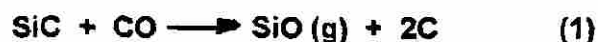
Debido a lo anterior, se procedió a correr muestras seleccionadas a diferentes temperaturas en la cámara de alta temperatura del equipo de Difracción de Rayos X.

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:



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

5.1.- Prueba de Hidratación

Se corrieron pruebas de hidratación después de coquizarse 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



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.

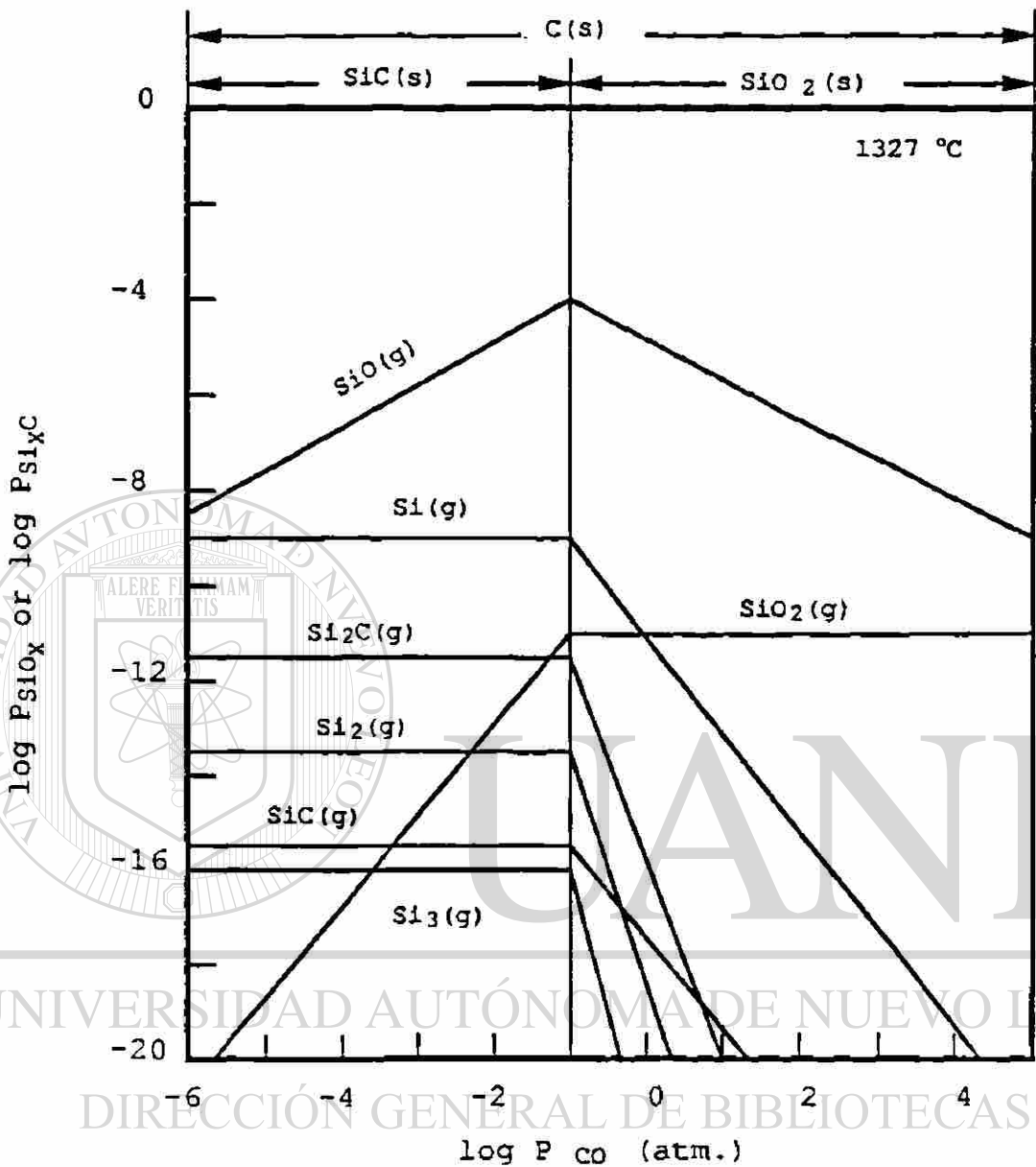


Fig. No.11.- Parámetros termodinámicos para el sistema Silicio - Oxígeno - Carbón a 1327°C, de acuerdo a Yamaguchi ⁽⁶⁾

Gráfica No.1.- Resultados de prueba de hidratación con 10% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.AI2O3.

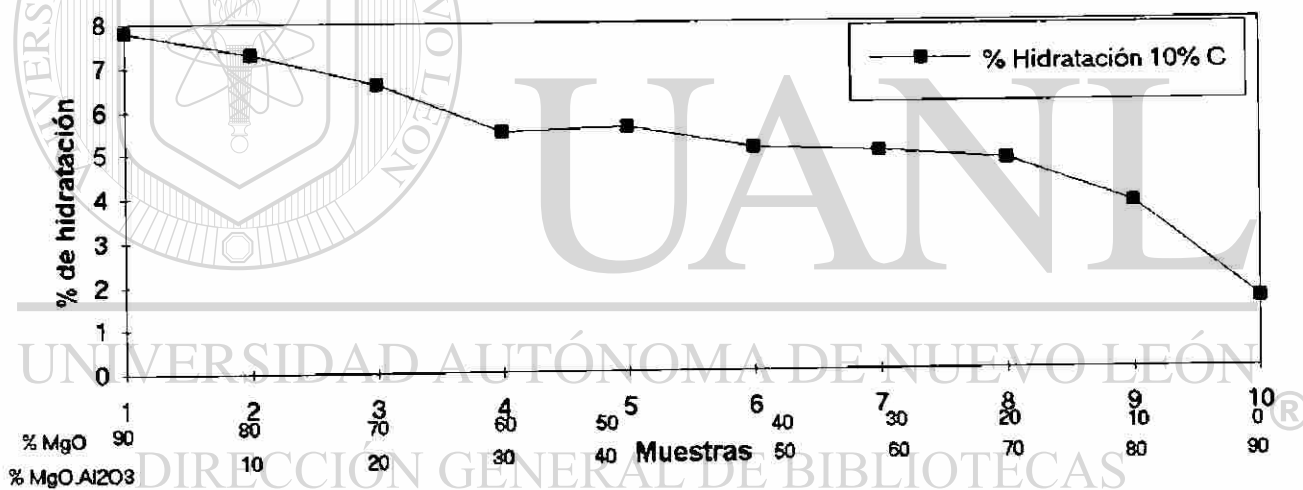
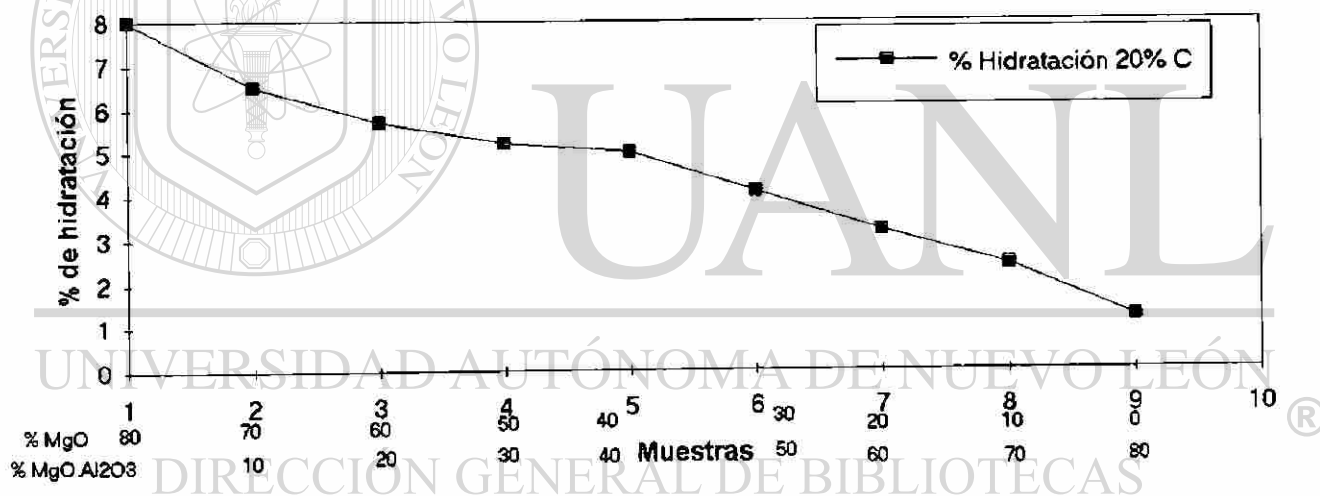
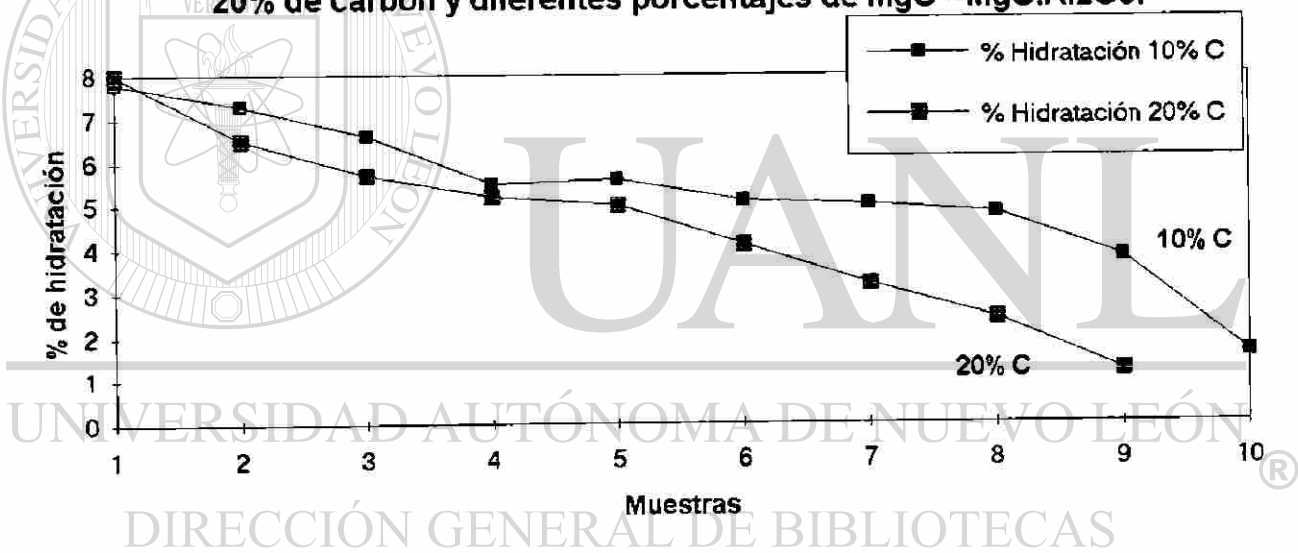


Gráfico No.2.- Resultados de prueba de hidratación con 20% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.AI2O3.



Grafica No.3.- Resultados de prueba de hidratación con 10%C y 20% de carbón y diferentes porcentajes de MgO - MgO.AI2O3.

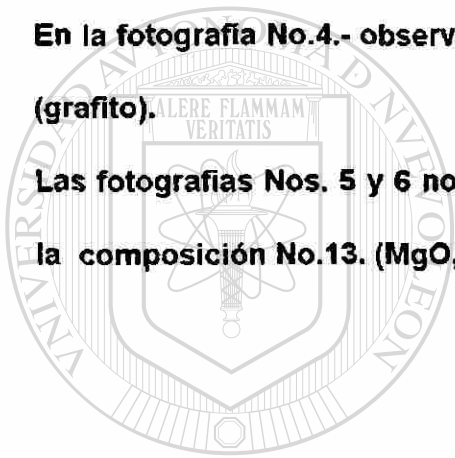


El análisis por microscopía electrónica de la composición No.13 (60% MgO - 20% MgO.Al₂O₃ - 20%C) quemada a 1650°C por 2 horas nos muestra la distribución que existe entre estos materiales. No se encontró otra fase presente que las adicionadas.

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 están distribuidas todas las fases de la composición No.13. (MgO, MgO.Al₂O₃, carbón)

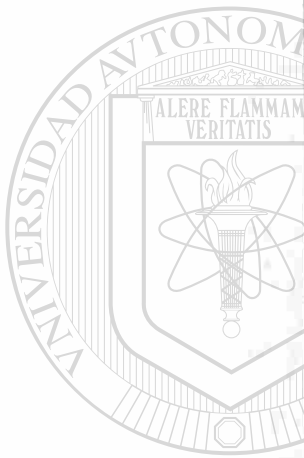


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

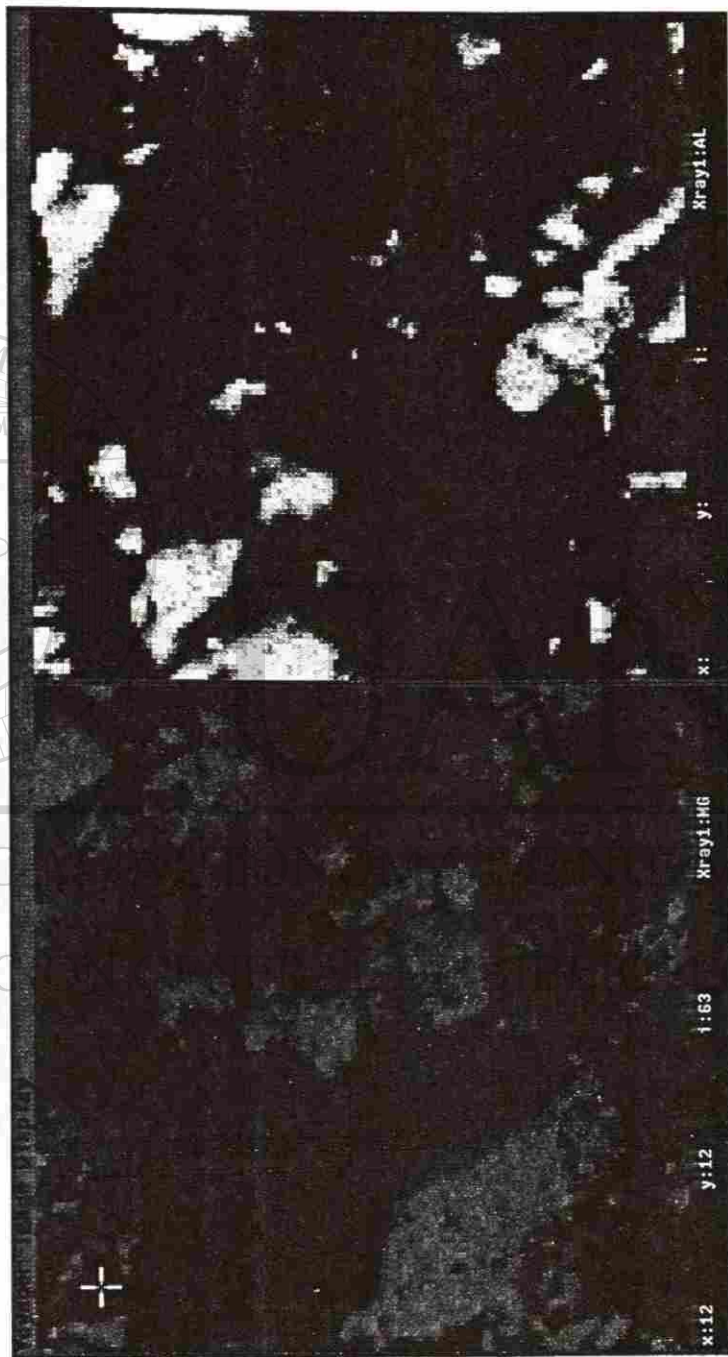
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



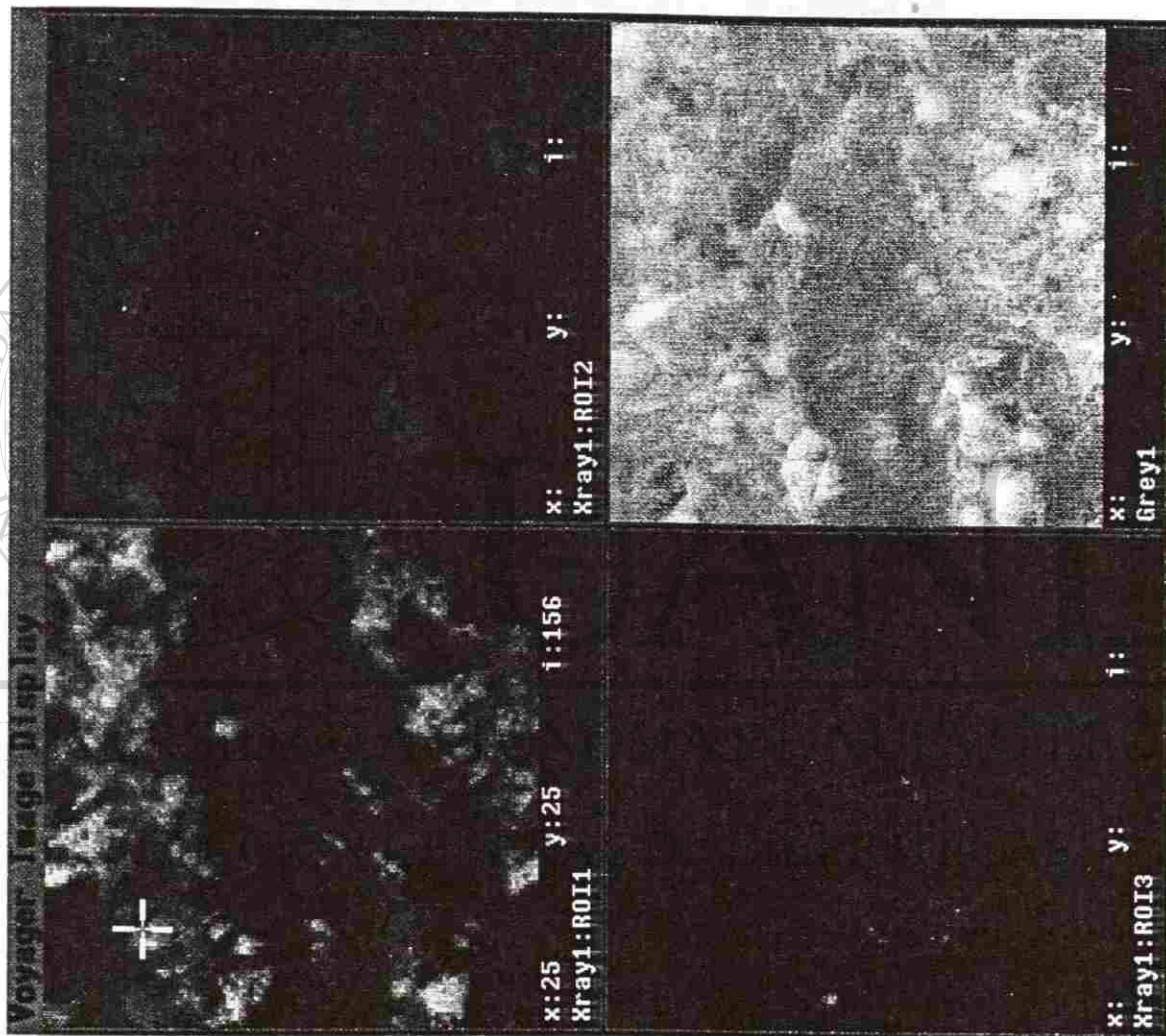


UNIVERSIDAD

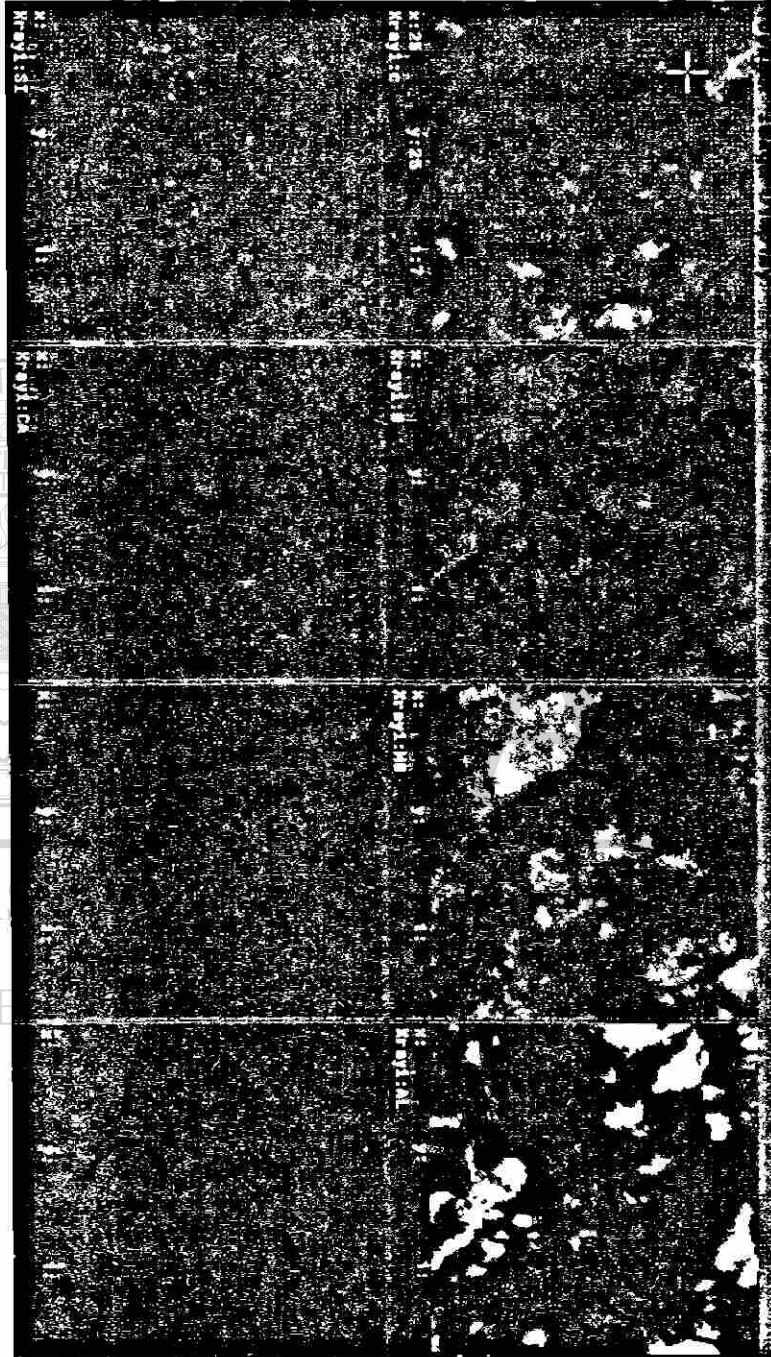
DIRECCIÓN



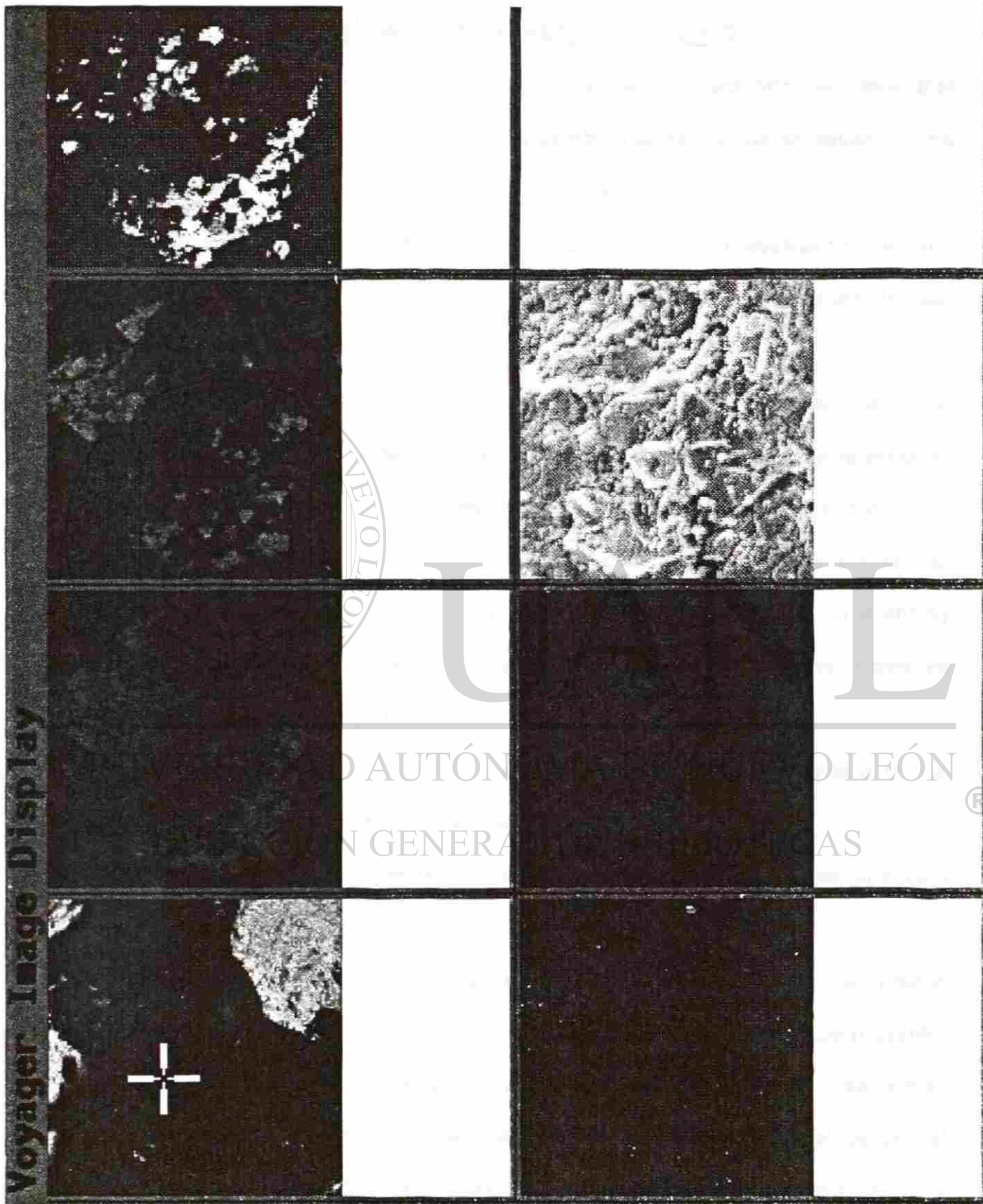
Fotografía No.3.- Análisis por microscopio electrónico de la distribución de fases que existe entre el MgO y el Al_7O_3 del grano de espinel $MgO \cdot Al_7O_3$.



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



Fotografía No.5.- Analisis 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 , $MgO \cdot Al_2O_3$, 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 hierro 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 hierro 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, B, Ca, 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:

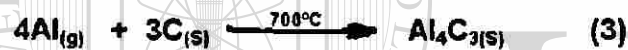
102112249

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:



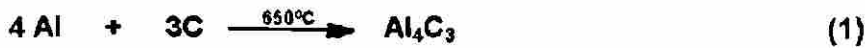
Por lo que este compuesto se considera como una segunda fase sólida e influye en las propiedades termo-mecánicas del material de acuerdo a su morfología y distribución dentro de la estructura del producto, por eso es posible que el $Al_4C_{3(s)}$ sea formado en cualquier parte del refractario.

