

IMPLEMENTACION DE UN EQUIPO PARA EVALUAR LA DEGRADACION QUIMICA DE REFRACTARIOS MgO-C POR LA ATMOSFERA A ALTA TEMPERATURA

IMPLEMENTATION OF AN EQUIPMENT TO ASSESS THE CHEMICAL DEGRADATION OF MgO-C REFRACTORIES BY THE ATMOSPHERE AT HIGH TEMPERATURE

Marcos N. Moliné¹

(1) Universidad Nacional de Mar del Plata, Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CONICET-UNMdP, Av. Juan B Justo 4302, (7600) Mar del Plata - Argentina
(e-mail: marcosmoline@fi.mdp.edu.ar)

Recibido: 21/12/2015 - Evaluado: 23/02/2016 - Aceptado: 13/04/2016

RESUMEN

Se presenta el diseño y construcción de un equipo para evaluar la corrosión de refractarios sensibles a la atmósfera. Se estudiaron materiales MgO-C, ligados con alquitrán químicamente modificado, con 12 y 8 % p/p de grafito, en atmósferas de argón y aire sintético, a 1000 °C. Los materiales fueron previamente pirolizados a 1000 °C en lecho de grafito, de tal forma que al ser ensayados contenían grafito y carbono residual (proveniente de la resina). Bajo atmósfera inerte (argón) se detectó un muy bajo nivel de reacción. En aire sintético, la mayor pérdida de peso se encontró en el material con mayor contenido de grafito el cual, sin embargo, no llegó a perder la totalidad del carbono durante el ensayo. El porcentaje de carbono oxidado fue proporcionalmente mayor en el refractario con menor contenido de grafito, en el que se perdieron completamente los componentes carbonosos (grafito y carbono residual) antes de finalizar el ensayo.

ABSTRACT

In particular, this work presents the design and construction of an equipment to evaluate the corrosion of refractories that are sensitive to the surrounding atmosphere. MgO-C materials bonded with chemically modified pitch, with 12 and 8 wt. % of graphite, were studied. Argon and synthetic air were used as testing atmosphere, at a maximum temperature of 1000 °C. The refractories were previously pyrolyzed at 1000°C in graphite bed, so that when tested containing residual carbon and graphite (from the resin). Under inert atmosphere (argon), a very low level of reaction was observed. Under synthetic air, the highest weight loss was found in the material with the greater graphite content, which however did not lose all carbon during the test. The percentage of oxidized carbon was proportionally higher in the refractory with the less graphite content, where the carbonaceous components (graphite and residual carbon) were completely lost before the end of the test.

Palabras clave: corrosión por gases, refractarios MgO-C, diseño de equipos, pérdidas por oxidación
Keywords: corrosion by gases, MgO-C refractories, equipments design, oxidation losses

INTRODUCCIÓN

Dentro de la industria siderúrgica, la principal consumidora de materiales refractarios, los ladrillos de MgO-C ocupan una posición de relevancia en cuanto a su rendimiento en servicio y al nivel de consumo (Álvarez *et al.*, 1992; Moore, 1997; Ewais, 2004). La presencia de grafito, ligantes orgánicos y aditivos metálicos en su composición los hacen susceptibles a los gases de la atmósfera desde temperaturas relativamente bajas (300 °C, debido a la pirolisis de los ligantes orgánicos) (Camerucci *et al.*, 2012).

Varios de los trabajos reportados sobre la degradación química por gases de materiales MgO-C evalúan el grado de reacción durante el propio tratamiento térmico mediante un único método, realizando el seguimiento de la concentración de los gases, principalmente de CO₂, oxidando el CO proveniente de la oxidación del grafito, o exclusivamente mediante análisis de la pérdida de peso. Usualmente, se complementa la evaluación con la medida del área descarburizada posterior a los ensayos.

Diversos autores (Ghosh *et al.*, 2000; Faghihi-Sani & Yamaguchi, 2002; Sunayama & Kawahara, 2003; Sadrnezhad *et al.*, 2006) determinan el deterioro de las muestras por oxidación mediante la pérdida de masa durante los ensayos, sometiendo las probetas a aire seco, por medio de convección natural o forzada. Además, sumando datos extraídos post-ensayo, como la caracterización microestructural, determinan la cinética de reacción.

