



UNIVERSIDAD NACIONAL
de MAR DEL PLATA
.....

Proyecto Final

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO TÉRMICO Y
MECÁNICO DE LIGANTES ORGÁNICOS COMPONENTES
DE LADRILLOS REFRACTARIOS ÓXIDO-C**

Constanza Lucía Pássera

Dirección

Dra. Analía G.Tomba Martínez; Dra. Liliana B. Manfredi

División Cerámicos - División Ecomateriales - INTEMA

Junio de 2018



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

AGRADECIMIENTOS

A los ingenieros Marcos Moliné, Andrés Calvo y Sebastián Gass, de la División de Cerámicos del INTEMA, por la dedicación y la transmisión desinteresada de conocimiento.

A los doctores María Andrea Camerucci, María Laura Sandoval y Pablo Botta por su asesoramiento.

A la Lic. Vanesa Fuchs, Téc. Martín Lere, Téc. Fabricio Pietrani, Dra. Mariela Desimone, Téc. Leonardo Luna, Téc. Pablo Kalafatovich y Téc. Aldana Benavides por la ayuda y la realización de múltiples ensayos que conforman este trabajo.

A mis directoras, Dra. Analía Tomba y Dra. Liliana Manfredi, por la buena predisposición, la paciencia y por compartir conmigo sus conocimientos.

A mi familia y amigos por el apoyo incondicional.

Sin todos ellos este proyecto final no podría haber sido posible.

Constanza.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCCIÓN | 4 |
| PARTE 1 - ANTECEDENTES | 7 |
| I. Antecedentes generales | 7 |
| II. Ligantes orgánicos usados en la fabricación de ladrillos MgO-C | 9 |
| 1. Alquitranes – Alquitrán modificado | 10 |
| 2. Resinas fenólicas - Resoles | 11 |
| III. Carbonización de los ligantes orgánicos | 14 |
| PARTE 2 - EXPERIMENTAL | 19 |
| I. Materiales | 19 |
| II. Caracterización de los ligantes originales | 19 |
| III. Caracterización de los ligantes curados/templados | 20 |
| IV. Evaluación de los ligantes carbonizados | 21 |
| V. Métodos y técnicas experimentales | 21 |
| 1. Cuarteo | 21 |
| 2. Métodos de conformado | 22 |
| 2.1 Curado en molde de vidrio (probetas R) | 22 |
| 2.2 Prensado (probetas ER) | 23 |
| 3. Tratamiento térmicos de carbonización | 25 |
| 4. Medidas de densidad y porosidad | 26 |
| 4.1 Densidad del líquido | 26 |
| 4.2 Densidad del sólido | 26 |
| 4.3 Densidad global y porosidad aparente | 27 |
| 5. Medida de viscosidad | 28 |
| 6. Contenido de sólidos | 28 |
| 7. Análisis granulométrico | 29 |
| 8. Difracción de Rayos X (DRX) | 29 |
| 9. Análisis mecánico-dinámico | 29 |
| 10. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 29 |
| 11. Espectroscopia Raman | 29 |
| 12. Resistencia mecánica | 30 |
| 13. Análisis termogravimétrico (ATG) | 32 |
| 14. Resistencia a la oxidación | 33 |
| PARTE 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 34 |
| I. Ligantes sin curar | 34 |
| 1. Resol | 34 |
| 2. Ecobinder | 34 |
| II. Ligantes curados/templados | 40 |
| 1. Puesta a punto del método de conformado | 40 |
| 1.1 Resol | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 1.2 Mezcla ER | 41 |
| 2. Caracterización de los ligantes curados/templados | 42 |
| 2.1 Resol | 42 |
| 2.2 Mezcla ER | 48 |
| 2.3 Comparación entre los ligantes templados/curados | 52 |
| III. Ligantes carbonizados | 54 |
| 1. Resol | 54 |
| 2. Mezcla ER | 65 |
| 3. Comparación entre los ligantes carbonizados | 73 |
| PARTE 4 - CONCLUSIONES | 75 |
| REFERENCIAS | 77 |

INTRODUCCIÓN

Los ladrillos refractarios MgO-C, cuya aparición en el mercado data de finales de los años '80, son extensamente usados en la industria siderúrgica, principal consumidora de estos materiales, que se emplean en la construcción de varios recipientes siderúrgicos como hornos de arco eléctrico, convertidores y cucharas, en contacto con el acero líquido. Estos materiales son verdaderos compuestos, formulados con componentes de diferente naturaleza (inorgánicos y orgánicos), que cooperan entre sí sinérgicamente para lograr un material de alto rendimiento. La magnesia confiere resistencia térmica, mecánica y a la oxidación, mientras que el grafito mejora la resistencia al choque térmico y al ataque de la escoria. Para reducir su oxidación, comúnmente se agregan polvos metálicos como Al (el más usado), Si, Mg o aleaciones, que se oxidan preferencialmente frente al carbono generando fases como Al_4C_3 , AlN, Al_2O_3 , SiC, entre otras.

Para unir a sus principales componentes, se emplean *ligantes orgánicos* en la formulación de los ladrillos MgO-C que, además de reemplazar al agua que puede alterar a la magnesia por su tendencia a la hidratación, son una fuente adicional de carbono, que resulta como producto de la pirólisis de estas sustancias. En principio se usó alquitrán y más tarde, *resinas fenólicas* (novolaca y resol). Si bien las resinas presentan un menor impacto ambiental, pueden producir efectos negativos sobre la rigidez y resistencia al choque térmico del refractario. Más recientemente, se han incorporado *alquitranes modificados* de menor toxicidad.

Los ladrillos MgO-C son sometidos a un amplio rango de temperaturas durante el servicio, desde temperatura ambiente hasta 1600-1700°C, debido a las diferentes operaciones que se realizan en las instalaciones (pre-calentamiento, llenado, vaciado, entre otras). A causa de esto, se activan diferentes procesos en el material que alteran sus propiedades y su comportamiento en servicio: pirólisis del ligante orgánico, oxidación del carbono, reacciones de los aditivos antioxidantes, reducción carbotermal de la magnesia, entre los más importantes.

Pese a que la tecnología de estos refractarios se encuentra en una fase madura, los requisitos de la industria siderúrgica, cada vez más exigentes, obligan a la superación permanente de su rendimiento en servicio, para lo cual se requiere de fundamentos básicos sólidos y comprensivos de los diferentes aspectos y propiedades puestas en juego. A pesar de que hay disponible numerosa literatura sobre los principales factores que gobiernan el desgaste químico, mecánico y

termomecánico de los refractarios MgO-C, aún falta un análisis sistemático sobre la incidencia sobre estos comportamientos de algunas variables composicionales críticas y más aún, sobre su interacción.

Dentro de estas variables se encuentra el tipo de ligante orgánico. Su naturaleza polimérica ha limitado la profundidad de su estudio en trabajos enmarcados en el área de materiales refractarios, pese a que se ha constatado su incidencia sobre la evolución de los ladrillos MgO-C en el rango de bajas temperaturas ($< 500^{\circ}\text{C}$), e incluso a temperaturas mayores. En este contexto, este trabajo se propone como objetivo general llevar a cabo el análisis de los ligantes orgánicos utilizados en la fabricación de ladrillos refractarios MgO-C, especialmente preparados en una planta industrial. Estos ladrillos están siendo objeto de varios estudios de carácter básico sobre el comportamiento mecánico y químico, por lo que se cuenta con la información del ligante como parte del conjunto. Los resultados de este trabajo permitirán contar con datos sobre el comportamiento de los ligantes por separado, lo cual servirá de base para comprender su incidencia en el comportamiento del ladrillo.

Los ligantes que se propone estudiar son los que actualmente se utilizan en la industria refractaria: resina y alquitrán químicamente modificado. Al ser calentadas, estas sustancias pirolizan, dando lugar a una serie de transformaciones que incluyen la eliminación de volátiles y la formación de una estructura carbonosa, lo cual es acompañado además de contracción volumétrica y de alteraciones de la densidad y la porosidad. Las características particulares de cada etapa y las modificaciones que ocurren dependen de la naturaleza química del ligante, así como de las condiciones externas, en especial la temperatura y la atmósfera. También la presencia de sustancias inorgánicas, como sería el caso de los óxidos que forman parte del ladrillo refractario, afecta a estos procesos.

En este trabajo se plantea evaluar los ligantes en relación a su evolución térmica, propiedades mecánicas, resistencia a la oxidación y rendimiento en carbono, entre los aspectos más importantes, en condiciones que sean de interés para su aplicación en servicio. Además de los conocimientos básicos que generará su desarrollo, se espera que los resultados de este trabajo sean de relevancia tecnológica e impacten positivamente sobre el diseño de los ladrillos MgO-C e indirectamente, sobre la industria siderúrgica local, la cual ha manifestado sumo interés en el desarrollo de esta línea de trabajo, dada la posible aplicación de los

resultados en la elaboración de estrategias en planta y en la selección y gestión de compra de materiales.

Teniendo en cuenta el objetivo general, se establecieron los siguientes objetivos específicos:

- caracterizar los ligantes originales, tal como fueron provistos,
- diseñar un protocolo para la preparación de muestras de los ligantes tipo resina y alquitrán modificado, incluyendo la etapa de curado, que puedan ser utilizadas en los diferentes tipos de análisis a las que serán sometidas,
- analizar la evolución térmica de los ligantes, en diferentes rangos de temperatura y atmósferas,
- evaluar el rendimiento en carbono y las características del producto final, en especial la tendencia a la oxidación, en función de la temperatura,
- estudiar, en el caso de ser posible preparar probetas con la cohesión adecuada, el comportamiento mecánico.

En función de los objetivos planteados y la naturaleza de los materiales analizados, el desarrollo de este trabajo ha requerido de la integración de conocimientos y técnicas experimentales y analíticas específicas del campo de los polímeros y de los materiales cerámicos, en ambos casos desde la perspectiva de la Ciencia de los Materiales. Como criterios de selección para las condiciones de evaluación y tratamientos de los ligantes se tuvo siempre en cuenta las condiciones industriales de aplicación de estos materiales.

La presentación de los resultados obtenidos en este trabajo se lleva a cabo en tres grandes bloques:

- caracterización de los ligantes tal como fueron provistos,
- caracterización de los ligantes curados; esta parte incluye los resultados de la etapa de puesta a punto de los procedimientos para obtener probetas de geometría regular de ambos tipos de materiales,
- evaluación de los ligantes carbonizados.

PARTE 1 - ANTECEDENTES

I. Antecedentes generales

Debido a la fuerte competitividad del mercado, ha habido cambios fundamentales en la tecnología de fabricación de acero. La situación se caracteriza hoy en día por un aumento en la demanda de aceros especiales, como los de ultra bajo contenido de carbono, los de muy bajo azufre y fósforo, y los que contienen otros elementos intersticiales. Los cambios en el procesamiento para alcanzar estos exigentes requisitos en la composición del acero han aumentado el desgaste de los ladrillos refractarios utilizados en los recipientes siderúrgicos.

A mediados de los años setenta se generalizó en la industria siderúrgica el empleo de materiales refractarios de formulación compleja de tipo óxido-no óxido para revestimiento de convertidores, algunas cucharas de tratamiento de acero y línea de escoria de los hornos de arco eléctrico. Dado que es necesaria la compatibilidad química del ladrillo con la escoria, los ladrillos más utilizados en la actualidad son de carácter básico, compuestos por MgO o MgO-CaO, y son el resultado de la evolución de los primeros ladrillos de dolomía aglomerados con breá o alquitranes, a los que posteriormente se adicionó grafito y otras fuentes de carbono (Lee y Moore, 1998). Actualmente, los ladrillos MgO-C son los más extensamente utilizados y estudiados dentro de los refractarios conteniendo carbono.

