

## Determinación experimental y termodinámica de la influencia de la relación Al/C en la microquímica y microestructura de materiales de MgO-C-Al.

S. SERENA, M. A. SAINZ Y A. CABALLERO

Departamento de Cerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio. (CSIC)  
Campus de Cantoblanco. C/ Kelsen, 5. 28049-MADRID. ESPAÑA

En el presente trabajo se ha establecido entre 1100° y 1800°C la microquímica y microestructura de materiales de MgO-C-Al con elevado contenido en MgO y para diferentes relaciones Al/C, en condiciones fuertemente reductoras. Los resultados experimentales obtenidos se han discutido en función de la estabilidad termodinámica de las diferentes fases del sistema MgO-C-Al, determinadas teóricamente a distintas temperaturas y presiones parciales de Mg(g), Al(g) y CO (g).

La combinación de ambos estudios, ha permitido realizar una descripción completa del proceso de reacción que tiene lugar en las composiciones estudiadas.

*Palabras clave:* Magnesita, grafito, aluminio, estabilidad termodinámica, relación Al/C.

**Experimental and thermodynamic analysis of the Al/C ratio on the microchemistry and microstructure of MgO-C-Al materials.**

The microchemistry and microstructure of MgO-C-Al materials with high magnesia content and different Al/C ratio have been established between 1100° and 1800°C, under strong reducing condition. The experimental results have been discussed as a function of the thermodynamic stability of different phases of the MgO-C-Al system, theoretically determined at different temperatures and partial pressures of Mg(g), Al(g) and CO(g).

Both studies have allowed established a complete description of the reaction process in all compositions studied.

*Keywords:* Magnesium oxide, graphite, aluminium, thermodynamics stability, Al/C ratio

### 1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales compuestos óxido/no óxido intenta conjugar las excelentes propiedades físico-químicas a alta temperatura de los óxidos con la mejora de las propiedades termomecánicas, resistencia a la corrosión y conductividad térmica que confieren los no óxidos.

Los refractarios de MgO-grafito presentan, por tanto, la elevada refractariedad del MgO con la mejora de las propiedades termomecánicas y el aumento de la resistencia a la corrosión química que aporta el grafito. Sin embargo su empleo está limitado en gran medida por la oxidación del grafito que reduce drásticamente la vida útil del material.(1,2).

Con el fin de evitar la oxidación del grafito es usual la incorporación de aditivos de carácter antioxidante al material para fijar el oxígeno, por formación del óxido correspondiente, disminuyendo así la presión parcial de oxígeno, potenciando al mismo tiempo la reducción paralela del monóxido de carbono y la precipitación de carbono. Uno de los primeros elementos empleados para esta función y el de uso más extendido en la actualidad es el aluminio (3,4) aunque también se emplean el Si y el Mg(5), aleaciones de Mg-Al, carburos varios (B<sub>4</sub>C, SiC)(2) y carburos de aluminio tipo Al<sub>8</sub>B<sub>4</sub>C<sub>7</sub>(6).

La inclusión de polvos metálicos como Al en la formulación de materiales de MgO-C es por tanto, una práctica común en

la actualidad (3,4,7). Su reacción con los constituyentes del refractario(8) y los de la atmósfera en equilibrio dan lugar a nuevas fases que mejoran las propiedades mecánicas del material (9,10). Por otro lado, el proceso de reacción del Al ayuda a reducir la oxidación del grafito, aunque los datos presentes en la literatura ponen de manifiesto que las nuevas fases que aparecen en el material a lo largo del tratamiento térmico, así como los mecanismos de reacción implicados en su formación, son muy sensibles a la presión parcial de los gases del interior y del entorno del material (4,6,10,11,12). No obstante, aún existen discrepancias sobre la eficacia del Al como antioxidante y los efectos que provoca en el comportamiento posterior del material. Sin embargo, la mayor parte de los estudios realizados se han llevado a cabo en materiales refractarios reales de distintas características composicionales y microestructurales, lo que dificulta el análisis de la atmósfera existente en el material y el conocimiento y discusión de los procesos termoquímicos que tienen lugar en estos materiales (13,14,15,16).

Los trabajos de Baudín y col (9,10) analizan la termoquímica y microestructura de un refractario real de MgO-C con varios antioxidantes (Al, Si). En ellos se compara hasta 1500°C el comportamiento observado experimentalmente,

con la evolución estimada a partir de consideraciones termodinámicas, en función de la cantidad de antioxidante añadido. Los autores concluyen que la microestructura es un factor dominante en el comportamiento de los antioxidantes y que, por otro lado, la evolución de la microestructura del material no es del todo consecuente con la evolución teórica de las fases predichas. No obstante, la complejidad de estos estudios se ve incrementada por el hecho de analizar un refractario real, en el que la porosidad, y por tanto la cantidad de aire en su interior, es considerable (<10%). Este hecho añade una variable más al sistema puesto que la atmósfera asociada a la presencia del aire ( $PO_2$ ,  $PCO_2$ ,  $PN_2$ ) influye de forma decisiva en las reacciones de oxidación/reducción que tienen lugar en estos materiales.

En el presente trabajo se propone realizar un estudio en materiales diseñados a nivel de laboratorio, con muestras de menor porosidad y eliminando, por tanto, una variable crítica del sistema como es el aire residual. Por otro lado, un enfoque práctico del estudio implica tener en cuenta el entorno de trabajo del refractario lo que implica, analizar su comportamiento en un rango de temperaturas elevadas y baja presiones de oxígeno que emulen las condiciones a las que el material se ve expuesto en condiciones de trabajo en la industria siderúrgica.

El objetivo del presente trabajo es determinar experimentalmente la influencia de la relación Al/C, variándola entre 0.25 y 4.00, sobre la microquímica y la microestructura desarrollada en muestras con un contenido de MgO del 90% en peso, a las temperaturas de tratamiento de 1100° a 1800°C y en condiciones de trabajo fuertemente reductoras. Para ello se emplearán las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Microscopía Óptica de Luz Reflejada (MOLR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB-EDS).

Puesto que la estabilidad de las fases condensadas de los materiales de MgO-C-Al está determinada por la temperatura y la presión parcial de los constituyentes de la fase gaseosa (4,11,12), para analizar los resultados obtenidos se han calculado termodinámicamente los diagramas de estabilidad del sistema MgO-C-Al a distintas temperaturas y presiones parciales de Mg(g), Al(g) y CO(g). Los diagramas calculados muestran los campos de estabilidad de las fases condensadas del sistema en función de la composición de la fase gaseosa para distintas temperaturas. La combinación de ambos estudios, termodinámico y experimental, ofrecerá una descripción completa del proceso de reacción que tiene lugar en materiales de MgO-C-Al.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales de partida y composiciones estudiadas.

Las materias primas empleadas en la preparación de las muestras estudiadas en el presente trabajo fueron: MgO, Óxido de magnesio (FLUKA) de pureza  $\geq 97\%$  y  $d_{50} = 3,5\mu\text{m}$ ; C, grafito Asbury Micro 750, de pureza  $>98\%$  y con  $d_{50} = 3-5\mu\text{m}$  y Al, polvo esferoidal de Aluminio (Aldrich) con una pureza  $>99\%$  y  $d_{50} = 20\mu\text{m}$ .

Se prepararon cuatro composiciones mezclando MgO, Al y C en las proporciones indicadas en la Tabla I. La nomenclatura empleada para identificar las distintas muestras fue 2C, 4C, 6C y 8C, haciendo alusión al % en peso de C incorporado a la mezcla.