Menos frecuente es la medición del grado de avance de reacción mediante el estudio de los gases que rodean la muestra. Li *et al.* (1995), evalúan el comportamiento del refractario en relación a la oxidación del carbono, analizando la evolución de CO y CO₂, en un flujo continuo de aire sobre probetas pre-pirólizadas (1000°C en atmósfera reductora por 10 horas). Las mediciones de la concentración de CO se realizan mediante un sensor de infrarrojo no dispersivo (NDIR) colocado a la salida de la cámara del horno.

En este trabajo, se propone como mejora para el análisis del comportamiento químico a alta temperatura de refractarios sensibles a la atmósfera gaseosa, la incorporación en simultáneo de ambos procedimientos. Se presenta un equipo de diseño y construcción propios, en que se analiza la degradación del material a partir de la pérdida de peso y la variación de la concentración del gas oxidante, en forma paralela y continua. A esto se suma el análisis post-ensayo de las probetas para determinar el área descarburada y modificaciones mineralógicas, texturales y microestructurales.

Para la implementación del equipo se estudiaron ladrillos MgO-C sin antioxidantes. Entre las reacciones que pueden ocurrir en estos materiales, se estudió la oxidación directa del carbono:

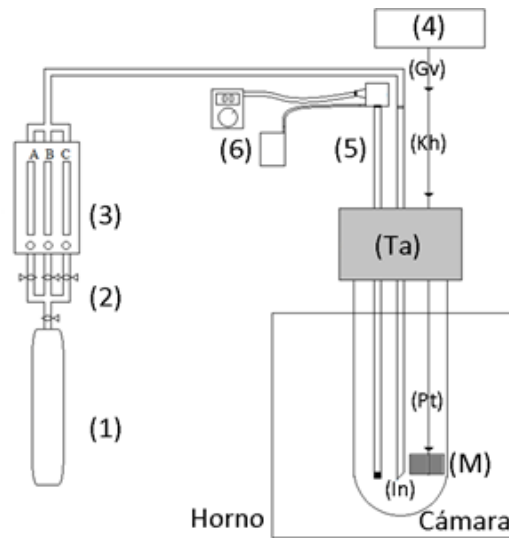


Por estas reacciones ocurre la pérdida del grafito y carbono residual (proveniente de la pirolisis del ligante orgánico), y la degradación física del refractario.

MATERIALES Y MÉTODOS

Equipo de corrosión gaseosa

El diseño final del equipo, mostrado en la Fig. 1, se logró luego de varias etapas de estudio para determinar las características de los dispositivos a incorporar en función de los datos a obtener, el tipo de material a estudiar y las condiciones de los tratamiento térmicos (temperatura, tiempo y gases) (Moliné, 2015).



- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| (1) Tubo de gas comprimido | (Ta) Tapa compuesta |
| (2) Válvulas de cierre | (In) Tubo delgado de alúmina |
| (3) Sistema de caudalímetros | (M) Probeta |
| (4) Balanza | (Pt) Alambre de platino |
| (5) Sonda de oxígeno | (Kh) Alambre de Kanthal |
| (6) Controladores de oxígeno | (Gv) Alambre galvanizado |

Fig. 1: Esquema del equipo de corrosión gaseosa.

Entre los componentes fundamentales (Fig. 1), se utiliza un horno eléctrico de construcción propia, con elementos calefactores de SiC, que alcanza 1400 °C de temperatura máxima. En su interior se encuentra la cámara de reacción, dentro de la cual se coloca la muestra refractaria en atmósfera controlada. Para la confección de la cámara fue necesario seleccionar un material adecuado para estar expuesto a altas temperaturas, cuya porosidad abierta fuera mínima para evitar la difusión de gases desde y hacia el interior de la cámara.

Se utilizó un tubo de alúmina densa abierto en un extremo, con una tapa confeccionada en un refractario de alta alúmina, con orificios para el ingreso de gases y analizadores (Ta, Fig. 1). La cámara tiene 70 mm de diámetro externo y 400 mm de longitud. Al seleccionar alúmina, se restringe la velocidad de calentamiento, dado que se debe evitar el choque térmico que pueda provocar fisuras o ruptura de las paredes. La tapa se recubrió con cemento refractario para reducir la porosidad abierta.