Los refractarios MgO-C (Figura 1.1) son verdaderos compuestos, en los que cada constituyente contribuye a mejorar algún aspecto del comportamiento del conjunto (Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Moore, 1998; Ewais, 2004). El óxido (periclasa, MgO; 50-90% p/p) confiere resistencia a la oxidación, mientras que el carbono, generalmente presente como grafito (C, 5-30% p/p), mejora la resistencia al choque térmico al incrementar la conductividad térmica, y al ataque de la escoria al reducir la mojabilidad. A su vez, su morfología en escamas favorece la tenacidad del compuesto. Para reducir la oxidación del grafito, comúnmente se agregan polvos metálicos como Al (el más usado), Si, Mg o aleaciones, que se oxidan preferencialmente frente al carbono generando fases como Al_4C_3 , AlN, Al_2O_3 , SiC, entre otras. Estos aditivos, además, mejoran las propiedades mecánicas, principalmente a alta temperatura.

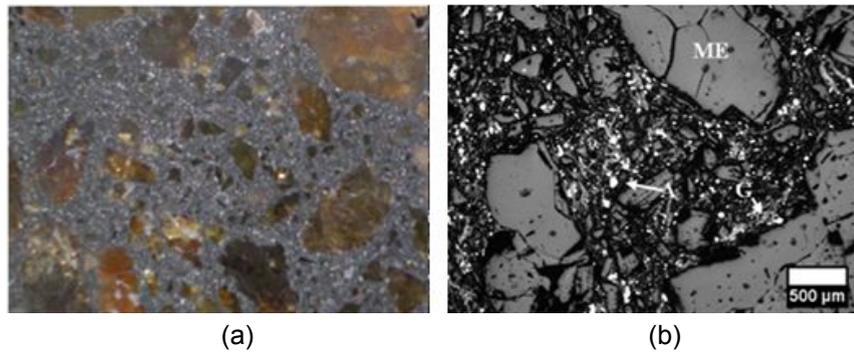


Figura 1.1 Ladrillo refractario MgO-C: (a) textura y (b) microestructura (ME: magnesia electrofundida, A: aluminio; G: grafito; Fuente: Benavidez y col., 2013).

Para unir a los principales constituyentes de los ladrillos a temperatura ambiente, se emplean ligantes orgánicos (3-7% en p/p): en principio se usó alquitrán y más tarde, resinas fenólicas (Lee y Moore, 1998). Al elevar la temperatura, se genera el enlace C-C derivado de la pirólisis de estas sustancias, formando lo que se conoce como 'carbono residual', lo cual representa una fuente adicional de carbono. Si bien las resinas presentan un menor impacto ambiental, pueden producir efectos negativos sobre la rigidez y resistencia al choque térmico del refractario (Figueiredo y col., 2001).

En los diferentes recipientes siderúrgicos, los ladrillos MgO-C están expuestos a sollicitaciones extremas debido a las altas temperaturas, que llegan cerca de los 1700°C, necesarias para que se produzcan las reacciones metalúrgicas. Esta condición, junto a otras muy severas como la presencia de gradientes de temperatura, impacto de la carga, abrasión, agitación del fundido, etc., generan básicamente dos tipos de degradación de los materiales refractarios: termoquímica (corrosión por ataque de la escoria e interacción con gases de la atmósfera como CO, CO₂ y O₂) y termomecánica. Los materiales refractarios están más expuestos a uno u otro tipo de degradación, dependiendo de la zona en donde se encuentren: en la línea de escoria, por ejemplo, predomina la degradación termoquímica, y en la zona de carga y el fondo, predomina la degradación termomecánica.

Además de los factores químicos y mineralógicos, la microestructura del ladrillo es determinante de su comportamiento en servicio y de la extensión de su vida útil: la porosidad del material y el tamaño de las partículas y los granos definen la accesibilidad y la superficie atacable, así como las propiedades termomecánicas del conjunto. La porosidad del material puede reducirse mediante un prensado apropiado y tratamientos térmicos a alta temperatura. Esto conlleva el aumento de la

densidad del ladrillo que trae también aparejados problemas termomecánicos debido al aumento de la rigidez.

En el caso de los ladrillos óxido-C, los mecanismos de degradación se ven afectados, además, por la cantidad y la distribución del carbono residual formado a partir de los ligantes orgánicos después de los tratamientos de curado o templado (200°C-300°C), que son parte de las etapas de fabricación, y principalmente de coquización (a temperaturas > 900°C), que ocurre durante el uso del material. Durante este último proceso se produce la formación de la estructura condensada C-C, cuyas características dependen del ligante en particular. Entre otras cosas, el carbono residual puede disminuir la porosidad de los ladrillos de un 18% a un 12%, sin que ello implique un aumento de su rigidez.

De hecho, una distribución óptima de este carbono, envolviendo a las partículas de periclasa, los protegería del ataque de agentes externos (fundamentalmente la escoria). Sin embargo, incluso en los materiales con mayores contenidos en carbono residual (5-7% p/p), la película de carbono tiene un espesor muy reducido (0.1-0.3 mm) y desaparece durante el uso debido a su baja resistencia a la oxidación. Consecuentemente, aumenta la porosidad y el material se debilita frente al ataque de la escoria. Se ha demostrado que el grado de ordenamiento alcanzado por el carbono residual favorece su resistencia a la oxidación (Alvarez y col., 1992; Buchebner y col., 2001).

II. Ligantes orgánicos usados en la fabricación de ladrillos MgO-C

En los productos refractarios el ligante tiene dos funciones principales: hacer posible el conformado de las materias primas en forma de polvos y unir estrechamente a los agregados y la matriz hasta formar la unión permanente, mediante el enlace cerámico a alta temperatura (Tomiya, 2010). Debido a su elevado residuo de carbono, el alquitrán, usado en primera instancia, y las resinas fenólicas, que surgieron con posterioridad para mitigar los inconvenientes del primero, son los ligantes más adecuados para los ladrillos de MgO-C (Buchebner y col., 2001). El rendimiento de carbono de los dos tipos de ligantes orgánicos está determinado por el contenido de carbono inicial y por la cantidad de especies volátiles carbonáceas producidas durante la *pirólisis* (proceso térmicamente activado por el que se escinden las estructuras orgánicas). Al ser sometidos a temperatura, en ambos tipos de ligantes se producen mecanismos de condensación que conducen a la formación

de estructuras aromáticas no volátiles, las cuales pueden convertirse finalmente en carbono (Rand y McEnaney, Parte I, 1985). Sin embargo, el carbono residual presenta diferentes propiedades dependientes del comportamiento de carbonización de alquitranes y resinas (Bucheberner y col., 2001).

1. Alquitranes – Alquitrán modificado

El alquitrán es uno de los primeros ligantes usados en la fabricación de ladrillos básicos, siendo el tipo más común el que proviene de la hulla (alquitrán de hulla). Es una sustancia semisólida, bituminosa, oscura y viscosa, que se obtiene de la destilación (en ausencia de aire) de ciertas sustancias que poseen materias volátiles como hulla, petróleo, turba, huesos y algunas maderas resinosas (EcuRed, 2018). Los alquitranes son mezclas complejas de muchos compuestos orgánicos; la composición y las propiedades precisas varían según la fuente de la que se obtuvieron y el método de tratamiento térmico, destilación, etc. para eliminar las especies de bajo peso molecular (Rand y McEnaney, Parte I, 1985). El alquitrán de hulla se compone de alrededor de 300 componentes distintos (algunos cancerígenos), entre ellos: parafinas, olefinas, alcoholes, fenoles, hidrocarburos aromáticos y algunos compuestos con nitrógeno, azufre y oxígeno.

Los ladrillos MgO-C ligados con alquitrán se someten a un tratamiento de templado ('tempering') entre 250 y 350°C luego de ser conformados (Ewais, 2004), durante el cual se producen en el ligante orgánico reacciones de deshidratación, eliminación de volátiles de bajo peso molecular y polimerización (Martín y col., 1996). Los materiales unidos con alquitrán tienen alta resistencia a la oxidación debido a su estructura altamente orientada similar a la del grafito, y flexibilidad, lo que favorece su resistencia al choque térmico y la delaminación. Sin embargo, se consideran ambientalmente nocivos debido al potencial cancerígeno de su contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) (Bucheberner y col., 2001). El alquitrán de hulla estándar es una mezcla de HAPs con una amplia distribución de pesos moleculares. Los HAPs con actividad cancerígena se encuentran en el rango de bajo peso molecular, que corresponden a la fracción soluble en tolueno del alquitrán (Bucheberner y col., 2001).

Como alternativas para reducir los problemas de salubridad causados por estas sustancias, se introdujeron en primera instancia las resinas fenólicas (Lee y Moore, 1998), y más recientemente surgió el uso alquitranes derivados del petróleo

(que naturalmente ya presentan niveles reducidos de HAPs y de otras sustancias nocivas) (Rocha y col., 2007), y también de productos que se obtienen a través del beneficiado del alquitrán de hulla, hecho justamente con el fin de minimizar su contenido HAPs. Se utilizan agentes deshidrogenantes para romper químicamente los anillos bencénicos y esto favorece la carbonización con mayor rendimiento. Dentro del último grupo se encuentran los sistemas conocidos como “resinas-carbonáceas”, que consisten en unidades de hidrocarburos altamente polimerizadas caracterizadas por una disminución de la solubilidad en tolueno. Al aumentar el peso molecular, disminuye la solubilidad y, por lo tanto, la bioaccesibilidad. Debido al alto grado de polimerización de los núcleos aromáticos, que proporciona una alta relación C / H después de un templado a alta temperatura, la estructura ligante es similar a un *semicoque*, con todas las ventajas estructurales de un alquitrán. El rendimiento de carbono durante la carbonización está en el rango del 80%, que es similar al del alquitrán convencional y da como resultado una unión de carbono excepcionalmente fuerte (Bucheberner y col., 2001) y grafitizable a muy altas temperaturas. Este grupo de ligantes se conoce también como ‘soft-bonding systems’ o ‘ecobinders’ (Boenigk y col., 2000; Boenigk y col., 2004, Vanola y Bellandi, 2008).

Uno de los productos comerciales más usados es el Carbores (CARBOOnaceus RESin) de la empresa Rütgers (Alemania), en polvo y en su versión líquida disuelta (Souza Bitencourt, 2011). Es un alquitrán de alto punto de fusión proveniente de la hulla (Anezeris y col., 2001), pero contiene una proporción de aromáticos carcinogénicos extremadamente baja, especialmente el benzopireno (<300 ppm) (Anezeris y col., 2001). El tenor de benzopireno en el Carbores es muy inferior al del alquitrán convencional, lo que lo hace más amigable con el medio ambiente (Souza Bitencourt, 2011; Empresa Zen International, 2018). La densidad y la porosidad de los ladrillos refractarios ligados con Carbores son similares a las que las que se obtienen al usar resinas termorrígidas, con la ventaja de que el Carbores tiene un costo inferior al de estos polímeros (Souza Bitencourt, 2011; Empresa Zen International, 2018).

2. Resinas fenólicas - Resoles

Las resinas fenólicas son los materiales poliméricos sintéticos más antiguos utilizados tecnológicamente. Este grupo de materiales está definido como aquellos

productos de la condensación entre fenol (C_6H_6O) y formaldehído (CH_2O) (Gardziella y col., 1992). Si la reacción se lleva a cabo en exceso de formaldehído y en presencia de catalizadores alcalinos, se obtienen *resoles*. Por encima de los $100^\circ C$ ocurren reacciones de entrecruzamiento irreversibles formando la resina curada, de carácter termorrígido. En cambio, cuando la relación molar fenol/formaldehído es mayor a 1, y la reacción se realiza en medio ácido, se producen *novolacas*, a las que se agrega un agente de curado para producir el entrecruzamiento (Rand y McEnaney, Parte I, 1985).