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.Al ₂ O ₃	++	+++	+++
(Fe, Mn) ₂ SiO ₄	+	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.Al ₂ O ₃	+++	+++	+++
C	++	+++	+++
MnO	+	N.D.	N.D.
CaO.Fe 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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN[®]
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

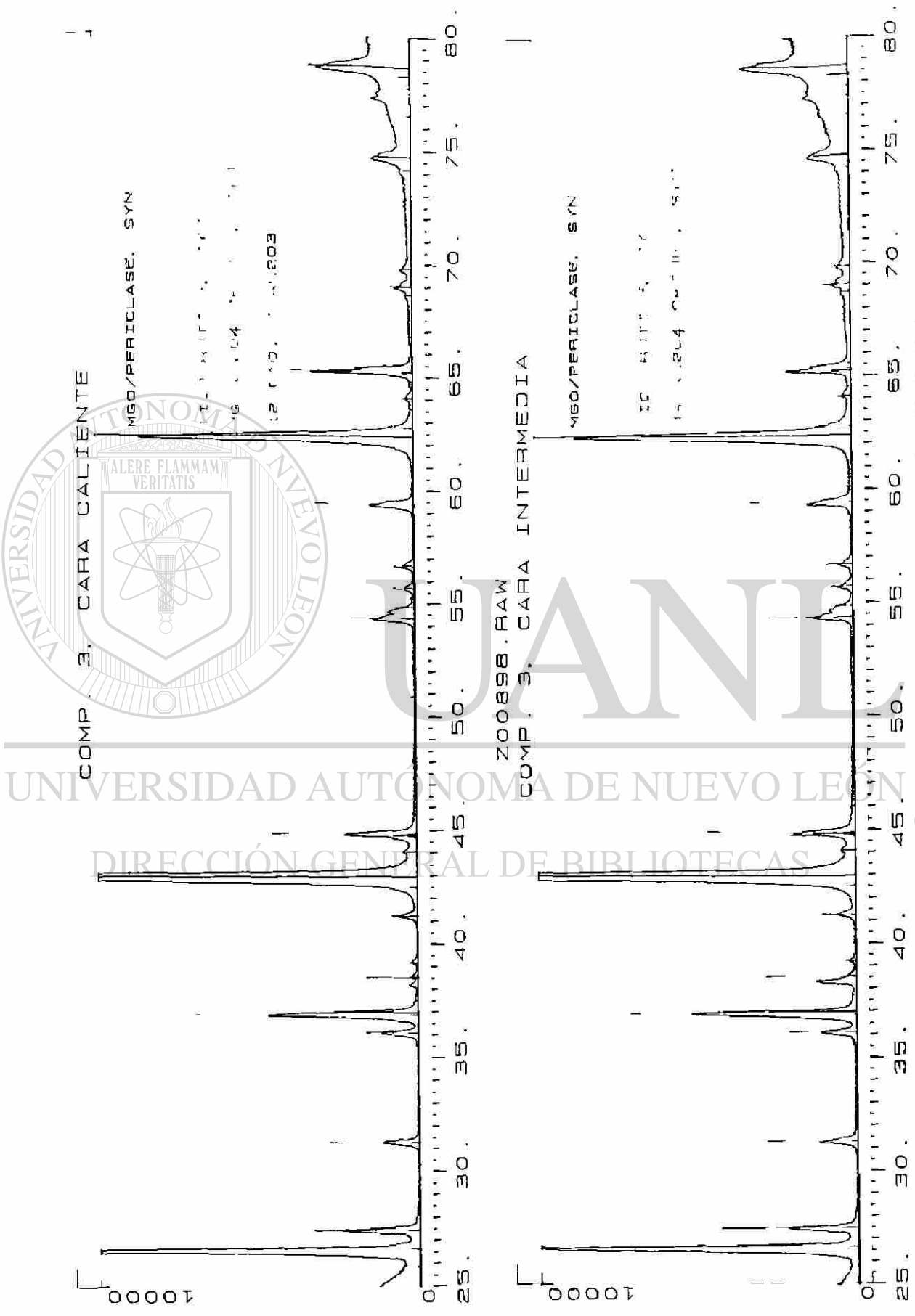


Gráfico No.4.- Cambio de composición química de la muestra No.3 de la cara caliente hacia la parte intermedia en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C por 3 horas.

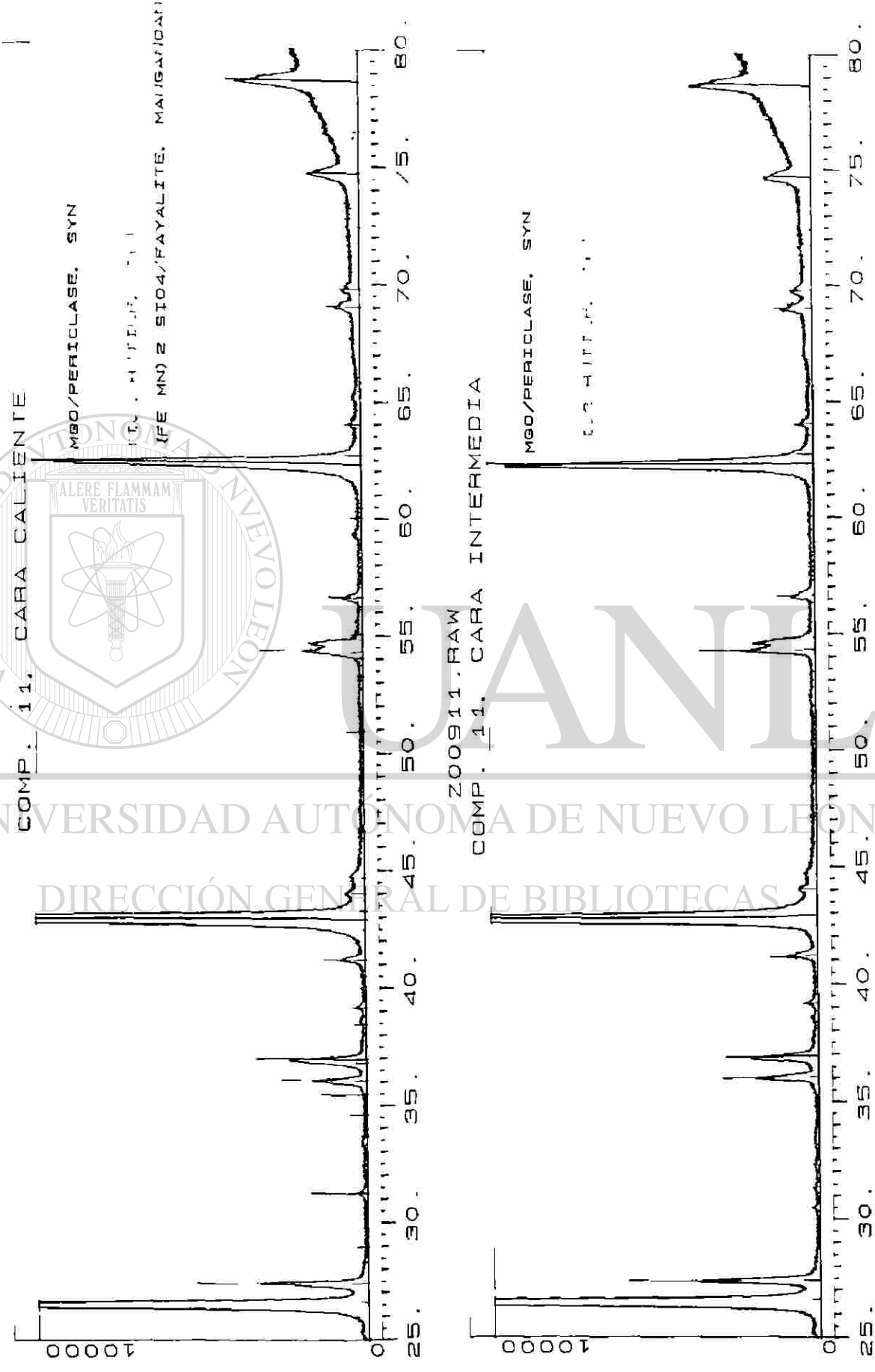


Gráfico No.5.- Cambio de composición química de la muestra No.11 de la cara caliente hacia la parte intermedia en prueba de ataque por escoria método estatico a 1650°C por 3 horas.

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 (despues de coquizar a 1000 °C.) de oxidación y de Difracción de Rayos X.

Composición	1 Si	2 Al	3 Si + Al	4 B ₆ 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)					
%	12.45	16.53	13.82	1.5	12.7
Hidratación					
% 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 ₆ 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)					
%	21.31	10.76	0.47	4.95	8.1
Hidratación					
% 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

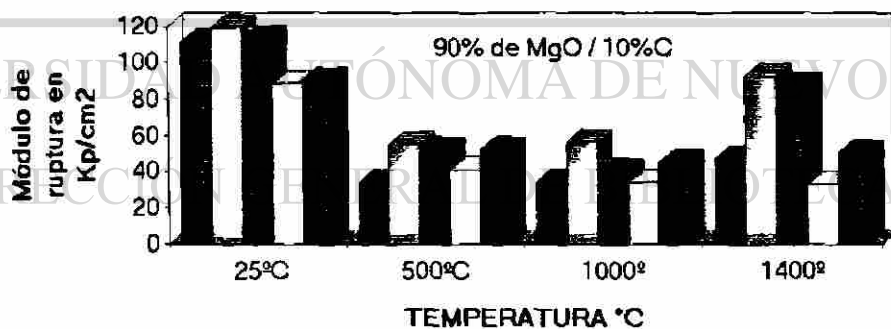
Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	Temp. °C	Módulo de ruptura Kp/cm ²
1	80	0	Si	1000	65
2	80	0	Al	1000	68
3	80	0	Si + Al	1000	62
4	80	0	B ₆ Ca	1000	51
5	80	0	no	1000	47
6	40	40	Si	1000	44
7	40	40	Al	1000	92
8	40	40	B ₆ Ca	1000	73
9	40	40	Si + Al	1000	92
10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

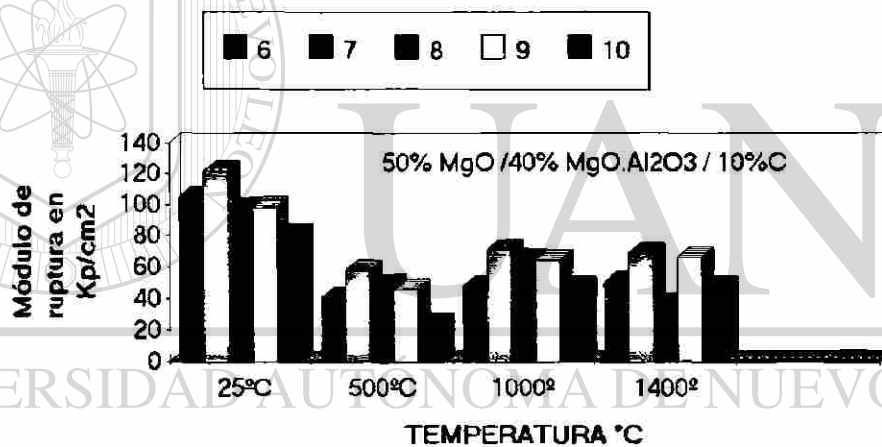
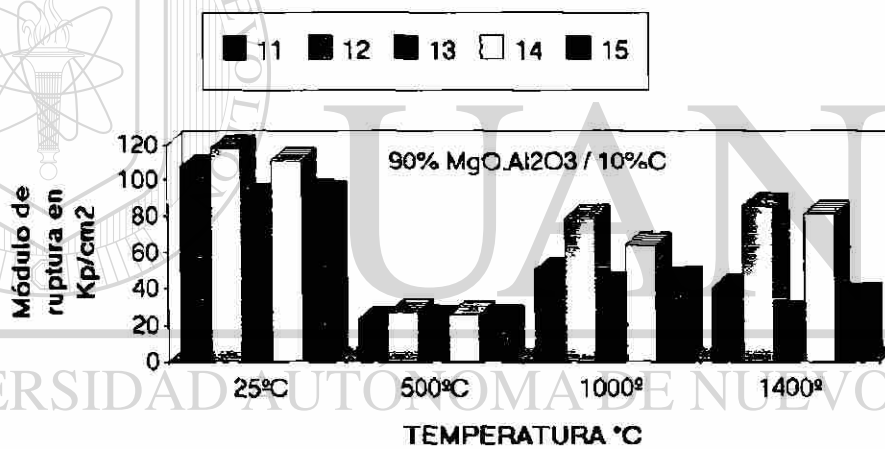
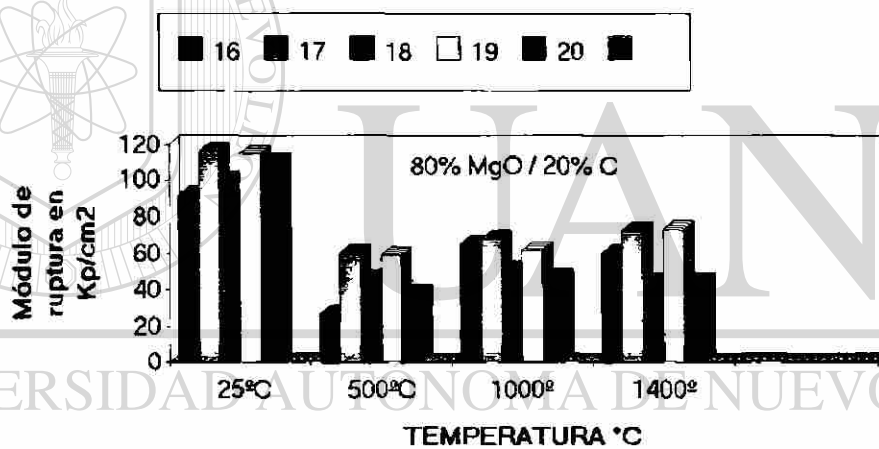


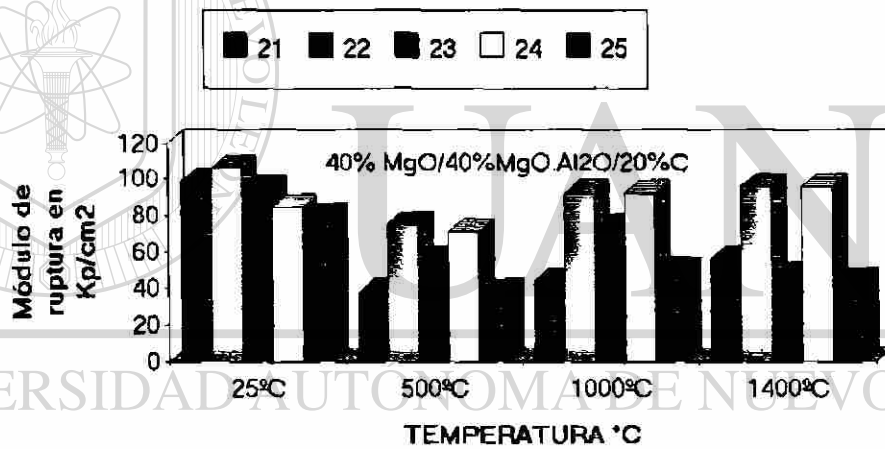
Gráfico No.8.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



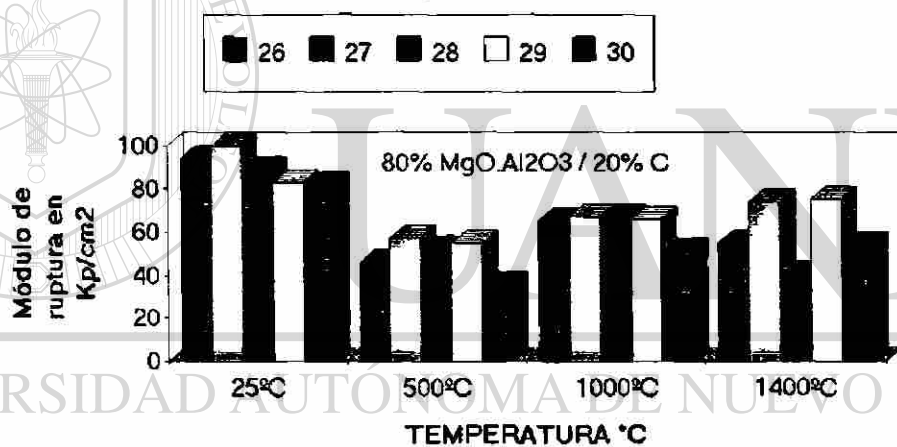
Gráfica No.9.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a sus módulos de ruptura a diferentes temperaturas.



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.

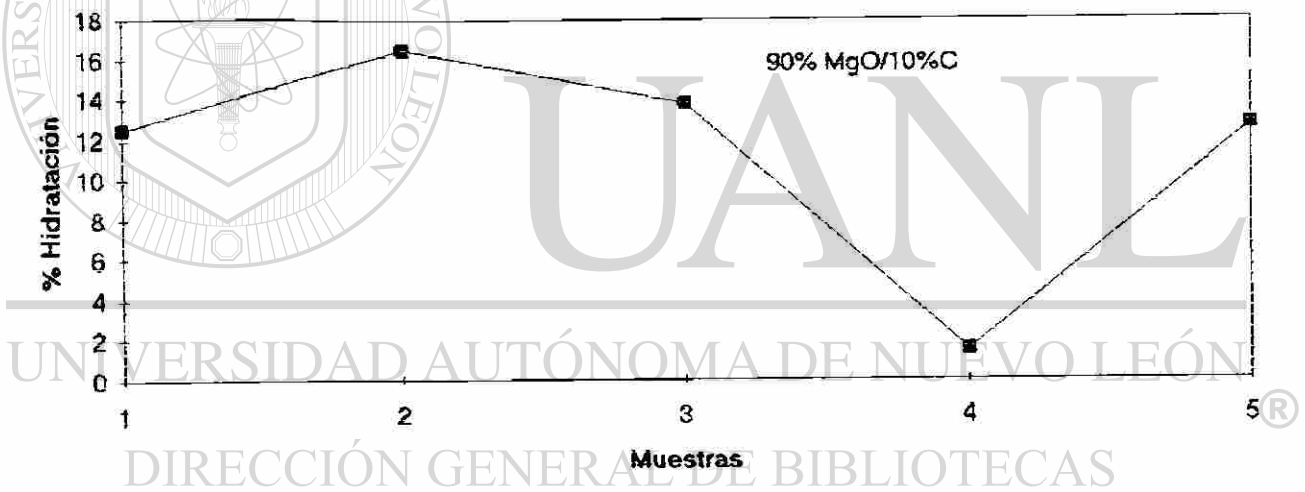


Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Hidratación
1	90	0	Si	12.45
2	90	0	Al	16.53
3	90	0	Si + Al	13.82
4	90	0	B ₆ Ca	1.5
5	90	0	no	12.7
6	50	40	Si	21.31
7	50	40	Al	10.96
8	50	40	Si + Al	4.95
9	50	40	B ₆ Ca	0.47
10	50	40	no	8.1
11	0	90	Si	1.19
12	0	90	Al	2.63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

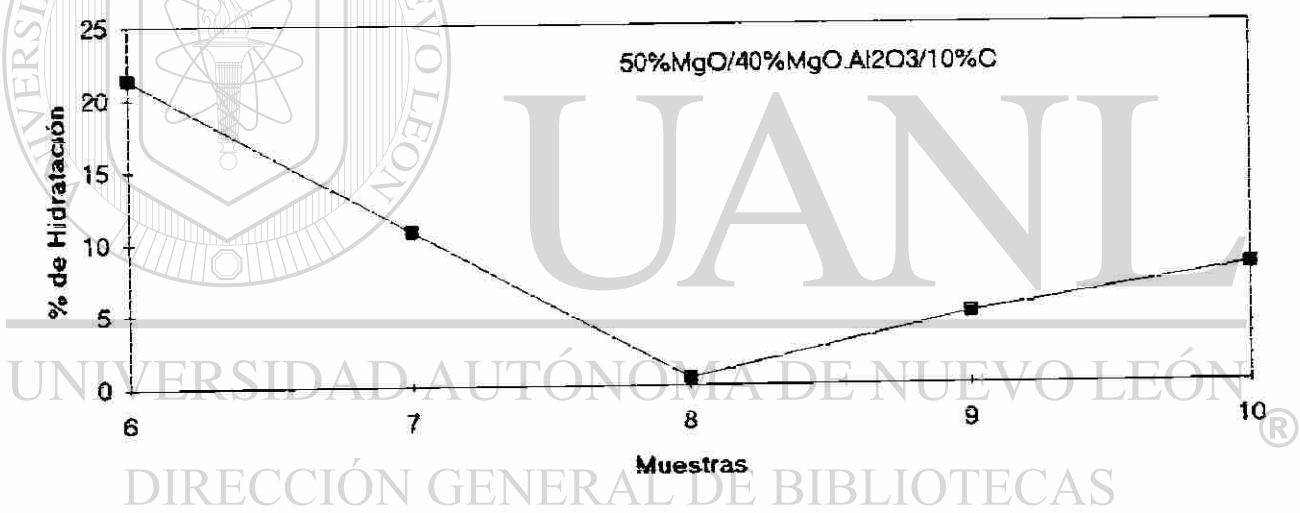
Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Hidratación
1	80	0	Si	0.6
2	80	0	Al	1.93
3	80	0	Si + Al	2.36
4	80	0	B ₆ Ca	0.39
5	80	0	no	3.49
6	40	40	Si	0.73
7	40	40	Al	1.37
8	40	40	Si + Al	5.9
9	40	40	B ₆ Ca	0.23
10	40	40	no	11.11
11	0	80	Si	0.35
12	0	80	Al	1.5
13	0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

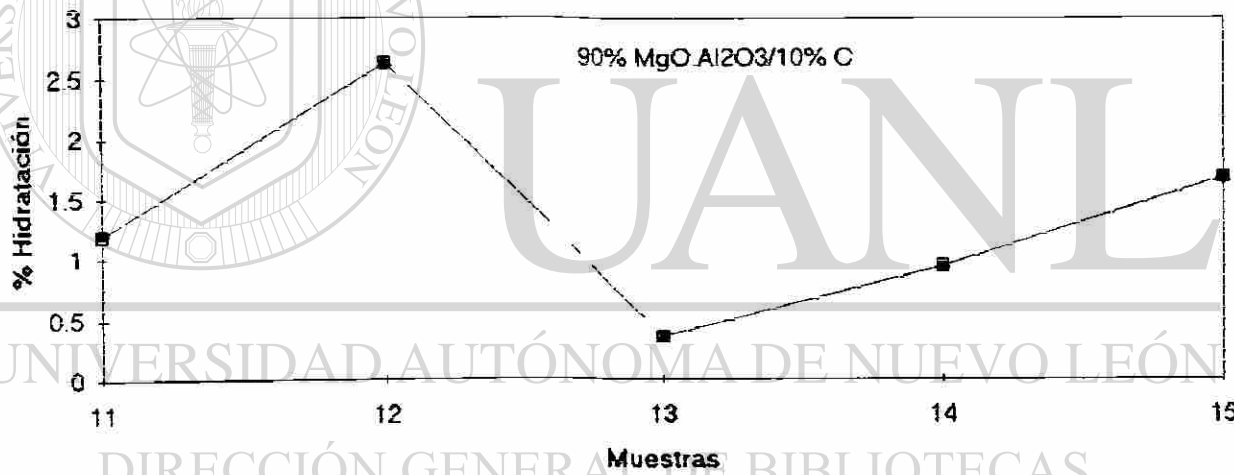
Gráfica No.12.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



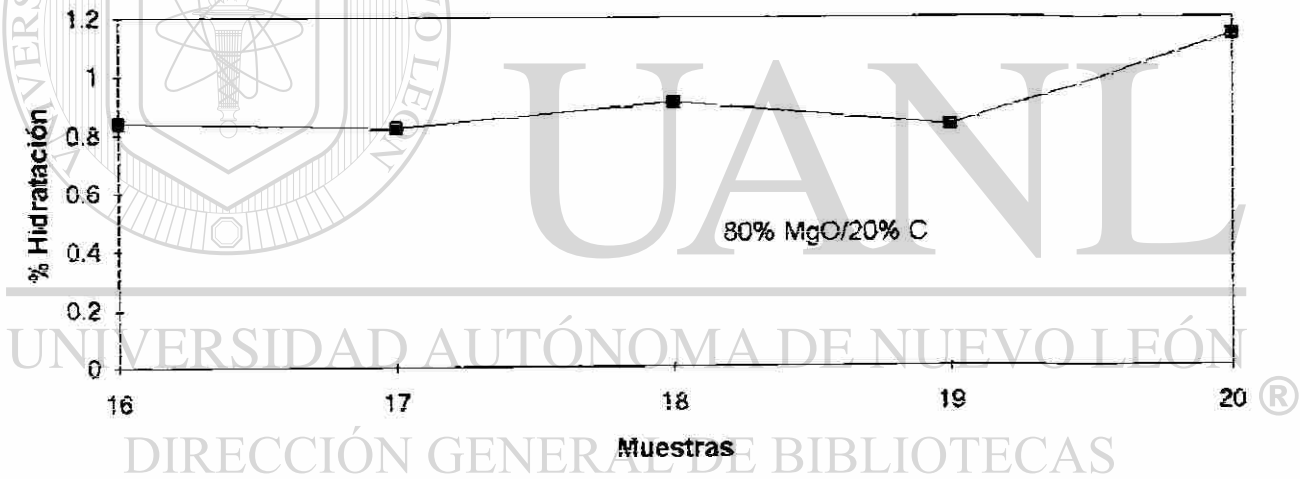
Gráfica No. 13.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



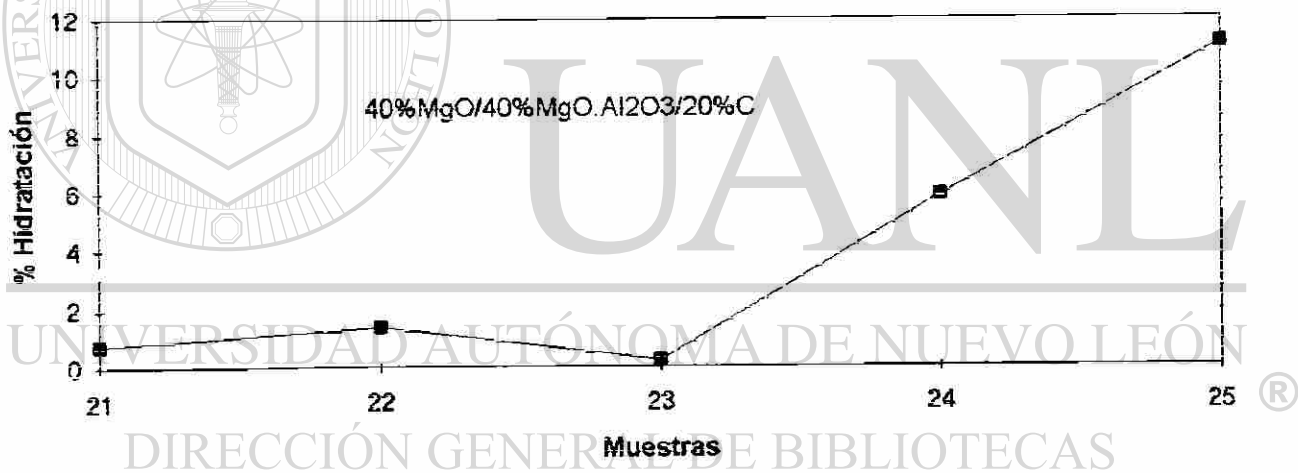
Gráfica No.14.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



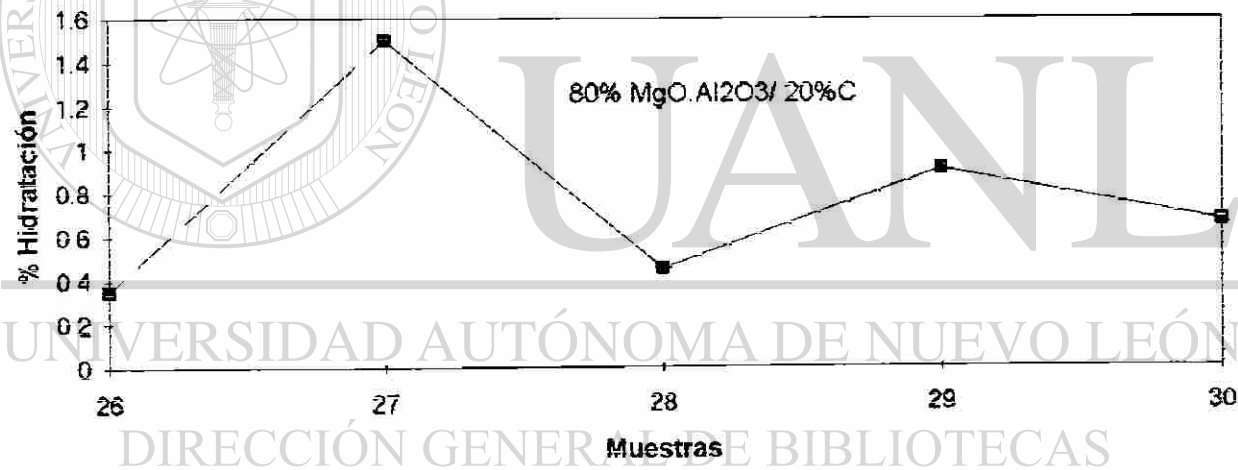
Gráfica No.15.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de hidratación.