TABLA I. COMPOSICIONES FORMULADAS

Nombre	MgO (%peso)	Al (%peso)	C (%peso)
2C	90	8	2
4C	90	6	4
6C	90	4	6
8C	90	2	8

### 2.2. Preparación de muestras.

Cada una de las composiciones estudiadas fue mezclada y homogeneizada en un molino de atrición en medio líquido (alcohol isopropílico) y empleando bolas de  $Al_2O_3$  de elevada pureza. Posteriormente las composiciones fueron secadas y tamizadas con una malla de  $60\mu\text{m}$ . Con los polvos así obtenidos se prepararon barras de entre 70-80 mm de longitud y entre 5-7 mm de diámetro mediante prensado isostático en frío a 200 MPa de presión que después fueron cortadas con microcortadora en secciones de entre 10 y 15 mm de altura para ser sometidas a los distintos tratamientos térmicos.

### 2.3. Tratamientos térmicos.

Las muestras fueron tratadas térmicamente en condiciones de atmósfera altamente reductora, para lo cual se enterraron en lecho de grafito dentro de un crisol de alúmina cerrado. Los tratamientos térmicos se realizaron a las temperaturas de 1100, 1200, 1400, 1600, 1700 y 1800°C en un horno de ascensor, siguiendo un ciclo térmico consistente en: subida desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de tratamiento a razón de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , estabilización durante 4 horas a la temperatura de tratamiento y enfriamiento brusco hasta la temperatura ambiente. En las mismas condiciones se realizaron tratamientos a 1600°C durante 16 horas.

Las muestras fueron pesadas antes y después del tratamiento térmico para evaluar la posible variación en su peso.

Con el fin de estudiar las fases presentes en cada muestra y su microestructura tras el tratamiento térmico las muestras fueron cortadas en microcortadora en 2 mitades; una mitad se empleó para determinar las distintas fases cristalinas mediante análisis por difracción de rayos-X (DRX; Modelo No. D-5000, Siemens Karlsruhe, Germany) y la otra parte fue embutida y pulida para ser estudiada, sin ataque, mediante microscopía óptica de luz reflejada (MOLR; Modelo No Hp1, Karl Zeiss, Germany), y Microscopía electrónica de barrido con analizador por energías dispersivas (MEB-EDAX; Modelo No DSM 950, Karl Zeiss).

## 3. MÉTODO DE CÁLCULO/EVALUACIÓN TERMODINÁMICA

Los cálculos termodinámicos que se presentan se realizaron empleando el módulo Poly-3 dentro del paquete de programas Thermo-Calc (17) y los datos termodinámicos incluidos en la base de datos SSUB (18) del mismo. Esta base de datos incluye las funciones de energía libre de Gibbs de las fases sólidas MgO, Al, C,  $Al_4C_3$ ,  $MgO \cdot Al_2O_3$  así como de la fase gaseosa correspondiente al sistema Mg-Al-C-O.

Para analizar los resultados experimentales se llevaron

a cabo dos tipos de cálculos. En primer lugar se simuló la evolución con la temperatura de un material conteniendo MgO, Al y C en las proporciones correspondientes a cada composición estudiada, obteniendo la fracción de fases estables en función de la temperatura. Por otro lado se realizó un cálculo más general determinando diferentes diagramas de potencial del sistema en función de la presión parcial de Mg(g), CO(g) y Al(g) en la fase gaseosa.

Así, la evolución de las fases estables y su proporción en función de la temperatura indica la situación de equilibrio para cada temperatura de 100 gramos de un material compuesto por 90 gramos de MgO, 4 gramos de Al y 6 gramos de C. La simulación se ha llevado a cabo considerando el material como un sistema cerrado a una presión total de 1 atmósfera y con una porosidad residual despreciable, es decir, sin aire en su interior.

Los diagramas de potencial reflejan la estabilidad de las fases condensadas del sistema en función de la presión parcial de los componentes de la fase gaseosa. Considerando el sistema cerrado a la temperatura seleccionada y bajo una presión total de 1 atmósfera, los campos de estabilidad de las fases condensadas están definidos por la composición de la fase gaseosa en equilibrio con las fases condensadas estables. De esta forma, se han calculado la serie de diagramas de potencial en función de la presión parcial de Mg(g), CO(g) y Al(g) en la fase gaseosa, en el rango de temperaturas entre 1100° y 1800°C.

#### 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

##### 4.1. Variación en el peso de las muestras

En la figura 1 se representa el % de variación del peso frente a la temperatura de las muestras una vez tratadas térmicamente. En ella puede observarse que para todas las composiciones formuladas se produce una pérdida de peso que aumenta con la temperatura, siendo del ~ 2% para 1200°C, ~ 15% para 1600°C y alcanzando valores próximos al 85% para los tratamientos a 1800°C. A partir de 1600°C la pérdida de peso tiene lugar de forma más acusada. Así mismo, se aprecia

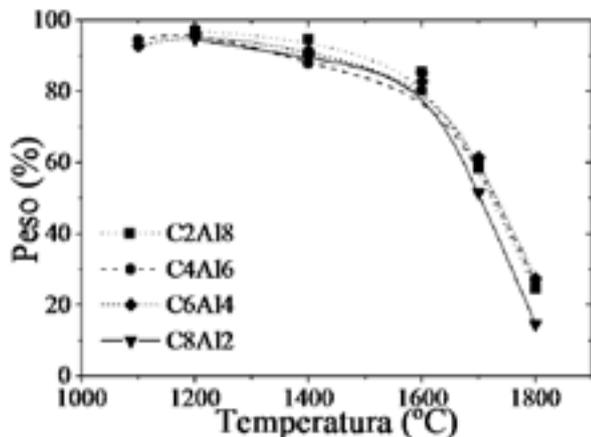


Fig. 1- Variación del peso de las muestras en función de la temperatura de tratamiento.

una ligera variación en las curvas en función de la relación Al/C existente en la composición inicial pudiendo establecerse que las relaciones Al/C mas bajas son las que presentan mayor pérdida de peso a todas las temperaturas.

##### 4.2. Estudios de Difracción de rayos X (DRX).

En todas las composiciones estudiadas se observaron, en función de la temperatura, los picos de difracción correspondientes a los materiales de partida; MgO, Al y C, así como los asociados a dos nuevas fases identificadas mediante DRX como Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> y espinela de MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La figura 2a y 2b recogen los difractogramas correspondientes a la composición 4C a las distintas temperaturas de tratamiento, como ejemplo típico de lo observado para las cuatro composiciones estudiadas.

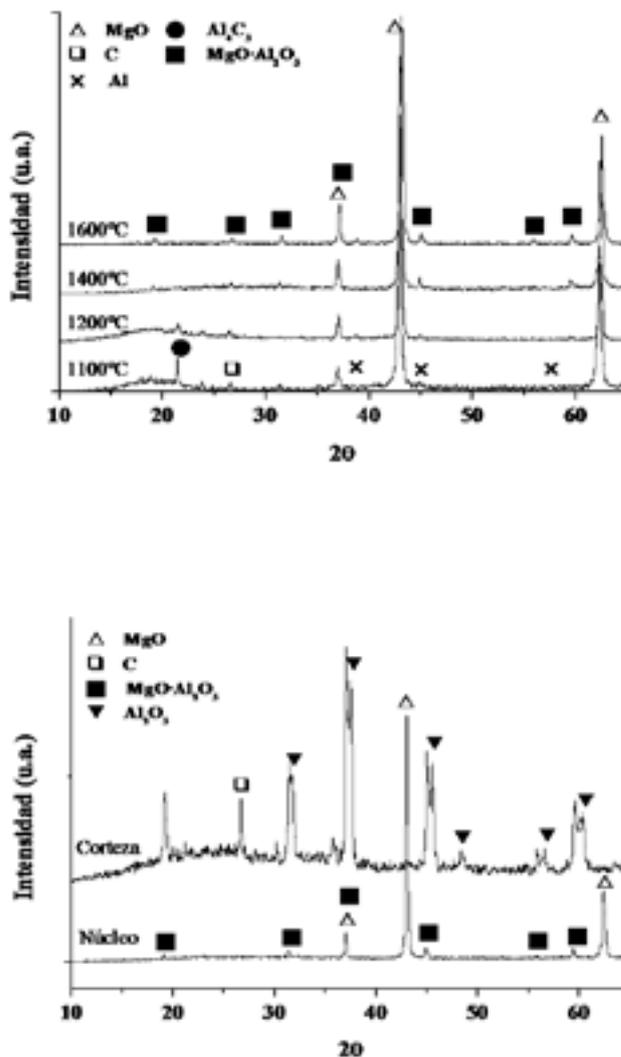


Fig. 2- a) Difractogramas de rayos-X de la composición 4C-6Al tratada durante 4 h a 1100°, 1200°, 1400° y 1600°C. b) Difractogramas de rayos-X del núcleo y la corteza de la composición 4C-6Al tratada a 1800°C durante 4h.