Luego de conformados, los ladrillos MgO-C ligados con resina fenólica de tipo resol, se tratan térmicamente entre $120-200^\circ C$ para producir el curado del ligante (Ewais, 2004). Además de la reducción del impacto ambiental que produce el reemplazo del alquitrán por las resinas fenólicas, otra ventaja reside en que el proceso de producción es más simple, ya que se realiza en un intervalo de temperaturas más bajo y en ausencia de hidrocarburos aromáticos condensados. Sin embargo, en contraste con los alquitranes, las resinas forman una estructura vítrea carbonosa no orientada, que es fácilmente oxidada y bastante rígida. Aunque la resistencia a la oxidación puede mejorarse mediante la adición de diversos polvos metálicos (por ejemplo Si, Al, Mg), otras propiedades tales como la resistencia a la delaminación se ven influidas negativamente (Bucheberner y col., 2001).

En los resoles, la polimerización se produce en etapas y las características del producto final (un polímero termorrígido altamente entrecruzado) varían según las condiciones de síntesis y de curado. Las resinas fenólicas disponibles comercialmente consisten en un prepolímero líquido que presenta cierto grado de reacción a temperatura ambiente. En la polimerización de los resoles pueden distinguirse dos etapas: A) la reacción en medio alcalino y B) la reacción de entrecruzamiento en medio ácido o con temperatura. La primera etapa a su vez puede subdividirse en dos pasos: A1) La adición del formaldehído al fenol y A2) la condensación (Manfredi, 2000).

A) Reacción en medio alcalino

A.1) Adición del formaldehído al fenol (Figura 1.2):

a) El fenol reacciona rápidamente con el OH^- formando el anión fenolato que se estabiliza por resonancia, deslocalizando la carga negativa en las posiciones *orto* y *para*.

b) El formaldehído sufre una reacción rápida de hidratación para formar metilenglicol.

c) y d) La reacción del formaldehído con el fenol en un medio básico consiste en la adición del formaldehído al ion fenolato, generando los *orto*- y *para*-metilolfenoles.

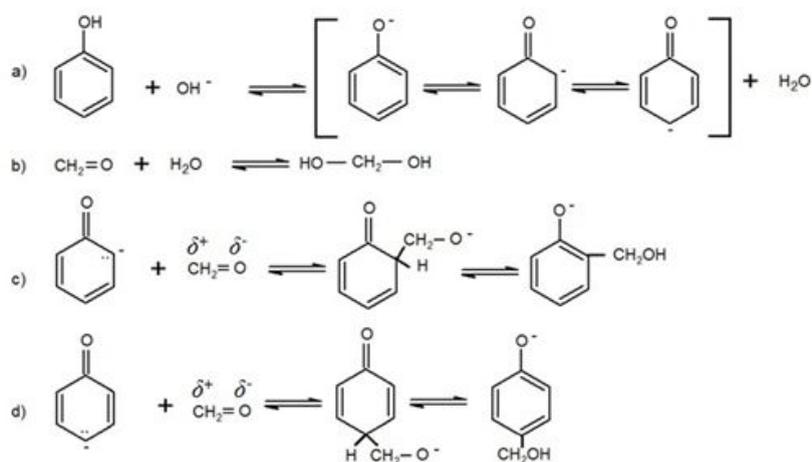


Figura 1.2 Adición del formaldehído al fenol.

A.2) Condensación

A bajas temperaturas (60°C) solamente ocurre la adición del formaldehído al fenol, y a temperaturas entre 60 y 100°C , ocurren las reacciones de condensación que se presentan en la Figura 1.3:

I) entre dos metilolfenoles para formar puentes metileno, agua y formaldehído.

II) entre dos metilolfenoles para formar puentes éteres y agua.

III) y IV) entre metilolfenoles y sitios libres (2, 4, 6) de los fenoles o metilolfenoles para formar puentes metileno y agua.

La formación de puentes metileno *orto-para'* y *para-para'*, es mucho más favorable que la formación de puentes metileno *orto-orto'*.

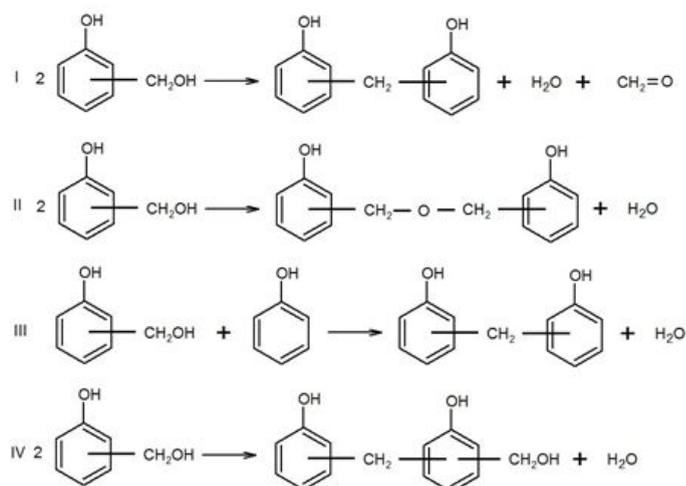


Figura 1.3 Reacciones de condensación.

B) Etapa de entrecruzamiento

El proceso de curado puede realizarse por calentamiento o mediante el agregado de distintas bases o ácidos. Otros tipos especiales de curado incluyen el uso de ácidos carboxílicos, ésteres, anhídridos, amidas y carbonatos. El curado por calentamiento se realiza a temperaturas entre 130 y 200°C (Manfredi, 2000). A medida que se desarrolla el curado, el peso molecular comienza a crecer hasta alcanzar el estado de gel. Se incrementa el módulo de Young (E) y el polímero se rigidiza y entrecruza. Un resol completamente curado tiene un E elevado, altas temperatura de transición vítrea (Tg) y densidad de entrecruzamiento, y presenta excelente resistencia al calor y la humedad.

III. Carbonización de los ligantes orgánicos

Cuando la temperatura aumenta, el alquitrán sufre el proceso de pirólisis, esquematizado en la Figura 1.4, que finalmente da lugar a un carbono grafitizable (es decir, que puede ser transformado en grafito a temperaturas cercanas a los 2000°C). La grafitizabilidad del carbono proveniente del alquitrán está dada por la formación de una fase intermedia viscosa, con cierto grado de orden, y su mecanismo de crecimiento y coalescencia, que determinan la microestructura final de la fase condensada (Bucheberner y col., 2001).

En las etapas iniciales de la pirólisis del alquitrán se eliminan volátiles de bajo peso molecular. A medida que la temperatura aumenta, se produce la evaporación de moléculas de mayor tamaño, así como de los fragmentos que produce la escisión

de ciertos compuestos (Collett y Rand, 1980; Rand y McEnany, Parte I, 1985; Buchebner y col., 2001). Dado que en esta instancia se ha superado el punto de ablandamiento del alquitrán (normalmente inferior a 200°C), estos cambios llevan a un aumento en el peso molecular del líquido. A temperaturas de ~400°C, las especies más pesadas (del orden de 2000) se separan para formar una fase insoluble, anisotrópica, que consiste en hidrocarburos aromáticos polinucleares alineados (“cristal líquido”) denominado *mesofase*. La mesofase, que aparece inicialmente como pequeñas esferas (relación C / H superior a 1,5), forma una emulsión con la fase continua, ópticamente isotrópica. Las esferas se fusionan y, si la viscosidad de cada fase no es demasiado alta, pueden recuperar su forma esférica. Este proceso se acompaña de un rápido descenso en la viscosidad. La cantidad de mesofase aumenta hasta convertirse en la fase continua y, finalmente, la fase isotrópica desaparece por completo. La polimerización continúa, y el material se solidifica como *semicoque* en el rango de temperaturas entre 500°C-550°C, cuando el contenido volátil puede ser del orden del 10% y la relación C / H aproximadamente en 1,9-2.

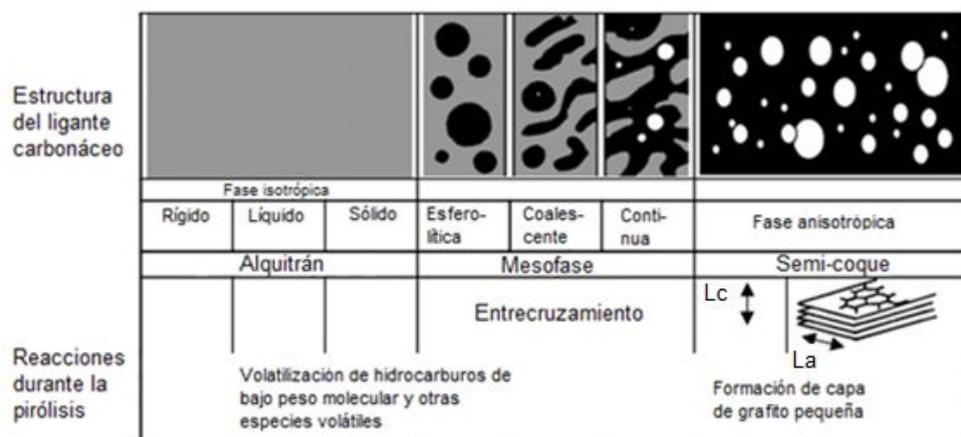


Figura 1.4 Reacciones durante la pirólisis del alquitrán (Adaptación de Buchebner y col., 2001).

La estructura de la mesofase y su mecanismo de crecimiento y coalescencia determinan la microestructura y la subsiguiente grafitizabilidad del carbono resultante del alquitrán. Estos carbonos tienen grandes regiones de orientación preferencial en los planos de las capas, que se originan a partir de la unión de las moléculas aromáticas polinucleares que forman la mesofase. Las dimensiones del apilamiento son mayores que las de los carbonos no grafitizables y esta diferencia aumenta a

medida que la temperatura del tratamiento térmico se eleva por encima de los 1000°C (Rand y McEnaney, Parte I, 1985).

El desarrollo de la mesofase es típico de muchos alquitranes de carbón y de petróleo, que dan lugar a coque de alta calidad utilizado en la fabricación de grafito. Cuando la mesofase crece y se une en condiciones de reposo, los contornos de extinción en la mesofase fusionada están relativamente espaciados, lo que indica grandes regiones de estructura orientada o anisotrópica. Sin embargo, estas regiones pueden estar orientadas aleatoriamente de modo que las propiedades a granel del material sean isotrópicas (Rand y McEnaney, Parte I, 1985). En la Figura 1.5 se presentan imágenes de la mesofase y la estructura anisotrópica del carbono luego de ser tratado a alta temperatura.

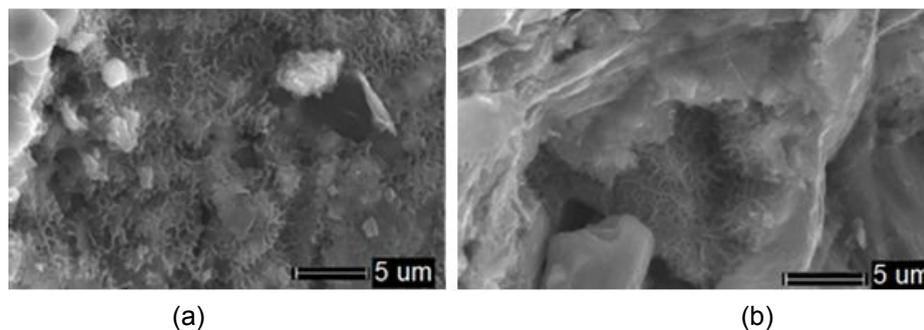


Figura 1.5 Cristales de mesofase carbonácea a 500°C (a) y estructura anisotrópica de carbono luego de ser tratado a 1000°C (b) (Fuente: Anezaris y col., 2004).

El rendimiento de carbono de los alquitranes es elevado, mayor al 80%, y depende de la temperatura de carbonización: de acuerdo a lo reportado por Kanno y col. (1999), se alcanza un 87% para un tratamiento a 600°C, y 80% si la temperatura se aumenta hasta 1200°C.

