

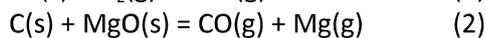
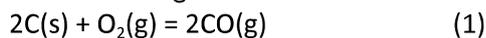
ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN DE LADRILLOS REFRACTARIOS DE MAGNESIA-CARBONO EN EL RANGO DE 600-1000°C

Edgardo Benavidez* ^(a,b), Yamila Lagorio ^(a), Ricardo Ponte ^(a)

^(a) Dto. Metalurgia y Centro DEYTEMA, Fac. Reg. San Nicolás(UTN), Colón
332, San Nicolás 2900, Argentina.

*E-mail: ebenavidez@frsn.utn.edu.ar

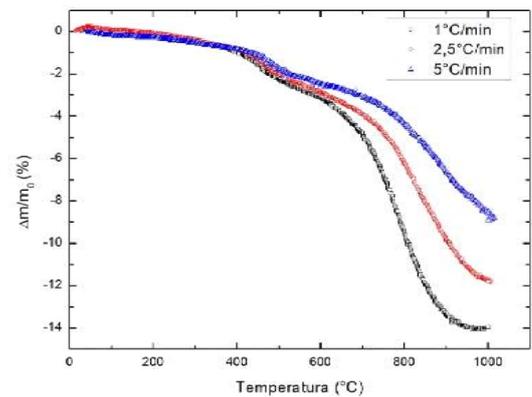
La adición de carbono a los materiales refractarios contribuye en el aumento de la conductividad térmica, energía de fractura, resistencia al choque térmico y resistencia al ataque por escoria, que son esenciales en la práctica de fabricación de acero para el revestimiento de cucharas, hornos de arco eléctrico (EAF) y convertidores al oxígeno (BOF/LD) [1,2]. A pesar de estas excelentes ventajas, el gran inconveniente de los refractarios que contienen carbono es su alta susceptibilidad a la oxidación a altas temperaturas, que generalmente va acompañada por la disminución de la resistencia mecánica y, en consecuencia, una alta velocidad de desgaste. Esta degradación determina la vida útil del refractario de MgO-C, especialmente teniendo en cuenta que la fabricación de acero avanza hacia temperaturas más altas y agitación del baño más intensa. Los mecanismos de oxidación del carbono en refractarios de MgO-C son generalmente clasificados en dos categorías: oxidación directa e indirecta. En la oxidación directa, denominada oxidación en fase gaseosa, el carbono es consumido por el oxígeno presente en la atmósfera, como se observa en la reacción 1. Por otro lado, en la oxidación indirecta u oxidación en fase sólida, según la reacción 2, el carbono reacciona con el oxígeno presente en el MgO.



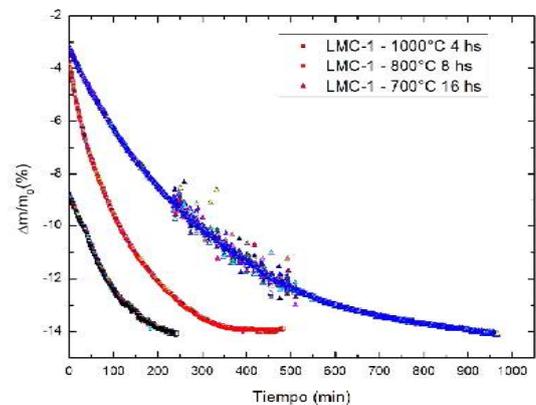
Si bien ambos mecanismos son importantes, la oxidación en fase gaseosa es la más utilizada en la evaluación y comparación de la resistencia a la oxidación de estos materiales [1,2].

Para el presente trabajo los autores han diseñado una termobalanza que permite monitorear, en atmósfera normal, la pérdida/ganancia de masa de muestras sólidas (en el orden de las centenas de gramos) en función de la temperatura y el tiempo.

Para la puesta a punto del equipo se realizaron mediciones sobre dos tipos de refractarios comerciales de MgO-C, denominados LMC-1 y LMC-2, con carbono residual (según hoja técnica) de 14,0 % en peso y mayor



a) LMC-1 a 1000°C con distintas velocidades de calentamiento.



b) LMC-1 a 1000, 800 y 700°C y tiempos de permanencia 4, 8 y 16 hs.