Así, a 1100°C (Fig.2a) se detectan los picos característicos del MgO, componente mayoritario de las muestras, del C y del Al además de picos atribuidos a una nueva fase, identificada como  $Al_4C_3$ .

Para los tratamientos a 1200°C, el MgO continua siendo el componente mayoritario en todas las muestras. El C es detectado en todas las composiciones, presentando un porcentaje mayor cuanto menor era la relación Al/C de la composición inicial mientras que los picos característicos del Al sólo son distinguibles en la muestra de mayor relación Al/C inicial (2C). Los picos asociados al  $Al_4C_3$  continúan estando presentes en los difractogramas. En todas las muestras se observa la aparición de los picos de difracción característicos una nueva fase, identificada como espinela de MgO y  $Al_2O_3$  ( $MgAl_2O_4$ ), con una intensidad mayor cuanto mayor era la relación Al/C inicial.

A 1400°C, la fase mayoritaria sigue siendo el MgO y su proporción no parece variar significativamente respecto a la observada a temperaturas inferiores. Aún se detecta C en todas las composiciones mientras que el aluminio ha desaparecido de los difractogramas de todas ellas. No se observan los picos característicos del  $Al_4C_3$  en ninguna composición. La proporción de espinela permanece constante o aumenta ligeramente respecto a las temperaturas inferiores.

Cuando se alcanza la temperatura de 1600°C, la intensidad de los picos de difracción del MgO disminuye entorno al 10% para todas las composiciones. A esta temperatura la intensidad de los picos de difracción característicos de la espinela aumenta.

Las muestras tratadas a 1800°C, mostraron un importante deterioro presentando una corteza muy quebradiza desprendida del centro de la misma (núcleo) casi en su totalidad. Esto hizo posible realizar DRX por separado de la corteza y del núcleo para las muestras de composición inicial 2C y 4C. La figura 2b recoge los difractogramas del núcleo y la corteza de la muestra 4C a 1800°C. Como puede observarse, en el núcleo se detecta MgO y una pequeña proporción de espinela, mientras que la corteza está únicamente constituida por espinela. Por otra parte, en los difractogramas de la corteza puede observarse un desdoblamiento de los picos de difracción de la espinela, debido al elevado grado de reducción que presenta a esta temperatura que hace distinguibles los picos de difracción de la espinela de los del  $\alpha-Al_2O_3$ .

El deterioro de las muestras con mayor contenido en C (6C y 8C) impidió analizar por separado el núcleo y la corteza. En los difractogramas ambas muestras también se detectan los picos de espinela con el desdoblamiento mencionado. En la muestra 6C aún se detecta MgO mientras que en 8C este ha desaparecido por completo.

#### 4.3. Estudio microestructural: Microscopía óptica de luz reflejada (MOLR). Microscopía electrónica de barrido (MEB) y Análisis por Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

La microestructura de las cuatro composiciones estudiadas es equivalente, variando únicamente la proporción de las distintas fases. El aspecto general de cualquiera de las muestras estudiadas a baja temperatura fue el de una matriz de MgO con partículas alargadas de grafito de tamaño entre 3 y 7  $\mu m$  distribuidas de forma homogénea y granos de aluminio (Al) con tamaños entre 20 y 60  $\mu m$  dispersos por toda la matriz. Es de destacar, que tras los tratamientos térmicos a las

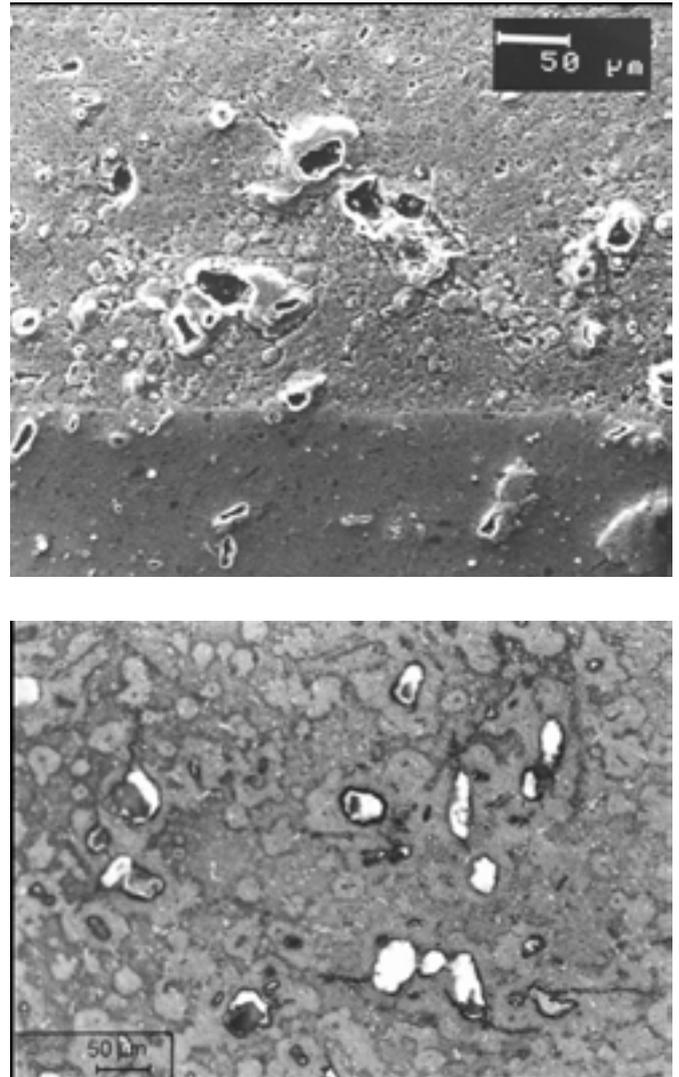


Fig. 3- Microestructura de la composición 4C-6Al tratada a 1100°C durante 4h. a) MOLR y b) MEB.

distintas temperaturas las muestras presentaron una corteza diferenciada del núcleo.

La evolución de la microestructura de las muestras en función de la temperatura fue similar en todas las composiciones estudiadas. Como representación de las mismas, en las figuras 3 a 7 se muestran la correspondiente a la composición 4C.