Respecto al mecanismo de carbonización de los 'eco-binders' a base de alquitrán modificado, no se encontraron datos reportados en la literatura. De acuerdo a lo publicado en algunos trabajos (Anezaris y col., 2001), este ligante se ablanda a temperaturas superiores a 200°C y luego de la coquización genera una estructura de carbono muy orientada.

Las resinas fenólicas también tienen la capacidad de carbonizar con el aumento de la temperatura por encima de ~250°C, produciendo un carbono residual de alta calidad pero que no puede ser grafitizado. Los mecanismos de descomposición de estos polímeros son complejos, con reacciones de condensación, oxidación, deshidratación y descomposición. La evolución de H₂O en los resoles se da entre 200°C y 900°C, con un máximo de velocidad entre 200°C y

500°C. Por encima de 400°C son liberados CH₄, CO, H₂ y una pequeña cantidad de CO₂ (Rand y McEnaney, Parte I, 1985). En la transición se genera la evolución de compuestos de bajo peso molecular y la condensación de la estructura polimérica. Estas reacciones ocurren en estado sólido, y están acompañadas de contracción, formación de poros y pérdida de peso. A diferencia del alquitrán, las resinas no pasan por el estado líquido durante la carbonización y es por eso que la estructura resultante no es grafitizable.

El carbono residual generado ('glassy-carbon') tiene una estructura laminar de carbonos dispuestos de modo aleatorio y desordenado en hibridación sp², limitada en extensión y altamente defectuosa. Los carbonos que provienen de la resina tienen una estructura que se puede considerar consistente en microfibrillas enredadas y enrolladas al azar dentro de las cuales la unión es como en una capa de grafito defectuosa (Figura 1.6). La superposición de planos de capa dentro de las fibrillas conduce a dimensiones de apilamiento ("cristalita") que rara vez exceden de 3-6 nm (Kanno y col., 1999). A medida que aumenta la temperatura, la estructura no-grafitizable se va reorganizando y a temperaturas superiores a 1000°C, se van eliminando defectos y aumenta el tamaño de las regiones de mayor organización (Ko y col., 2001).

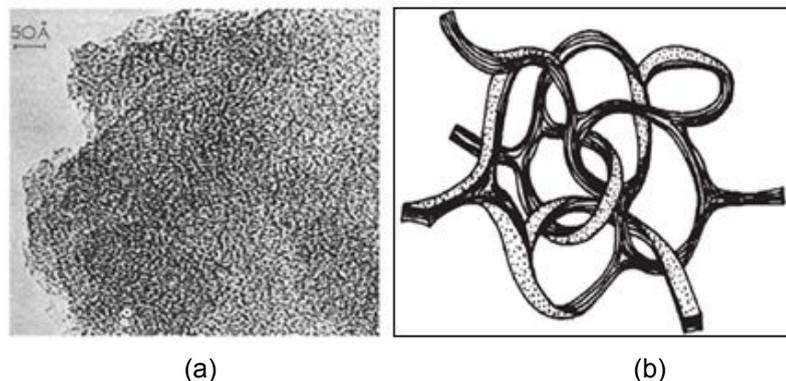


Figura 1.6 (a) Micrografía electrónica de alta resolución del carbono vítreo ('glassy-carbon'). (b) Modelo estructural para la red de carbono vítreo (Fuente: Jenkins y Kawamura, 1971).

Puede esperarse un rendimiento de carbono teórico de entre el 55% y el 70% como resultado de la pirólisis de las resinas tipo resol, dependiendo de la densidad de entrecruzamiento, el tamaño de la molécula luego del curado, la presencia de otros elementos (partículas inorgánicas, por ejemplo) y la cantidad de compuestos de carbono eliminados (Gardziella y col., 1992).

Vale aclarar que, independientemente de la mayor o menor capacidad para grafitizar (es decir, alcanzar una secuencia de apilamiento regular de las capas tipo

ABAB como en el grafito) de los carbonos obtenidos a partir de la pirólisis de alquitranes y resinas, en ninguno de los casos se produce este proceso a las temperaturas que experimentan los ligantes durante la fabricación de acero. Para el proceso de grafitización se requieren temperaturas cercanas a los 2000°C (Rand y McEnaney, Part I, 1985).

PARTE 2 - EXPERIMENTAL

I. Materiales

La resina fenólica tipo resol y el alquitrán modificado utilizados en este estudio corresponden a ligantes comerciales provistos por un fabricante local de ladrillos refractarios MgO-C. En el marco de este trabajo, estos ligantes se denominan Resol y Ecobinder, respectivamente.

De acuerdo a la información provista por la empresa, el Ecobinder se utiliza mezclado con Resol en una relación en peso 3:1; por este motivo, las probetas de Ecobinder se prepararon manteniendo esta proporción. En adelante, las probetas preparadas con Resol se designan como R, y aquellas conformadas con la mezcla de Ecobinder y Resol, como ER.

II. Caracterización de los ligantes originales

El Resol se recibió en forma de un líquido viscoso de color caramelo (Figura 2.1a) y el Ecobinder como un polvo negro muy fino (Figura 2.1b). Los ligantes tal como fueron provistos se caracterizaron por varias técnicas, indicadas en la Tabla 2.1.

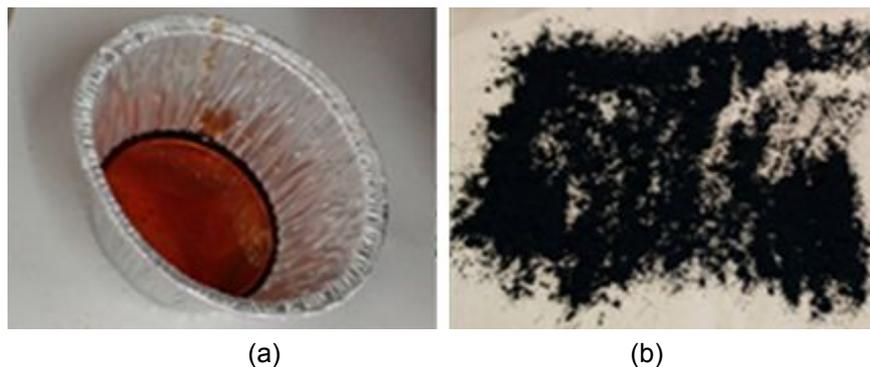


Figura 2.1 Resol (a) y Ecobinder (b) tal como fueron provistos.

Tabla 2.1 Técnicas utilizadas en la caracterización de los ligantes originales.

| Propiedad | Técnica | |
|-----------------------------|---------------------|-----------|
| | Resol | Ecobinder |
| Densidad | Picnometría | |
| Viscosidad | Viscosimetría | - |
| Contenido de sólidos | Tratamiento térmico | - |
| Tamaño máximo de partícula | - | Tamizado |
| Distribución granulométrica | - | Tamizado |
| Grado de cristalinidad | - | DRX |

III. Caracterización de los ligantes curados/templados

Para la caracterización de los ligantes una vez curados (R) o templados (ER), se prepararon probetas utilizando métodos de conformado diferentes para cada caso, cuyas condiciones fueron establecidas en una etapa previa de puesta a punto detallada en la Parte 3 - Resultados y discusión Sección “Puesta a punto del método de conformado” (II - 1). Posteriormente, las probetas fueron caracterizadas por varias técnicas de análisis, resumidas en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Técnicas utilizadas en la caracterización de los ligantes curados.

| Propiedad | Técnica | |
|---------------------------------------|----------------------|----|
| | R | ER |
| Densidad/porosidad | Método de Arquímedes | |
| Temperatura de transición vítrea (Tg) | Torsión/Reómetro | - |
| Estructura química | FTIR | |
| Grado de orden/desorden | Raman | |
| Grado de cristalinidad | DRX | |
| Resistencia mecánica | Compresión diametral | |
| Comportamiento térmico | ATG | |
| Resistencia a la oxidación | ATG | |

IV. Evaluación de los ligantes carbonizados

Las probetas de los ligantes curados se trataron térmicamente entre 600 y 1400°C en atmósfera reductora (lecho de grafito). Los materiales finales, tanto de Resol como de mezcla ER, fueron evaluados por diferentes técnicas de análisis, reportadas en la Tabla 2.3, con el objetivo de identificar los cambios químicos y físicos que ocurren durante la estancia a alta temperatura y su comportamiento frente a ciertas sollicitaciones.

Tabla 2.3 Técnicas utilizadas en la caracterización de los ligantes carbonizados.

| Propiedad | Técnica |
|----------------------------|----------------------|
| Pérdida de peso | Gravimetría |
| Densidad/porosidad | Método de Arquímedes |
| Grado de cristalinidad | DRX |
| Grado de orden/desorden | Espectroscopia Raman |
| Estructura química | FTIR |
| Resistencia mecánica | Compresión diametral |
| Resistencia a la oxidación | ATG |

A continuación se detallan las condiciones experimentales en las que se llevó a cabo cada una de las metodologías usadas en este estudio.

V. Métodos y técnicas experimentales

1. Cuarteo

Con el objetivo de obtener una muestra representativa del polvo de Ecobinder, se realizó un cuarteo. Se extrajo una muestra de aproximadamente 200 g de polvo de diferentes zonas de la bolsa, se mezcló y se esparció sobre una superficie plana formando una capa (50 cm x 30 cm). Se dividió la capa en 15 secciones (10 cm x 10 cm) y se separaron algunas al azar. Luego, se volvió a mezclar el polvo restante y se repitió el procedimiento hasta obtener una muestra de aproximadamente 100 g.

2. Métodos de conformado

Las únicas técnicas experimentales que tienen requerimientos geométricos son la compresión diametral para determinar la resistencia mecánica, y el ensayo de torsión, que se lleva a cabo en un reómetro, para determinar la temperatura de transición vítrea del ligante Resol. Para el resto de las técnicas experimentales, o bien no se requiere de una geometría específica, o bien se utilizan muestras en polvo (limadas o molidas).

Para el ensayo mecánico se requieren discos con una relación espesor/diámetro en el rango $1/6 - 1/4$ para garantizar que los ensayos se lleven a cabo en condiciones tales que la distribución de tensiones se aparte lo menos posible de la ideal (tensión plana, sin efectos de fricción), a partir de la cual es posible estimar la resistencia mecánica (Pucheu, 2009). En función de estos requerimientos, y teniendo en cuenta la posibilidad de lograr la misma geometría luego del curado de ambos ligantes, se estableció la siguiente forma final para la etapa de conformado: discos de 12,2 mm de diámetro y 2,5-3,0 mm de espesor.

Por su parte, para el ensayo de torsión, se utilizó una muestra en forma de placa, de 30 mm x 10 mm x 2 mm.

2.1 Curado en molde de vidrio (probetas R)

El procedimiento definitivo para la obtención de probetas de geometría regular de Resol requirió de una etapa previa de puesta a punto, en la cual se ensayaron diversas geometrías y ciclos térmicos, de manera de lograr un material sin poros. Los resultados se reportan en la Sección "Puesta a punto del método de conformado - Resol" de la Parte 3 - Resultados y Discusión (II - 1.1).

El método definitivo para la obtención de las probetas de Resol (R) fue el curado en molde de vidrio. Se utilizaron moldes en forma de cilindros huecos de 25 mm de altura y 12,3 mm de diámetro interno. Los moldes de vidrio se rociaron previamente con desmoldante siliconado, que se curó a 80°C durante 30 minutos en estufa (Yamato DNK400). Posteriormente, los moldes se llenaron con resina hasta una altura de 5 mm. La resina, que se conservó a -18°C para minimizar el avance de la reacción durante el almacenamiento, se retiró un día antes de su uso para estabilizarla a temperatura ambiente. El ciclo de calentamiento, que se llevó a cabo en estufa

(Yamato DKN400), se informa en la Tabla 2.4. La velocidad de calentamiento fue de 1°C/min en todas las etapas.

Luego del curado (Figura 2.2), los moldes de vidrio se rompieron y se extrajeron los discos R curados. Dichas probetas se mecanizaron para lograr discos de las dimensiones finales requeridas en el ensayo de compresión diametral.