Las muestras (M, Fig. 1) son cilindros de 25 mm de diámetro por 20 mm de altura, definidos de acuerdo a requisitos de representatividad y tamaño de la cámara de reacción.

Entre los demás componentes del equipo, se incluyen (Fig. 1):

- sistema de medición de peso; se sujeta la probeta a una balanza (4; Ohaus PA 153, con capacidad de 150 g, precisión de 0.001 g) mediante un conjunto de alambres, de modo que quede suspendida dentro de la cámara. El conjunto de alambres está constituido por un fragmento de platino (Pt), utilizado para sujetar la probeta dentro del cámara de reacción donde se requiere la mayor resistencia térmica, el cual se une a un segmento de Kanthal (Kh) cerca de la tapa, sujeto a menores temperaturas, y conectado a la balanza, lejano al horno, alambre galvanizado (Gv) de bajo costo.

- sistema de alimentación de gases a la cámara de reacción, que reúne el tubo de gas comprimido (1), las llaves de paso (2) y los caudalímetros (3), junto con todas las conexiones necesarias; el gas es finalmente conducido a un tubo delgado de alúmina (In), de 6 mm de diámetro, cuyo extremo inferior se encuentra ubicado debajo de la muestra, dentro de la cámara.

- sistema de medición de oxígeno y temperatura, constituido por una sonda que analiza la concentración de oxígeno (5; Ds Probe, Australian Oxytrol Systems), y una termocupla tipo R incorporada. Mediante este dispositivo se registra la evolución de la atmósfera que rodea a la probeta, por lo cual su extremo de medición debe ubicarse lo más próximo a la misma, sin modificar las condiciones de ensayo. Los datos se extraen como diferencia de potencial en mV, se procesan mediante multímetros para leer la información de temperatura y presión parcial de oxígeno (6). La medición de oxígeno de la sonda es confiable a partir de los 700 °C.

En las Figs. 2 a 4 se muestran con mayor detalle algunas secciones del equipo:

*conexiones con la balanza y el sensor (Fig. 2); la balanza se coloca en una base anti-vibratoria, mientras que el sensor es sujetado en forma vertical desde la cabeza, o cabezal, para evitar el pandeo,

*el conjunto que se coloca en el interior de la cámara (Fig. 3), que incluye la probeta, el sensor y el tubo que conduce los gases,

*exterior de la cámara de reacción (Fig. 4), en donde se aprecia cómo se coloca la cámara en relación al horno (Fig. 4a), junto con la ubicación de los dispositivos (Fig. 4b)

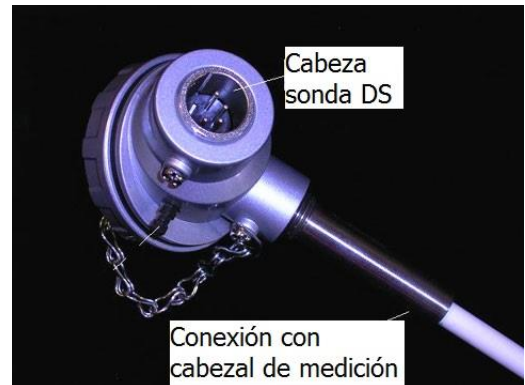
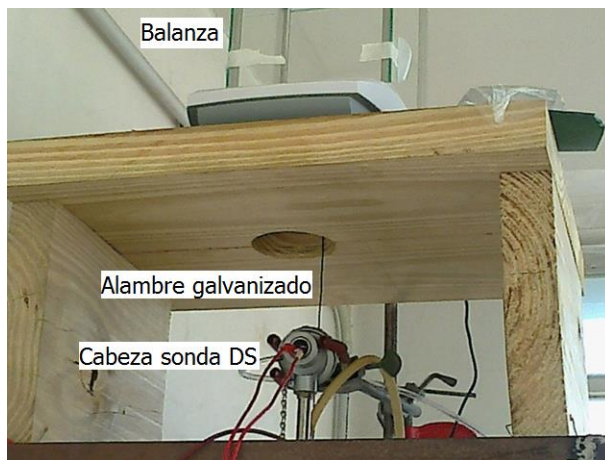


Fig. 2: Sistema de sujeción y conexión con la balanza y la sonda de oxígeno DS.