Las muestras tratadas a 1100°C, figura 3a, presentaron una corteza de aproximadamente 200  $\mu m$ . La interacción entre el grafito y la magnesia que constituye la matriz es muy pequeña en el núcleo de las muestras y prácticamente nula en la corteza. En todas las composiciones se observaron restos de aluminio metálico (figura 3b). La microestructura desarrollada alrededor de los granos originales de Al fue diferente en la corteza y el núcleo. Entorno a los granos de Al del núcleo, tuvo lugar la formación de nuevas fases, identificadas mediante EDS como carburo de aluminio ( $Al_4C_3$ ) y espinela de alúmina y magnesia ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ). La espinela formaba una capa o corteza rodeando a los granos de aluminio iniciales y quedando  $Al_4C_3$  y aluminio (Al) en su interior. Una parte del aluminio se había evaporado, quedando huecos en su lugar. Los EDS de la fase espinela presentaron en ocasiones picos característicos de C, lo que apunta a la formación simultánea

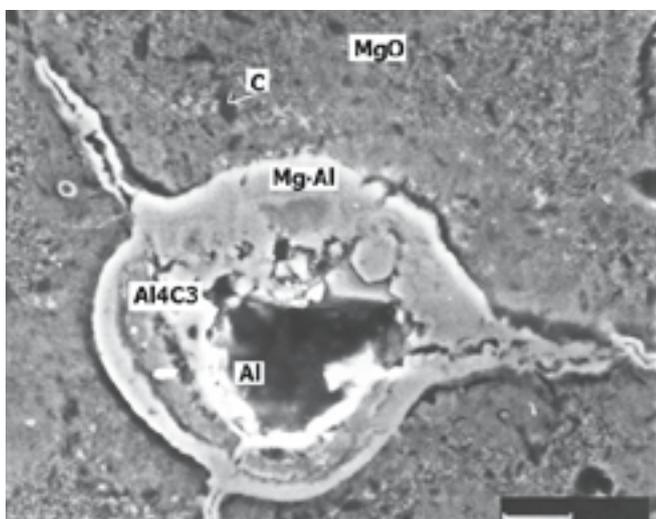
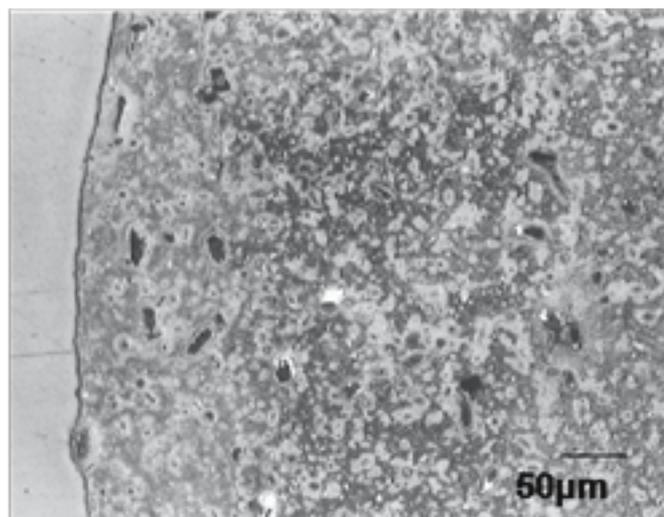


Fig. 4- Microestructura de la composición 4C-6Al tratada a 1200°C durante 4h. a) MOLR y b) MEB.

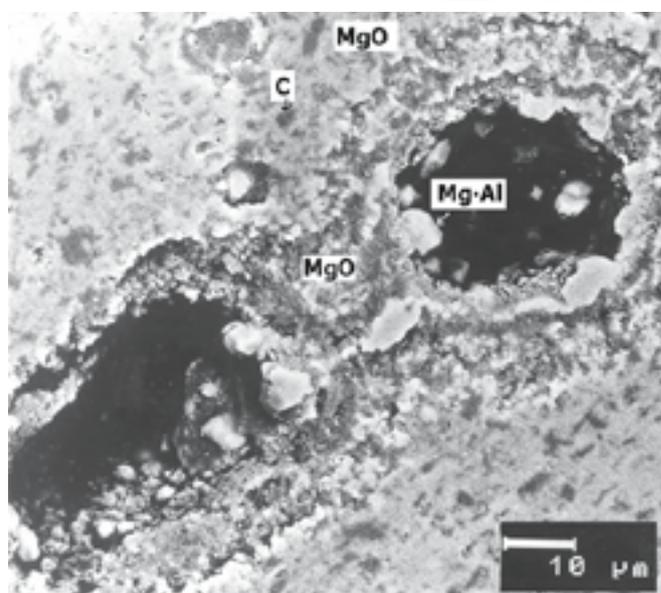
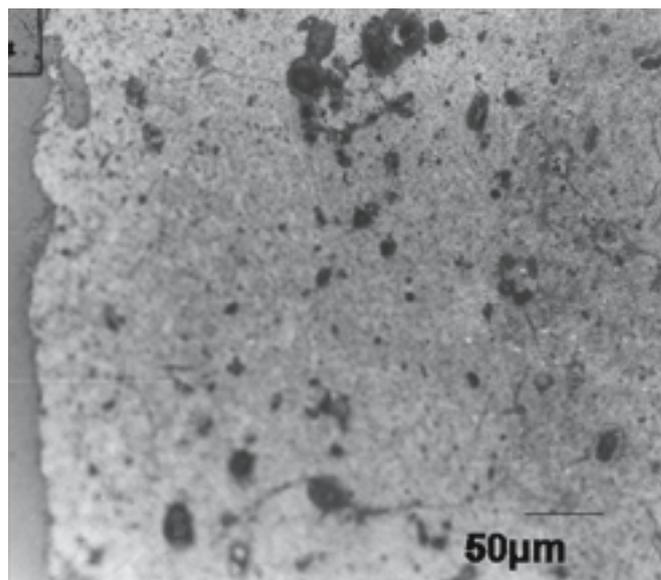


Fig. 5- Microestructura mediante MOLR de la composición 4C-6Al tratada a 1400°C durante 4h. a) MOLR y b) MEB.

de ambas fases. Entorno a los granos de Al de la corteza sólo se observó la formación de una capa homogénea constituida por espinela ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ) y grafito (C). La evaporación de Al fue mayor en la corteza, quedando bastante menos aluminio metálico que en el núcleo.

A 1200°C sólo se observó Al metálico en el núcleo de las muestras 2C, 4C y 6C. La formación de estructuras en capas alrededor de los granos de Al es aún más clara. La figura 4a y mas claramente en la 4b se muestra la formación de una microestructura con zonas diferenciadas rodeando al hueco dejado por una partícula de aluminio al consumirse, formada por una zona interna de  $Al_4C_3$  y una capa externa de espinela. La microestructura en la corteza de las muestras es similar a la observada a 1100°C, salvo que a esta temperatura la interacción entre el C y el MgO comienza a notarse levemente.

A 1400°C por MOLR, figuras 5a y 5b no se observa Al metálico en ninguna composición, quedando en su lugar huecos rodeados por capas de espinela-C tanto en la corteza como en el núcleo de las muestras. No obstante, los huecos son de mayor tamaño en la corteza que en el núcleo. No se observó  $Al_4C_3$  por MEB-EDS para ninguna composición. La fase espinela ha llenado las grietas que aparecían entorno a las

partículas de aluminio. La interacción entre el C y el MgO se hace claramente visible tanto en la corteza como en el núcleo, dando lugar a la formación de poros por toda la matriz.

Los tratamientos a 1600°C, figuras 6a y 6b, producen un aumento considerable de la porosidad en toda la muestra. Así mismo se observa la interacción entre el grafito y la espinela, que causa un importante deterioro de los anillos de espinela/grafito. Con respecto a las muestras tratadas a 1400°C se observa un aumento de la porosidad especialmente marcada alrededor de los huecos dejados por las partículas de aluminio.

A mayores temperaturas la degradación de las muestras es muy importante como puede observarse en la figura 7, que corresponde a la muestras 4C tratada a 1800°C. Este hecho no permitió prepararlas para su observación microscópica.