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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

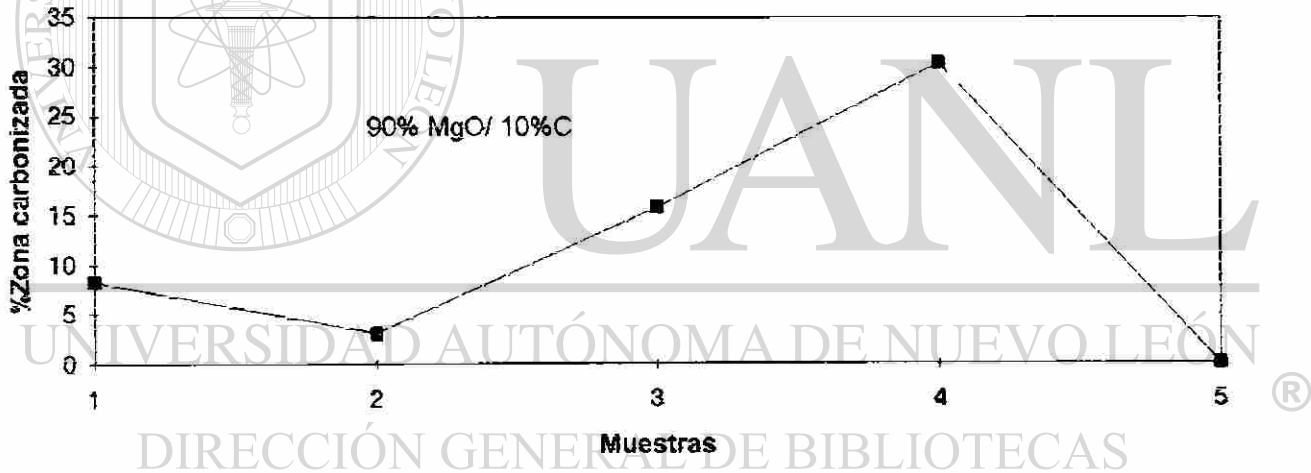


Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Zona carbonizada
1	90	0	Si	8.28
2	90	0	Al	3.08
3	90	0	Si + Al	15.80
4	90	0	B ₆ Ca	30.43
5	90	0	no	0
6	50	40	Si	9.50
7	50	40	Al	7.00
8	50	40	Si + Al	15.92
9	50	40	B ₆ Ca	21.45
10	50	40	no	0
11	0	90	Si	13.97
12	0	90	Al	6.00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

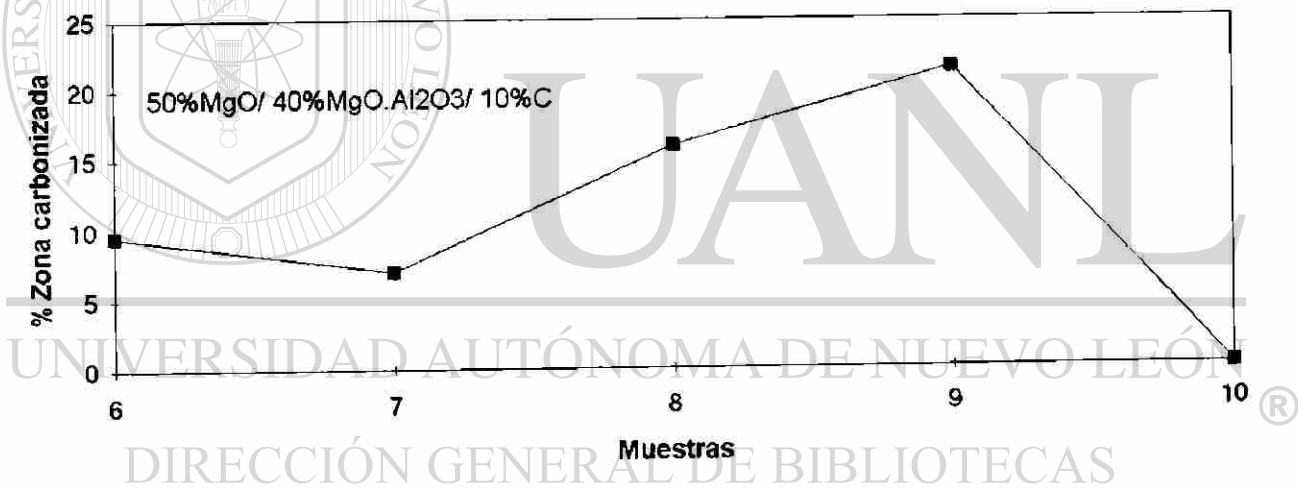
Composición No.	MgO (% en peso)	MgO.Al ₂ O ₃ (% en peso)	Metales antioxidantes	% Zona carbonizada
1	80	0	Si	29.78
2	80	0	Al	31.92
3	80	0	Si + Al	34.70
4	80	0	B ₆ Ca	26.06
5	80	0	no	16.16
6	40	40	Si	25.34
7	40	40	Al	22.43
8	40	40	Si + Al	54.63
9	40	40	B ₆ Ca	33.53
10	40	40	no	32.00
11	0	80	Si	31.06
12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

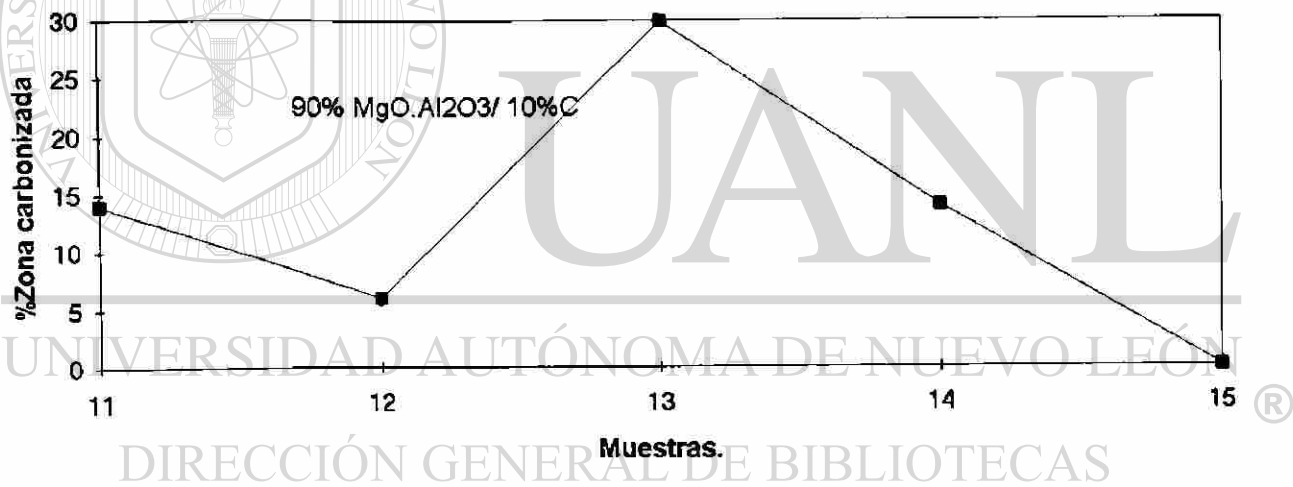
Gráfica No.18.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



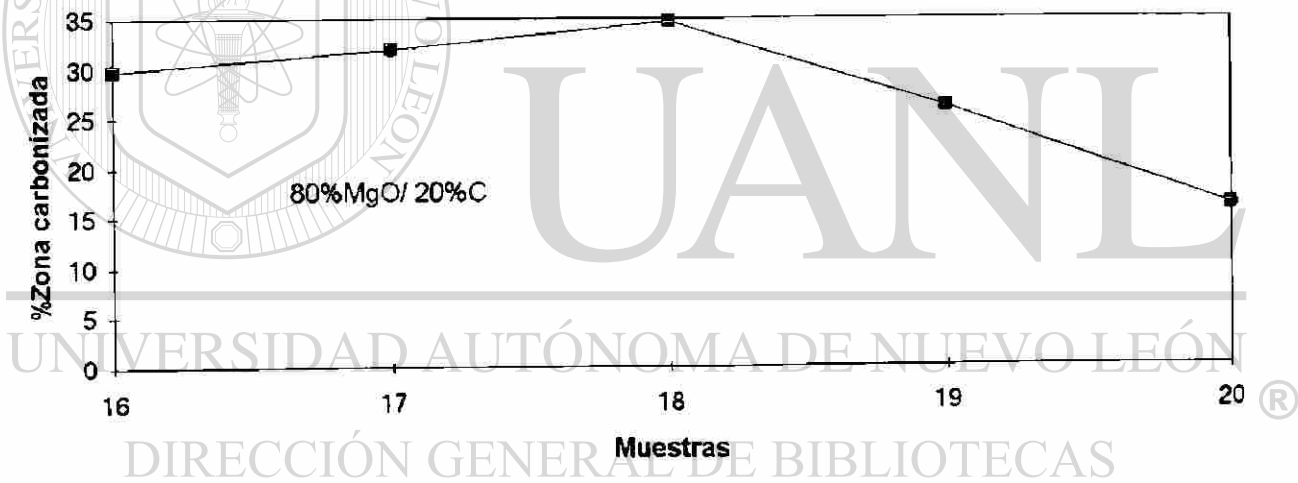
Gráfica No.19.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



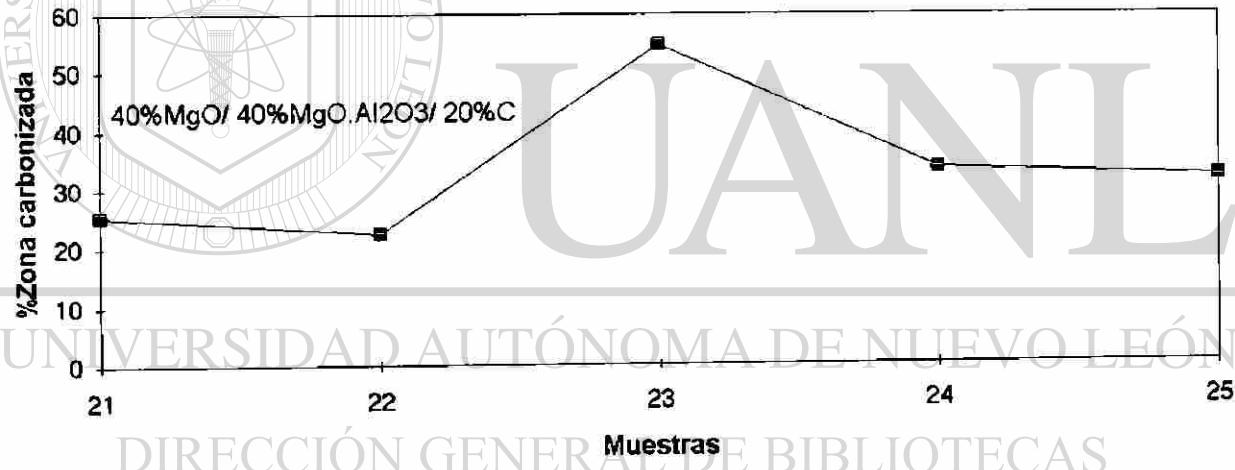
Gráfica No.20.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



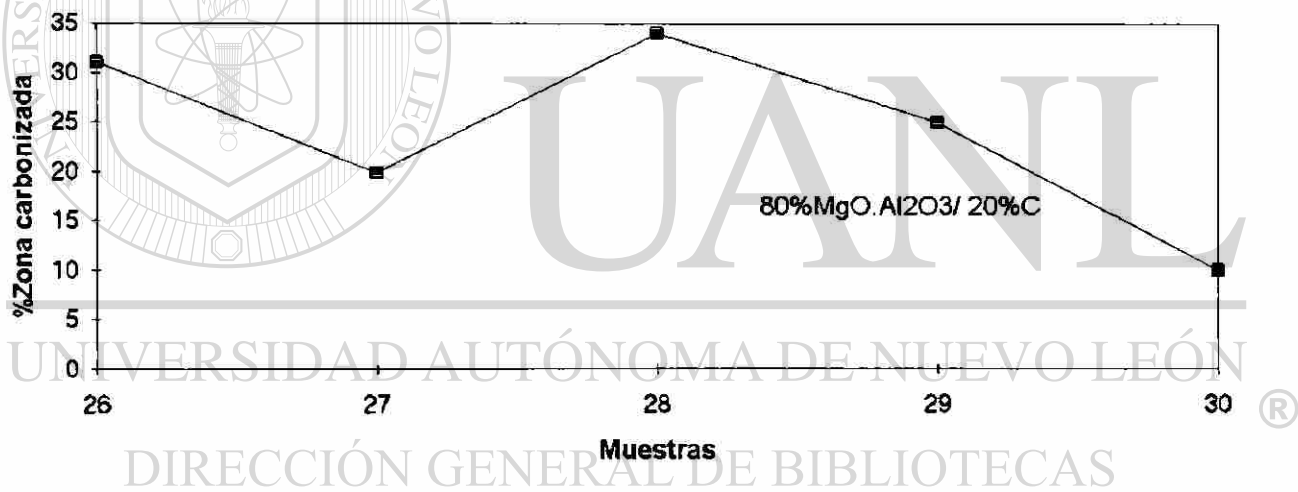
Gráfica No.21.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.

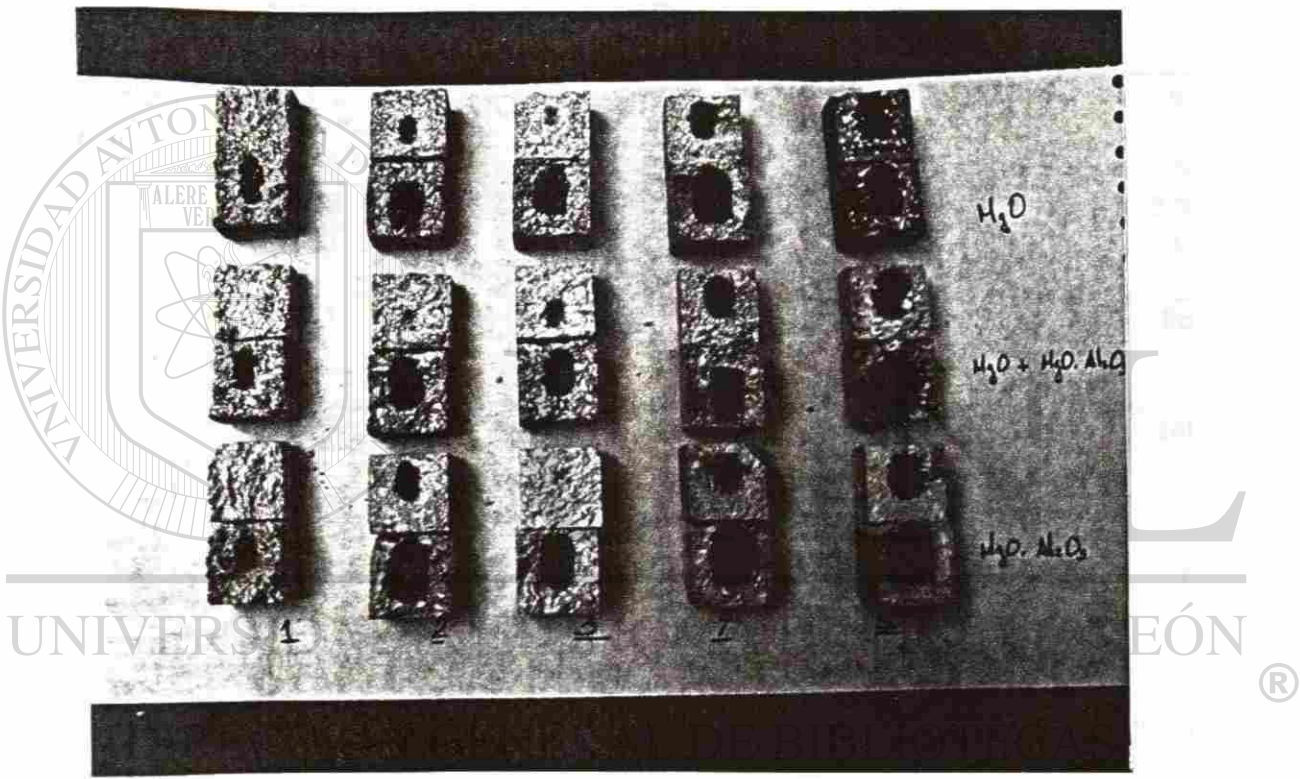


Gráfica No.22.- Efecto de adición de metales antioxidantes con relación a la prueba de oxidación.



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.

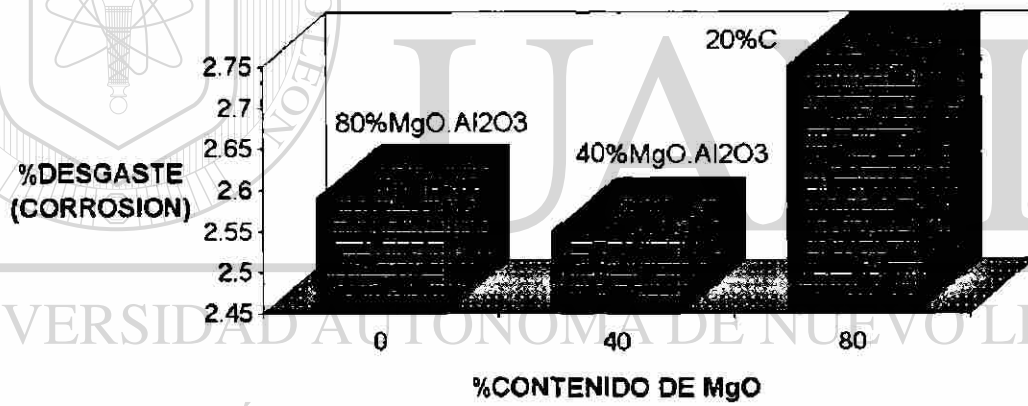
Gráfica No.24.- Efecto del espinel $MgO \cdot Al_2O_3$ con adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón (grafito).



UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN

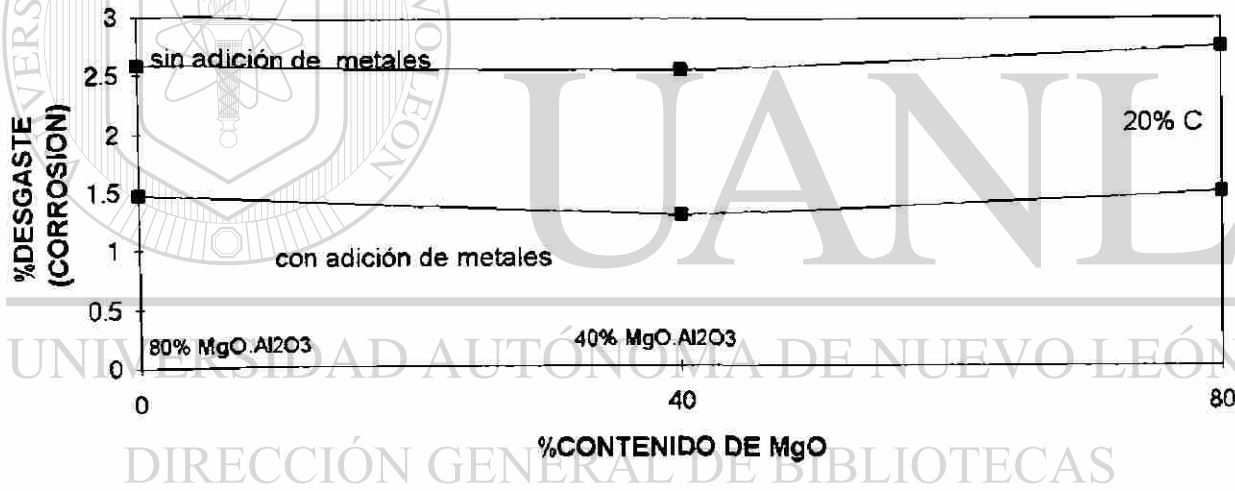
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

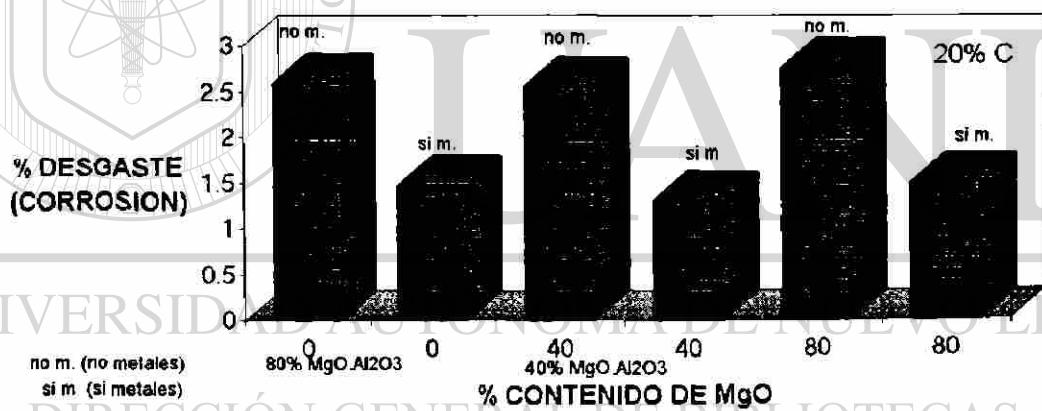


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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



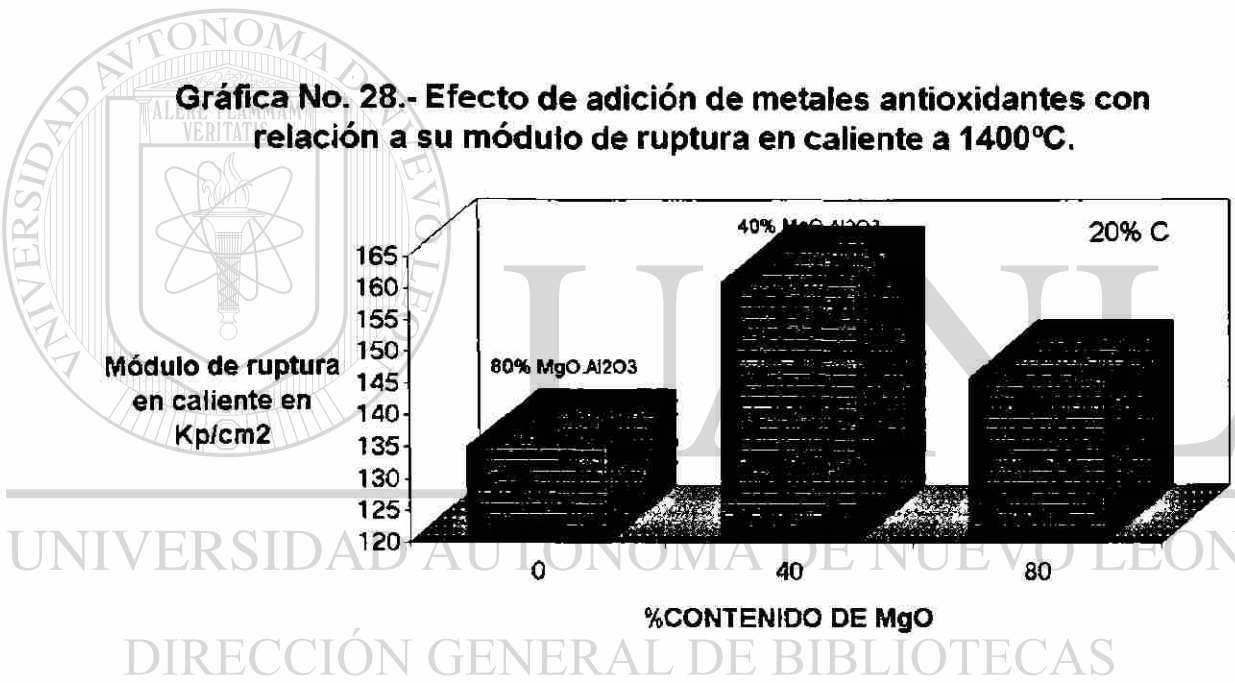
Gráfica No.27.- Influencia del efecto de adición de metales antioxidantes en la corrosión de materiales a base de carbón(grafito).



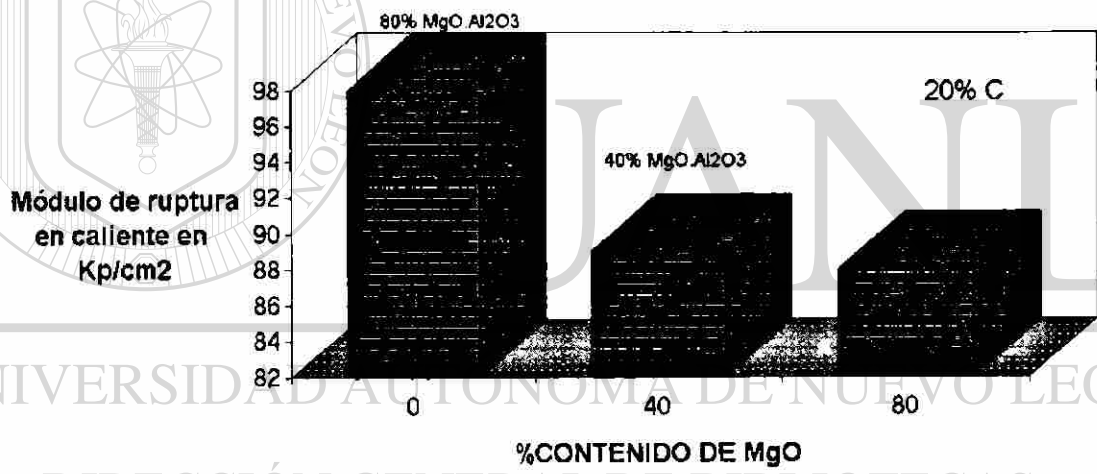
no m. (no metales)
si m. (si metales)

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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

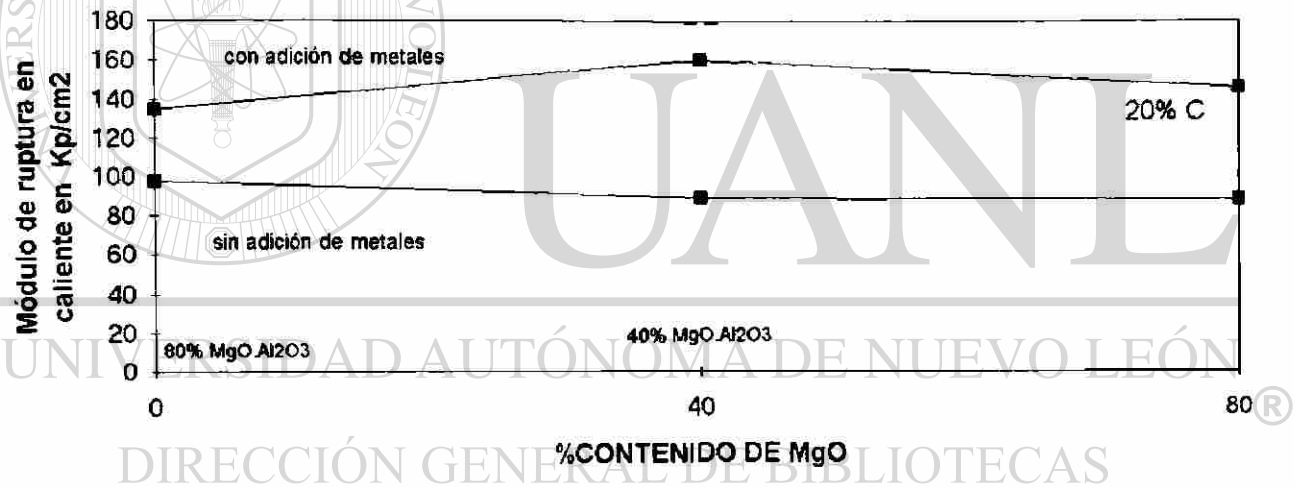


Gráfica No.29.- Efecto de no adición de metales antioxidantes con relación a su módulo de ruptura en caliente a 1400°C

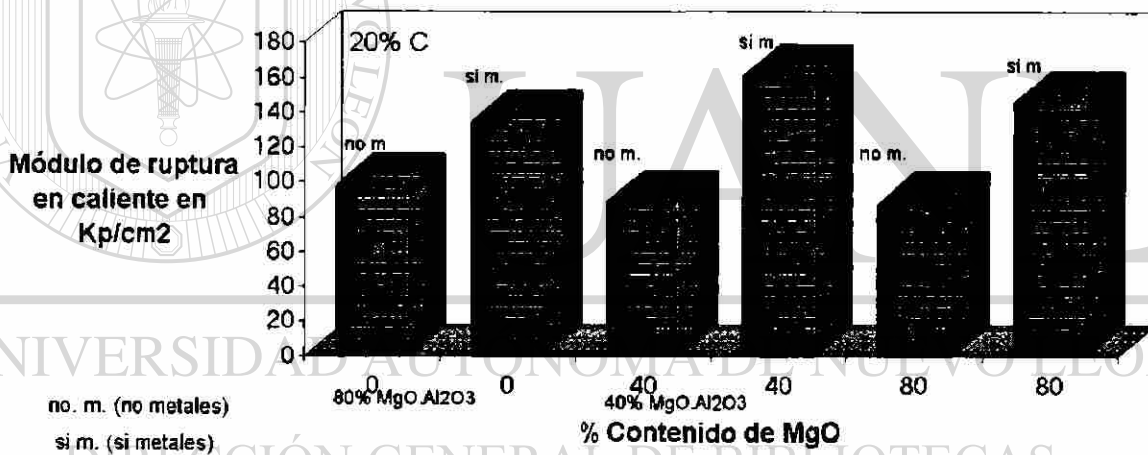


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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:

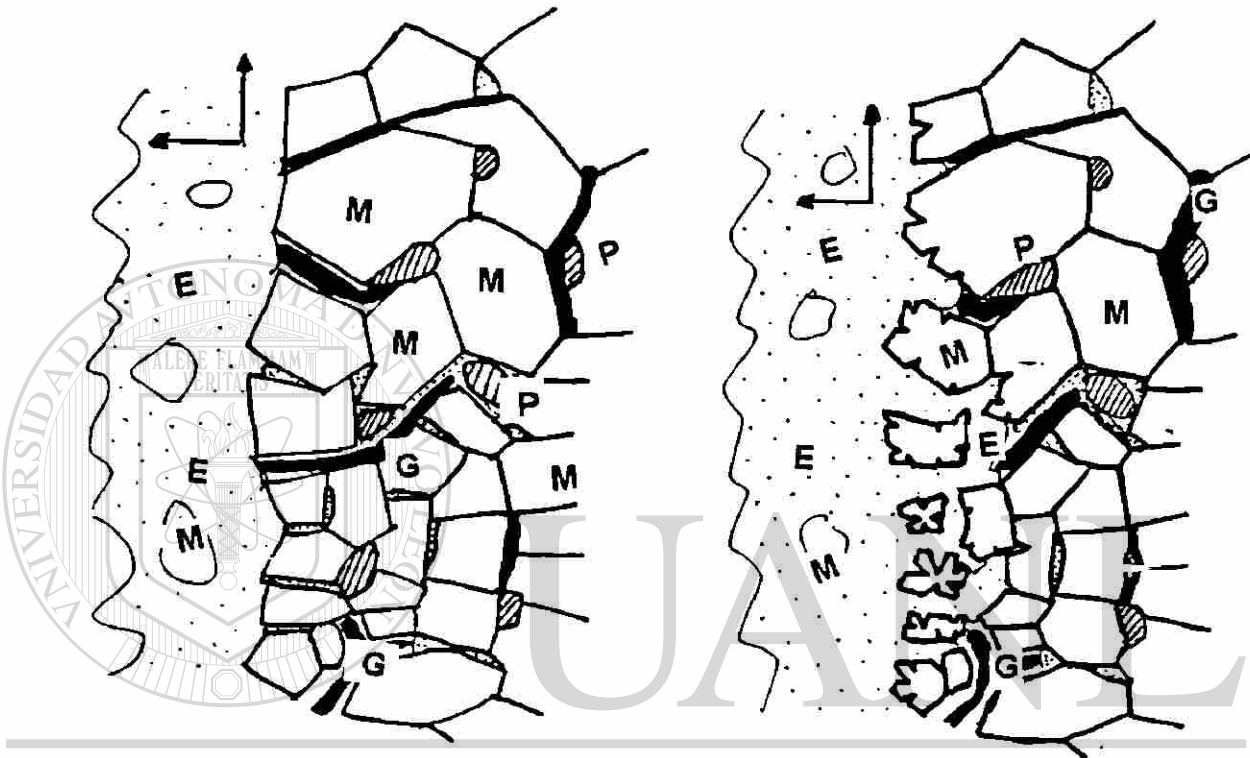
La escoria generalmente esta compuesta a base de CaO, SiO₂, FeO principalmente, como se muestra en la tabla No.23, entrando en contacto con el ladrillo.