Fig. 3: Conjunto de dispositivos (que se coloca dentro de la cámara de reacción)



Fig. 4: Conjuntos de: cámara y horno (a) y dispositivos y cámara (b)

Ensayos preliminares

Como paso final en la etapa de implementación del equipo construido, se llevaron a cabo ensayos de corrosión en dos materiales refractarios MgO-C, preparados especialmente en planta para estudios de carácter básico. Los ladrillos, sin aditivos antioxidantes, están ligados con alquitrán químicamente modificado (3 % p/p) y se diferencian en el contenido de grafito. La Tabla 1 reúne la información disponible de estos refractarios (Bellandi *et al.*, 2014).

Tabla 1: Datos de los ladrillos de MgO-C.

Material		C12-2	C8-2
Magnesia	(%p/p) ⁽¹⁾	82	86
Contenido de grafito	(%p/p)	12	8
Contenido total de C	(%p/p)	13.0	10.2
Densidad global	(g/cm ³)	2.94 ± 0.05	3.05 ± 0.05
Porosidad aparente	(%)	4.1 ± 0.1	3.4 ± 0.1

⁽¹⁾ 70 % magnesia electro-fundida y 30 % magnesia sinterizada.

Las probetas a ensayar, se obtuvieron por corte de los ladrillos con disco y broca diamantada. Para evitar daños en los componentes, principalmente en el analizador de gases, se pre-trataron las muestras a 1000 °C durante 10 h en lecho de grafito para pirolizar al ligante orgánico. Como resultado de este proceso, la resina sufre una serie de transformaciones, dando como producto lo que se conoce como 'carbono residual' (Rand & McEnaney, 1985).

Se realizaron un total de cinco (5) ensayos sobre diferentes probetas, hasta 1000 °C, en distintas atmósferas, que se indican en la Tabla 2.

Tabla 2: Gases usados en los ensayos.

Ensayo	A	B	C	D	E
Material	C12-2			C8-2	
Gas utilizado	Ar	Aire sintético			

Varias de las condiciones experimentales se mantuvieron constantes en todos los ensayos, de forma de generar mediciones comparativas (Moliné, 2015):

- *las velocidades de calentamiento fueron de 5°C/min hasta 500 °C y de 2.5°C/min hasta la temperatura máxima,
- *la temperatura máxima de control fue de 1100 °C, con el fin de asegurar que la probeta se encuentre a 1000 °C dentro de la cámara de reacción (se determinó en un ensayo previo que existe una diferencia de 100 °C entre el control del horno y la registrada dentro de la cámara en la zona de la probeta),
- *el tiempo de estabilización a temperatura máxima fue de 60 minutos,
- *la velocidad de enfriamiento fue de 3 °C/min, evitando el choque térmico en la cámara de reacción,
- *el flujo de gas utilizado fue de 1 a 1.25 l/min.

Se empleó aire sintético súper-seco (21 % v/v O₂) y argón (Ar) con niveles de O₂ < 5 ppm. Durante el ensayo con Ar, se continuó insuflando el gas en la etapa de enfriamiento, con el fin de evitar el contacto de la probeta con oxígeno a altas temperaturas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 5 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la temperatura de control del horno y la de la cámara de reacción en función del tiempo en el ensayo A, obteniendo en el resto de los tratamientos una evolución térmica similar. A los 340 minutos de iniciado el ensayo (señalizado en la gráfica), se alcanzó la meseta térmica en el interior de la cámara de reacción.

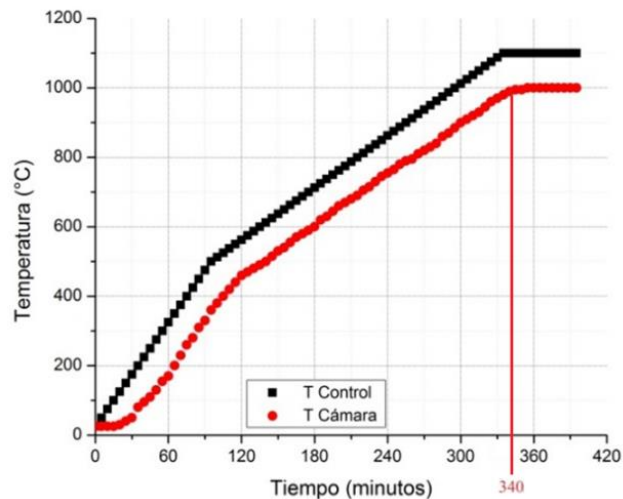


Fig. 5: Temperatura en función del tiempo (ensayo A).