Tabla 2.4 Ciclo de curado definitivo de las probetas R.

| Etapas | Temperatura [°C] | Tiempo de permanencia [h] |
|---------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1 | 40 | 3 |
| 2 | 60 | 3 |
| 3 | 80 | 3 |
| 4 | 105 | 3 |
| 5 | 120 | 3 |
| 6 | 130 | 3 |
| 7 | 150 | 3 |
| 8 | 190 | 8 |
| 9 | Enfriamiento en estufa | |

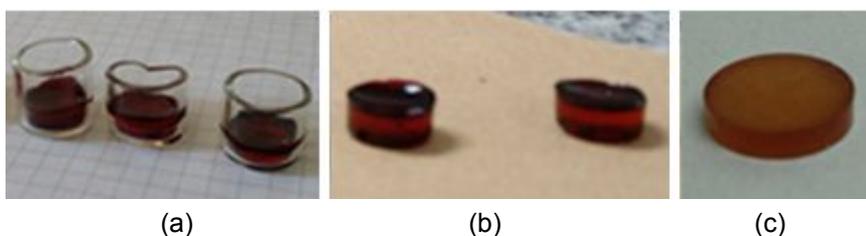


Figura 2.2 Probetas de Resol curadas: (a) en molde; (b) desmoldadas; (c) mecanizadas.

2.2 Prensado (probetas ER)

Con el objetivo de conformar muestras de geometría similar a las de Resol curadas, se prensó la mezcla de Ecobinder y Resol (ER; en proporción 3:1 en peso) en cilindros de 5 mm de altura y 12,2 mm de diámetro. Se utilizó una prensa manual aplicando una presión de ~350 MPa utilizando un molde de acero.

Para establecer el ciclo térmico de templado/curado de las probetas ER, se requirió una etapa previa de puesta a punto, cuyos resultados se reportan en la Sección “Puesta a punto del método de conformado - Mezcla ER” de la Parte 3 - Resultados y Discusión (II - 1.2).

El tratamiento térmico definitivo se realizó en dos pasos, cuyas etapas se detallan en la Tabla 2.5. Las etapas 1-9, correspondientes al primer paso y que coinciden con el tratamiento de curado de las probetas R, se realizaron en estufa (Yamato DNK400). El segundo paso incluye las etapas 10-14, que se realizaron dentro de una mufla (Indef 332) que alcanza temperaturas mayores. La velocidad de calentamiento fue de 1°C/min en todas las etapas.

Tabla 2.5 Ciclo de curado definitivo de la mezcla ER.

| Etapa | Temperatura [°C] | Tiempo de permanencia [h] |
|-------|------------------------|---------------------------|
| 1 | 40 | 3 |
| 2 | 60 | 3 |
| 3 | 80 | 3 |
| 4 | 105 | 3 |
| 5 | 120 | 3 |
| 6 | 130 | 3 |
| 7 | 150 | 3 |
| 8 | 190 | 8 |
| 9 | Enfriamiento en estufa | |
| 10 | 190 | 1 |
| 11 | 220 | 3 |
| 12 | 250 | 3 |
| 13 | 280 | 8 |
| 14 | Enfriamiento en mufla | |

En la Figura 2.3 se muestran las probetas de mezcla ER obtenidas por prensado (a) antes y (b) después del curado. En la Figura 2.3c se muestra la probeta de mezcla ER posterior al mecanizado, donde se determinó un espesor de 2,5-3,0 mm (requerido para el ensayo de compresión diametral).

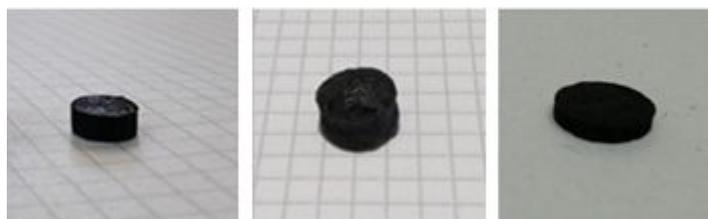


Figura 2.3 Probetas ER: (a) prensadas; (b) curadas; (c) mecanizadas.

3. Tratamiento térmicos de carbonización

Las condiciones para los tratamientos térmicos de carbonización se seleccionaron teniendo en cuenta las condiciones de servicio de los ladrillos MgO-C que contienen estos ligantes, así como la posibilidad de utilizar la información obtenida en este trabajo en un estudio sobre el comportamiento mecánico de estos ladrillos en el rango de temperaturas 600 a 1400°C, actualmente en curso (Gass, 2018). Se trataron a alta temperatura (600°C, 1000°C, 1200°C y 1400°C) probetas curadas de Resol y de mezcla ER, en atmósfera reductora (lecho de grafito), para minimizar la pérdida de carbono por oxidación. Para esto se utilizaron crisoles cilíndricos de material refractario de magnesia con tapa, en los cuales se colocaron las probetas rodeadas de polvo de grafito (Figura 2.4). Los tratamientos se realizaron dentro de un horno eléctrico de cámara (elementos calefactores de SiC; 1400°C de temperatura máxima), diseñado y construido en la División Cerámicos del INTEMA.



Figura 2.4 Crisol de magnesia con probeta y lecho de grafito. G: grafito; P: probeta; C: crisol.

Teniendo en cuenta los resultados de algunos ensayos preliminares, que incluyeron diferentes velocidades y tiempos de permanencia, se definieron los siguientes programas de calentamiento-enfriamiento. En el caso del tratamiento a 600°C, se calentaron las muestras a 15°C/min, se mantuvieron 1 hora a esa temperatura, y se retiraron en caliente. En el caso de los tratamientos a mayor

temperatura, se calentaron las muestras hasta 600°C a 15°C/min, se retiraron, y se colocaron nuevamente en el horno una vez alcanzada la temperatura de tratamiento, con una permanencia de 20 minutos; las muestras se retiraron en caliente en todos los casos. Esta estrategia se implementó debido a que el horno usado no alcanza a calentar a 15°C/min en el régimen de alta temperatura. En los ensayos preliminares se constató que un tiempo prolongado de estancia a temperaturas > 1000°C hace que las muestras se oxiden y se pierda la mayor parte de la masa, imposibilitando la realización de análisis posteriores.

4. Medidas de densidad y porosidad

4.1 Densidad del líquido

La densidad de la resina tal como fue provista se determinó por picnometría. medidas de masa y volumen. Se utilizaron dos recipientes de volumen calibrado (picnómetros) de 25 ml (V_p), que se pesaron vacíos y llenos de Resol (luego de estabilizarlos durante 30 minutos en un baño termostatzado a 23,5°C). La masa de Resol (M) se calculó como la diferencia de las dos masas anteriores y la densidad del líquido (ρ_L^R) se calculó según la ecuación 2.1:

$$\rho_L^R = M/V_p \quad \text{ecuación (2.1)}$$

4.2 Densidad del sólido

Se determinó la densidad del polvo de Ecobinder en estado original mediante picnometría en querosene utilizando una muestra representativa, previamente molida hasta malla 70 (210 μm) en mortero de ágata. La determinación se llevó a cabo por duplicado.

Se pesaron los picnómetros limpios y secos, con tapa (M_0). Se llenaron de querosene y se estabilizaron en un baño a temperatura constante (37°C). Alcanzado el equilibrio térmico, se secaron y se pesaron los picnómetros llenos del líquido (M_1). Por otro lado, se cargó cada picnómetro limpio y seco con alrededor de 4,5g de muestra y ambos se pesaron con tapa (M_2). Se determinó la masa de la muestra (M_m) como la diferencia entre M_2 y M_0 . Posteriormente, se llenaron los picnómetros

(con muestra) de querosene y se pesaron con tapa (M_3). La densidad de ligante Ecobinder (ρ_s^E) se determinó con la fórmula 2.2:

$$\rho_s^E = (M_m * \rho_{\text{querosene}}) / (M_m + M_k - M_{m+k}) \quad \text{ecuación (2.2)}$$

donde $M_k = M_1 - M_0$, $M_{m+k} = M_3 - M_0$ y $\rho_{\text{querosene}}$ es la densidad del querosene a la temperatura de la medición.

4.3 Densidad global y porosidad aparente

La densidad global de las probetas ER prensadas sin curar (ρ_g^{ERp}) se calculó como la relación entre su peso y el volumen calculado a partir de sus dimensiones, aprovechando la regularidad de su geometría (discos).

Para medir la densidad global (ρ_g) y la porosidad aparente (π_a) de las probetas R y ER, curadas y carbonizadas, se utilizó el método de Arquímedes en agua. El método se basa en el registro de las siguientes masas:

- masa de la muestra seca promedio (M_s)
- masa de la muestra sumergida en agua (M_{sum})
- masa de la muestra saturada en agua (M_{sat}).

El valor M_s se calcula como el promedio de la masa de la muestra secada en estufa, antes y después de saturarla y sumergirla en agua. Para la obtención de la masa de las muestras saturadas, las mismas se hirvieron en agua destilada. Dado que las muestras de mezcla ER flotan inicialmente en agua, la saturación se llevó a cabo hasta que se hundieron (aproximadamente media hora). Se respetó el mismo procedimiento para las probetas de Resol pese a que no flotan, con fines comparativos. La densidad global y la porosidad aparente se calcularon utilizando las ecuaciones (2.3) y (2.4), respectivamente:

$$\rho_g = (M_s * \rho_L) / (M_{sat} - M_{sum}) \quad \text{ecuación (2.3)}$$

$$\pi_a = (M_{sat} - M_s) * 100 / (M_{sat} - M_{sum}) \quad \text{ecuación (2.4)}$$

ρ_L es la densidad del líquido, en este caso, agua destilada.

5. Medida de viscosidad

Para medir la viscosidad de la resina fenólica sin curar (en estado líquido), se utilizó un viscosímetro Brookfield de cono y plato (cono 40: ángulo 0,8°). Para calibrar el equipo se utilizó un estándar Brookfield de viscosidad 494 cp a 25°C. El baño de agua para realizar la medición se estabilizó a 25°C y se utilizó una muestra de Resol de alrededor de 0,5 ml.

6. Contenido de sólidos

El contenido de sólidos es un parámetro típico de las resinas comerciales. Esta determinación se realizó según Norma ISO 8618:1995. Se sometieron dos muestras de la resina líquida en vasos de aluminio al tratamiento térmico indicado en la Tabla 2.6.

Tabla 2. 6 Ciclo de calentamiento para evaluación de contenido de sólidos del Resol.

| Etapa | Temperatura [°C] | Tiempo de permanencia [h] |
|--------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1 | 35 | 0,16 (10 min) |
| 2 | 40 | 3 |
| 3 | 60 | 3 |
| 4 | 80 | 3 |
| 5 | 100 | 4 |
| 6 | 130 | 5 |
| 7 | 135 | 4 |

El calentamiento se realizó en estufa (Yamato DKN400) a una velocidad de 1°C/min en todos los pasos. Luego de completado el tratamiento térmico anterior se sacaron las muestras cada 1 hora y media, dejándolas enfriar 5 minutos en un desecador, y se pesaron. Luego de cada pesaje las muestras volvieron a la estufa a 135°C por la siguiente hora y media, antes de volver a pesar. Se realizaron cuatro medidas hasta obtener peso constante.

7. Análisis granulométrico

Para el análisis del tamaño de partícula de Ecobinder en estado original, se tamizó una muestra representativa (50g) usando los siguientes tamices: 37 μ m, 210 μ m, 500 μ m, 710 μ m y 1190 μ m. Para determinar la distribución granulométrica, se pesó la cantidad de muestra que pasó por cada tamiz.

8. Difracción de Rayos X (DRX)

Se llevó a cabo el análisis del grado de cristalinidad de los ligantes en diferentes condiciones, mediante difracción de rayos X (DRX) de muestras en polvo. Se utilizó un difractor de rayos X Philips PW1830 con radiación de CuK α , 40kV, 30mA y velocidad de 1°/min.