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.

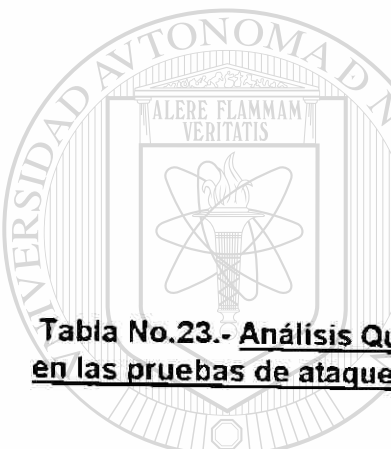


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

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

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

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.



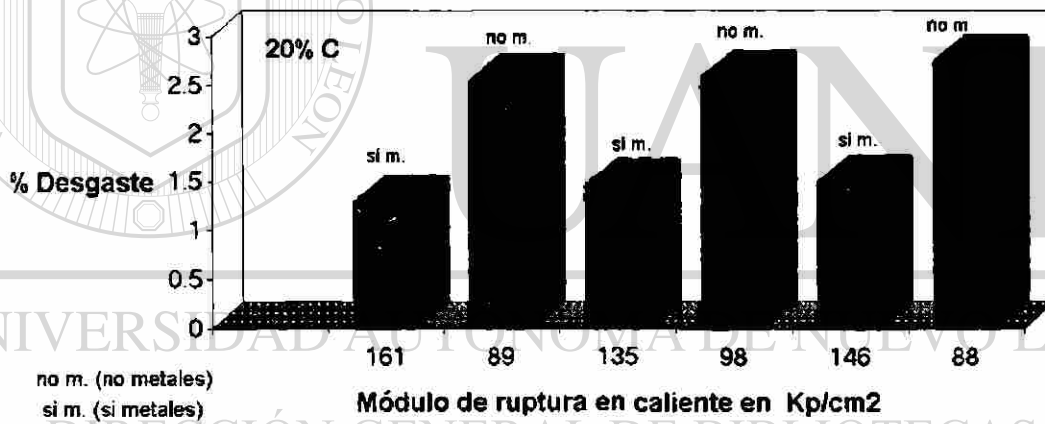
Esta reacción reduce el óxido de magnesio a Mg vapor, el cual migra a la superficie, se oxida y forma una densa zona de MgO, ocurriendo en presencia de la escoria un desgaste por corrosión hacia los granos de MgO en los materiales a base de magnesita - carbón, siendo de dos maneras:

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.

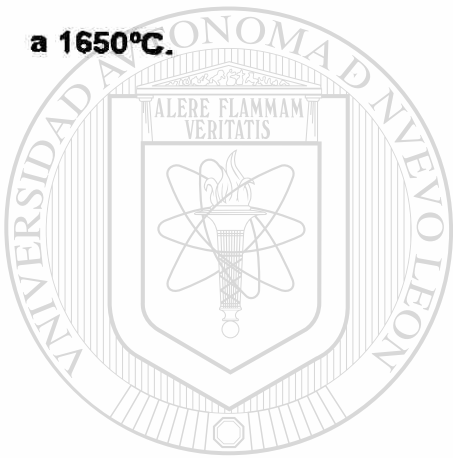
El mecanismo de corrosión es debido al inicio de finas grietas, dentro del cristal de MgO con la disolución del fierro debido a los cambios volumétricos a través de la precipitación de magnesio-ferritas, la escoria penetra de esta manera a través de las fisuras, disociando los cristales de MgO.

Gráfica No. 32.- Influencia de adición de metales antioxidantes con respecto a su módulo de ruptura en caliente a 1400°C y el % de desgaste (corrosión) que sufre el material.



Lo que provoca una pérdida total de liga en la cara caliente haciendo esta zona susceptible a cualquier tipo de esfuerzo mecánico que terminará por desprender esta parte del ladrillo y de ahí el excesivo desgaste que se va presentando en el producto.

La tabla No.24 nos muestra por Difracción de Rayos X los cambios de fase que sufren los materiales después de la prueba de ataque por escoria, método dinámico a 1650°C.

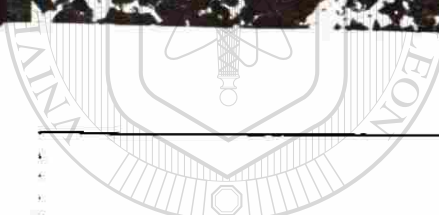
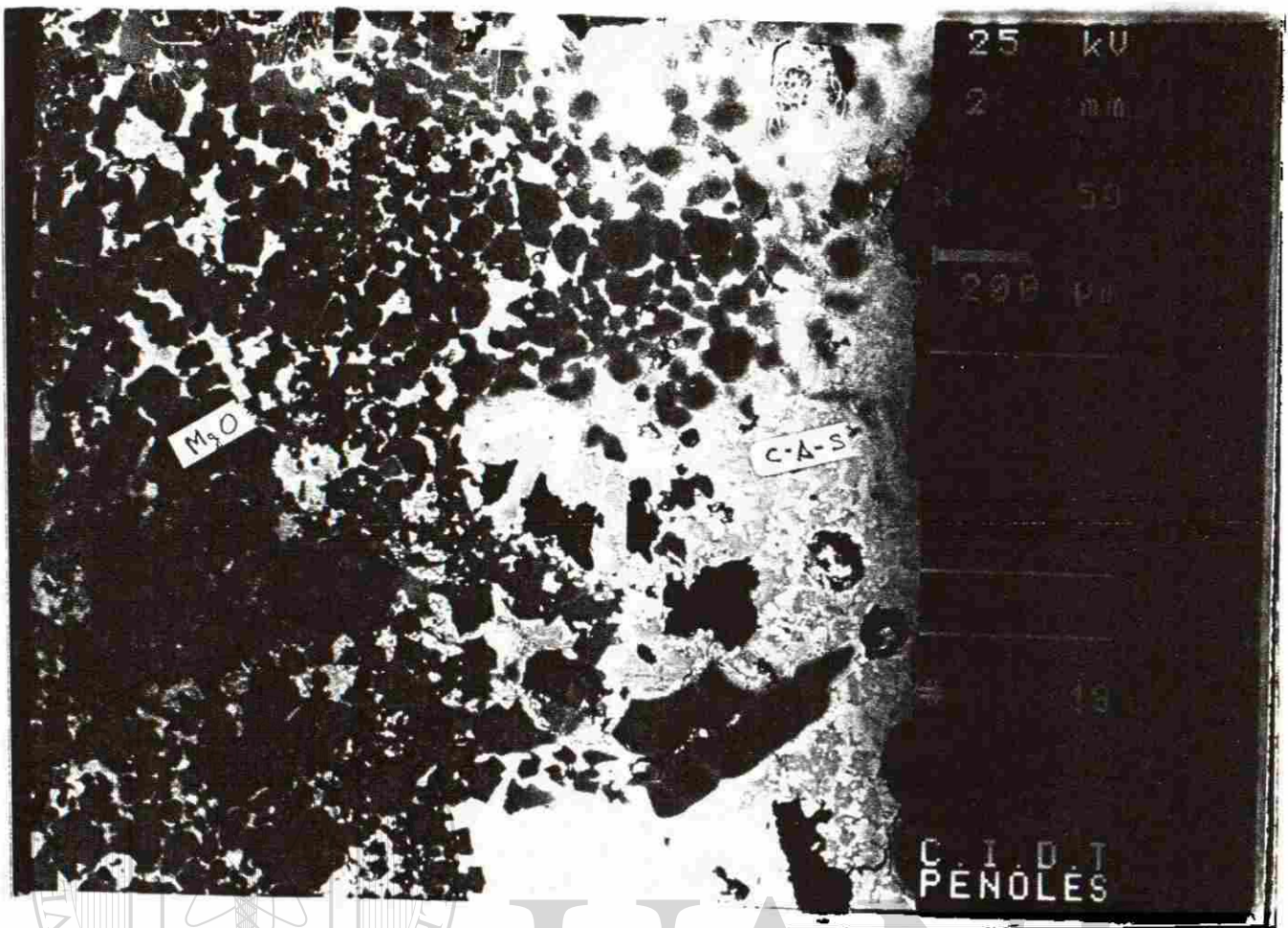


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



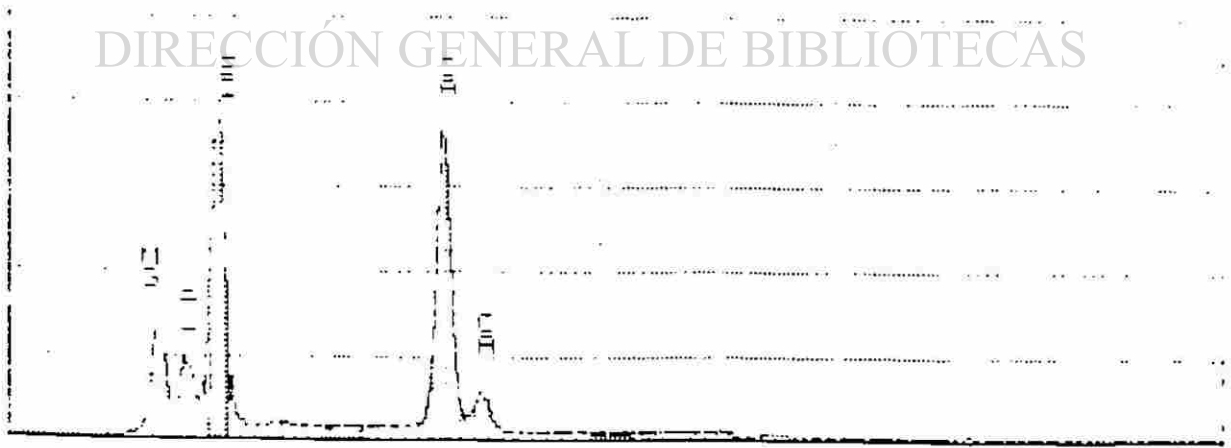
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

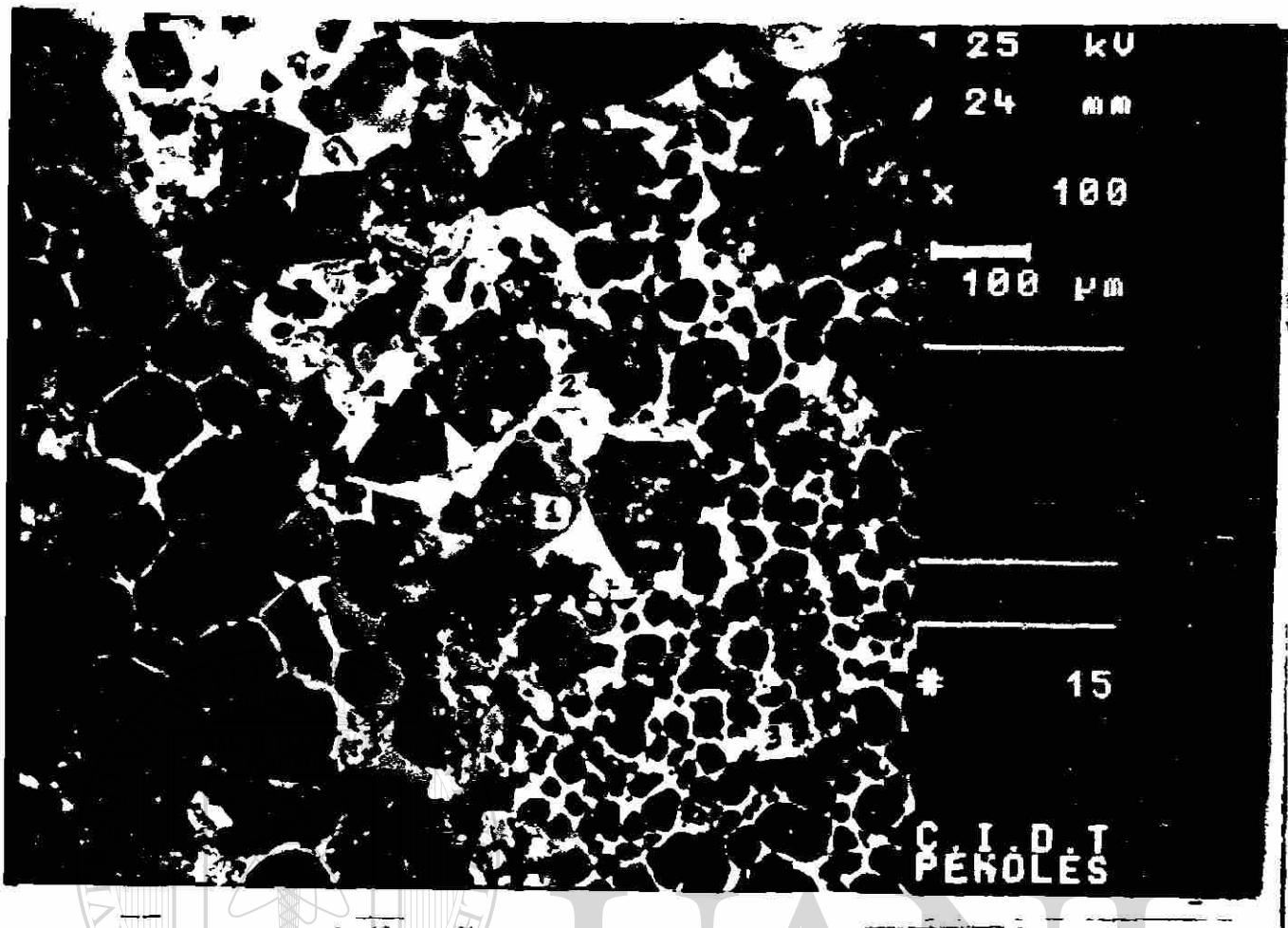
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fotografía No.8

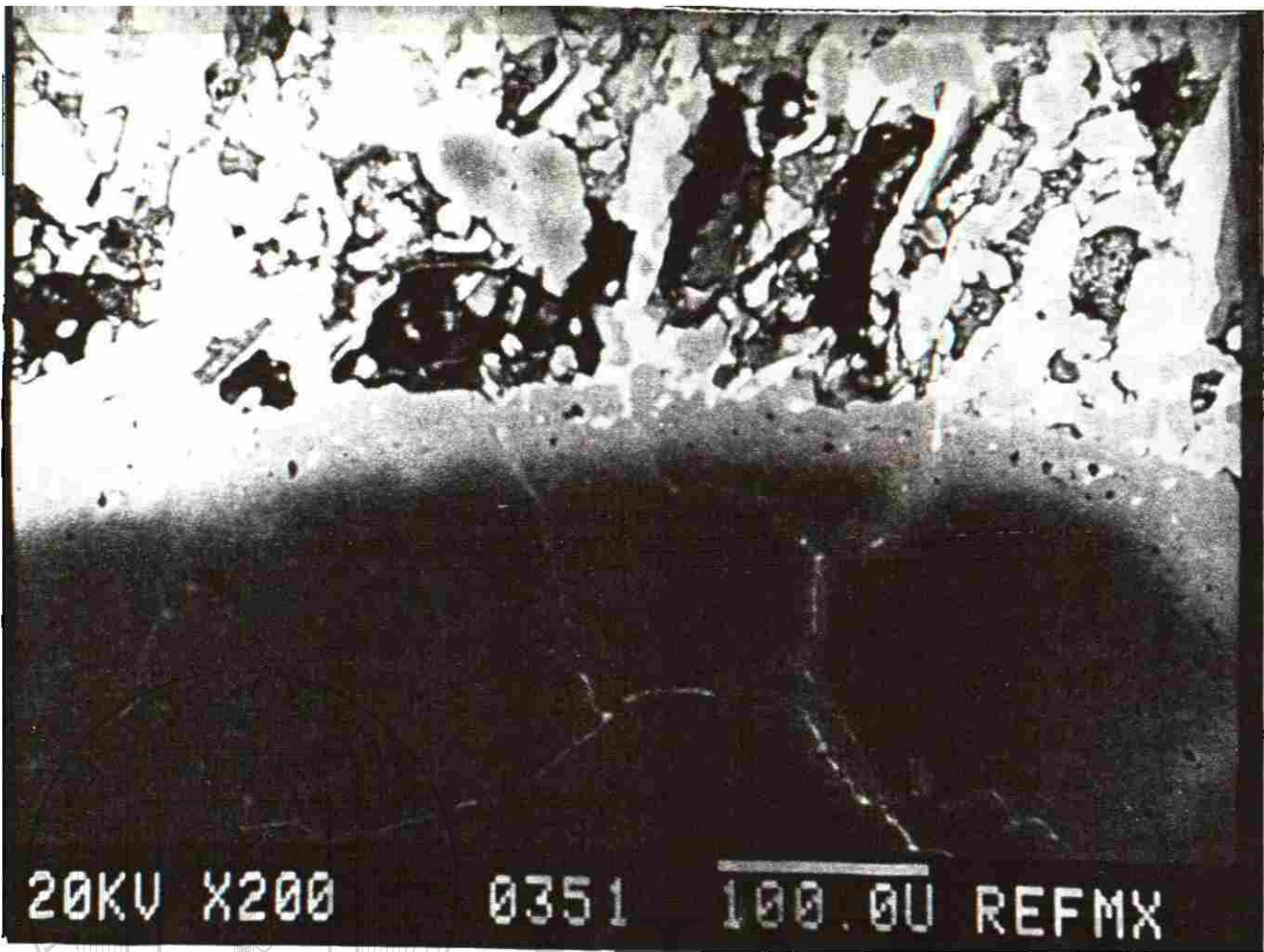
Separación de los cristales de MgO de las partículas de periclase, producto de la infiltración de escoria rica en SiO_2 - Al_2O_3 - CaO .



Fotografía No.9

Producto de reacción de la escoria con el oxido de magnesio.

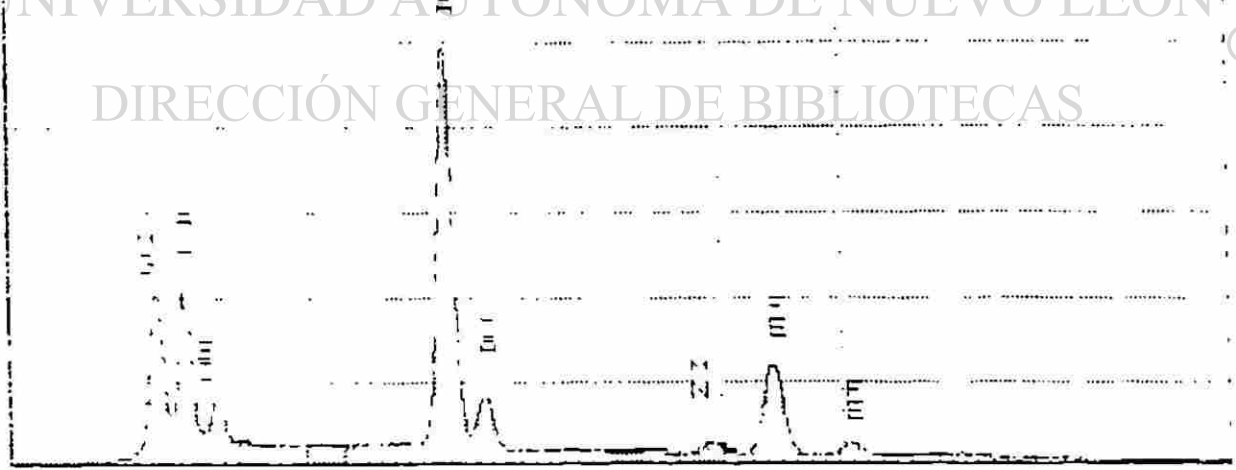
- 1.- Espinel $MgO \cdot Al_2O_3$
- 2.- Aluminatos de calcio
- 3.- Monticelita ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$)



U.A.N.L.

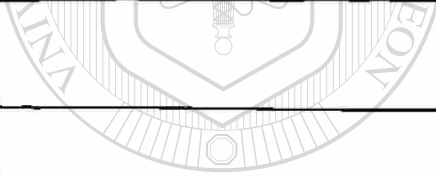
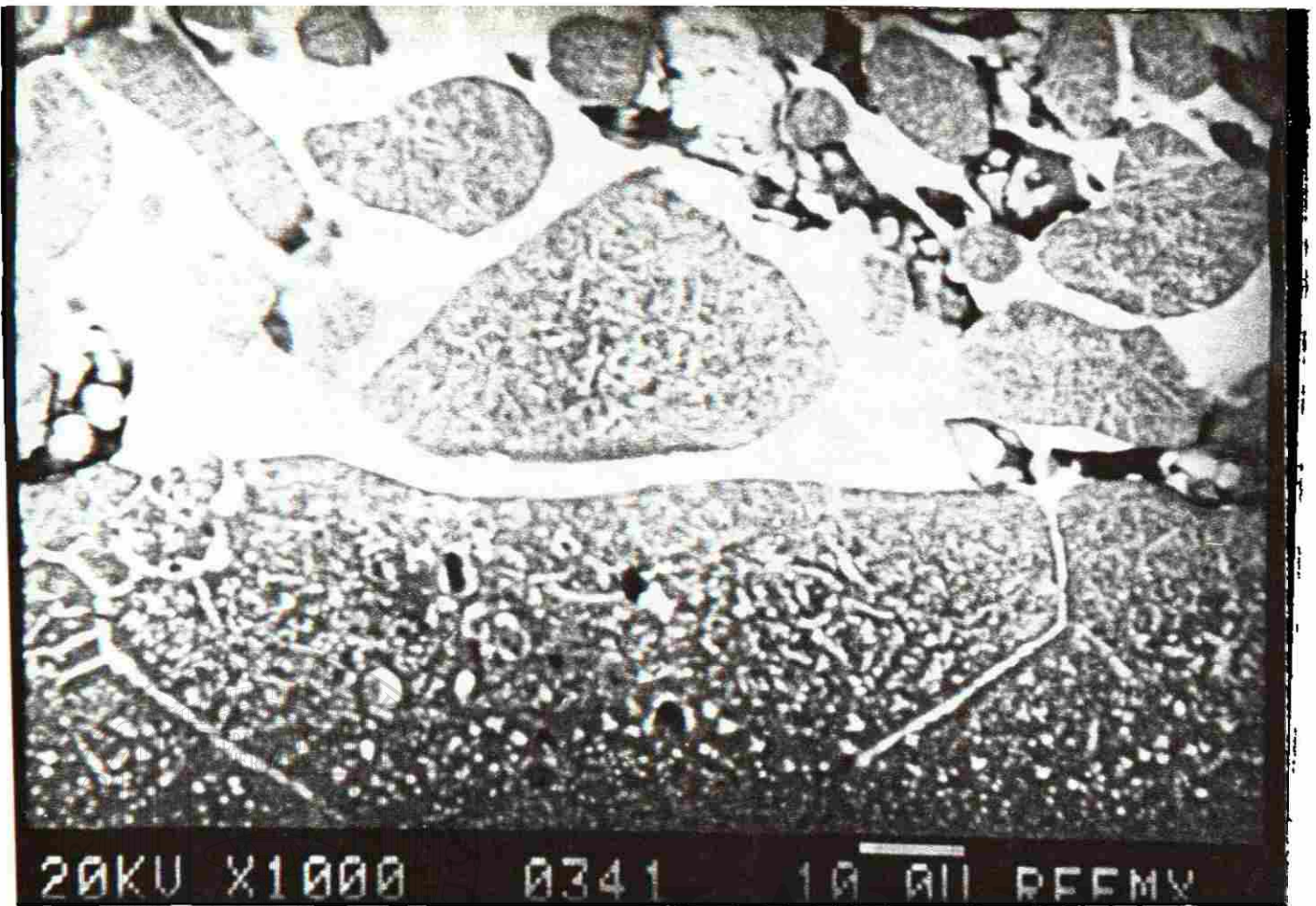
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fotografía No.10

Fase producto de reacción entre el ladrillo y la zona infiltrada.
La zona oscura pertenece al MgO y la fase clara es la penetración del Fe_2O_3/MnO en el MgO.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

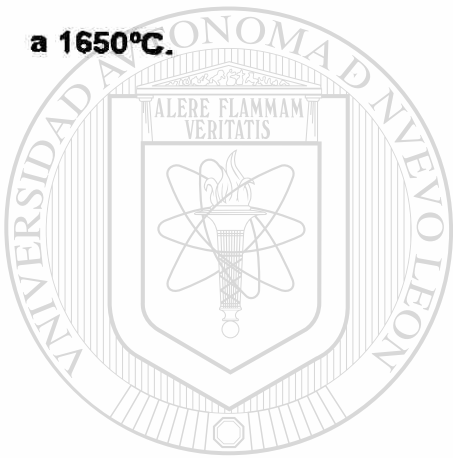
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Fotografía No.11

Podemos apreciar la corrosión que sufre el grano de MgO por la infiltración de Fe₂O₃ y MnO en su estructura.

Lo que provoca una pérdida total de liga en la cara caliente haciendo esta zona susceptible a cualquier tipo de esfuerzo mecánico que terminará por desprender esta parte del ladrillo y de ahí el excesivo desgaste que se va presentando en el producto.

La tabla No.24 nos muestra por Difracción de Rayos X los cambios de fase que sufren los materiales después de la prueba de ataque por escoria, método dinámico a 1650°C.