La variación del peso de la muestra en función del tiempo y de la temperatura de la cámara de reacción se muestra en la Fig. 6a para cuatro de los cinco ensayos llevados a cabo. En la Fig. 6b se grafica la variación en la concentración de oxígeno en función de las mismas variables por encima de los 700 °C, que es la temperatura a partir de la cual es confiable la medición del analizador de oxígeno (Moliné, 2015). Por debajo de esta temperatura, el único indicador de la degradación de la probeta es la medida de pérdida de peso. El duplicado del ensayo del material C12-2 en aire sintético (ensayo C, Tabla 3) no es analizado, debido a que un problema de atascamiento del alambre de sujeción invalidó los registros.

La línea señalizada en la Fig.6a como 'Gases', indica el momento en el cual se comienza a insuflar el gas correspondiente (argón o aire sintético súper-seco). Por la repetitividad que se obtuvo en la temperatura de la

cámara de reacción, en todos los tratamientos la inyección de gas se inició a los 90 minutos de comenzado el ensayo, tiempo en el cual la temperatura resultó ser aproximadamente 300 °C. El registro de la pérdida de peso manifestó una oscilación significativa en todos los ensayos, que tiene su fuente en el propio proceso que ocurre en el material, en la sensibilidad de la balanza a perturbaciones y en las condiciones de flujo de gas de entrada.

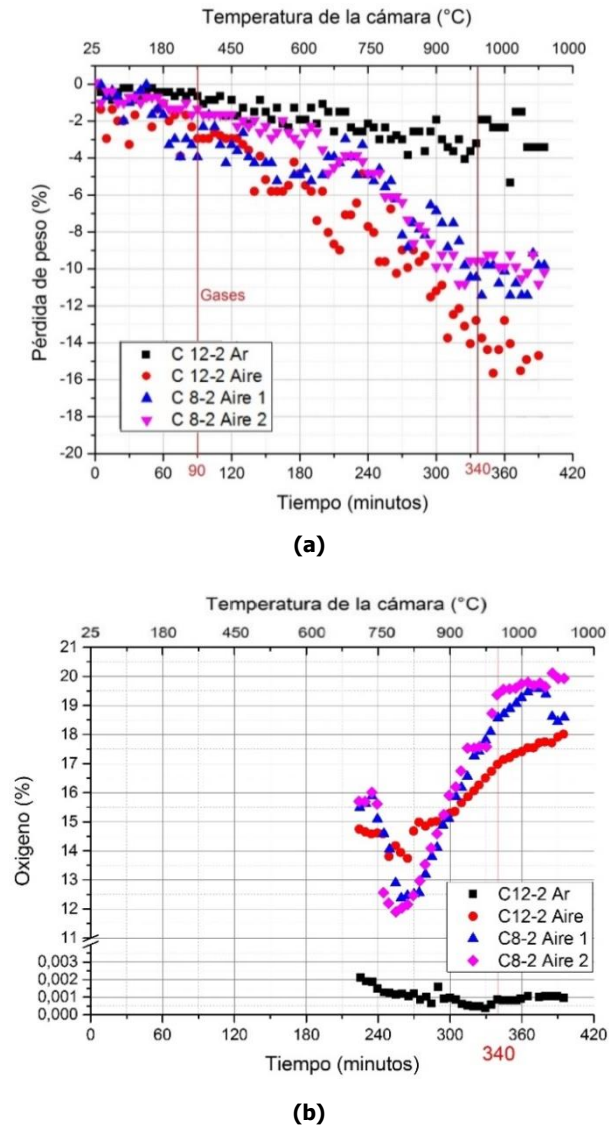


Fig. 6: Variación de peso (a) y de concentración de oxígeno (b), en función de la temperatura y el tiempo.