9. Análisis mecánico-dinámico

La temperatura de transición vítrea (T_g) del Resol se determinó por torsión mediante un reómetro Anton Paar - Physica MCR 301, por duplicado. Se determinó el módulo de almacenamiento (G'), el módulo de pérdida (G'') y el factor de pérdida ($\tan \delta = G''/G'$) de probetas en forma de placa (30mm x 10mm x 2mm), en función de la temperatura (de 20 a 220°C, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min) y una frecuencia de 1Hz. La T_g corresponde al máximo de la curva $\tan \delta$ versus temperatura.

10. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La estructura química de las muestras se determinó a partir de los espectros obtenidos con un equipo Perkin Elmer Spectrum 100, en modo Reflectancia Total Atenuada (ATR), con 8 barridos en un rango de medición para números de onda entre 4000 cm^{-1} y 600 cm^{-1} .

11. Espectroscopia Raman

Para analizar el grado de orden/desorden de las probetas curadas y carbonizadas, se utilizó un microscopio Raman Renishaw InVia con un objetivo de

50X y un 10 % de la potencia del láser (láser: 514 nm) y 1 segundo de exposición, tanto en fragmentos como en muestras en polvo. Se realizaron varias corridas de cada una de las muestras en diferentes zonas de las mismas.

12. Resistencia mecánica

Se determinó la resistencia mecánica de las muestras curadas y tratadas a alta temperatura mediante ensayos de compresión diametral, como un indicador del grado de cohesión de la estructura. Debido a las características del ensayo, el valor de la resistencia resulta inferior al obtenido en otras configuraciones, por lo cual se lo usa especialmente con fines comparativos (Pucheu, 2010).

Las muestras templadas/curadas se mecanizaron en todos los casos para obtener discos con relación espesor (L) / diámetro (D) menores a $\frac{1}{4}$. En el caso de las muestras carbonizadas el mecanizado fue dificultoso (las muestras resultaron huecas por dentro) por lo que las muestras lijaron muy ligeramente, manteniendo las dimensiones obtenidas luego del tratamiento térmico a alta temperatura (espesor mayor a $\frac{1}{4}$). Se ensayaron entre 3 y 5 muestras por condición, dependiendo de la repetitividad de los resultados.

Para los ensayos se utilizó una máquina de ensayos universal Instron 4467 con celda de carga de 30kN. Entre los platos de compresión y las probetas se colocaron separadores de acero; entre las caras de contacto plato-separador y separador-plato, se colocó una fina capa de grasa de MoS_2 . Además, entre la probeta y el separador se colocó un papel. La grasa y el papel se utilizaron para contribuir a la reducción de la fricción y la distribución homogénea de la carga, respectivamente (Figura 2.5).



Figura 2.5 Configuración para ensayo de compresión diametral (P:probeta; S: separadores; PL: platos).

Luego de algunos ensayos preliminares, se estableció una velocidad de travesa constante de 0,7 mm/min para todos los materiales ensayados. El ensayo se llevó a cabo hasta la rotura de la probeta y se determinó la curva de carga (P) versus desplazamiento (d). Considerando las dimensiones de dicha probeta, la curva puede transformarse en tensión (σ_x) versus deformación (ϵ_y), usando las relaciones 2.5 y 2.6 (Pucheu, 2009):

$$\sigma_x = (2 * P) / (\pi * L * D) \quad \text{ecuación (2.5)}$$

$$\epsilon_y = d/D \quad \text{ecuación (2.6)}$$

donde D y L son el diámetro y el espesor del disco, respectivamente. Cuando se alcanza la carga máxima, la tensión calculada corresponde a la resistencia mecánica.

Considerando la distribución de tensiones que se produciría para el caso ideal de contacto puntual (o lineal) durante la compresión diametral de un disco (Figura 2.6), y teniendo en cuenta que la fricción reduce el valor de la tensión en los puntos de apoyo, se esperaría que la fractura del disco se produjera en forma diametral, en la dirección del eje de aplicación de la carga, a partir de una fisura generada en su centro. La Figura 2.7a muestra este tipo de fractura, junto con otros patrones que pueden encontrarse en este ensayo, debido a desviaciones de las condiciones ideales que llevan a la distorsión de la distribución de tensiones (Pucheu, 2010).

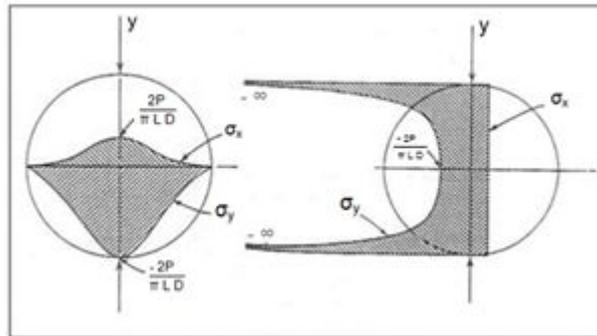


Figura 2.6 Distribución de tensiones para el caso de carga puntual (Fuente: Pucheu, 2009).

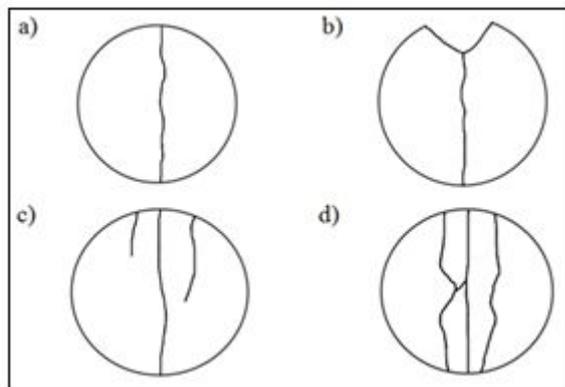


Figura 2.7 Patrones de fractura en ensayos de compresión diametral: (a) diametral (b) diametral con fractura en la zona de los apoyos (c) diametral con fisuras secundarias y (d) 'triple-cleft' (con fragmentación adicional) (Fuente: Pucheu, 2009).

Cuando el material que está sometido a compresión diametral tiene baja resistencia mecánica, como es el caso de los materiales porosos, es común la rotura en la zona de los apoyos (Sandoval y col., 2009). Aún así, si bien en este caso la condición establecida para calcular la tensión de rotura con la ecuación (2.5) no se cumple, el ensayo resulta informativo de las características del material.

13. Análisis termogravimétrico (ATG)

Se analizó el comportamiento térmico de las probetas de Resol, de Ecobinder y de mezcla ER mediante análisis termogravimétrico. Se utilizaron muestras en polvo en atmósferas inerte (nitrógeno) y oxidante (aire) hasta 900°C usando un equipo Shimadzu TGA-50. Las corridas se llevaron a cabo a una velocidad de calentamiento de 10°C/min y un flujo de gas de 30 ml/min.

14. Resistencia a la oxidación

La resistencia a la oxidación de los ligantes en diferentes condiciones se realizó mediante análisis termogravimétrico. En el caso de Resol curado y Ecobinder en polvo se procedió de acuerdo a la metodología propuesta por Williams y col. (1993):

- calentamiento hasta 900°C en atmósfera de nitrógeno, con el objetivo de que ocurra la pirólisis del ligante, alcanzando el “estado estándar” de referencia.
- enfriamiento hasta 550°C en atmósfera inerte.
- permanencia a 550°C en aire hasta masa constante.

Se empleó el equipo Shimadzu TGA - 50, a 10°C/min de velocidad de calentamiento, y 30 ml/min de flujo gaseoso. La resistencia a la oxidación se determinó como el tiempo necesario para la oxidación total de cada ligante (masa 0) en aire a 550°C.

También se analizó la resistencia a la oxidación en condiciones isotérmicas en aire de los ligantes carbonizados, prescindiendo del calentamiento inicial hasta el estado estándar, teniendo en cuenta que se pretende analizar la condición alcanzada durante la carbonización. A modo comparativo, se agregan a este análisis los ligantes curados. Estas muestras en polvo se analizaron con el siguiente procedimiento:

- calentamiento hasta 550°C en aire a máxima velocidad de calentamiento accesible (50°C/min)
- permanencia a 550°C en aire durante 3 horas.

Se utilizó un equipo Shimadzu TGA-50 y un flujo de aire de 30 ml/min. Se consideró como resistencia a la oxidación el tiempo en el que ocurre la oxidación total del ligante tratado (masa 0) en aire a 550°C. En los casos en los que no ocurrió la oxidación total dentro de las 3 horas, se consideró como una medida de resistencia a la oxidación la masa residual a dicho tiempo.

PARTE 3 - RESULTADOS Y DISCUSIÓN

I. Ligantes sin curar

1. Resol

La densidad del Resol tal como fue provisto resultó $1,30 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$, que se corresponde con valores típicos de productos comerciales (Empresa Sprea Misr, 2014).

Por otra parte, para este ligante se determinó una viscosidad de 2340 ± 10 cp. La viscosidad de resoles comerciales varía entre 50 cp y 50.000 cp, dependiendo en gran medida del uso para el que fueron sintetizados (menores viscosidades facilitan la impregnación en compuestos). Los solventes orgánicos y la cantidad de agua o de monómero residual son factores controlantes de la viscosidad de este tipo de resinas (Empresa Plastics Engineering Company, 2018).

El contenido de sólidos para el resol estudiado resultó de $82 \pm 2 \%$, que se encuentra dentro del rango de los valores de productos comerciales (Empresa Hexion, 2018).

2. Ecobinder

La densidad picnométrica del Ecobinder resultó de $1,36 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Si bien no se han encontrado valores de referencia en la literatura, la densidad determinada resulta algo mayor que la densidad global de un semicoque tratado a 520°C en condiciones de reflujo, que contiene porosidad interna (Mochida y col., 1984), lo cual es consistente con las características que tendría este ligante derivado del alquitrán (ver Sección “Ligantes orgánicos usados en la fabricación de ladrillos MgO-C - Alquitranes – Alquitrán modificado” de la Parte 1 - Antecedentes (II-1)).

En la Figura 3.1 se presenta la curva granulométrica obtenida para el polvo Ecobinder.

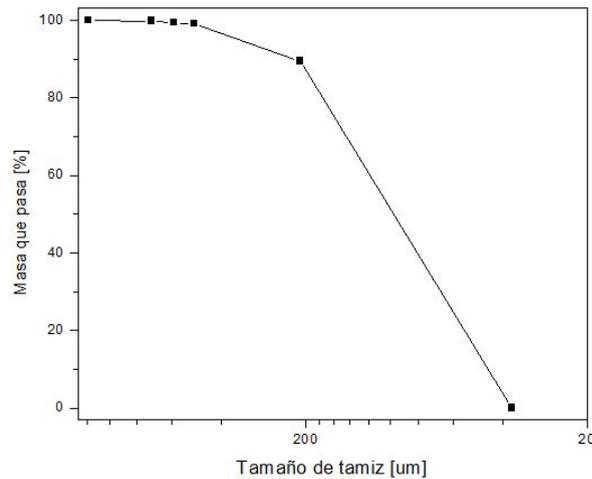


Figura 3.1 Curva granulométrica del polvo Ecobinder.

El 90% p/p del polvo presentó un tamaño de partícula menor a 210 um, con sólo el 0,07% p/p menor a 37 um. El tamaño máximo de partícula resultó de ~1190 um. Estas características granulométricas se corresponden con lo hallado en la bibliografía para este tipo de ligantes (Souza Bitencourt, 2011).

En la Figura 3.2 se muestra el espectro FTIR obtenido para Ecobinder.