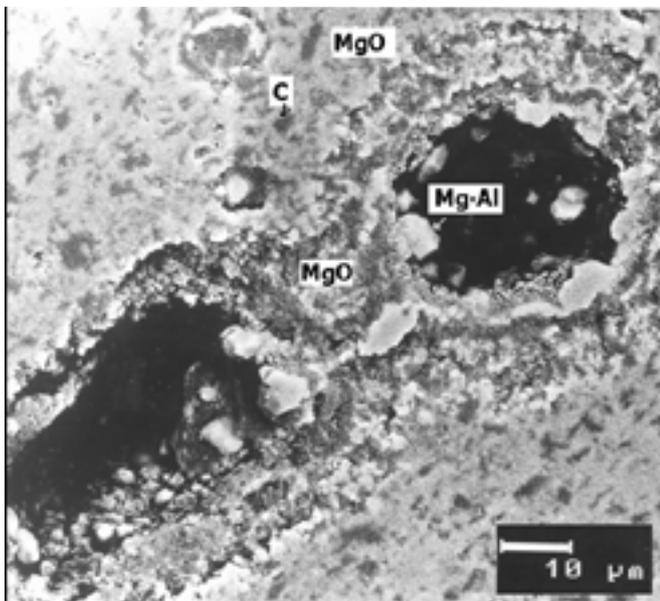
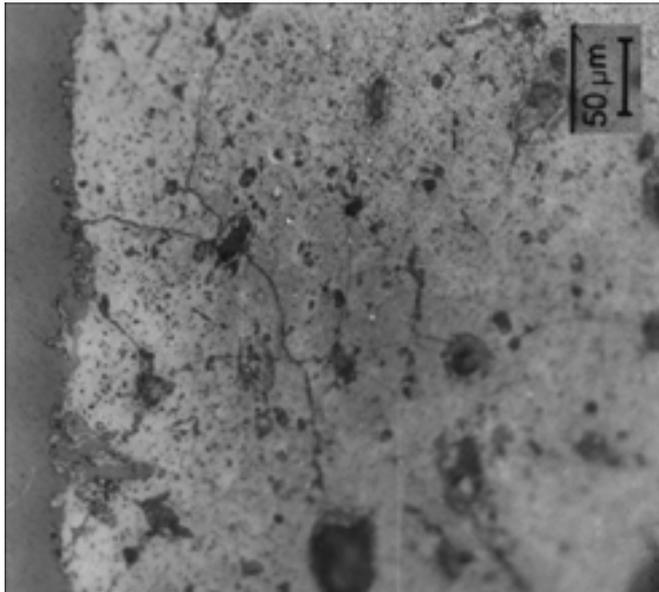


Fig. 6- Microestructura de la composición 4C-6Al tratada a 1600°C durante 4h. a) MOLR y b) MEB.

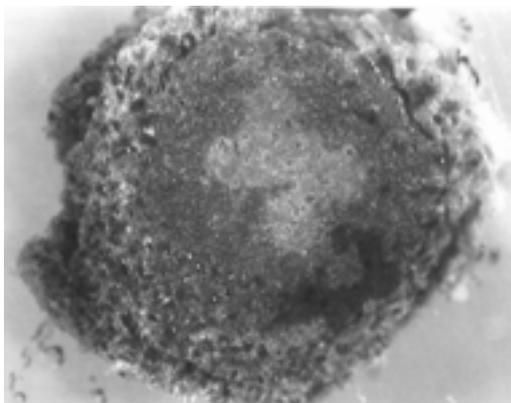


Fig. 7- Aspecto de la composición 4C-6Al tratada a 1800°C durante 4h (x15 lupa binocular).

## 5. RESULTADOS TERMODINÁMICOS

### 5.1. Diagrama de Fases estables en función de la temperatura.

La figura 8 muestra la evolución del porcentaje de fases estables en función de la temperatura calculada a partir de los datos termodinámicos, para las cuatro composiciones estudiadas. Las fases estables son Al (l), MgO (s), C(s),  $MgAl_2O_4$  (s) y  $Al_4C_3$  (s) dependiendo de la temperatura.

La evolución de las fases es similar en las cuatro composiciones (figuras 8a a 8d) salvo para la composición de mayor relación Al/C a temperaturas inferiores a 1400°C (figura 8a).

En la composición 2C (figura 8a) las fases estables a temperatura < 1300°C son MgO(s), Al(l),  $Al_4C_3$  y una pequeña cantidad de  $MgAl_2O_4$  (s). A 1300°C el Al(l) reacciona con el MgO(s) y la fase gaseosa para formar  $MgAl_2O_4$ , dando lugar a una importante disminución del óxido de magnesio y a la total desaparición del aluminio líquido. En el resto de las composiciones, las fases estables hasta 1450°C son MgO(s), C(s),  $Al_4C_3$  (s) y una pequeña cantidad de  $MgAl_2O_4$  (s).

A 1450°C el  $Al_4C_3$  (s) deja de ser estable en todas las composiciones y reacciona con el MgO(s) y la fase gaseosa dando lugar a  $MgAl_2O_4$  (s) y C(s). Una vez formada la espinela, ésta es estable hasta 2000°C.

A temperaturas superiores a 1550°C, sólo se observa la reducción carbotermal de MgO, que produce una disminución de MgO y C hasta la desaparición de ambos constituyentes, produciéndose al mismo tiempo un aumento de la cantidad de gas. El aumento relativo de la espinela está relacionado con la disminución de MgO y C.

### 5.2. Diagramas de potencial.

Las figuras 9 y 10 muestran los diagramas de potencial del sistema MgO-C-Al calculados para varias temperaturas y presiones parciales de Mg(g). Los diagramas muestran las regiones de estabilidad de las distintas fases condensadas del sistema en función de  $\log(P_{Al})$  y  $\log(P_{CO})$  en función de las presiones parciales de Mg(g) y las temperaturas indicadas. Los campos de estabilidad de las fases condensadas están definidos por la composición de la fase gaseosa en equilibrio con las fases condensadas estables.

Los diagramas indican la compatibilidad del Al(l) con las fases  $Al_4C_3$  (s),  $Al_4O_4C$  (s) y  $Al_2O_3$  (s) o  $MgO \cdot Al_2O_3$  (s) en función de la composición de la fase gaseosa, pero en ningún caso con MgO(s) ni C(s). Así mismo, el  $Al_4C_3$  es compatible con C,  $MgO \cdot Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  o  $Al_4O_4C$  y Al(l) dependiendo de  $P_{Mg}$ ,  $P_{Al}$  y  $P_{CO}$  en el gas, pero no es compatible con el MgO. Es de destacar que la fase  $MgO \cdot Al_2O_3$  puede ser compatible con cualquiera de las fases condensadas del sistema para las composiciones de la fase gaseosa indicadas en los correspondientes diagramas.

La figura 9 recoge la evolución del diagrama de potencial del sistema MgO-Al-C en función de  $P_{Mg}$  a 1200°C. En la figura 9a, para las  $P_{Mg}$  más bajas, y presiones parciales de CO ( $P_{CO}$ ) altas, comienza a aparecer el campo de estabilidad de la fase espinela. A medida que aumenta la  $P_{Mg}$ , figuras 9b y 9c, aparece el campo de estabilidad del MgO, junto con el de la fase  $MgO \cdot Al_2O_3$ , mientras que se reduce el campo de estabilidad del  $Al_2O_3$  y  $Al_4O_4C$  hasta que ambos desaparecen, a valores de la  $P_{Mg}$  más elevados (figura 9c).