La concentración de oxígeno en el ensayo A en argón (Fig. 6b) se mantuvo siempre en valores muy bajos, aunque sufrió una caída por encima de los 900°C, temperatura en la cual se produce la mayor variación en el peso (Fig. 6a). Durante los ensayos en flujo de aire sintético, la concentración de oxígeno no resultó inicialmente del 21 % debido a que la reacción de oxidación de C comienza a temperaturas menores, entre los 400 y 500°C, como se manifiesta también en las gráficas de pérdida de peso. De acuerdo a la variación en la cantidad de O₂, entre 720 y 770 °C la oxidación de C alcanzó su máximo desarrollo, y se desaceleró a temperaturas superiores a 800 °C, correspondiendo a un incremento en la concentración de oxígeno. En los ensayos con el material C8-2

(menor contenido de C), la concentración de O_2 parece estabilizarse muy cerca de su valor en aire (21 %), lo que indicaría el cese de la oxidación y el consumo de gran parte o del total del carbono presente en el material.

Exceptuando el ensayo fallido (C), el pesaje de la probeta en una balanza externa al equipo, antes y después de finalizado cada ensayo, reportado en la Tabla 3 como 'Pérdida 1', corroboró los datos obtenidos durante los mismos (Pérdida 2). Además, comparando los datos mostrados en Tabla 1 con los mostrados en Tabla 3, las pérdidas de masa en flujo de aire resultaron acordes al contenido total de C.

Tabla 3: Variación del peso antes y después del ensayo

Ensayo	Pérdida 1 (%)	Pérdida 2 (%)
A (C12-2, Argón)	3.47	3.4
B(C12-2, Aire, 1)	12.07	14.0
C (C12-2, Aire, 2) ⁽¹⁾	11.30	80.0
D (C8-2, Aire, 1)	9.42	10.0
E (C8-2, Aire, 2)	10.60	10.0

⁽¹⁾El valor de 'Pérdida 2' en probeta C se descarta por problemas con las mediciones durante el ensayo.

La muestra ensayada en argón (ensayo A), pese al bajo contenido de O_2 , sufrió un cierto grado de oxidación del C, registrándose una pequeña pérdida de peso. Por su parte, las muestras ensayadas en aire (ensayos B a E) mostraron una pérdida de masa más marcada, siendo mayor para las probetas con un mayor contenido de carbono (Ensayos B y C). Sin embargo, si se tienen en cuenta los datos de la Pérdida 1 (Tabla 3), en el refractario C8-2 (ensayos D y E) se habría consumido el 100 % del C presente durante el ensayo, mientras que para las C12-2 (ensayos B y C) la pérdida del carbono correspondería a valores que rondan el 90 % del total (Tabla 2). La pérdida de masa alcanza una meseta en las curvas de C8-2 al mismo tiempo en el que el registro del porcentaje de oxígeno aumenta a niveles cercanos al contenido en aire (21 %), indicando, como fue dicho anteriormente, el cese de las reacciones de oxidación debido al consumo total del C. Por el contrario, las muestras de C12-2 no alcanzan tal meseta, y el contenido de oxígeno se mantiene por debajo del 18 % incluso en el final del ensayo.

Los resultados analizados resultaron coherentes con el aspecto de las probetas al retirarlas del horno, mostradas en la Fig. 7.