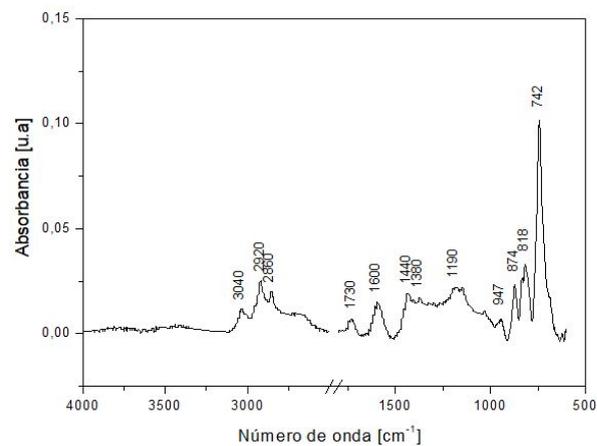


Figura 3.2 Espectro FTIR del polvo Ecobinder.

Comparando con los resultados presentados en el trabajo de Kumar y col. (2013), en el que se reporta el análisis por FTIR de un alquitrán de hulla y del semicoque correspondiente, el espectro obtenido para Ecobinder presenta picos y bandas en posiciones similares a las dos sustancias, indicando que su composición es intermedia entre ambas. Sobre esta base, fue posible asignar algunos de los picos identificados en el espectro de Ecobinder, teniendo en cuenta los componentes del alquitrán original (parafinas, alcoholes, fenoles, etc.) y las características del espectro del semicoque (Lin-Vien y col., 1991; Kumar y col., 2013):

- los picos entre 700 y 900 cm^{-1} se relacionan con la flexión aromática C-H fuera del plano, con diferente grado de sustitución (Lin-Vien y col., 1991).
- entre 1000 - 1200 cm^{-1} se observan picos atribuidos a la presencia de alcoholes (Lin-Vien y col., 1991).
- la banda alrededor de 1380 cm^{-1} corresponde al $-\text{CH}_3$ de la estructura alifática (Lin-Vien y col., 1991).
- el pico alrededor de 1600 cm^{-1} se debe a la vibración del enlace $\text{C}=\text{O}$ (Kumar y col., 2013).
- entre 2800 - 3000 cm^{-1} se identifican los picos de hidrógeno alifático de los CH_3 - y CH_2 - correspondientes a las parafinas (Kumar y col., 2013) y a las cadenas carbonadas de los alcanos (Lin-Vien y col., 1991).
- el pico observado en la región de 3000 a 3100 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-H aromático (Kumar y col., 2013).

En la Figura 3.3 se muestra el difractograma del polvo completo de Ecobinder y de las fracciones fina ($<37\mu\text{m}$) y gruesa ($>210\mu\text{m}$) por separado.

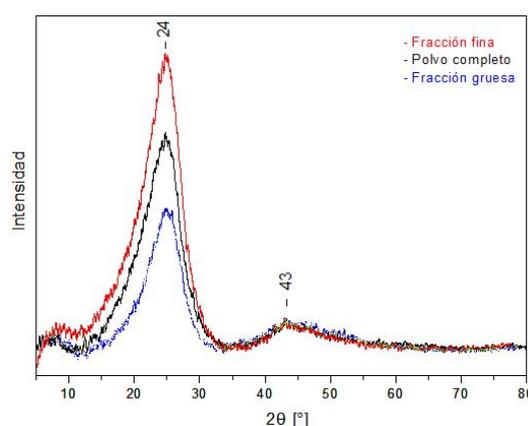


Figura 3.3 Difractograma de Ecobinder.

En los tres difractogramas se observa la presencia de dos picos anchos a $2\theta=24^\circ$ y $2\theta=43^\circ$, a partir de lo cual puede inferirse la existencia de un cierto grado de cristalinidad en este ligante, independiente del tamaño de partícula. El difractograma de Ecobinder es muy similar al obtenido para otros semicoques de diferente origen (Alvarez y col., 1999). Además, se ha reportado la aparición de picos de difracción en estas posiciones, aunque de menor ancho y mayor intensidad, en un alquitrán modificado coquizado a 1700°C (Bucheber y col., 2001), que fueron asignados a una estructura tipo grafito. Esto lleva a confirmar la naturaleza del polvo original de Ecobinder, similar a un semicoque, que presenta zonas cristalinas.

En la Figura 3.4 se muestra el espectro Raman para el polvo Ecobinder en estado original.

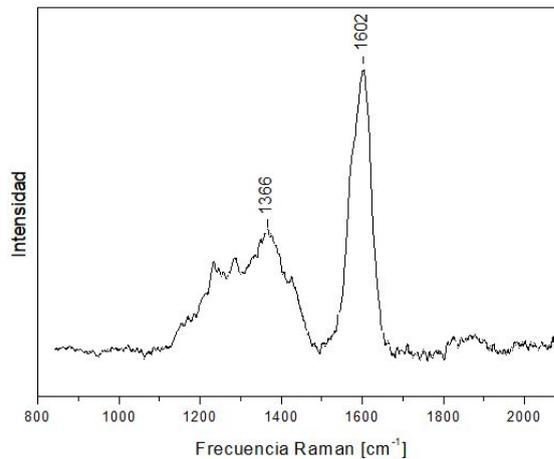


Figura 3.4 Espectro Raman para el Ecobinder en estado original.

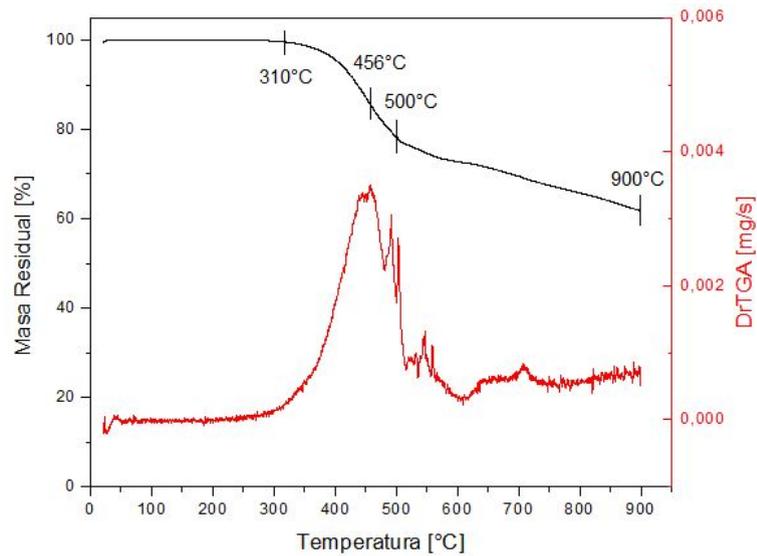
El espectro Raman es especialmente sensible a los sitios sp^2 , y en el caso de carbonos nanocristalinos y amorfos, aún en aquellos sin un orden grafitico extendido, muestra dos picos (o modos) bastante agudos: el pico G cerca de $1580-1600\text{ cm}^{-1}$ y el pico D alrededor de 1350 cm^{-1} (Ferrari y Robertson, 2000). El pico G que se presenta en el grafito cristalino en 1581 cm^{-1} ; corresponde al estiramiento en el plano de pares de $C-sp^2$ y no requiere de la presencia de anillos hexagonales (Van Doorn y col., 1990; Ferrari y Robertson, 2000). En carbonos desordenados, este pico se ensancha y se desplaza hacia mayores longitudes de onda, cerca de los 1600 cm^{-1} (Vidano y Fischbach, 1978). Por su parte, el pico D está prohibido en el grafito perfecto, y sólo es activo en presencia de cierto grado de desorden; aparece aproximadamente en 1355 cm^{-1} y depende de la presencia de anillos aromáticos de seis carbonos (Ferrari y Robertson, 2000). De acuerdo a Vidano y Fischbach (1978), el modo de vibración que da origen a esta línea está relacionado con la presencia de cristales de tamaño muy pequeño, y su posición y ancho dependen del desarrollo estructural del material carbonoso. Un aumento del grado de orden se refleja en un incremento en la intensidad del modo G, así como por una disminución en su ancho de banda. La banda D, que tiene una baja intensidad en grafitos y materiales bien organizados, se convierte en un evento equivalente o incluso más intenso que la banda G para sólidos más desordenados (Ko y col., 2000).

El espectro Raman de Ecobinder presenta dos picos: uno ancho con el máximo a 1366 cm^{-1} (banda D), y otro más intenso y definido a 1602 cm^{-1} (banda G),

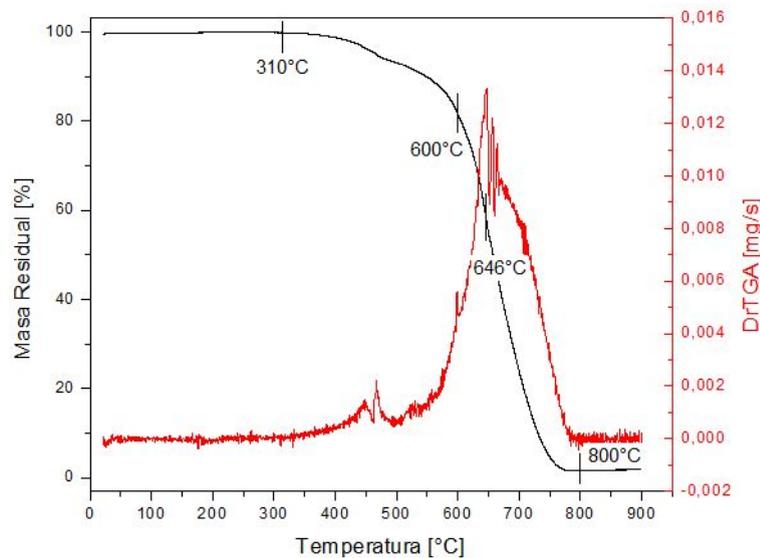
característicos de los carbonos poco cristalinos o desordenados; además, aparecen otros picos de menor intensidad, a menores longitudes de onda. El espectro obtenido para este ligante se asemeja en varios aspectos al obtenido para un semicoque de diferente origen (Xiao-hong y col., 2015), en el que se manifiesta la presencia de otras bandas adicionales a las D y G a longitudes de onda inferiores a 1300 cm^{-1} , como se observa en el espectro de Ecobinder. En acuerdo con lo inferido a partir del análisis por DRX, estas características indican que el polvo de Ecobinder corresponde a un material de carbono desordenado, pero en el que existen regiones con un cierto grado de orden, con una estructura que puede asimilarse a la que presenta el semicoque (ver Figura 1.4 de la Parte 1 - Antecedentes Sección “Carbonización de los ligantes orgánicos” (III)), donde pequeñas regiones de láminas de anillos aromáticos tipo grafito se apilan en forma ordenada.

En la Figura 3.5 muestra los termogramas obtenidos en diferentes atmósferas para el polvo Ecobinder. En atmósfera inerte (Figura 3.5a), este ligante comienza a perder masa a $\sim 310^{\circ}\text{C}$ con la eliminación de las especies más inestables de bajo peso molecular; la velocidad de pérdida es máxima a $\sim 455^{\circ}\text{C}$. Alrededor de 500°C , la velocidad de la pérdida de masa se reduce significativamente, manteniéndose casi constante hasta los 900°C . A esta temperatura, la masa residual alcanza un 62 %; si se considera que a esta temperatura ya se ha formado el producto final de la pirólisis, este valor puede considerarse como una estimación del rendimiento de carbono.

La curva de ATG en flujo de nitrógeno de Ecobinder presenta características intermedias entre las reportadas para un alquitrán de hulla (Bermejo y col., 1997; Soni y col., 2013) y un semicoque derivado de este tipo de alquitrán (Kumar y col., 2013), tanto en lo que respecta al inicio de la pérdida de peso como a la masa residual al final del ATG; también resulta similar a la obtenida para un alquitrán de hulla sometido a un tratamiento térmico a temperatura $< 500^{\circ}\text{C}$ con el objetivo de desarrollar la mesofase (Soni y col., 2013). Este hecho indica que, si bien el Ecobinder presenta características de un semicoque como se ha determinado a partir de los análisis por DRX y Raman, parte de sus componentes aún no se han transformado completamente a esta fase, por lo que durante el tratamiento térmico se produce la liberación de especies antes ($< 600^{\circ}\text{C}$) y en mayor cantidad ($> 10\%$) que las reportadas para un semicoque: $> 600^{\circ}\text{C}$ y mayor al 10% p/p a 900°C , respectivamente (Kumar y col., 2013).