En la figura 10 se muestra la evolución del diagrama de potencial a  $P_{Mg}$  altas, en función de la temperatura. A

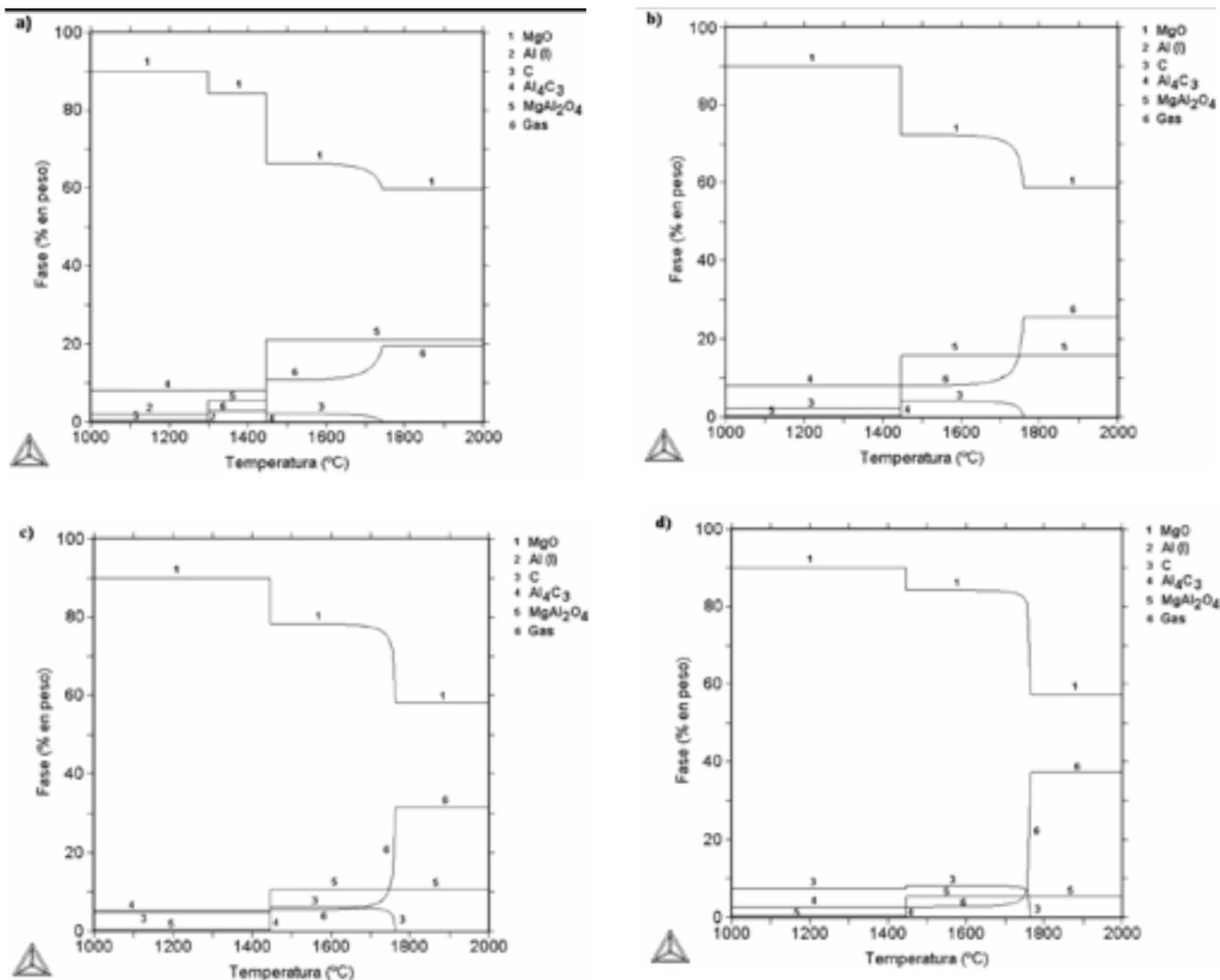


Fig. 8- Evolución del porcentaje de fases estables en función de la temperatura para cada composición; a) 2C-8Al, b) 4C-6Al, c) 6C-4Al y d) 8C-4Al.

medida que aumenta la temperatura, el campo de estabilidad del Al(l) se desplaza hacia valores mayores de  $P_{Al}$ . A su vez, el campo de estabilidad del MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evoluciona hacia valores mayores de  $P_{Al}$  y  $P_{CO}$ , lo que pone en evidencia que a medida que aumenta la temperatura, son necesarias mayores cantidades de Al(g) y CO(g) en la fase gaseosa para que la espinela se forme y sea estable(19,20).

## 6. DISCUSIÓN

La comparación de los resultados experimentales con la evolución de la proporción de fases estables en función de la temperatura calculada termodinámicamente, figura 8, indica que en general las fases encontradas experimentalmente son las termodinámicamente estables, sin embargo, existen varias discrepancias. A diferencia del cálculo termodinámico, se continúa observando Al metálico en las muestras hasta 1200°C. Además, el Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> no se observa experimentalmente a la temperatura de 1400°C cuando es termodinámicamente estable hasta 1450°C. La presencia de espinela se hace patente en las muestras a partir de 1200°C y no a partir de 1300°C

(en 2C) o 1450°C (en 4C, 6C, y 9C) como predice el cálculo y, en lugar de mantenerse estable hasta 2000°C, comienza a descomponerse a partir de 1600°C de forma diferente en el núcleo y la corteza. Finalmente, este tipo de cálculo no contribuye a explicar la formación de zonas diferenciadas en las muestras (núcleo y corteza) en las que se dan proceso de reacción diferenciados.

Para analizar estos hechos, hay que tener en cuenta que el análisis de la representación del porcentaje de fases estables frente a temperatura ofrece una visión demasiado simplista del sistema experimental que estamos investigando. En este sentido, la figura 8 refleja la evolución de un material teórico, en el que la distribución de fases fuera muy homogénea y/o en el que los fenómenos de difusión fueran los teóricos. Sin embargo, los resultados experimentales indican que la evolución de las muestras está dominada por la microestructura y microquímica del material y por los microequilibrios que se producen en el entorno de los granos de aluminio. De acuerdo a este razonamiento, hay que tener en cuenta que: a) La accesibilidad del aluminio al grafito está limitada al entorno del grano inicial de aluminio; b) la proporción de oxido de magnesio próximo al aluminio es muy elevada; c) la formación