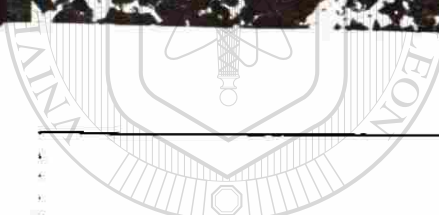
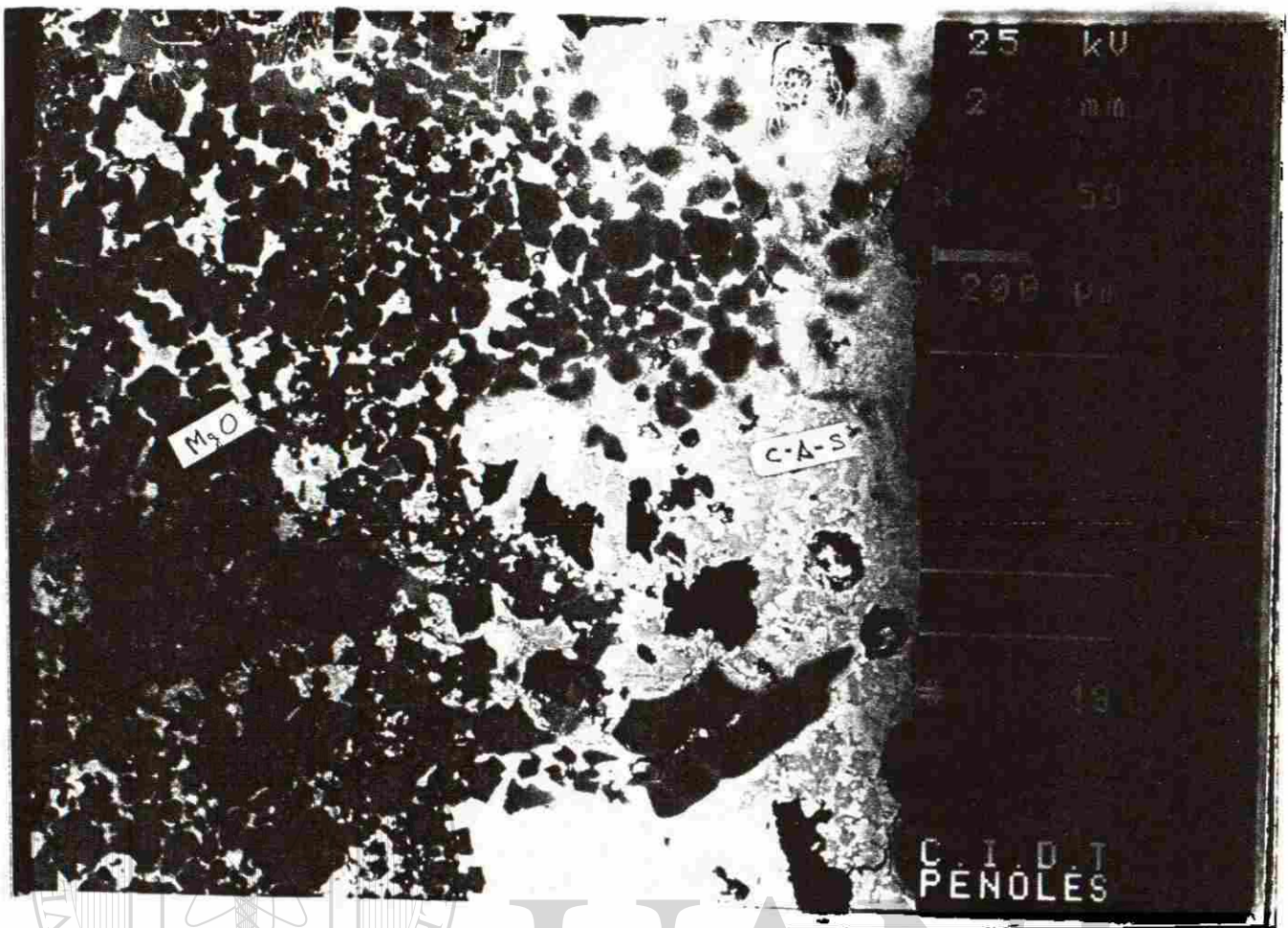


UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



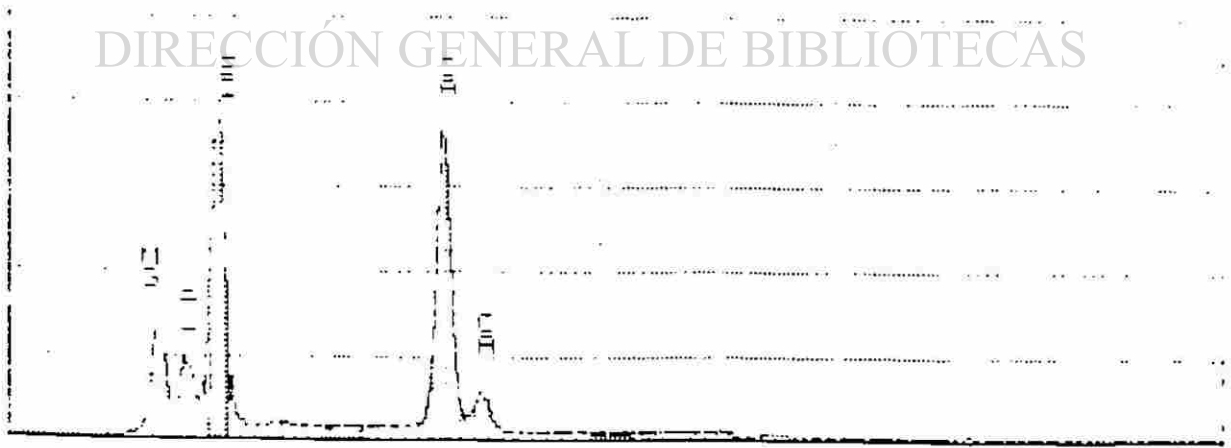
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UANL

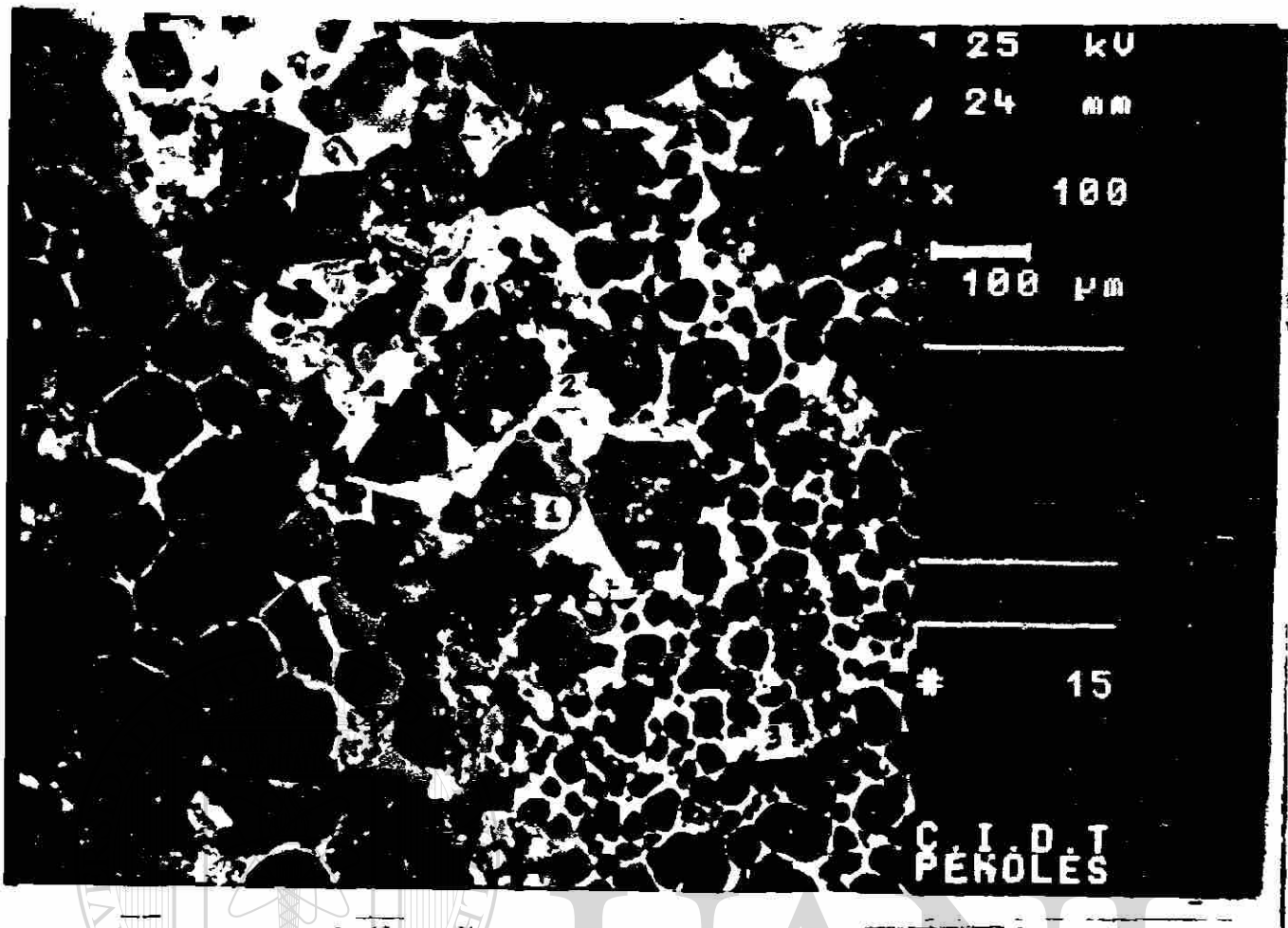
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fotografía No.8

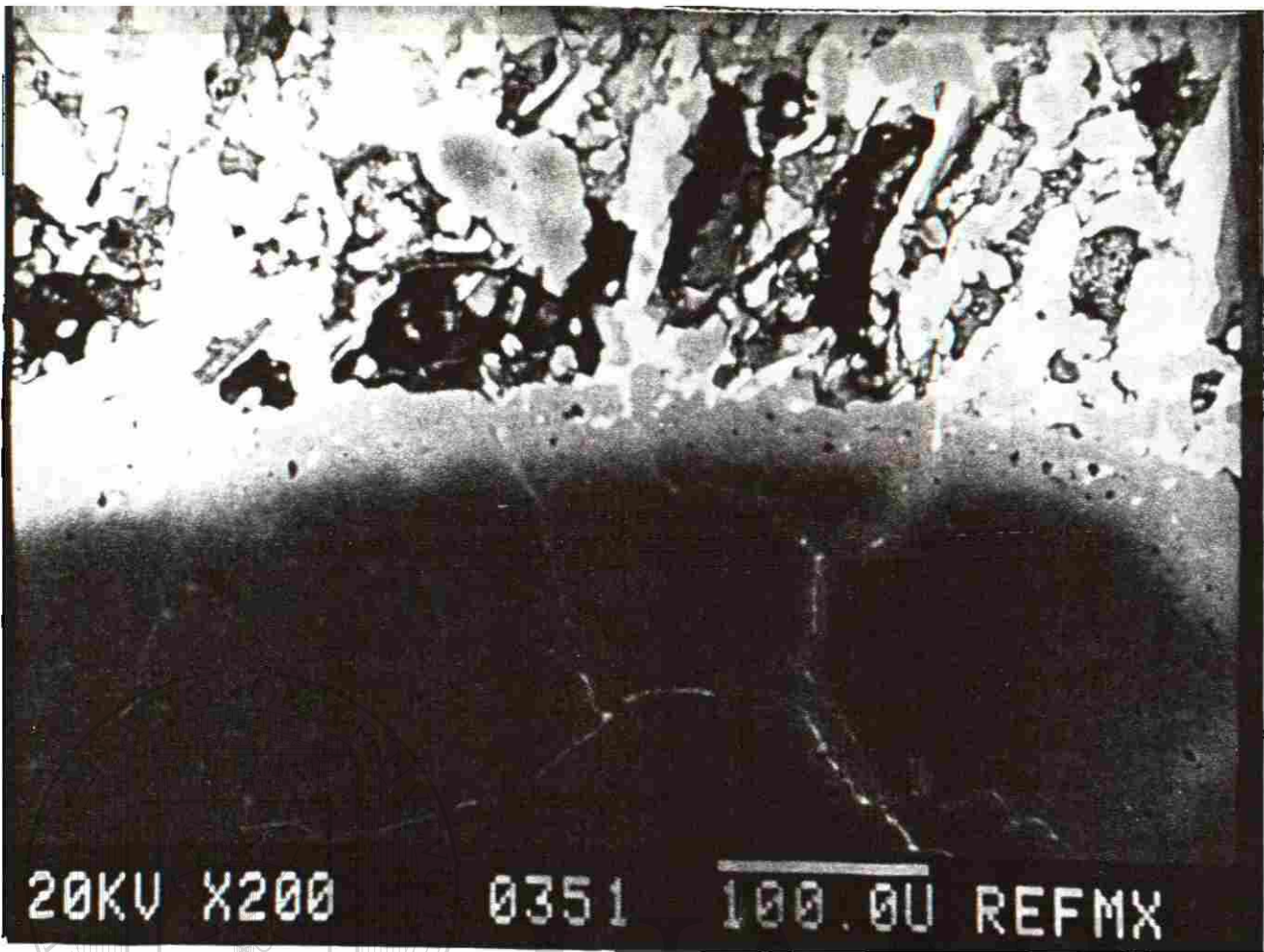
Separación de los cristales de MgO de las partículas de periclase, producto de la infiltración de escoria rica en SiO_2 - Al_2O_3 - CaO .



Fotografía No.9

Producto de reacción de la escoria con el oxido de magnesio.

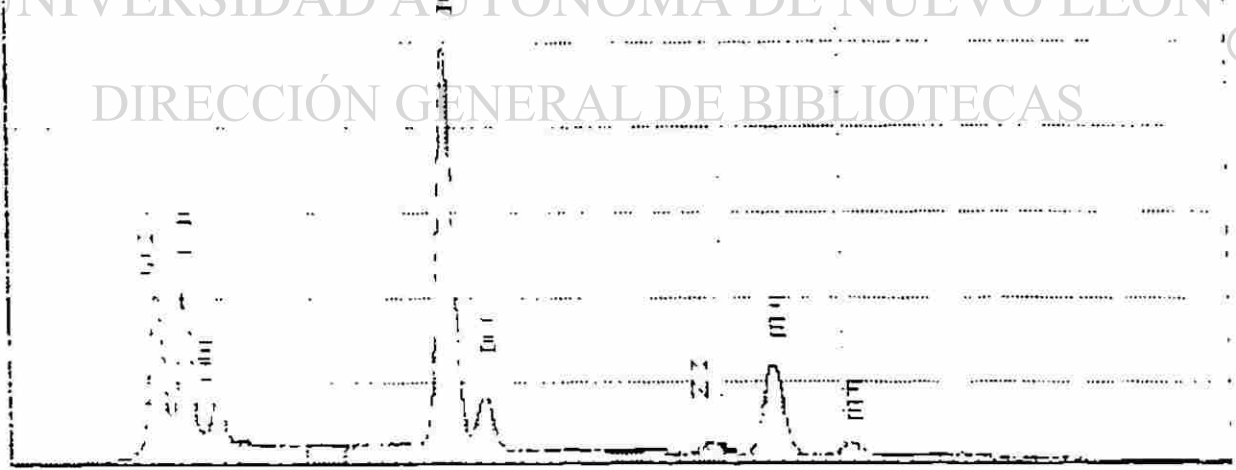
- 1.- Espinel $MgO \cdot Al_2O_3$
- 2.- Aluminatos de calcio
- 3.- Monticelita ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$)



U.A.N.L.

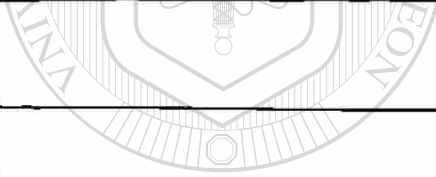
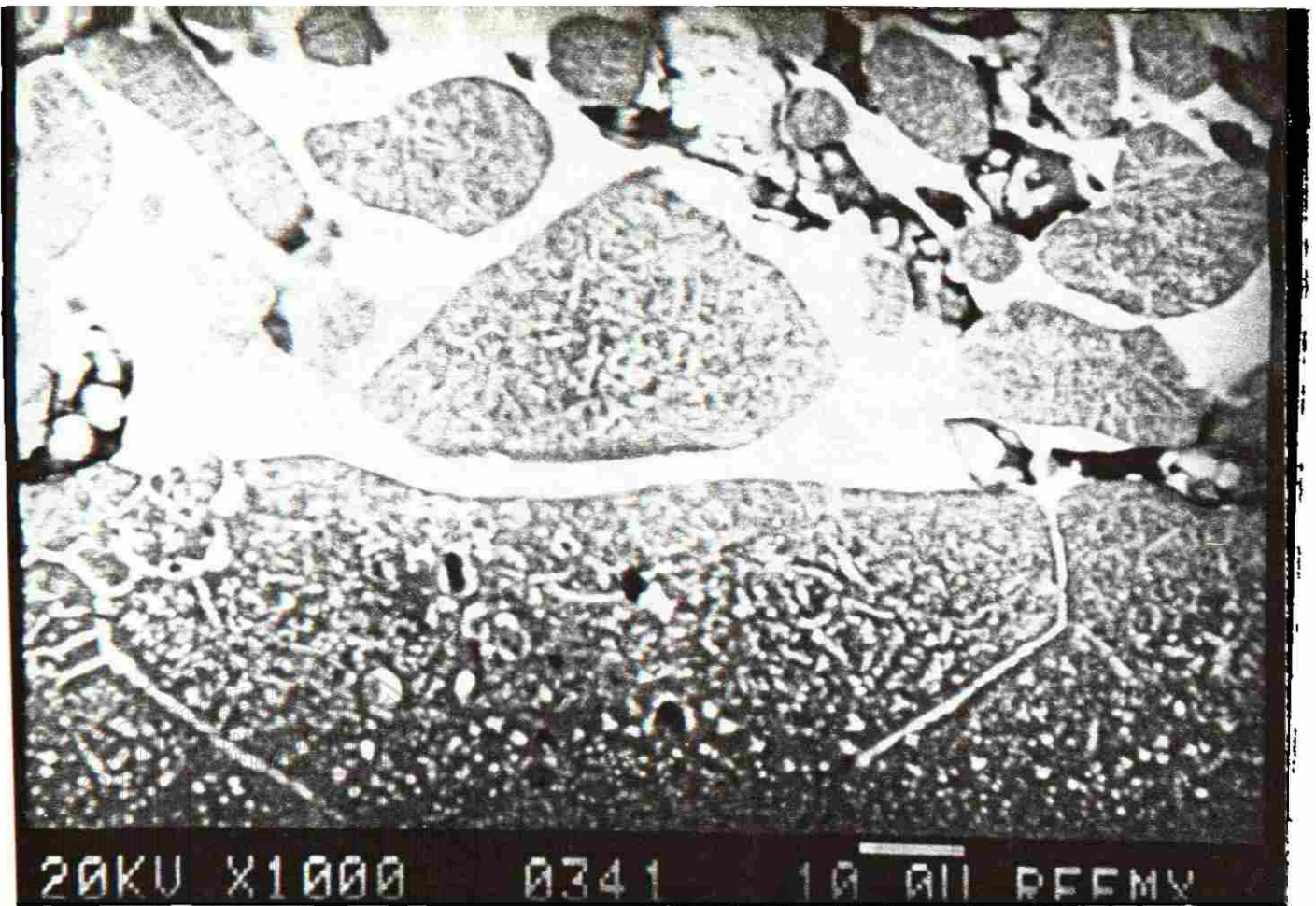
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



Fotografía No.10

Fase producto de reacción entre el ladrillo y la zona infiltrada.
La zona oscura pertenece al MgO y la fase clara es la penetración del Fe₂O₃/MnO en el MgO.



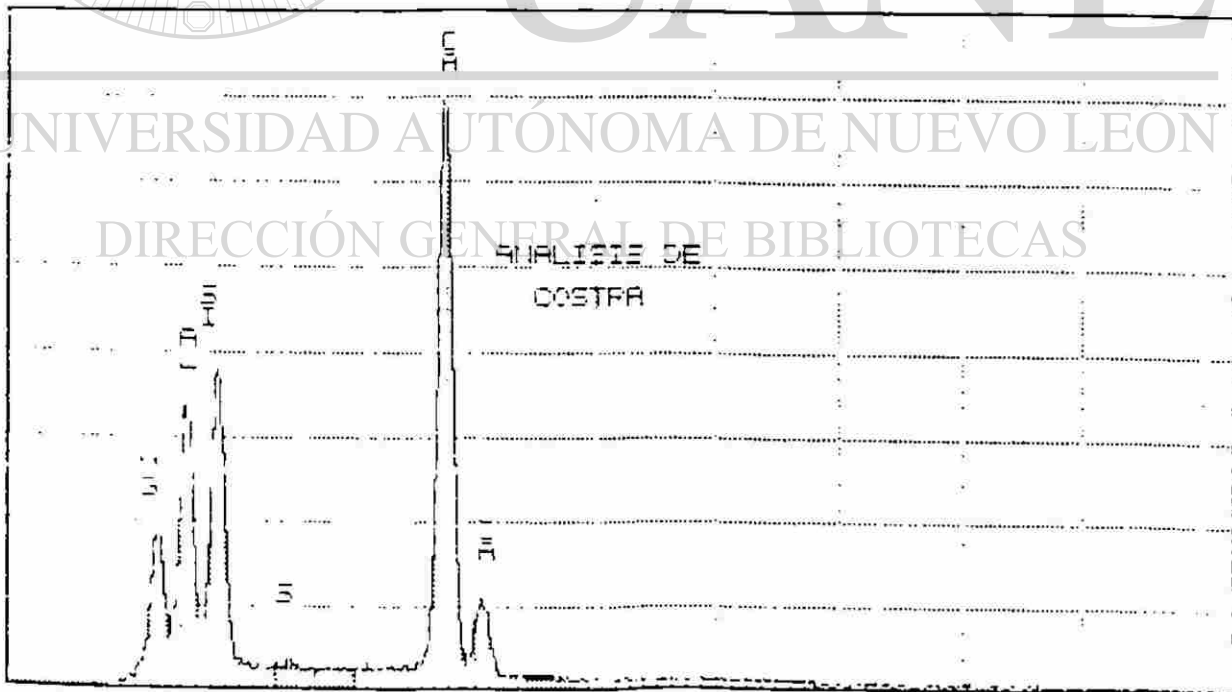
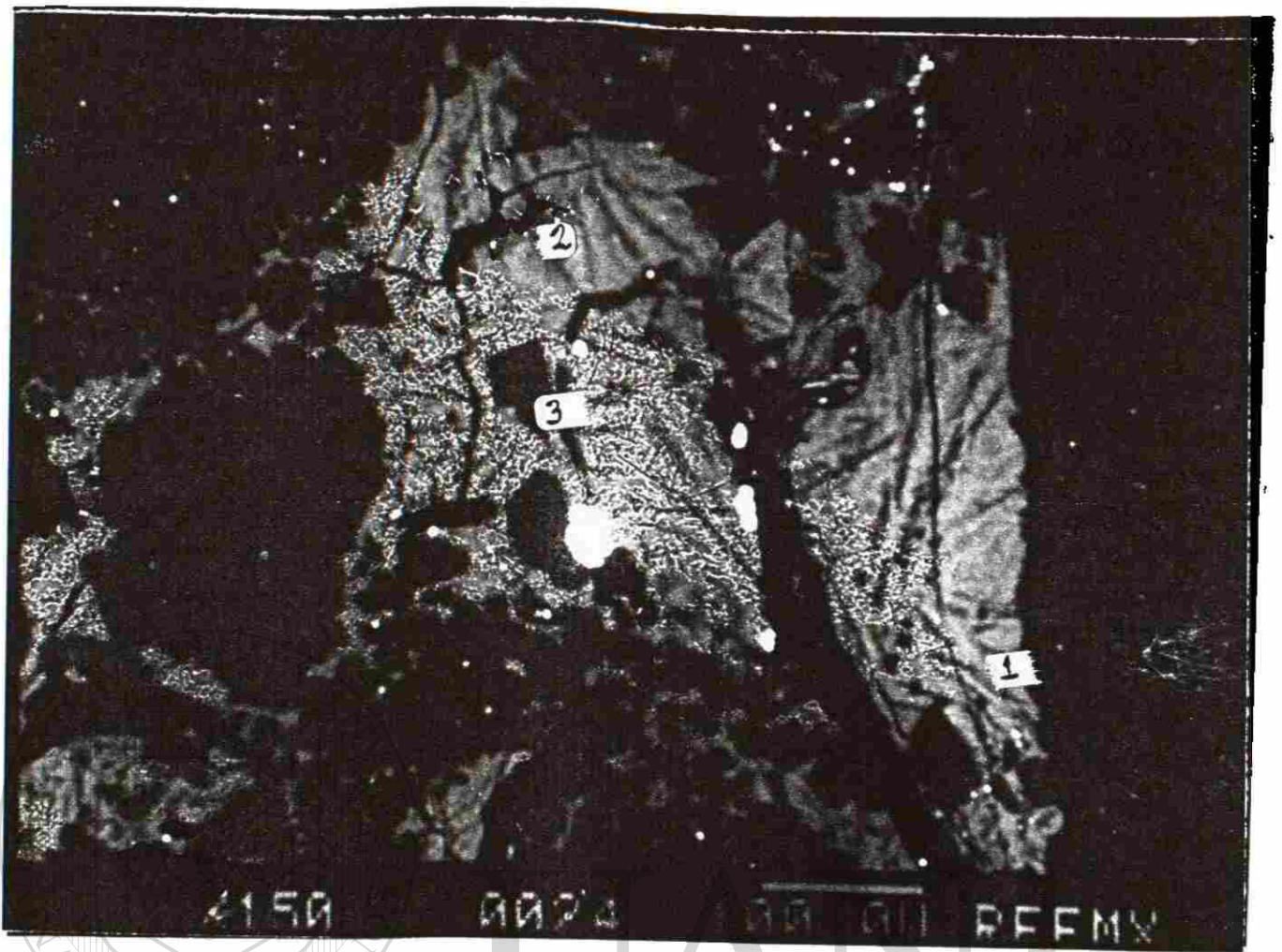
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Fotografía No.11

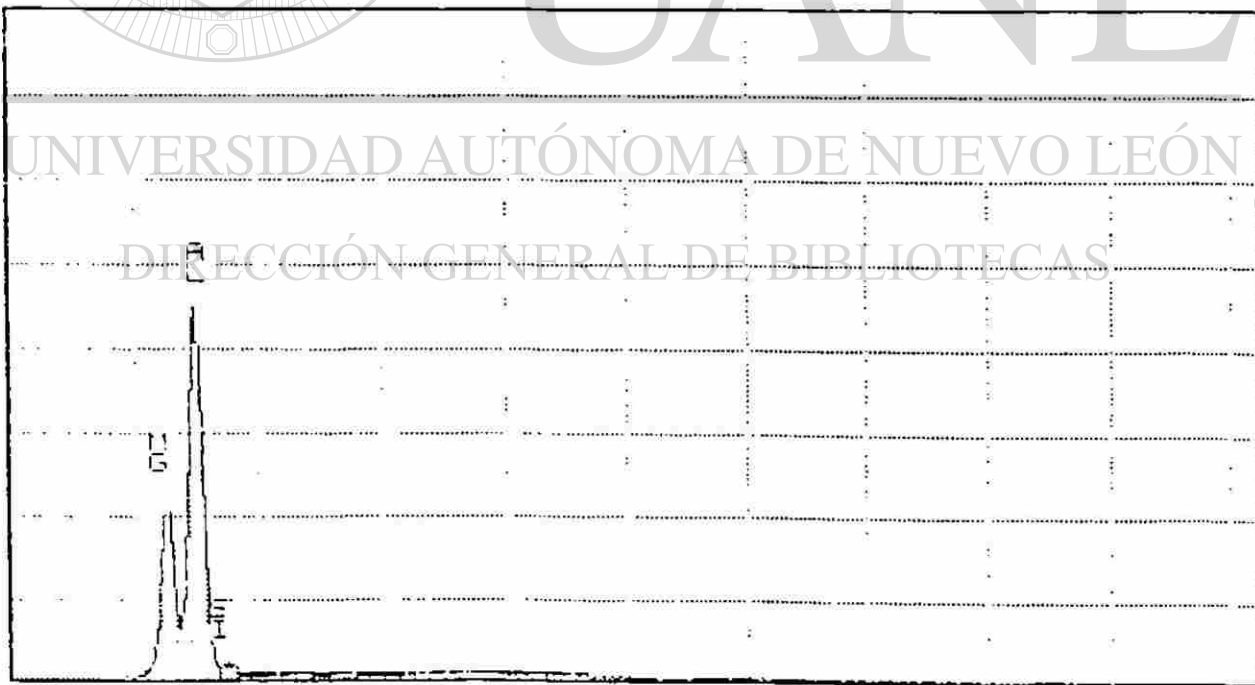
Podemos apreciar la corrosión que sufre el grano de MgO por la infiltración de Fe₂O₃ y MnO en su estructura.



Fotografía No.12

Reacción de la escoria con la cara caliente del material a base de magnesita-carbón.

- 1.- Agujas de forsterita (M,S)
- 2.- Fase clara de compuestos a base del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$
- 3.- Cristales de MgO



Fotografía No.13

Formación de espineles a base de $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ como producto de reacción entre escoria y material refractario. (Cristales angulares)

5.7.- MECANISMO DE DESGASTE PARA MATERIALES A BASE DE MAGNESITA- ESPINEL-CARBON

De acuerdo a la revisión bibliográfica realizada no se encontró información a este respecto en materiales de este tipo

El mecanismo de ataque en estos productos fue observado microscopía electrónica.