Ensayos de oxidación para el ladrillo LMC-1

a 7 % en peso, respectivamente. A partir de muestras obtenidas de los ladrillos de MgO-C se realizó una caracterización física y microestructural de los materiales estudiados. Los ensayos de oxidación se realizaron sobre muestras cilíndricas de 20 mm de diámetro y 20 mm de altura, en atmosfera de aire, a distintas temperaturas (700, 800 y 1000°C) y tiempos de permanencia (4, 8 y 16 h) con velocidad de calentamiento de 5°C/min. Por otro lado, se evaluó la pérdida de masa hasta 1000°C con distintas velocidades de calentamiento: 1°C/min, 2,5 °C/min y 5°C/min. Para garantizar que la decarburización se produzca en forma radial a través de las paredes laterales de las muestras se cubrieron las caras superior e inferior del cilindro con material cerámico.

Para determinar la pérdida por calcinación, muestras de forma prismática y masa entre 10-15 g fueron extraídas de los ladrillos y secadas a 100°C. Luego, fueron calcinadas a 1000°C (en aire) durante 2 horas. Otras muestras similares fueron molidas en un molino de laboratorio (Pulverisette). El polvo obtenido se analizó en un equipo simultáneo de ATD-TG (Shimadzu DTH-60) hasta 1000°C en aire, a una velocidad de 10°C/min.

De acuerdo con las curvas termogravimétricas (no mostradas aquí), las principales pérdidas de masa ($\Delta m/m_0$) se observaron en dos rangos de temperatura. El primero, entre 200-550°C, que es atribuido a la pérdida de volátiles de los ligantes orgánicos y el segundo, entre 550-950°C, asignado a la oxidación del grafito. Los porcentajes de $\Delta m/m_0$ en ambos rangos de temperatura son para el material LMC-1 un 4,2 % correspondiente al rango 200-500°C y 11,8 % para el rango 550-950°C, teniendo una pérdida de masa total igual a 16,0 %. Por otro lado, para LMC-2 el $\Delta m/m_0$ total fue 7,4 %, siendo 3,5 % debido a la pérdida de volátiles y 3,9 % a la oxidación del grafito. De acuerdo con estos datos de TG, resulta que el ladrillo LCM-1 presenta los mayores contenidos de ambos, ligante orgánico y grafito, lo cual es corroborado por la pérdida por calcinación realizada a 1000 °C. Donde el porcentaje de las pérdidas de masa obtenidos por calcinación para las muestras LCM-1 y LMC-2 fueron 13,0 y 6,4 %, respectivamente. Los resultados obtenidos por ambas técnicas son coherentes con los valores informados en la hoja técnica.

En la figura, a modo de ejemplo, se presentan los resultados obtenidos para la muestra LCM-1 en las diferentes condiciones de ensayos. En (a) se presenta la variación de la masa ($\Delta m/m_0$) a distintas velocidades de calentamiento, donde es posible observar que hasta los 400°C la pérdida de masa es independiente de la velocidad de calentamiento. A partir de esta temperatura se que, a medida que disminuye la velocidad de calentamiento aumenta la pérdida de masa. El $\Delta m/m_0$ total obtenido fue del 14,0% para una velocidad de 1°C/min. Para esta velocidad de calentamiento observamos una meseta a partir de los 950°C, indicando que se ha perdido todo el carbono. En la figura (b) se presentan los ensayos de oxidación realizados a 1000°C (4 h), 800°C (8 h) y 700°C (16 h) para la muestra LCM-1. Para todas las condiciones se alcanza un $\Delta m/m_0$ total cercano al 14%, obteniendo la mayor velocidad de decarburización para la combinación 1000°C-4 h de permanencia. El trabajo se completa con el análisis de la velocidad de decarburización con la porosidad y el contenido de carbono inicial y el cálculo de parámetros cinéticos para determinar el grado de pérdida de carbono con la temperatura y el tiempo [3,4].

Los resultados obtenidos con el equipo de TG diseñado concuerdan con los resultados obtenidos en el ensayo de calcinación y ATD-TG. La ventaja de este equipo es que permite medir variaciones de masa en muestras más representativas de materiales refractarios de uso industrial (de hasta 200 g) que las muestras en polvo de los equipos tradicionales de ATD-TG (del orden de los mg).

[1] M.A. Faghihi-Sani, A. Yamaguchi, *Ceramics International*, 28 (2002), 835.

[2] S. Gao, L. Xu, M. Chen, N. Wang, *Materials Chemistry and Physics*, 233 (2019).

[3] B. Hashemi, Z.A. Nemat, M.A. Faghihi-Sani, *Ceramics International*, 32 (2006), 313.

[4] O. Volkova, P.R. Scheller, B. Lychatz, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 45B (2014), 1782.

Palabras clave: oxidación, cinética, refractarios de MgO-C, termogravimetría