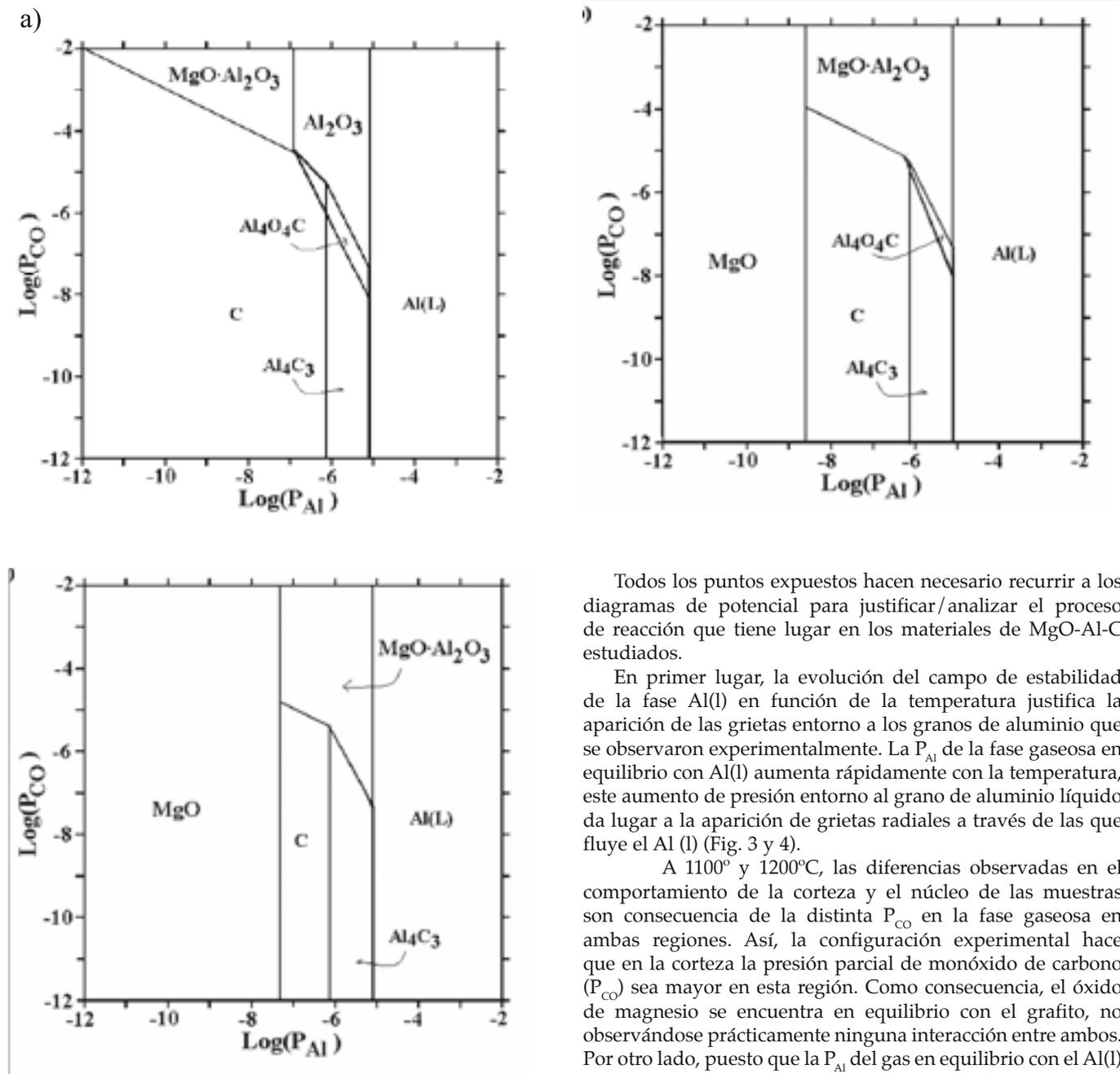


Fig. 9- Diagramas de potencial del sistema MgO-Al-C a 1200°C a a)  $P_{Mg}=1 \cdot 10^{-4}$  atm, b)  $P_{Mg}=1 \cdot 10^{-3}$  atm y c)  $P_{Mg}=1 \cdot 10^{-2}$  atm.

de las estructuras tipo capa que se producen alrededor del aluminio limitan su difusión a toda la matriz, tanto por que se consume como por que se alcanzan microequilibrios que paralizan los procesos de difusión.

Otro aspecto a tener en cuenta es la movilidad / accesibilidad de la fase gaseosa a los distintos puntos del material puesto que el CO formado a partir del lecho de grafito en que se encuentra inmerso la muestra, tiene acceso a una zona restringida de la muestra, la corteza, mientras que la salida de los gases resultantes de los procesos de reacción en la propia muestra esta dificultada por ese mismo lecho y la presión parcial de monóxido de carbono generada en la superficie, lo que produce que la composición de la fase gaseosa pueda no ser homogénea en toda la muestra.

Todos los puntos expuestos hacen necesario recurrir a los diagramas de potencial para justificar/analizar el proceso de reacción que tiene lugar en los materiales de MgO-Al-C estudiados.

En primer lugar, la evolución del campo de estabilidad de la fase Al(l) en función de la temperatura justifica la aparición de las grietas entorno a los granos de aluminio que se observaron experimentalmente. La  $P_{Al}$  de la fase gaseosa en equilibrio con Al(l) aumenta rápidamente con la temperatura, este aumento de presión entorno al grano de aluminio líquido da lugar a la aparición de grietas radiales a través de las que fluye el Al(l) (Fig. 3 y 4).

A 1100° y 1200°C, las diferencias observadas en el comportamiento de la corteza y el núcleo de las muestras son consecuencia de la distinta  $P_{CO}$  en la fase gaseosa en ambas regiones. Así, la configuración experimental hace que en la corteza la presión parcial de monóxido de carbono ( $P_{CO}$ ) sea mayor en esta región. Como consecuencia, el óxido de magnesio se encuentra en equilibrio con el grafito, no observándose prácticamente ninguna interacción entre ambos. Por otro lado, puesto que la  $P_{Al}$  del gas en equilibrio con el Al(l) es alta, el Al(g) sale de la corteza de la muestra hacia el exterior quedando huecos en su lugar. En estas condiciones ( $P_{CO}$  altas y  $P_{Al}$  bajas), de acuerdo con el diagrama de potencial de la figura 9, las fases estables son MgO, C y MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por tanto, una parte del Al(l), reacciona con el MgO de su entorno y el CO procedente del exterior de acuerdo a la reacción [1] dando lugar a la formación de una capa de espinela/grafito sobre su superficie (figuras 3 y 4).



En el núcleo de las muestras la reducción carbotermal del MgO [2] apenas tiene lugar a estas temperaturas.



Por otro lado en el núcleo las condiciones que imperan respecto a la corteza son una  $P_{Al}$  más alta y una  $P_{CO}$  mas baja. En estas condiciones, el Al(l) es fase estable, lo que esta de

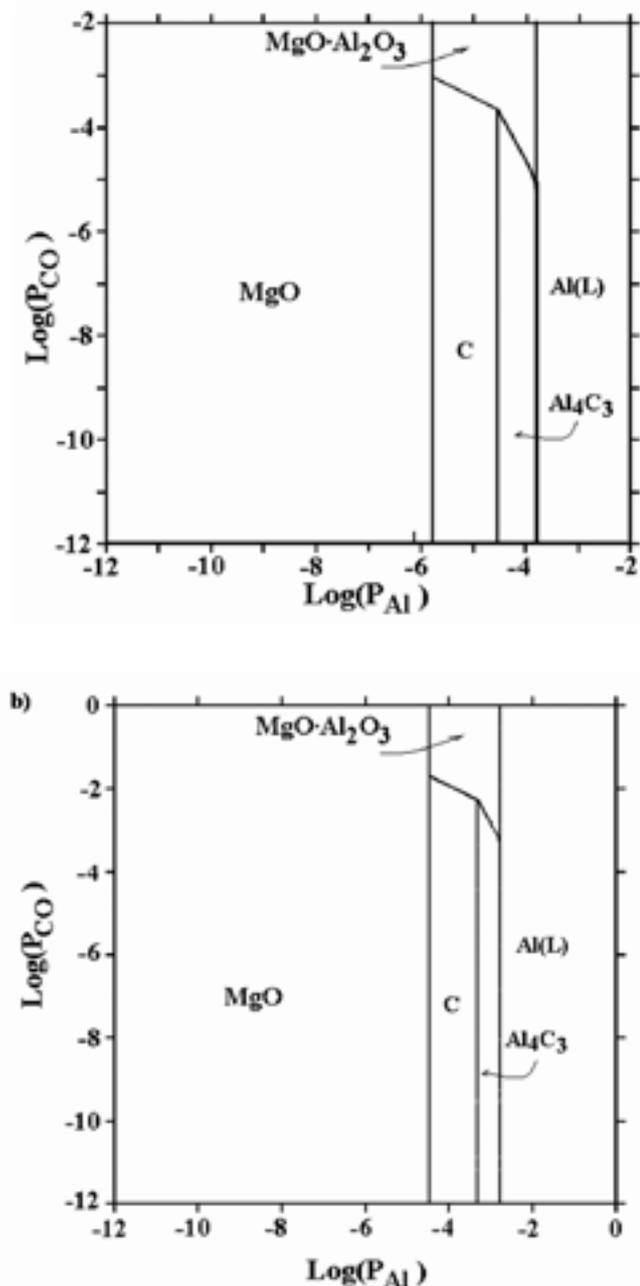
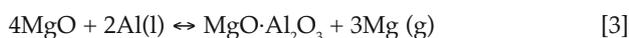


Fig. 10- Diagramas de potencial del sistema MgO-Al-C a)  $P_{Mg} = 5 \cdot 10^{-1}$  atm y 1400°C, b)  $P_{Mg} = 8 \cdot 10^{-1}$  atm y 1600°C.

acuerdo con lo observado experimentalmente. Sin embargo, el aluminio líquido no es compatible con el MgO ni con el C, lo que justifica la formación de las fases  $Al_4C_3$  y  $MgO \cdot Al_2O_3$ , con las que sí es compatible (figura 2). La reacción entre el aluminio líquido y el óxido de magnesio puede tener lugar a través de las reacciones [1] o [3].



En las zonas de contacto entre el Al(l) y el C, se produce la formación de carburo de aluminio según la reacción [4].