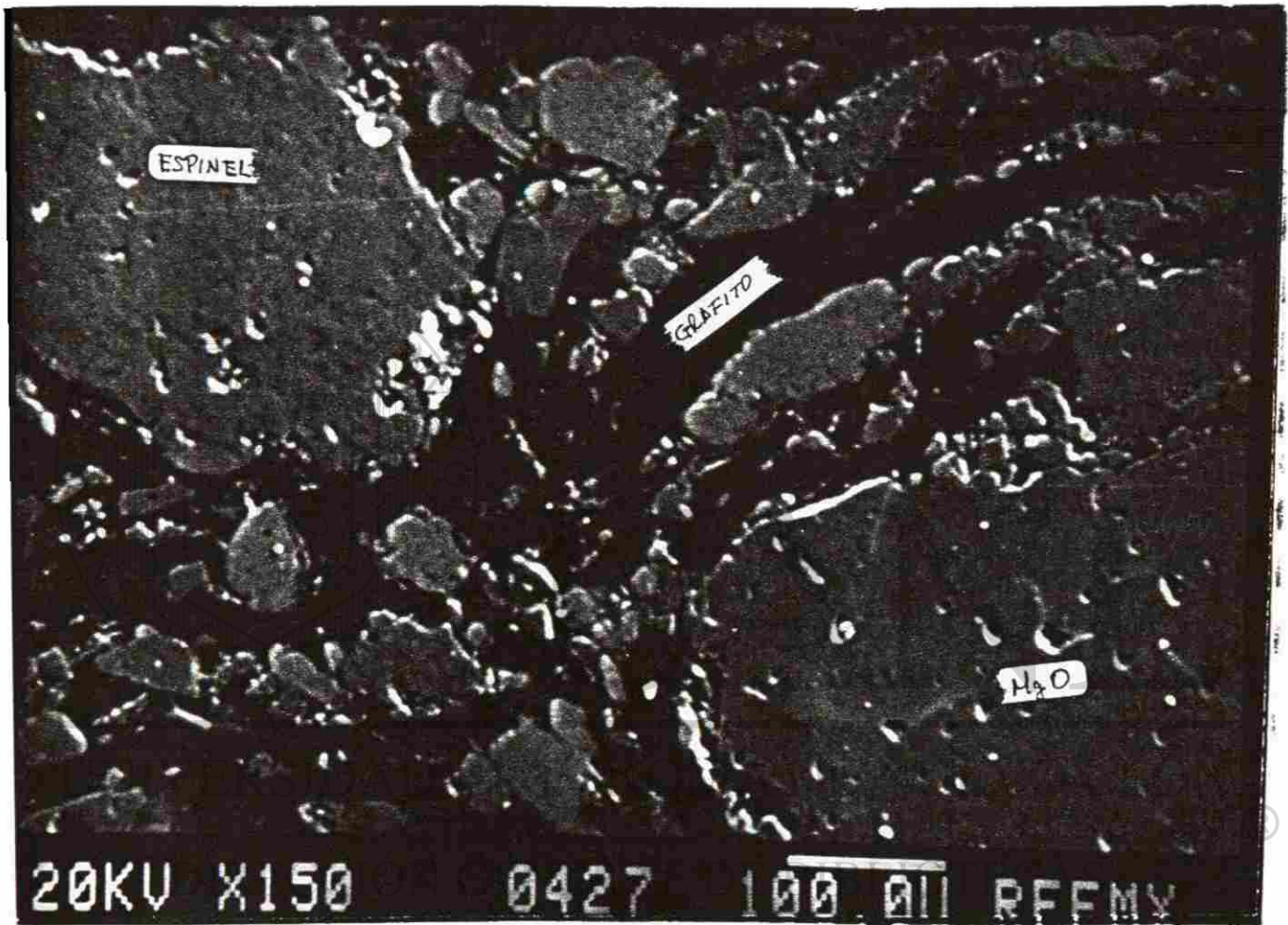
Por lo cual la estructura de un ladrillo a base de Magnesita(MgO)-Espinela($MgO \cdot Al_2O_3$)-Carbón la podemos observar en la fotografía No.14, así como, en la fotografía No.15 observamos la estructura normal de un producto a base de Espinela ($MgO \cdot Al_2O_3$)-Carbón.

El Fe_2O_3 , MnO y CaO presentes en la escoria atacan los bordes de grano del espinela.

El Fe_2O_3 y MnO se difunden en los cristales de MgO, formando una fase a base de $MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot MnO$, dando lugar a que el CaO ataque el Al_2O_3 del espinela, empezando a

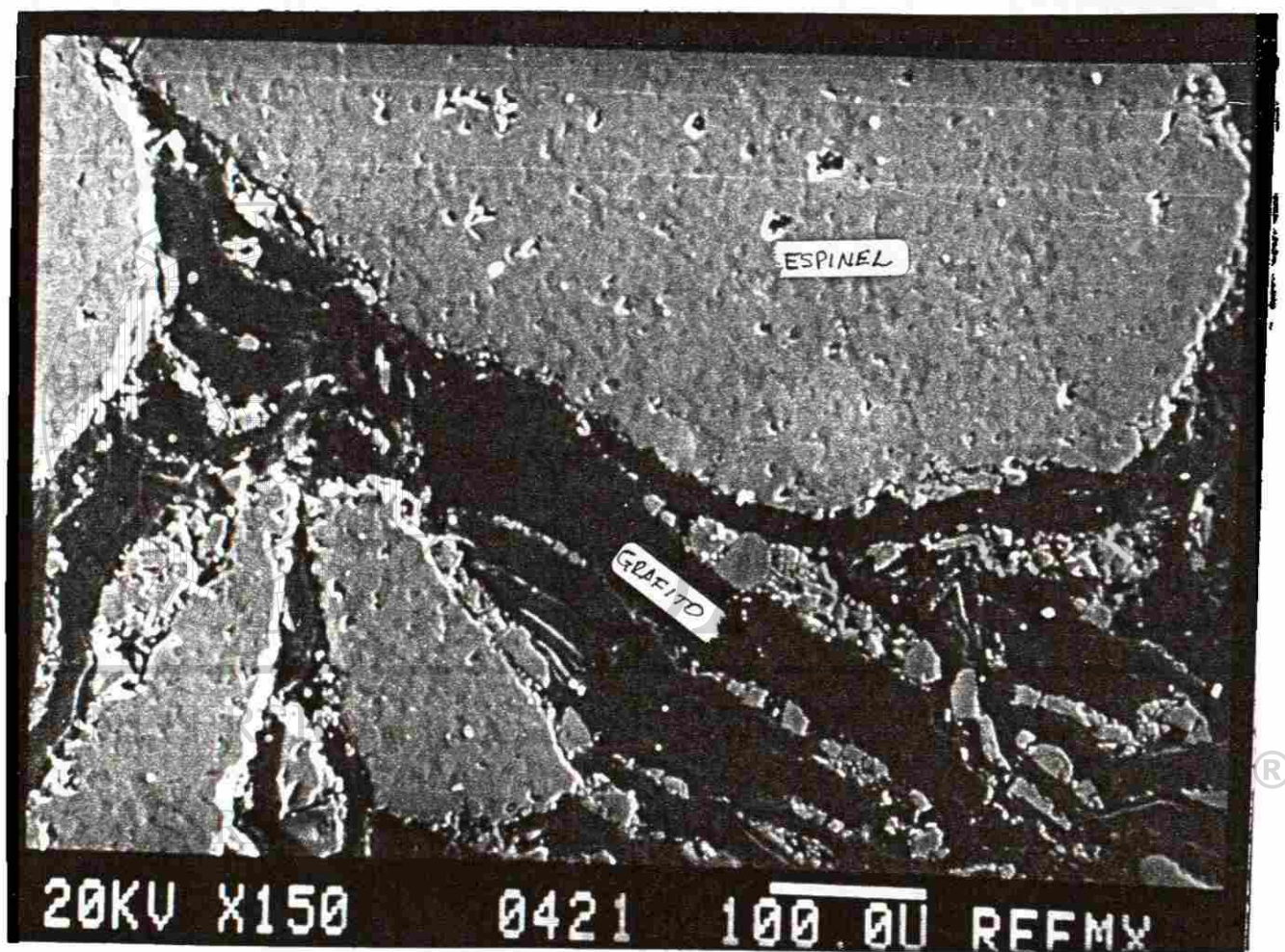
formar una fase líquida de bajo punto de fusión de $12CaO \cdot 7Al_2O_3$. (Fotografías Nos. 16, 17 y 18). Siendo esta la razón por lo que se detectan dos composiciones diferentes en el cristal del espinela.(Tabla No.24)

Una vez que ocurre esto, la cara caliente se ve afectada por esfuerzos de tipo mecánico, ocasionando su desgaste por desprendimiento y siendo más fácilmente atacada por la escoria, pasando a formar parte de ésta.



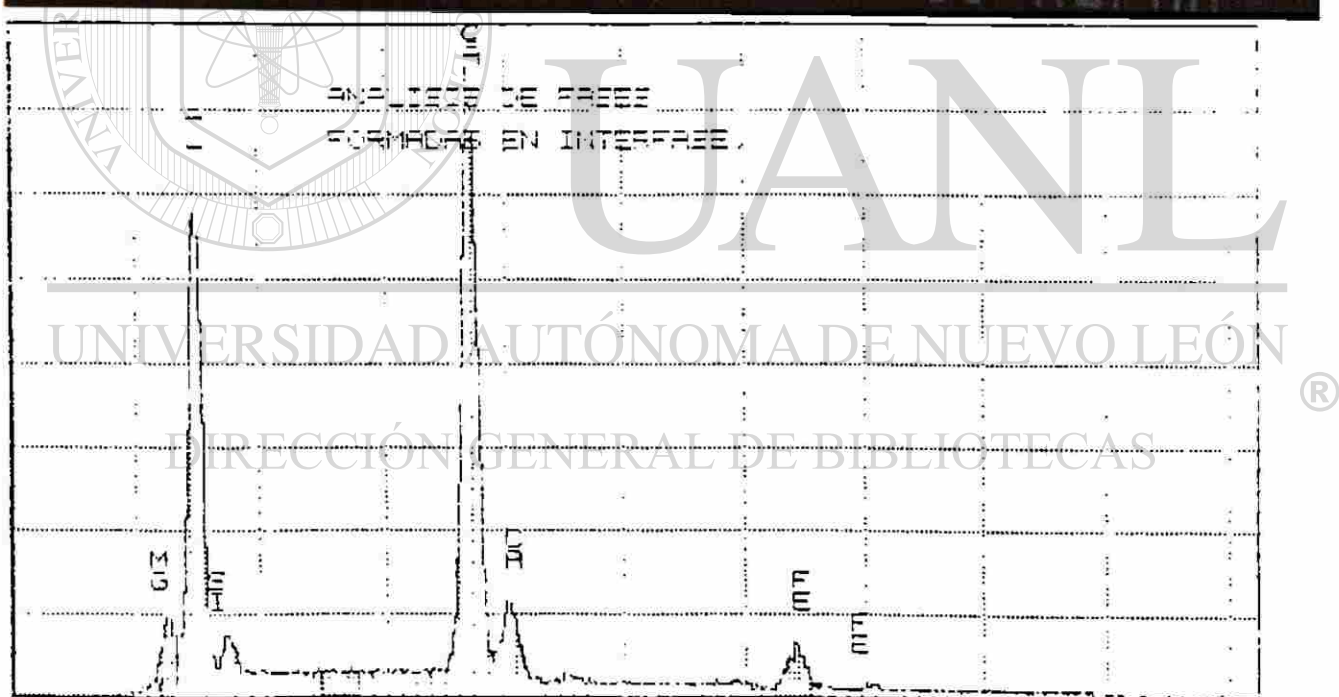
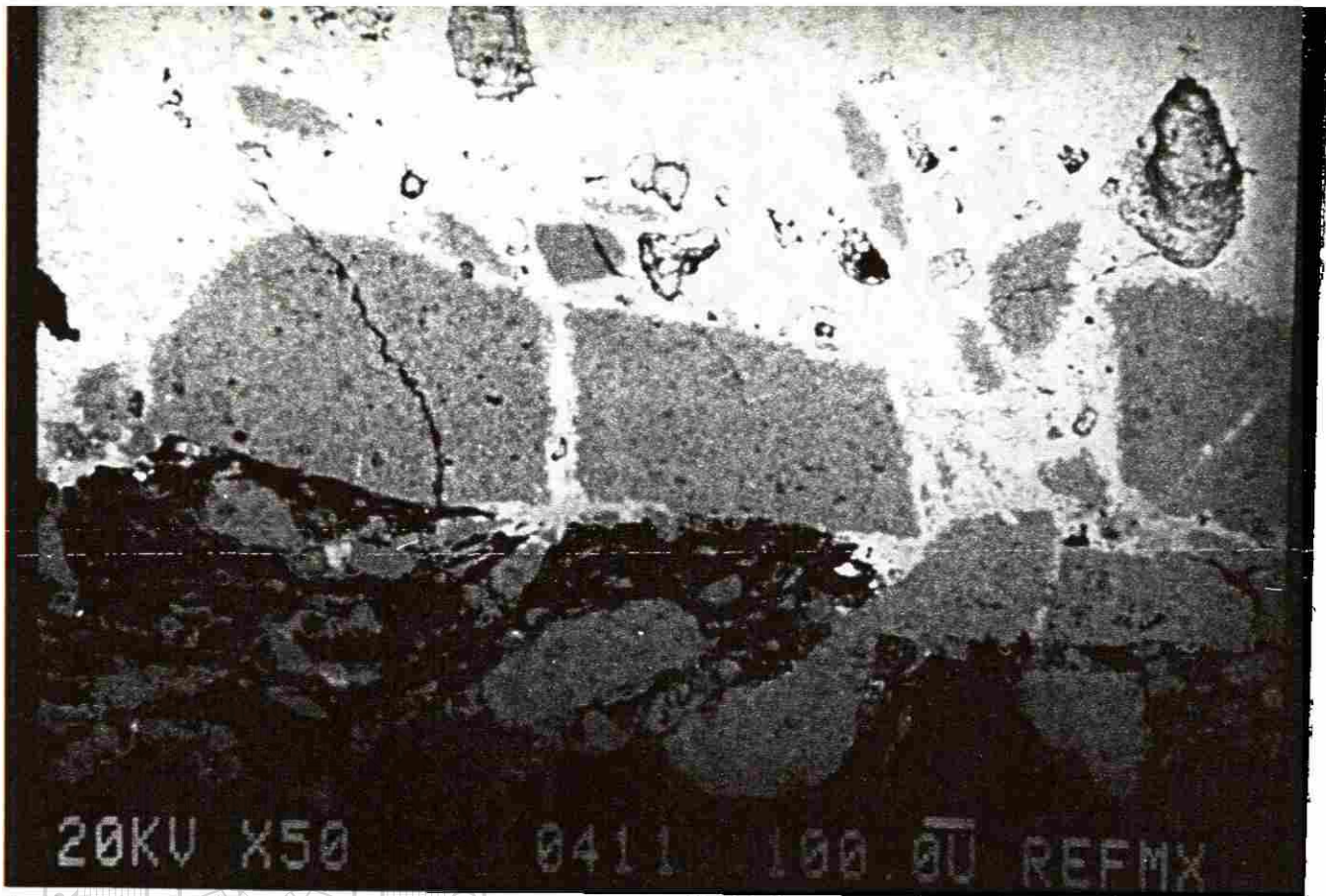
Fotografía No.14

Estructura original del material a base de magnesita (MgO) - espinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - C (grafito)



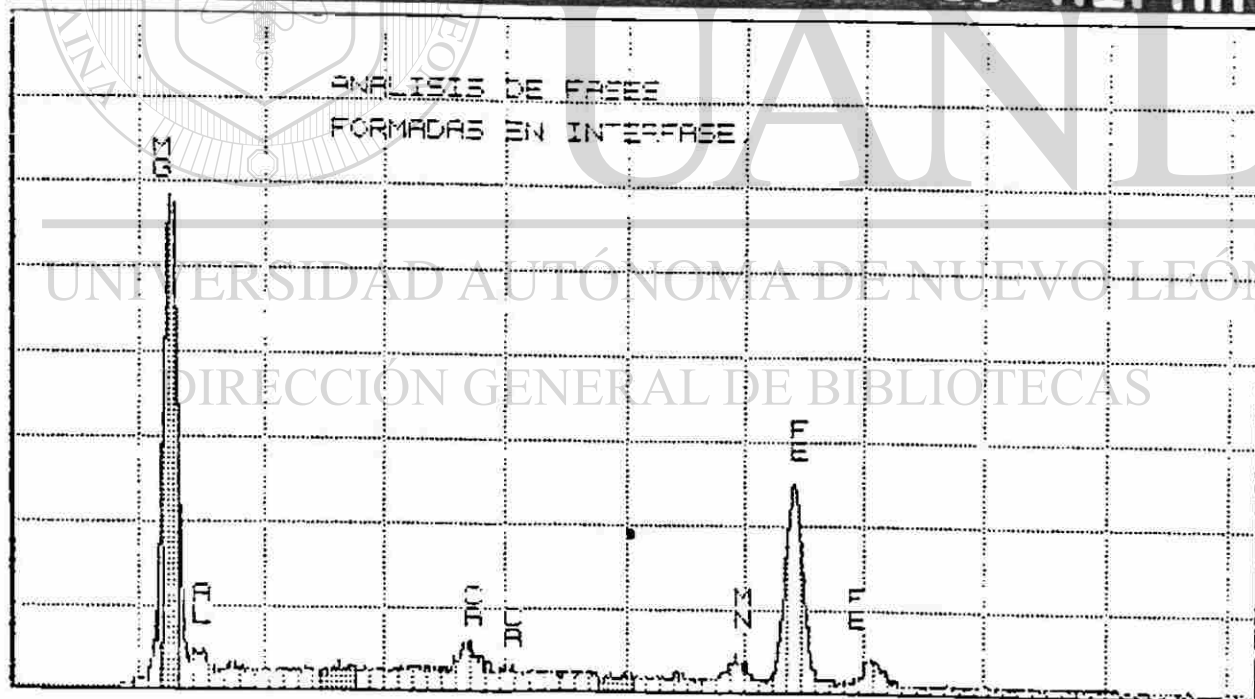
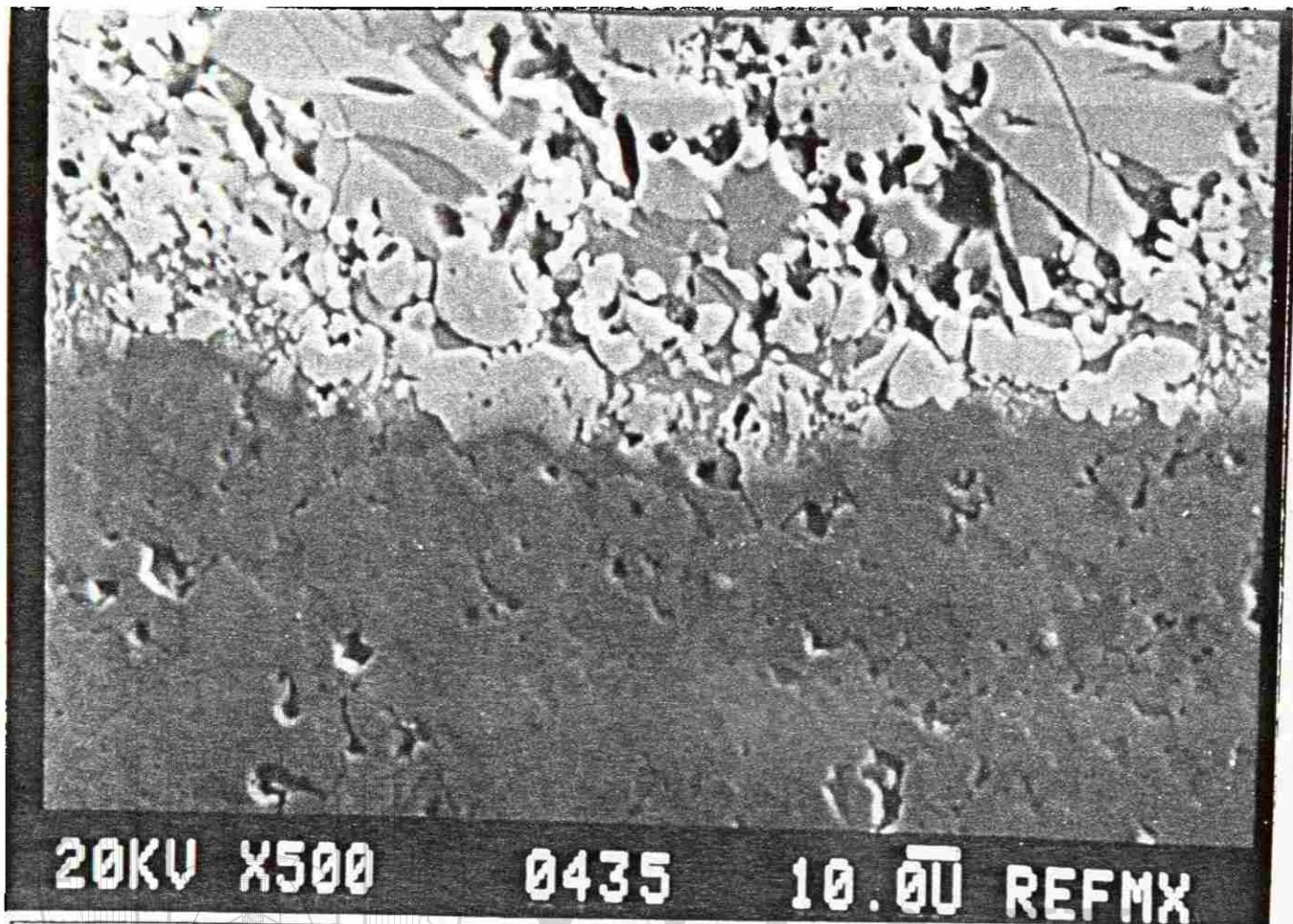
Fotografía No.15

Estructura original del material a base de espinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - C (grafito)



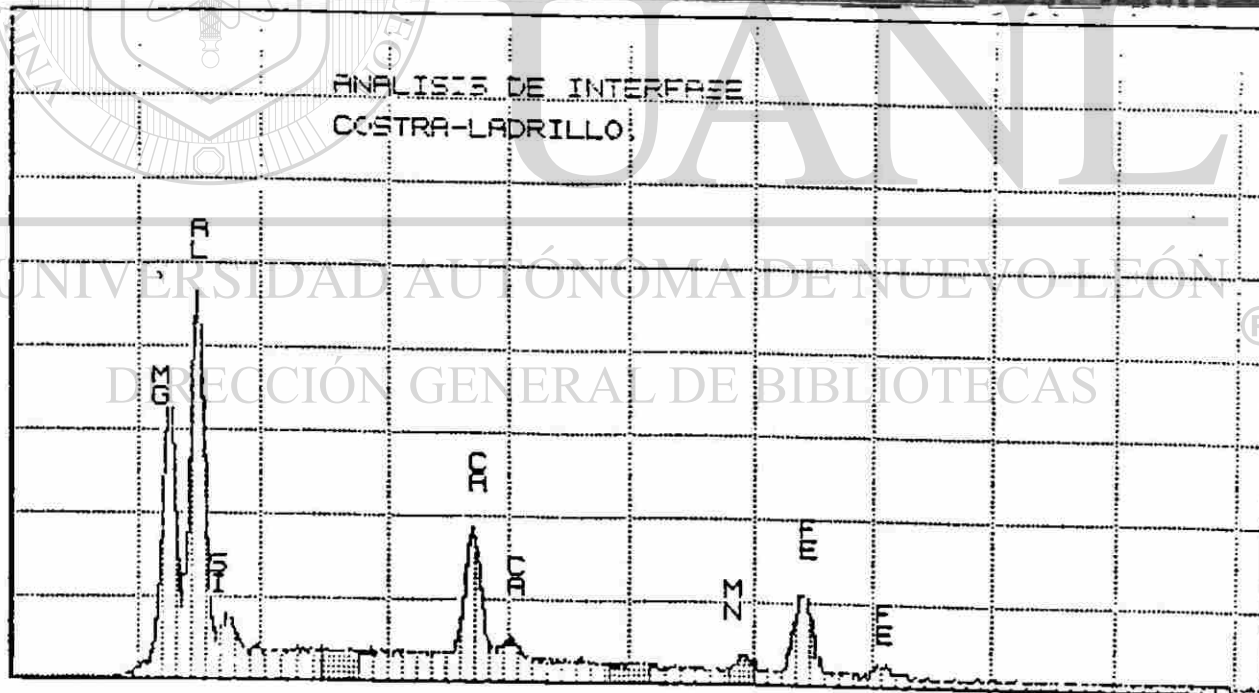
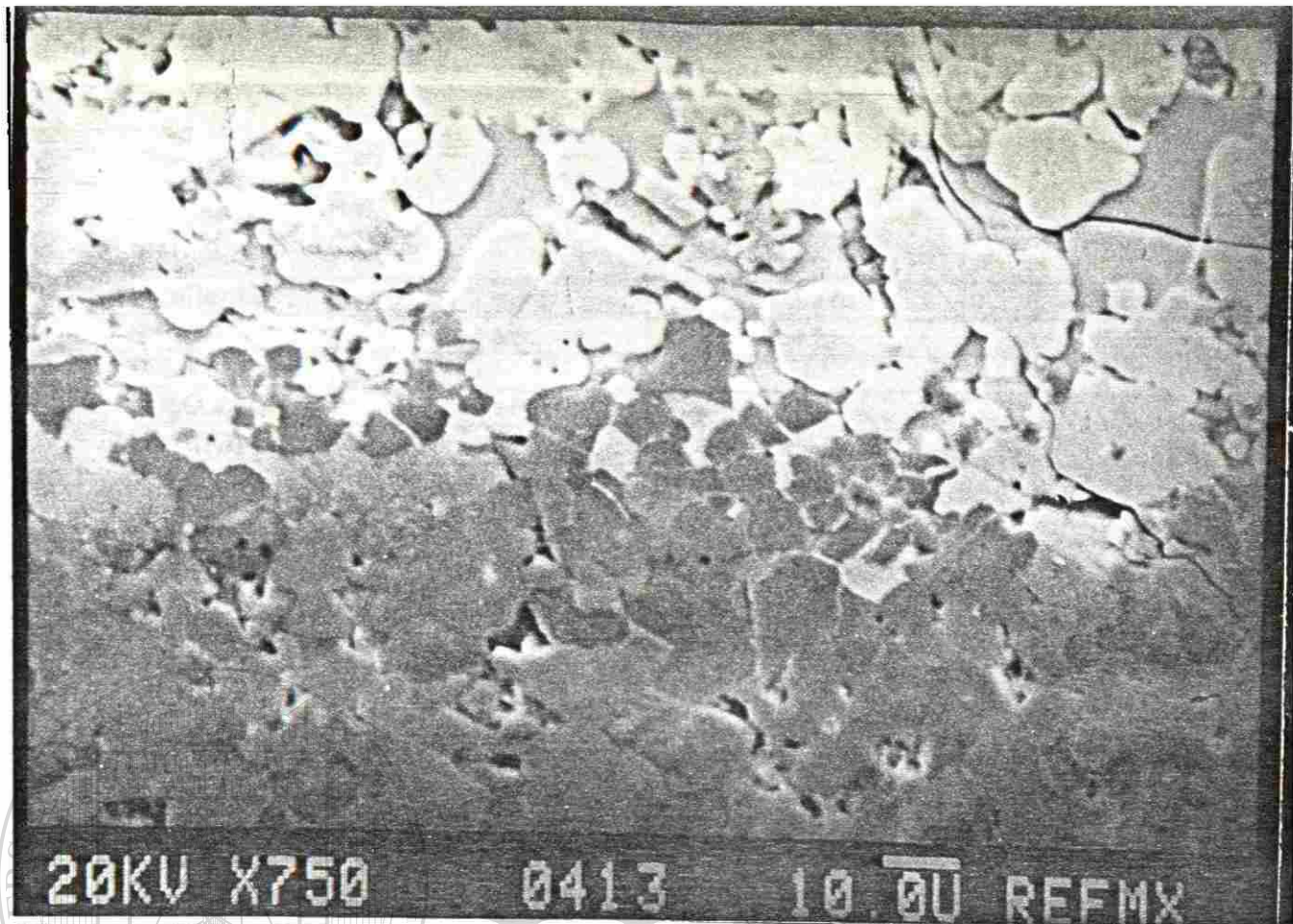
Fotografía No.16

Análisis por Microscopio Electrónico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque a base de compuestos de Al_2O_3 y CaO (Posible formación de $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)



Fotografía No.17

Análisis por Microscopio Electrónico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque por compuestos a base de $Fe_2O_3 - MnO$.



Fotografía No.18

Análisis por Microscopio Eléctrico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque por compuestos a base de Fe_2O_3 - MnO - SiO_2 - CaO .

Distancia desde:

Cara caliente	0 - 2 cms	2 - 4 cms	4 - 6 cms
MgO	++++	++++	++++
M ₂ S	++	+	-
3CaO.MgO.2SiO ₂	++++	+++	+
MgO.Al ₂ O ₃	++	-	-

MATERIALES A BASE DE MAGNESIA - CARBON (20%)

Distancia desde:

Cara caliente	0 - 2 cms	2 - 4 cms	4 - 6 cms
MgO	++++	++++	++++
MgO.Al ₂ O ₃	+++	++++	++++
3CaO.MgO.2SiO ₂	++	+	-
12CaO.7Al ₂ O ₃	+	-	-

MATERIALES A BASE DE MAGNESIA - ESPINEL- CARBON (20%)

Distancia desde:

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

MATERIALES A BASE DE ESPINEL- CARBON (20%)

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

Tabla No.24.- Cambios de composición química de la cara caliente hacia la parte intermedia y fría del material en prueba de ataque por escoria, método dinámico a 1650°C.

6.0.- CONCLUSIONES

La resistencia a la hidratación fue superior en los productos a base de $MgO.Al_2O_3-C$ a medida que se incrementaba la adición de espinel comparativamente a los productos de $MgO - C$ durante esta prueba.

El efecto del Al y Al + Si en las propiedades físicas obtenidas nos muestra un incremento en el módulo de ruptura en caliente a $1400^{\circ}C.$, en comparación a los otros aditivos adicionados.

Mejor resistencia al ataque por escoria, comparativamente a los materiales convencionales a base de $MgO-C$ siendo, su ataque selectivo, primeramente hacia el MgO y posteriormente al Al_2O_3 que forman el espinel. Ocasionando un desgaste mas lento comparativamente a productos de $MgO - C$ solamente, confirmando que la presencia de esta segunda fase sólida es siempre beneficiosa.