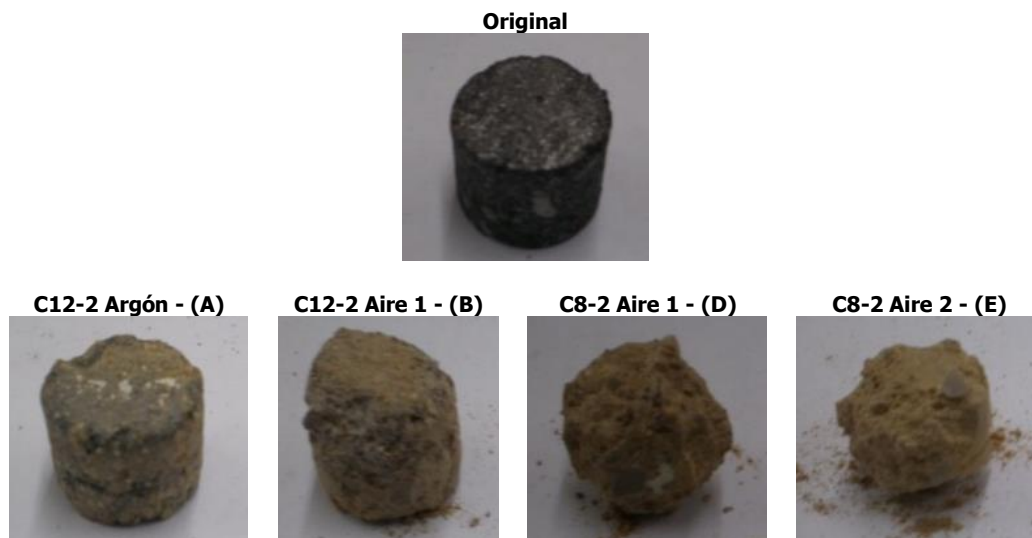


Fig. 7: Probetas original y después de los ensayos.

En el caso del ensayo llevado a cabo en argón (A), se observó sólo una delgada capa superficial decolorada (o descarbonizada) que se desprendía con facilidad, mientras que para el resto de los casos (ensayos B a E) la decoloración fue completa, con una degradación severa del refractario, mayor en las que tiene menor contenido de carbono (C8-2, ensayos D y E). El hecho de que aún haya carbono remanente en las probetas C12-2, ya sea como grafito o carbono residual, es lo que mantiene la mayor cohesión de estos materiales.

CONCLUSIONES

El equipo diseñado resultó apto para llevar a cabo tratamientos a temperatura y atmósfera controladas, con seguimiento de la variación de peso y de la concentración de oxígeno en materiales refractarios de MgO-C, siendo esta última medida sólo confiable a partir de los 700 °C. De todos modos, aún resta mejorar varios aspectos del mismo, en especial relacionados a la posibilidad de sensar otros gases, como CO y/o CO₂, y la automatización del registro de los datos, entre los más importantes.

En relación a los ensayos preliminares, las muestras tratadas mostraron modificaciones en sus características y propiedades, propias a la degradación del material. Los registros de las variaciones de peso y concentración de oxígeno resultaron consistentes con las reacciones que ocurren en el rango térmico y la atmósfera gaseosa ensayados.

REFERENCIAS

1. Álvarez, C., Criado, E. & Baudín, C. (1992). Refractarios de magnesia-grafito. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 31, 397-405.
2. Bellandi, N., Galliano, P.G., Gass, S.E & Tomba Martinez, A.G. (2014, noviembre 3-6). Efecto del tratamiento térmico sobre refractarios MgO-C de diferente composición, Ciudad de Rosario, Santa Fe, Argentina. *20º Conferencia del Acero IAS 2014*.
3. Camerucci, M.A., Galliano, P.G., Cavalieri, A.L. & Tomba Martinez, A.G. (2012). Chemical wear of commercial magnesia-carbon refractories bricks in air. *InterCeram*, 4, 198-204.
4. Ewais, E.M.M. (2004). Carbon based refractories. *Jour.Ceram.Soc.Japan*, 112, 517-532.
5. Faghihi-Santi, M. & Yamaguchi, A. (2002). Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks, *Ceram. Int.*, 28, 835-839.
6. Ghosh, N.K., Ghosh, D.N. & Jagannathan, K.P. (2000). Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures. *Brit. Cer. Trans.*, 99, 124-127.
7. Li, X., Rigaud, M. & Palco, S. J. (1995). Oxidation kinetics of graphite phase in MgO-C refractories. *Journal of the American Ceramics Society*, 78, 965-971.
8. Moliné, M.N. (2015, marzo 6). *Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmósfera a alta temperatura*. Tesis de grado. Facultad de Ingeniería, Departamento de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata.
9. Moore, R.E. (1997). The role of key components in the service life of magnesia-carbon-metal composite. *Refractories Application*, 8-9.
10. Rand, B. & McEnaney, B. (1985). Carbon binder from polymeric resins and pitch. Part I- Pyrolysis behavior and structure of the carbons. *Brit. Ceram. Trans.*, 84, 157-165.

11. Sadrnezhaad, S.K., Mahsid, S., Hashemi, B. & Nemati Z.A. (2006). Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks. *J. Am. Ceram. Soc.*, *89*, 1308-1316.
12. Sunayama, H. & Kawahara, M. (2003) Measurement of the oxidation rate of Mg-O brick with a thermobalance. *J. Tech. Assoc. Refraci.*, Japan, *23*, 152-155.