Sin embargo, el  $Al_4C_3$  resultante de la reacción [4] tampoco

es compatible con el MgO, por tanto si se encuentra en contacto con esta fase reaccionará de acuerdo a la reacción [5] dando lugar a espinela y grafito.



El resultado final es que, en el núcleo, alrededor de los granos de Al se forma una estructura compuesta por una capa externa de espinela/ grafito en contacto con la matriz de MgO y C, que rodea a las fases  $Al_4C_3$  (s) y Al(l), que es lo que se observa experimentalmente (figuras 3 y 4).

Para temperaturas superiores a 1200°C la reducción carbotermal del MgO, se inicia y es efectiva en toda la muestra figura 3, causando un aumento de su porosidad. Esto permite al Al(g) abandonar la muestra produciéndose por tanto una disminución de la  $P_{Al}$ .

A 1400°C, la reacción entre el MgO y el C de acuerdo a la reacción [2] es evidente tanto en la corteza como en el núcleo de las muestras (figura 5). Como consecuencia, en estas muestras aumenta la  $P_{CO}$  y  $P_{Mg}$  y en estas condiciones, de acuerdo con los diagramas de la Fig. 10, sólo MgO, C y espinela son fases estables, por lo que el  $Al_4C_3$  se descompondrá dando lugar a espinela y carbono según la reacción [6]



Cuando la temperatura alcanza los 1600°C, la reducción carbotermal del MgO [2] es considerable y la  $P_{Mg}$  y  $P_{CO}$  se incrementan notablemente, de forma que la espinela deja de ser fase estable. En las capas de espinela/carbono tiene lugar la reducción de la espinela mediante la reacción [7] consumiéndose ambos y quedando una capa de MgO poroso en su lugar (figura 6).



A 1800°C la reacción predominante en el material es la reducción carbotermal del MgO. La reducción del MgO exterior por el grafito del lecho es evidente y causa el claro deterioro de la corteza de las muestras. En la corteza, la  $P_{CO}$  y  $P_{Mg}$  es muy elevada y por tanto la fase espinela se reduce de acuerdo a la reacción [8] dando lugar a la aparición de  $Al_2O_3$ . Mientras que la elevada  $P_{Mg}$  favorece la reducción de la espinela en el interior de la muestra de acuerdo a la reacción [7], quedando MgO en su lugar.



## 7. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales obtenidos indican que el comportamiento de los materiales de MgO-C-Al estudiados en condiciones fuertemente reductoras, está claramente determinado por su microestructura tanto en lo que se refiere a la formación como a la distribución de las fases. La accesibilidad de la fase gas en las distintas zonas determina las reacciones y la microquímica de cada material.

Los diagramas de estabilidad calculados predicen la evolución de las distintas fases en el rango de temperaturas estudiado en función de la  $P_{CO}$ ,  $P_{Al}$  y  $P_{Mg}$ .

La combinación de los estudios termodinámico y experimental ofrece una descripción completa del proceso

de reacción que tiene lugar en los materiales de MgO-C-Al estudiados.

La composición de la fase gaseosa influye de forma decisiva en la evolución de fases condensadas del sistema, tanto en el núcleo como en la corteza del material.

A bajas temperaturas, la  $P_{CO}$  y  $P_{Al}$  en la fase gaseosa controlan la evolución de fases en los materiales. La composición de la fase gaseosa en la corteza da lugar, de acuerdo con los diagramas de potencial calculados y con la observado experimentalmente, a que las fases estables sean MgO, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y C. En el núcleo, las fases estables son Al(l), MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>. A elevadas temperaturas, la evolución de fases está controlada por las  $P_{CO}$  y  $P_{Mg}$  generadas en el material.

El buen acuerdo existente entre los diagramas calculados y los resultados experimentales obtenidos, indican que los cálculos termodinámicos de diagramas de potencial son una herramienta útil para analizar el comportamiento de materiales de MgO-C-Al, en función de la  $P_{CO}$ ,  $P_{Mg}$  y  $P_{Al}$ .

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT-2004-04923-C02-01

## REFERENCIAS

1. S.C. Carniglia, Limitations on internal oxidation-reduction reactions in BOF refractories, *Ceramic Bulletin*, 50, 160-65, 7 (1971).
2. Y. Naruse, Future trends and development of refractory industry in Japan, *Y. Naruse 2nd Int. Conf. On Refractories*, 3-59, (1987).
3. B. Nagai, T Matsumura, S Uto, T. Isobe y H. Ohsaki, Behaviour of Magnesia-Carbon Bricks Containing Aluminium under Vacuum at High Temperature, pp. 925-33 en *Proc. of the 2<sup>nd</sup> Int. Conference on Refrac. Tech. Association of Refrac. of Japan*, Tokyo, Japan, 1987.
4. J. Yu and A. Yamaguchi, "Behaviour of Al on microstructure and properties of MgO-C-Al refractories" *J. Ceram. Soc. Japan*, 101, 4, 475-479 (1993).
5. B. Brezny, Magnesia Brick Containing Metallic Magnesium", *Proceeding of the 65th Steelmaking Conference*. Pittsburgh , P.A, 1982.
6. T. Wang y A. Yamaguchi, "Oxidation Protection of MgO-C Refractories by Means of Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub>", *J. Am. Ceram. Soc.*, 84(3)577-82 (2000).
7. W.E.Lee, B.B. Argent y S. Zhang, "Complex Phase Equilibria in Refractories Design and Use" *J. Am. Ceram Soc.* 85(12) 2911-18 (2002).
8. B. A. Vazquez, A. Caballero, P. Pena "The quaternary system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub>-MgO. Part II Study of the crystallization volume of spinel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. MgO" *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (7) 1949-57 (2005).
9. C. Baudin, C. Alvarez, R.E. Moore "Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories: I Effect on texture and High-Temperature Mechanical Properties". *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12) 3539-48 (1997).
10. C. Baudin, C. Alvarez, R.E. Moore "Influence of Chemical Reactions in Magnesia-Graphite Refractories: II Effect of aluminium and graphite contents in generic products". *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12) 3539-48 (1997).
11. E.M. Ewais, "Carbon based Refractories" *J. of Ceram. Soc. of Japan* 112 (10) 517-532 (2004).
12. W.E. Lee, S. Zhang, M. Zarakus "Refractories: controlled microstructure composites for extreme environments" *J. of Mat. Sci.* 39, 6675-6685 (2004).
13. J. Yu y A. Yamaguchi "Control of oxidation-reduction in MgO-C Refractories" *Taikabutsu Overseas* 4(1) 32-37 (1984).
14. S. Zhang, N.J. Marriot, W.E. Lee "Thermochemistry and microstructures of MgO-C refractories containing various antioxidants" *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (12) 1037-1047 (2001).
15. P. Lefot, D. Tetard, P. Tristant "Formation of aluminum carbide by carbothermal reduction of alumina: Role of the gaseous aluminum phase" *J. Eur. Ceram. Soc.* 12, 123-129 (1993).
16. C.Qiu, R. Metselaar "Thermodynamic Evaluation of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> system and stability of Al-oxycarbides" *Z. Metallkd* 86(3) 199-205 (1995).
17. Thermo-Calc Software version P. Stockholm, Sweden, 2003.
18. SSUB, STGE Substances Database (SGTE, Scientific Groupe Thermodata Europe).
19. M.A. Sainz, A.D. Mazzoni, E. Aglietti y A. Caballero "Thermochemical stability of spinel (MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) under strong reducing conditions" *Mat. Chem. and Phys.* 86(2004) 399-408.
20. A.D. Mazzoni, M.A. Sainz, E.F. Aglietti and A. Caballero "Carbon coating and reaction on magnesia-alumina spinel" *Mat. Chem. and Phys.* 101 (1) 221-216 (2007)

Recibido: 05.10.07

Aceptado: 08.11.07