La alteración de la cara caliente hacia la cara intermedia y fría del material en la prueba por ataque de escoria, método dinámico, no se pierde, se comporta igual a un material a base de $MgO - C$.

Este sistema presentó mejores propiedades termo-mecánicas Espinel-Carbón ($MgO.Al_2O_3-C$) y Magnesita-Espinel-Carbón ($MgO-MgO.Al_2O_3-C$) en la prueba de ataque por escoria, método dinámico, ante esfuerzos por choque térmico y ataque químico comparativamente a productos similares a base de $MgO-C$.

La formación del carburo de silicio detectado por Difracción de Rayos X en los productos a base de carbón con magnesita y espinel, se considera muy beneficiosa, debido a que contribuye a incrementar sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

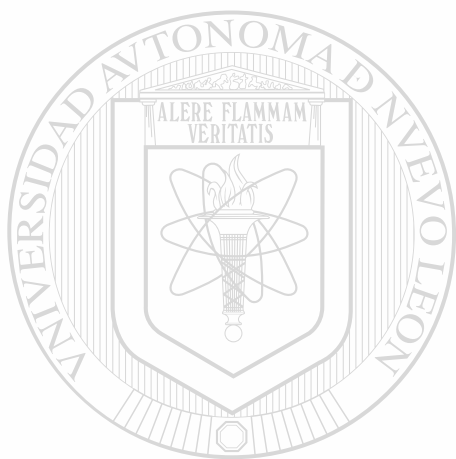
El material a base de magnesita- espinel-carbón durante la prueba de ataque por escoria método dinámico no presentó penetración de acero entre los ladrillos de prueba. Esto nos indica una expansión del material igual al ladrillo convencional MgO - C. Por lo que no se requiere mortero o cualquier otro tipo de juntas de expansión ni material de relleno entre la cara fría del material y el revestimiento de seguridad. Esto ahorra dinero y aumentando la capacidad del equipo donde será colocado. (Horno de Arco Eléctrico, Convertidores al oxígeno y ollas)

Por todo lo anterior y ante las características que presentan estos materiales a base de espinel con carbón a las diferentes pruebas a que fueron sometidos tanto de propiedades mecánicas en frío como en caliente y de ataque de escoria e hidratación consideramos que presenta ventajas favorables sobre los productos convencionales a base de MgO-Carbón, como es su mayor resistencia a la hidratación, su buena resistencia mecánica tanto en frío como a 1400°C., así como, su zona carbonizada y sobre todo, la resistencia del ataque por escoria selectivo, considerando que todos estos factores deben incrementar la vida del material refractario en servicio.

Este material es una alternativa viable para ser usado en la industria del acero.

En base a resultados obtenidos en la primera y segunda parte de este trabajo, la composición con 40% MgO - 40% MgO.Al₂O₃ - 20% C con adición de metales antioxidantes, fue la que presentó las mejores características en propiedades y resistencia a esfuerzos mecánicos a alta temperatura. Por ésto se recomienda como primera alternativa a ser probada en Honos de Arco Eléctrico, Convertidores al Oxígeno y especialmente en ollas de metalurgia secundaria.

Como futuras investigaciones se recomienda estudiar el comportamiento de los diferentes tipos de escoria provenientes de los procesos de ollas de refinación secundaria, hornos de arco eléctrico y convertidores al oxígeno en materiales refractarios a base de espineles $MgO \cdot Al_2O_3$, con diferentes relaciones MgO/Al_2O_3 , como es mostrado en la tabla No.2.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

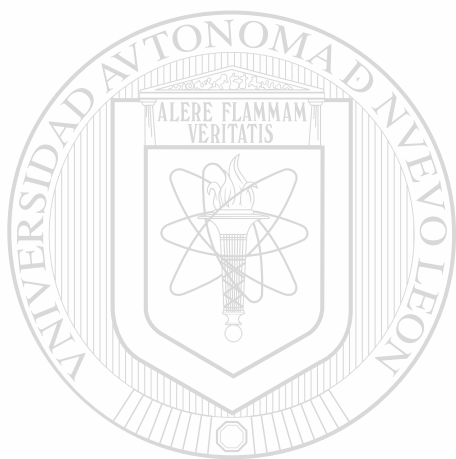
BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Velasco y U. Ortiz. Cambios fisico-químicos de un refractario MgO-C después de servicio en Horno de Arco Eléctrico. Tesis. Universidad Autónoma de Nuevo León 1992
- 2) B. Brezny y R.A. Landy. Microstructural and chemical changes of pitch-impregnated magnesite brick under reducing conditions. Trans. J. B. Ceramic Soc. 71(6) 163-170 (1972).
- 3) T. Ishibashi y T. Matsumura. "Behaviors of flake graphites on magnesia clinkers in magnesia-carbon refractories. Taikabutsu Overseas 3(4), 3-13, June 1983.
- 4) T. Horio, H. Fukuoka y K. Asano. "Evaluation of applicability of Mg-C brick to converters and its effect. Taikabutsu Overseas 6(1) 11-15 1986
- 5) H. Barthel y E. Kaltner. The effect of carbon in carbon-containing magnesia-bricks on the wear in basic oxygen furnaces. 1st. Int. Refractories. Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983. Pg.91-104
- 6) A. Yamaguchi. Control the oxidation-reduction in MgO-C Refractories. Taikabutsu Overseas 4(1) 32-37. 1984
- 7) A. Watanabe. Effects of metallic elements addition on the properties of magnesia carbon bricks. 1st. Int. Conf. Refractories. Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983. Pg. 125-142
- 8) K. Tabata. A study on oxidation-reduction reaction in MgO refractories. Taikabutsu Overseas 8(4) 3-10. 1988
- 9) T. Matsumura. Properties of magnesia-carbon bricks containing aluminum or aluminum alloys. Taikabutsu Overseas 8(4), 24-26 (1988)
- 10) C. R. J. Leonard y R. H. Herron. Significance of oxidation-reduction reactions within BOF refractories. Journal Amer. Cer. Soc. Vol.55 (1972) 1, pgs. 1-6
- 11) S.C. Carniglia. Limitations of internal oxidation-reduction reactions in BOF refractories. Bulletin Amer. Cer. Soc. Vol.52 (1973) 2, pgs. 160-165
- 12) Tadeus Rymon-Lipinsky. Reactions of metal additives in magnesia-carbon bricks in a oxygen converter. 1990
- 13) A. Yamaguchi. "Behavior of SiC and Al added to carbon-containing refractories". Taikabutsu Overseas. Vol.4 No.3 pgs.14-18. 1984

14) N. Nameishi, T. Ishihashi y K. Hosokawa. Reaction between magnesia and carbon in magnesia- carbon brick for Steel-Making furnaces. A.C.S. 84th. Annual Meeting. May 2-5, 1982. Pgs. 1-20.

15) A. Yamaguchi. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium-compounds in carbon-containing refractories. Taikabutsu Overseas 7(2) 11-16.1987

16) S. Hanagiri. Effects of the addition of metal and CaB6 to magnesia carbon bricks for converters. Taikabutsu Overseas. Vol.13 (3) pgs.20-27. 1993

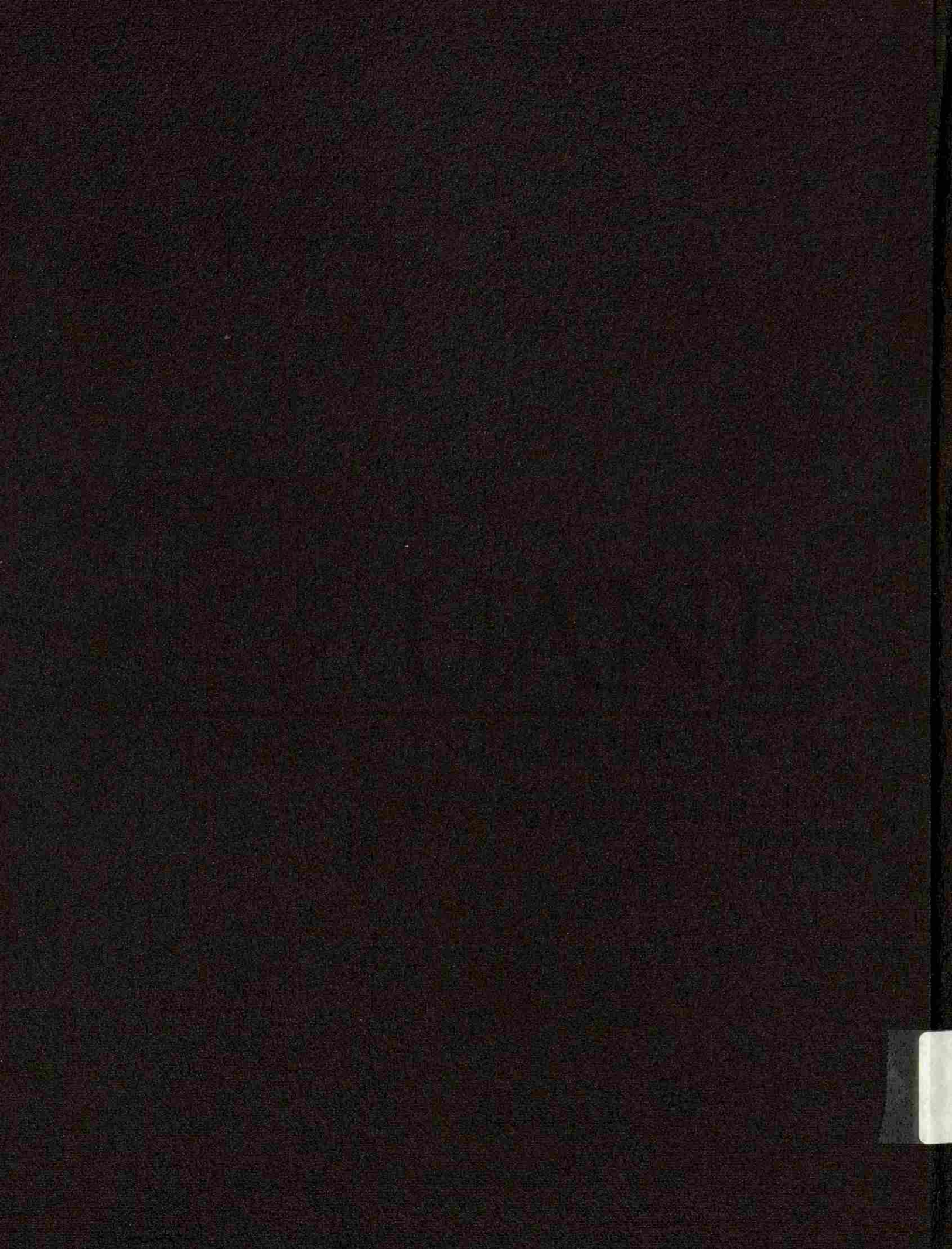


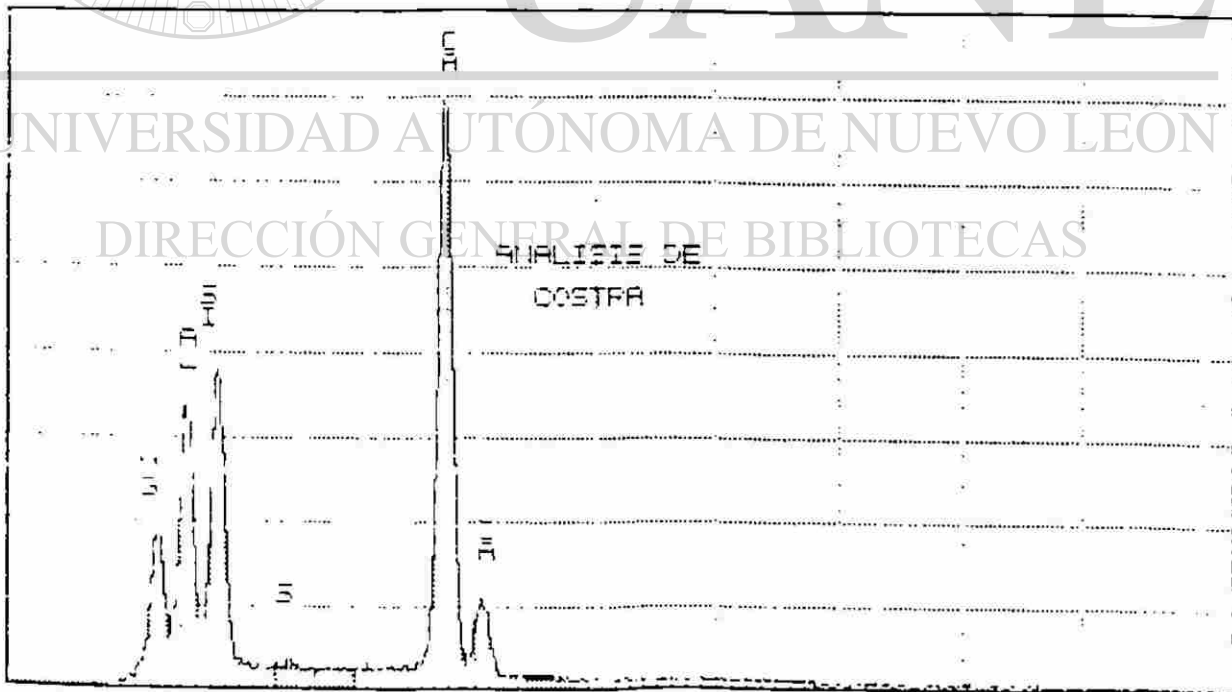
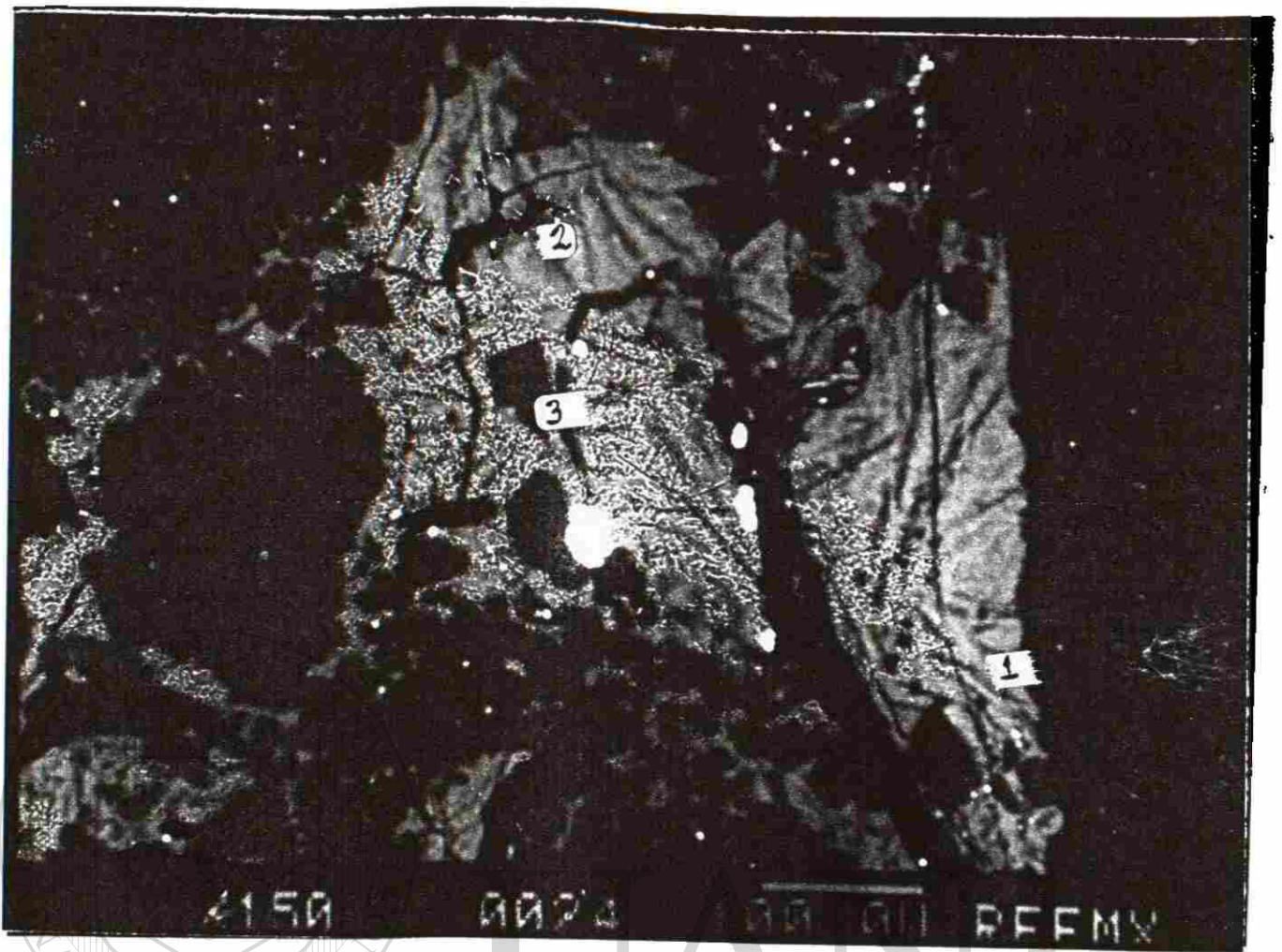
UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

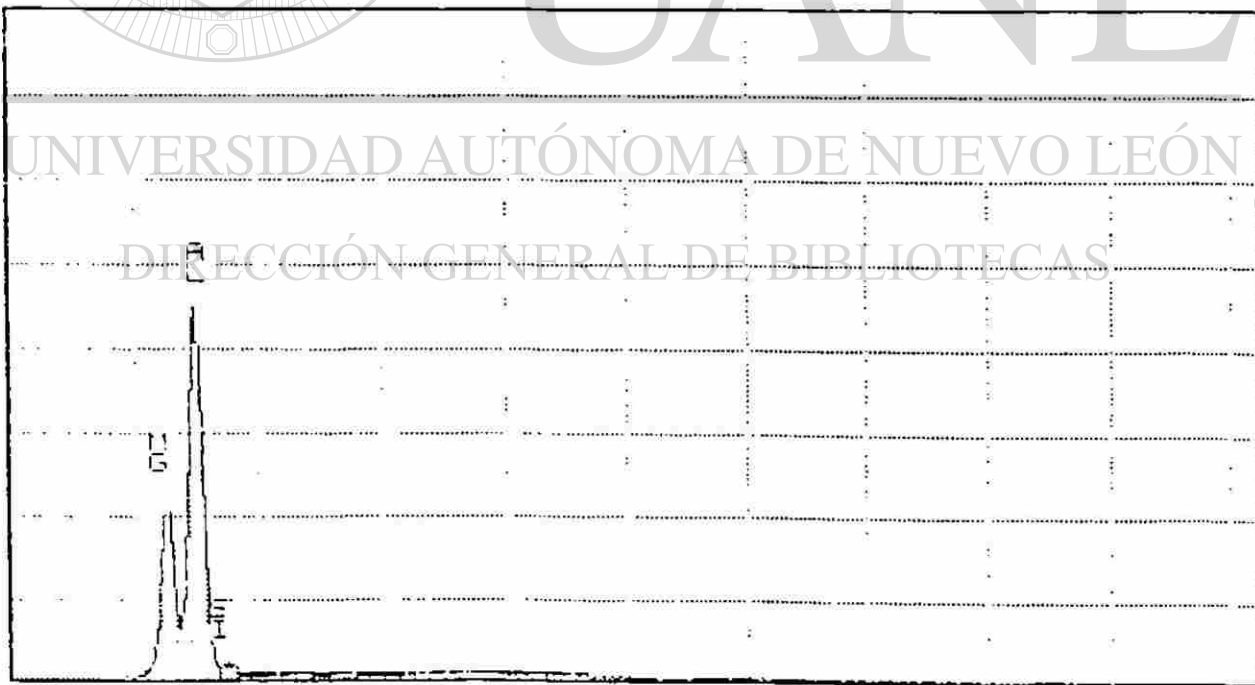




Fotografía No.12

Reacción de la escoria con la cara caliente del material a base de magnesita-carbón.

- 1.- Agujas de forsterita (M,S)
- 2.- Fase clara de compuestos a base del sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$
- 3.- Cristales de MgO



Fotografía No.13

Formación de espineles a base de $MgO \cdot Al_2O_3$ como producto de reacción entre escoria y material refractario. (Cristales angulares)

5.7.- MECANISMO DE DESGASTE PARA MATERIALES A BASE DE MAGNESITA- ESPINEL-CARBON

De acuerdo a la revisión bibliografica realizada no se encontro información a este respecto en materiales de éste tipo

El mecanismo de ataque en estos productos fue observado microscopía electrónica.

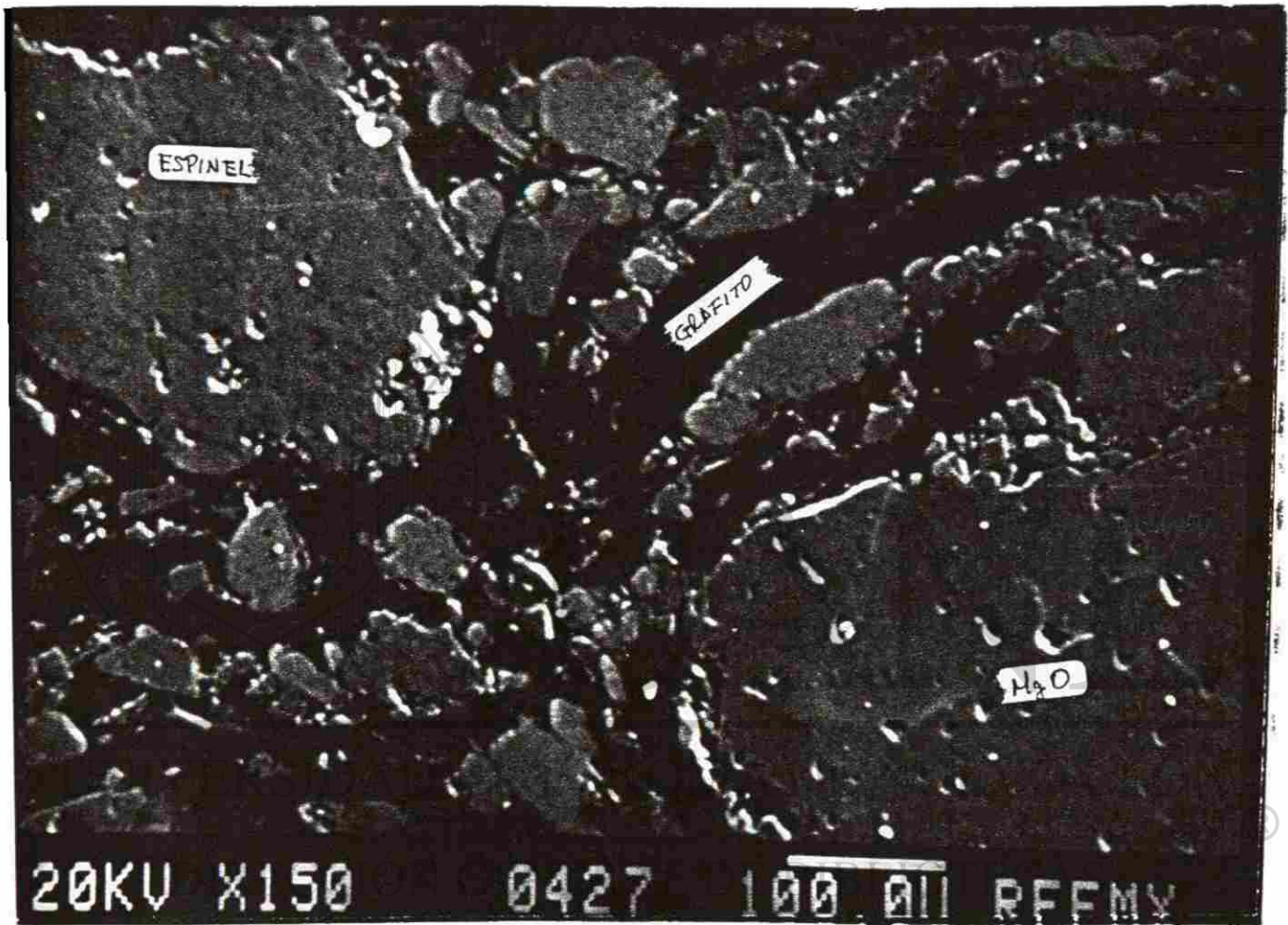
Por lo cual la estructura de un ladrillo a base de Magnesita(MgO)-Espinela(MgO.Al₂O₃)-Carbón la podemos observar en la fotografia No.14, así como, en la fotografia No.15 observamos la estructura normal de un producto a base de Espinela (MgO.Al₂O₃)-Carbón.

El Fe₂O₃, MnO y CaO presentes en la escoria atacan los bordes de grano del espinela.

El Fe₂O₃ y MnO se difunden en los cristales de MgO, formando una fase a base de MgO-Fe₂O₃-MnO, dando lugar a que el CaO ataque el Al₂O₃ del espinela, empezando a

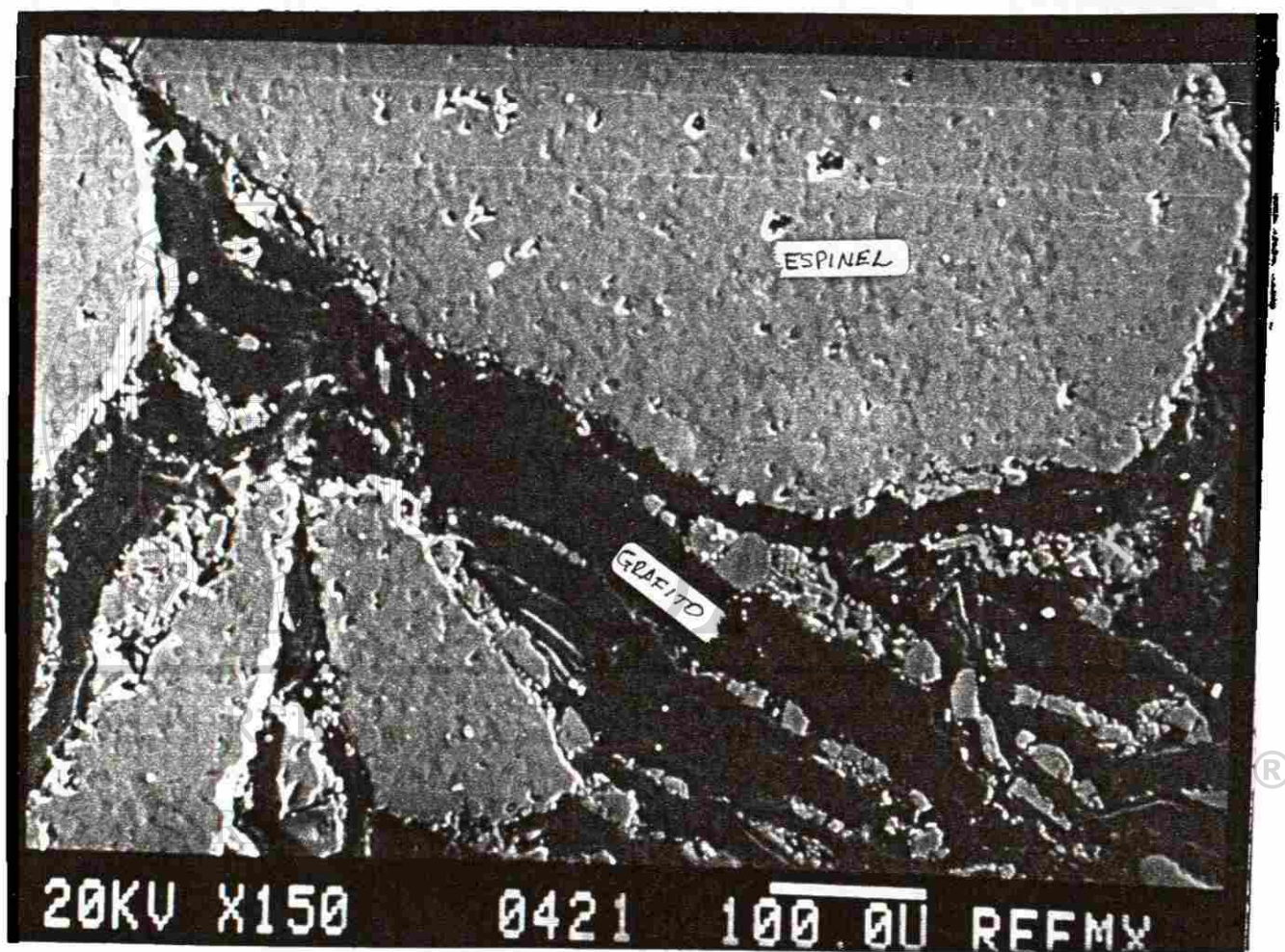
formar una fase líquida de bajo punto de fusión de 12CaO.7Al₂O₃. (Fotografias Nos. 16, 17 y 18). Siendo esta la razón por lo que se detectan dos composiciones diferentes en el cristal del espinela.(Tabla No.24)

Una vez que ocurre esto, la cara caliente se ve afectada por esfuerzos de tipo mecánico, ocasionando su desgaste por desprendimiento y siendo más fácilmente atacada por la escoria, pasando a formar parte de ésta.



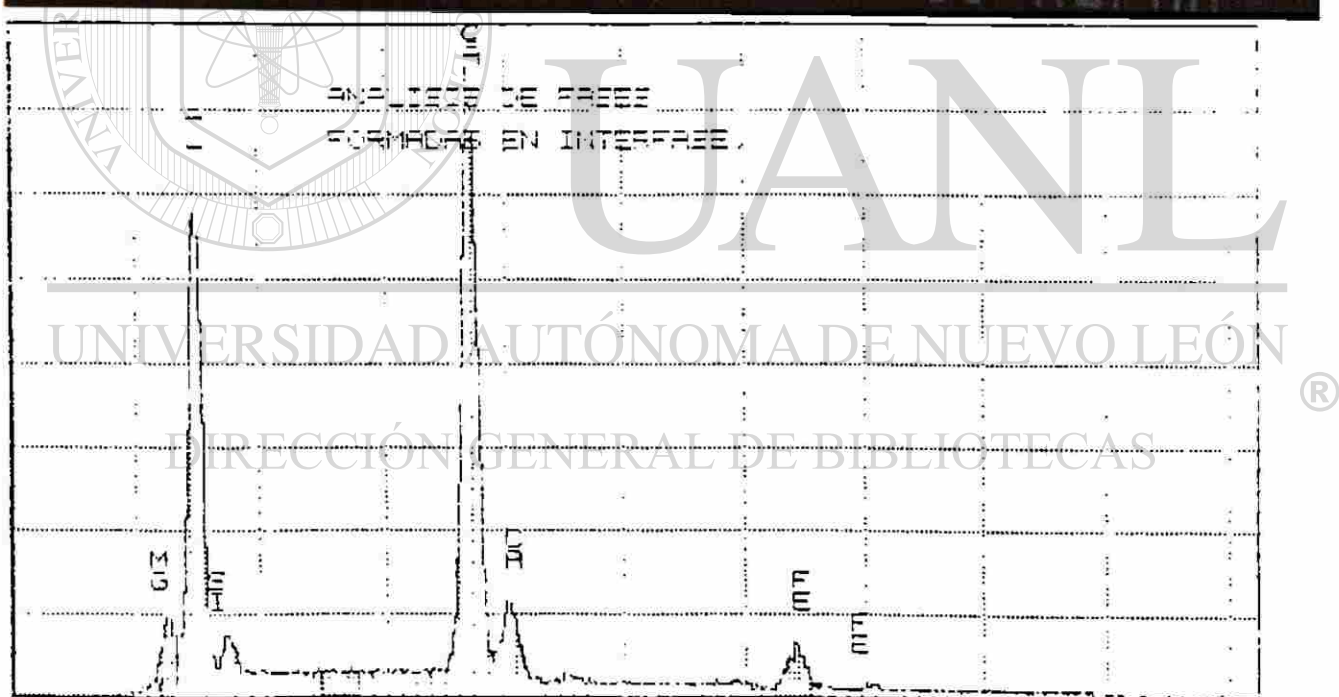
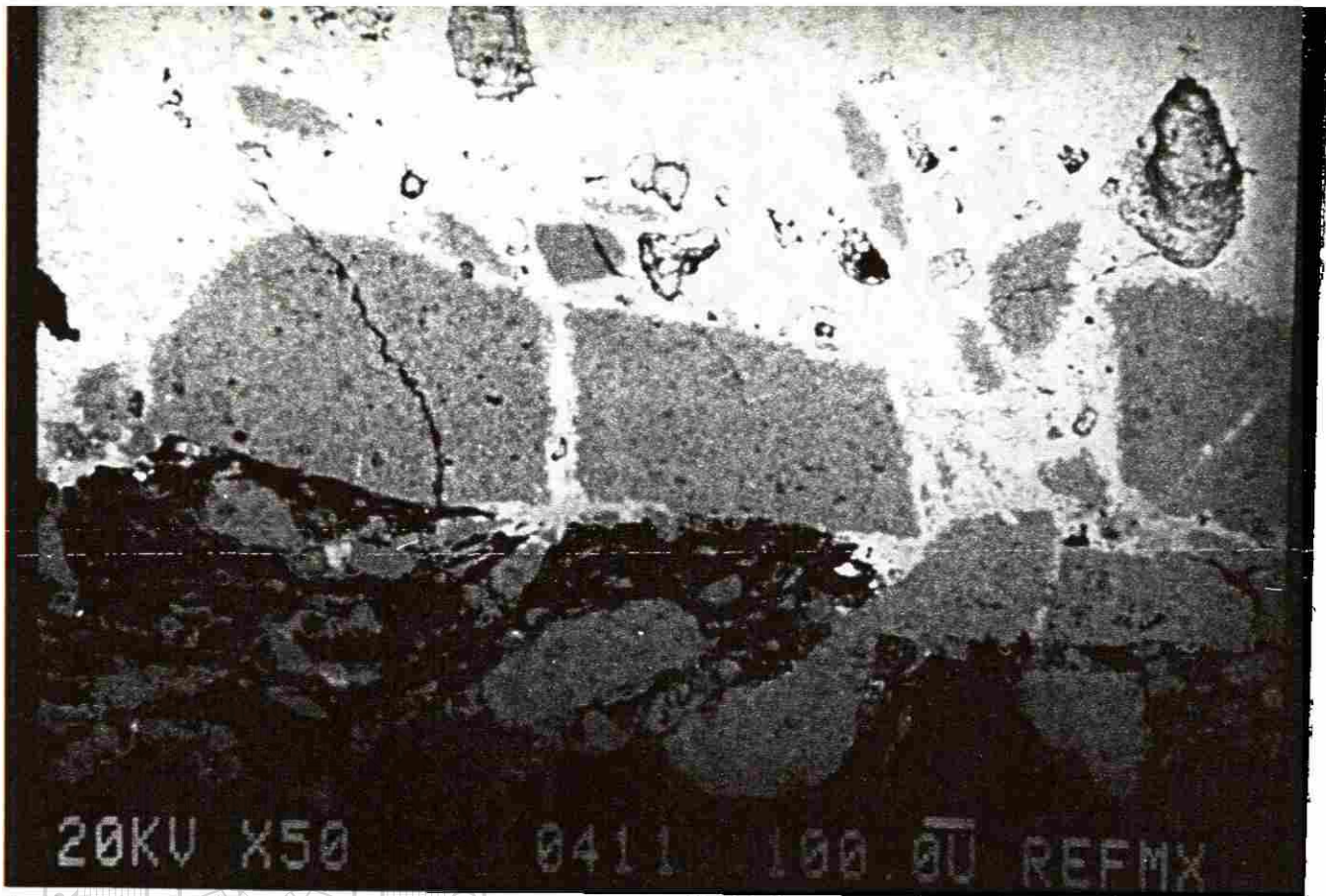
Fotografía No.14

Estructura original del material a base de magnesita (MgO) - espinel ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) - C (grafito)



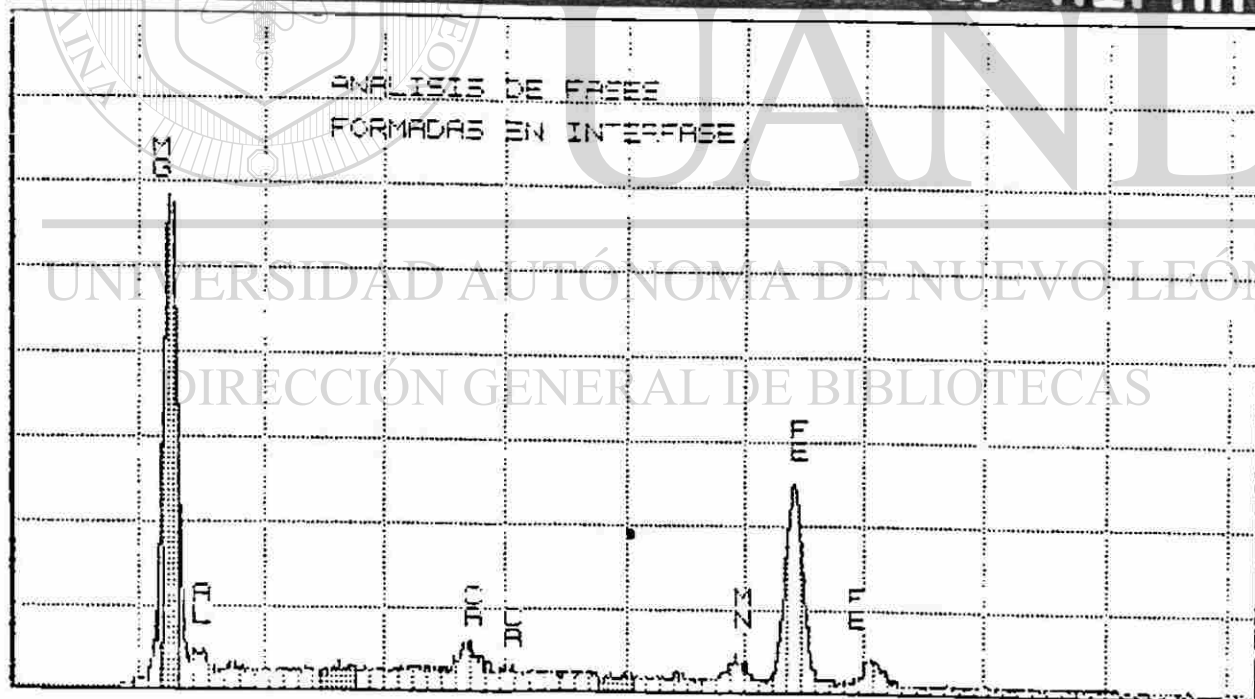
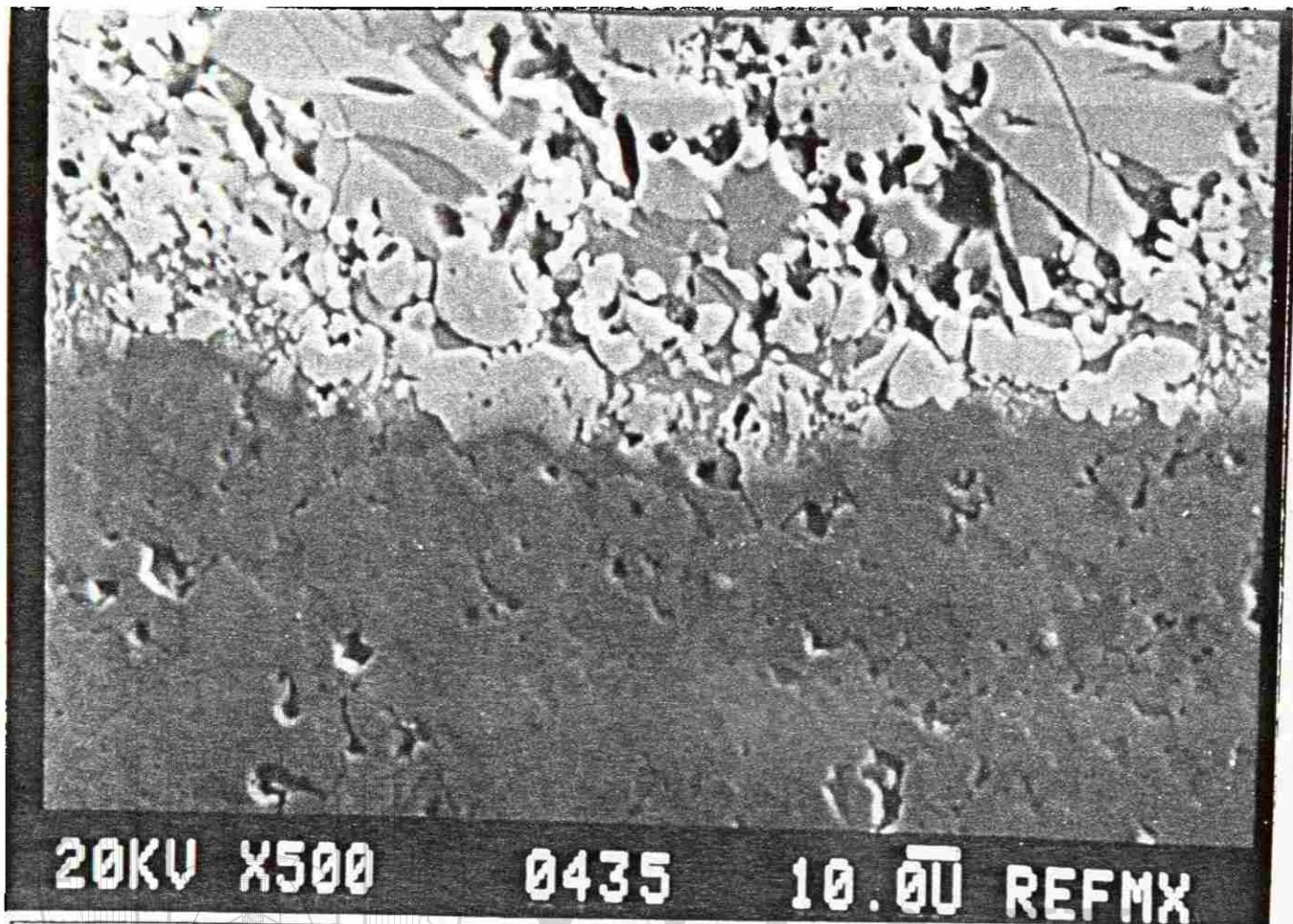
Fotografía No.15

Estructura original del material a base de espinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) - C (grafito)



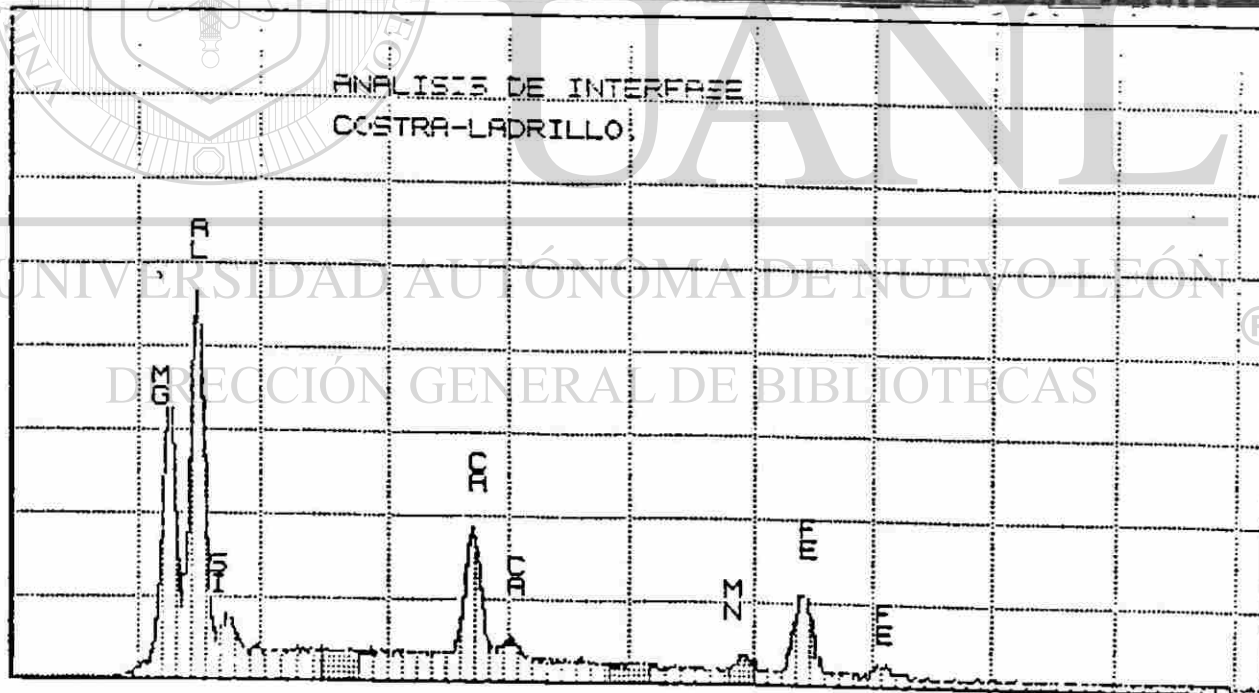
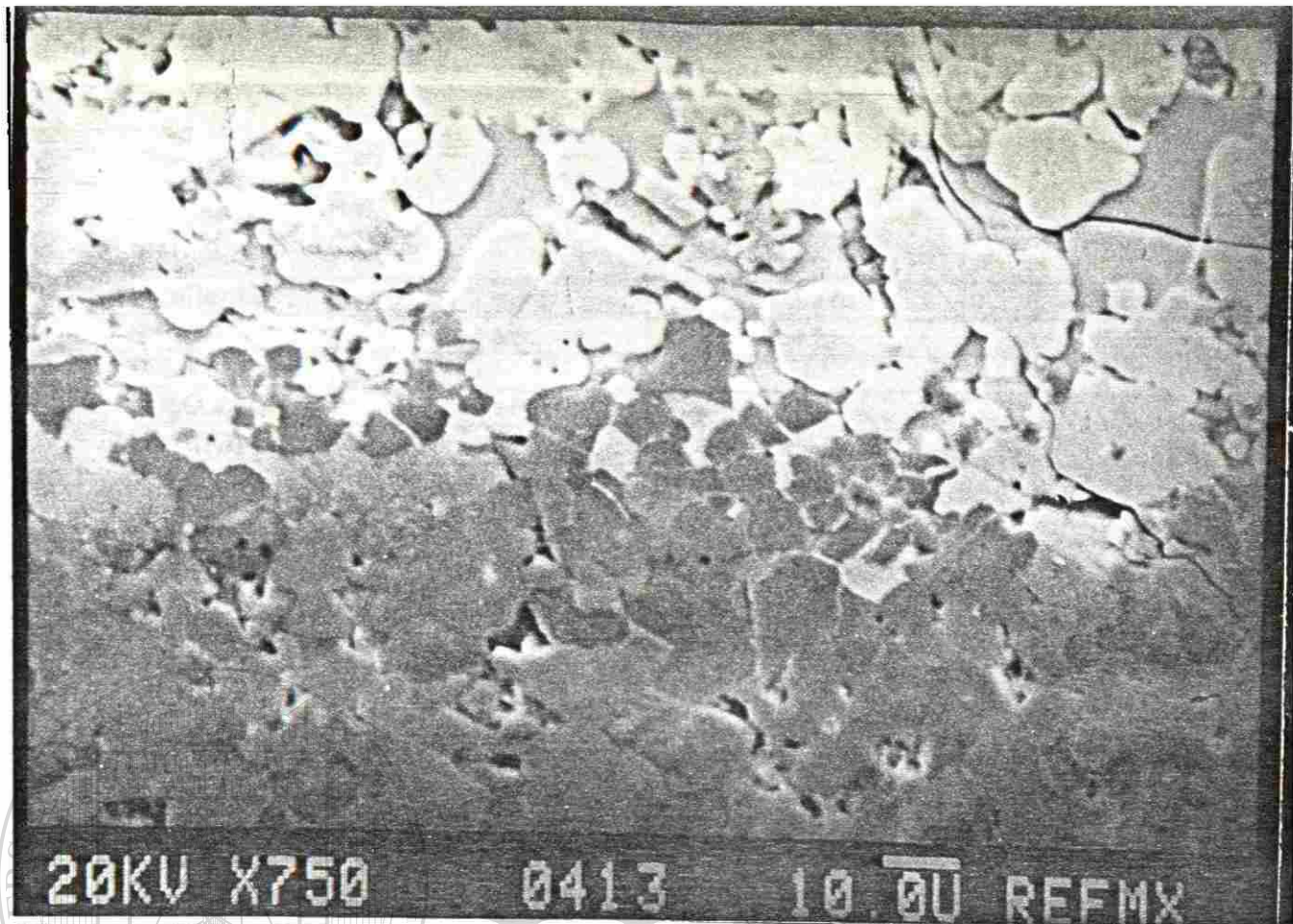
Fotografía No.16

Análisis por Microscopio Electrónico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque a base de compuestos de Al_2O_3 y CaO (Posible formación de $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$)



Fotografía No.17

Análisis por Microscopio Electrónico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque por compuestos a base de $Fe_2O_3 - MnO$.



Fotografía No.18

Análisis por Microscopio Eléctrico del material a base de espinel-carbón después del ataque por escoria. Observándose un ataque por compuestos a base de Fe_2O_3 - MnO - SiO_2 - CaO .

Distancia desde:

Cara caliente	0 - 2 cms	2 - 4 cms	4 - 6 cms
MgO	++++	++++	++++
M ₂ S	++	+	-
3CaO.MgO.2SiO ₂	++++	+++	+
MgO.Al ₂ O ₃	++	-	-

MATERIALES A BASE DE MAGNESIA - CARBON (20%)

Distancia desde:

Cara caliente	0 - 2 cms	2 - 4 cms	4 - 6 cms
MgO	++++	++++	++++
MgO.Al ₂ O ₃	+++	++++	++++
3CaO.MgO.2SiO ₂	++	+	-
12CaO.7Al ₂ O ₃	+	-	-

MATERIALES A BASE DE MAGNESIA - ESPINEL- CARBON (20%)

Distancia desde:

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

MATERIALES A BASE DE ESPINEL- CARBON (20%)

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

Tabla No.24.- Cambios de composición química de la cara caliente hacia la parte intermedia y fría del material en prueba de ataque por escoria, método dinámico a 1650°C.

6.0.- CONCLUSIONES

La resistencia a la hidratación fue superior en los productos a base de $MgO.Al_2O_3-C$ a medida que se incrementaba la adición de espinel comparativamente a los productos de $MgO - C$ durante esta prueba.

El efecto del Al y Al + Si en las propiedades físicas obtenidas nos muestra un incremento en el módulo de ruptura en caliente a $1400^{\circ}C.$, en comparación a los otros aditivos adicionados.

Mejor resistencia al ataque por escoria, comparativamente a los materiales convencionales a base de $MgO-C$ siendo, su ataque selectivo, primeramente hacia el MgO y posteriormente al Al_2O_3 que forman el espinel. Ocasionando un desgaste mas lento comparativamente a productos de $MgO - C$ solamente, confirmando que la presencia de esta segunda fase sólida es siempre beneficiosa.

La alteración de la cara caliente hacia la cara intermedia y fría del material en la prueba por ataque de escoria, método dinámico, no se pierde, se comporta igual a un material a base de $MgO - C$.

Este sistema presentó mejores propiedades termo-mecánicas Espinel-Carbón ($MgO.Al_2O_3-C$) y Magnesita-Espinel-Carbón ($MgO-MgO.Al_2O_3-C$) en la prueba de ataque por escoria, método dinámico, ante esfuerzos por choque térmico y ataque químico comparativamente a productos similares a base de $MgO-C$.

La formación del carburo de silicio detectado por Difracción de Rayos X en los productos a base de carbón con magnesita y espinel, se considera muy beneficiosa, debido a que contribuye a incrementar sus propiedades mecánicas a altas temperaturas.

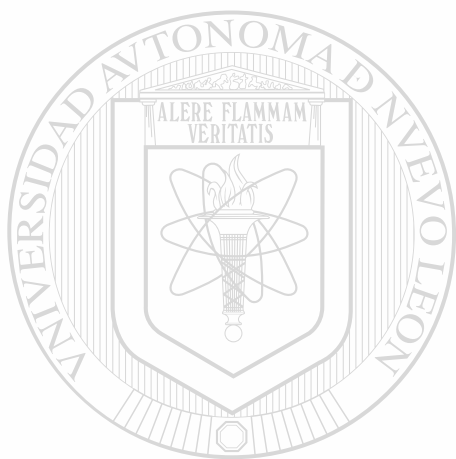
El material a base de magnesita- espinel-carbón durante la prueba de ataque por escoria método dinámico no presentó penetración de acero entre los ladrillos de prueba. Esto nos indica una expansión del material igual al ladrillo convencional MgO - C. Por lo que no se requiere mortero o cualquier otro tipo de juntas de expansión ni material de relleno entre la cara fría del material y el revestimiento de seguridad. Esto ahorra dinero y aumentando la capacidad del equipo donde será colocado. (Horno de Arco Eléctrico, Convertidores al oxígeno y ollas)

Por todo lo anterior y ante las características que presentan estos materiales a base de espinel con carbón a las diferentes pruebas a que fueron sometidos tanto de propiedades mecánicas en frío como en caliente y de ataque de escoria e hidratación consideramos que presenta ventajas favorables sobre los productos convencionales a base de MgO-Carbón, como es su mayor resistencia a la hidratación, su buena resistencia mecánica tanto en frío como a 1400°C., así como, su zona carbonizada y sobre todo, la resistencia del ataque por escoria selectivo, considerando que todos estos factores deben incrementar la vida del material refractario en servicio.

Este material es una alternativa viable para ser usado en la industria del acero.

En base a resultados obtenidos en la primera y segunda parte de este trabajo, la composición con 40% MgO - 40% MgO.Al₂O₃ - 20% C con adición de metales antioxidantes, fue la que presentó las mejores características en propiedades y resistencia a esfuerzos mecánicos a alta temperatura. Por ésto se recomienda como primera alternativa a ser probada en Honos de Arco Eléctrico, Convertidores al Oxígeno y especialmente en ollas de metalurgia secundaria.

Como futuras investigaciones se recomienda estudiar el comportamiento de los diferentes tipos de escoria provenientes de los procesos de ollas de refinación secundaria, hornos de arco eléctrico y convertidores al oxígeno en materiales refractarios a base de espineles $MgO \cdot Al_2O_3$, con diferentes relaciones MgO/Al_2O_3 , como es mostrado en la tabla No.2.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

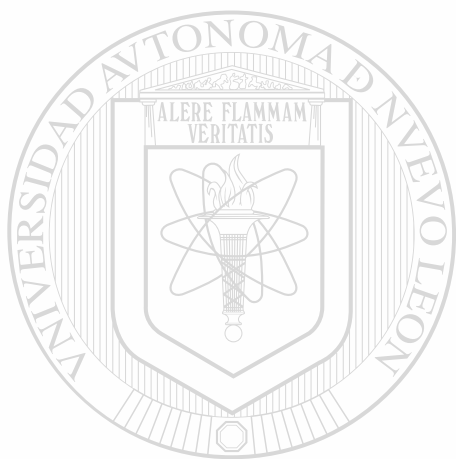
BIBLIOGRAFIA

- 1) E. Velasco y U. Ortiz. Cambios fisico-químicos de un refractario MgO-C después de servicio en Horno de Arco Eléctrico. Tesis. Universidad Autónoma de Nuevo León 1992**
- 2) B. Brezny y R.A. Landy. Microstructural and chemical changes of pitch-impregnated magnesite brick under reducing conditions. Trans. J. B. Ceramic Soc. 71(6) 163-170 (1972).**
- 3) T. Ishibashi y T. Matsumura. "Behaviors of flake graphites on magnesia clinkers in magnesia-carbon refractories. Taikabutsu Overseas 3(4), 3-13, June 1983.**
- 4) T. Horio, H. Fukuoka y K. Asano. "Evaluation of applicability of Mg-C brick to converters and its effect. Taikabutsu Overseas 6(1) 11-15 1986**
- 5) H. Barthel y E. Kaltner. The effect of carbon in carbon-containing magnesia-bricks on the wear in basic oxygen furnaces. 1st. Int. Refractories. Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983. Pg.91-104**
- 6) A. Yamaguchi. Control the oxidation-reduction in MgO-C Refractories. Taikabutsu Overseas 4(1) 32-37. 1984**
- 7) A. Watanabe. Effects of metallic elements addition on the properties of magnesia carbon bricks. 1st. Int. Conf. Refractories. Tokyo, Technical Association of Refractories, 1983. Pg. 125-142**
- 8) K. Tabata. A study on oxidation-reduction reaction in MgO refractories. Taikabutsu Overseas 8(4) 3-10. 1988**
- 9) T. Matsumura. Properties of magnesia-carbon bricks containing aluminum or aluminum alloys. Taikabutsu Overseas 8(4), 24-26 (1988)**
- 10) C. R. J. Leonard y R. H. Herron. Significance of oxidation-reduction reactions within BOF refractories. Journal Amer. Cer. Soc. Vol.55 (1972) 1, pgs. 1-6**
- 11) S.C. Carniglia. Limitations of internal oxidation-reduction reactions in BOF refractories. Bulletin Amer. Cer. Soc. Vol.52 (1973) 2, pgs. 160-165**
- 12) Tadeus Rymon-Lipinsky. Reactions of metal additives in magnesia-carbon bricks in a oxygen converter. 1990**
- 13) A. Yamaguchi. "Behavior of SiC and Al added to carbon-containing refractories". Taikabutsu Overseas. Vol.4 No.3 pgs.14-18. 1984**

14) N. Nameishi, T. Ishihashi y K. Hosokawa. Reaction between magnesia and carbon in magnesia- carbon brick for Steel-Making furnaces. A.C.S. 84th. Annual Meeting. May 2-5, 1982. Pgs. 1-20.

15) A. Yamaguchi. Thermochemical analysis for reaction processes of aluminium-compounds in carbon-containing refractories. Taikabutsu Overseas 7(2) 11-16.1987

16) S. Hanagiri. Effects of the addition of metal and CaB6 to magnesia carbon bricks for converters. Taikabutsu Overseas. Vol.13 (3) pgs.20-27. 1993



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