(a)



(b)

Figura 3.5 Termogramas del polvo de Ecobinder: a) ATG en flujo de nitrógeno y b) ATG en flujo de aire.

En atmósfera oxidante (Figura 3.5b), el inicio del descenso de la masa se da aproximadamente a la misma temperatura que en atmósfera inerte, debido a que ocurren inicialmente los mismos procesos. Sin embargo, la pérdida de masa se retrasa en aire respecto a la variación que sufre en nitrógeno, con un máximo en la velocidad de $\sim 645^{\circ}\text{C}$, hasta que se solapa la oxidación de los productos de la pirólisis sobre las reacciones del propio proceso. A partir de este momento ($\sim 600^{\circ}\text{C}$), la pérdida de masa se acelera hasta que antes de alcanzar los 800°C se ha producido la oxidación completa del Ecobinder.

II. Ligantes curados/templados

1. Puesta a punto del método de conformado

1.1 Resol

La puesta a punto del método de fabricación de las probetas de este ligante involucró el procedimiento para su obtención y el ciclo térmico de curado. En un principio, se buscó conformar placas con moldes de vidrio (verticales; 100 mm x 150 mm) y cilindros utilizando tubos de ensayo (diámetro: 15 mm) como moldes. En ambas geometrías, el primer el tratamiento térmico para la etapa de curado intentó reproducir el utilizado en planta para la fabricación de ladrillos MgO-C ligados con Resol, de acuerdo a lo informado por el fabricante. El ciclo térmico consistió en un calentamiento hasta 190°C a 1°C/min, permanencia a esa temperatura durante 8 horas y enfriamiento dentro de la estufa. Dicho tratamiento resultó en muestras excesivamente espumadas (Figura 3.6), lo cual es lógico considerando la ausencia del material refractario que representa la gran mayoría de la masa de los ladrillos (97 % p/p, aproximadamente).

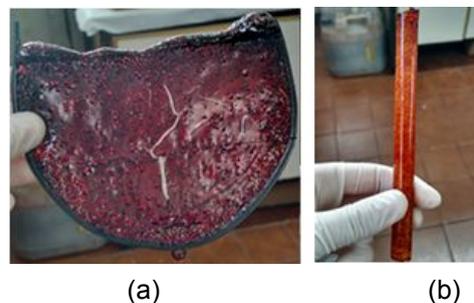


Figura 3.6 Probetas espumadas de Resol en forma de: (a) placa y (b) cilindro.

Luego se procedió a ralentizar el ciclo térmico, conformando una placa en un molde horizontal y cilindros en moldes de vidrio en forma de tubos (diámetro: 12,2 mm) de menor altura (desde 25 mm). Se agregaron pasos al ciclo térmico informado por el fabricante de ladrillos, con varias horas de estancia en cada temperatura, poniendo especial atención por encima de 100°C. Se logró eliminar el espumado de las muestras disminuyendo la relación de esbeltez (Figura 3.7); la probeta de mayor altura que se logró conformar sin rastro visible de burbujas fue de 11 mm (diámetro 12,2 mm; Figura 3.7b). Esto se debe a que aumentó la relación área superficial/volumen, teniendo en cuenta que el molde sólo deja una cara libre para la

eliminación de sustancias volátiles. Las probetas definitivas de Resol (probetas R) se conformaron de esta forma, con una altura de 5mm y un diámetro de 12,2 mm para satisfacer la relación necesaria para el ensayo de compresión diametral, una vez mecanizadas.

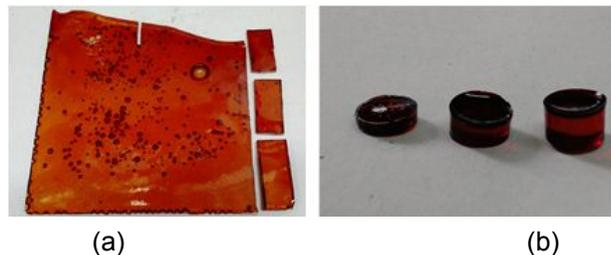


Figura 3.6 Probetas de Resol curadas con el nuevo ciclo de calentamiento en forma de: (a) placa y (b) cilindros.

La pérdida de masa durante el curado de las probetas resultó de $21 \pm 1\%$.

1.2 Mezcla ER

La puesta a punto del procesamiento de las probetas ER involucró principalmente la etapa de tratamiento térmico, dado que el conformado de discos por prensado de la mezcla no presentó dificultades. Al igual que para las muestras de Resol, en principio se aplicó un tratamiento térmico similar al informado por el fabricante para ladrillos ligados con la mezcla ER, que consistió en calentar las muestras hasta 280°C a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, mantenerlas 8 horas a dicha temperatura y luego enfriarlas dentro de la mufla. Esto resultó en muestras espumadas con gran cantidad de poros, que no resistieron la manipulación (Figura 3.8a) por lo que se decidió ir agregando pasos al tratamiento térmico para ralentizar el ciclo. En total se probaron 5 ciclos hasta que se llegó al definitivo, descrito en la Parte 2- Experimental (Sección "Métodos de conformado - Prensado (probetas ER) (IV-2.2)). Si bien no se logró eliminar totalmente el espumado de las probetas, se lo pudo disminuir en gran medida (Figura 3.8b).

Las probetas fueron pesadas antes y después del tratamiento y se determinó una pérdida de masa del $16 \pm 5\%$ p/p. Si la pérdida de masa correspondiera sólo al Resol, y teniendo su proporción en la mezcla (3 Ecobinder:1 Resol, en peso) y el 21% p/p de pérdida de masa de la resina durante el curado mencionado en la sección anterior, la pérdida de masa de las probetas ER debería ser de sólo el 5% p/p.

Como dicha pérdida es mayor, se entiende que hay pérdida de masa proveniente del Ecobinder.



Figura 3.8 Probetas de mezcla ER: (a) Espumada (b) Menor grado de espumado.

2. Caracterización de los ligantes curados/templados

2.1 Resol

En la Figura 3.9 se muestra el espectro obtenido para el ligante Resol curado, por FTIR.

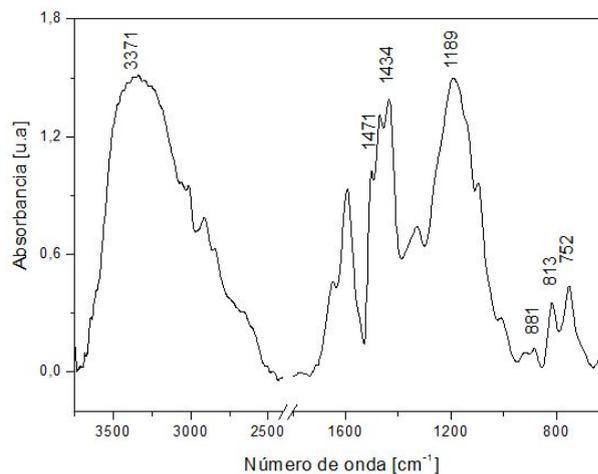


Figura 3.9 Espectro de FTIR para Resol curado.

El espectro obtenido presenta las bandas características de las resinas tipo resol curadas en condiciones similares (Manfredi y col., 2005). Las bandas entre 752 cm^{-1} y 881 cm^{-1} corresponden al estiramiento del enlace benceno-hidrógeno fuera del plano del anillo aromático:

- 752 cm^{-1} benceno disustituido (1,2) y trisustituido (1,2,6)
- 813 cm^{-1} benceno disustituido (1,4) y trisustituido (1,2,4)

- 881 cm^{-1} benceno tetrasustituido (1,2,4,6)

No se observa la banda correspondiente al benceno monosustituido (690 cm^{-1}), lo cual indica un alto grado de entrecruzamiento.

El pico correspondiente a la longitud de onda 1189 cm^{-1} responde al estiramiento de los éteres aromáticos-alifáticos (Manfredi y col., 2005). Además, se detectó la presencia de bandas de deformación C-H de los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$), correspondientes a los puentes metileno que se forman durante el curado:

- 1434 cm^{-1} puentes metileno *para-para'* (*p-p'*)
- 1471 cm^{-1} puentes metileno *orto-para'* (*o-p'*)

En resoles curados, la presencia de puentes *orto-orto'* es mucho menor que la de los *o-p'* y *p-p'* (Manfredi, 2000), de aquí que la banda correspondiente a esta deformación, que se encuentra alrededor de 1455 cm^{-1} , no se identifica en el espectro de Resol. El pico ancho con máximo en 3371 cm^{-1} corresponde al estiramiento O-H en el fenol, puente de hidrógeno intermolecular (Manfredi y col., 2005).

En la Figura 3.10 se muestra el difractograma de Rayos X para el Resol curado.

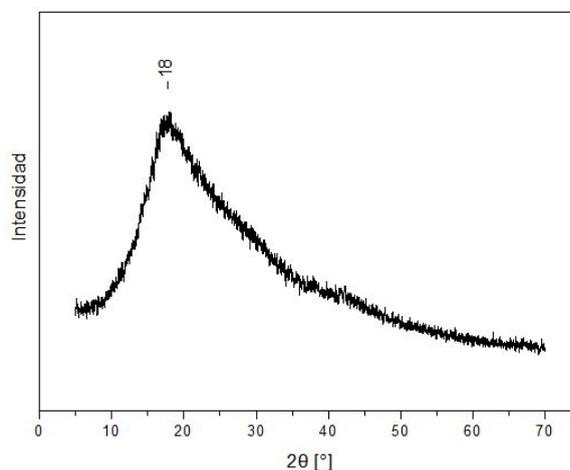


Figura 3.10 Difractograma de Rayos X para el Resol curado.

Se observa una banda ancha asimétrica, con un máximo a $2\theta=18^\circ$, característico de un material sin grado de orden a largo alcance como es el caso de los polímeros termorrígidos, que no son capaces de cristalizar. Este resultado está en acuerdo con lo reportado en la literatura para este tipo de resina (Ko y col., 2000).

En la Figura 3.11 se grafica el espectro Raman obtenido para el Resol curado.

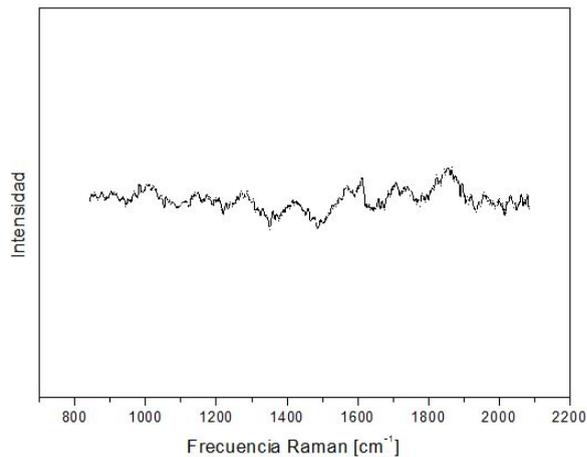


Figura 3.11 Espectro Raman para Resol curado.

En acuerdo con los resultados del análisis por DRX, en el espectro Raman de Resol no se identifica la banda G ni la banda D, indicando la inexistencia de un grado significativo de organización, ya sea de cadenas de C sp² o de anillos aromáticos de 6 C, que puedan dar origen a estos picos. De manera similar, Ko y col. (2000) observan una banda muy débil y ancha entre 800 a 2100 cm⁻¹ en una resina curada a 160°C.

En la Figura 3.12 se muestran las curvas correspondientes al módulo de almacenamiento (G'), al módulo de pérdida (G'') y al factor de pérdida (tanδ) medidos en torsión en una placa de Resol curado.

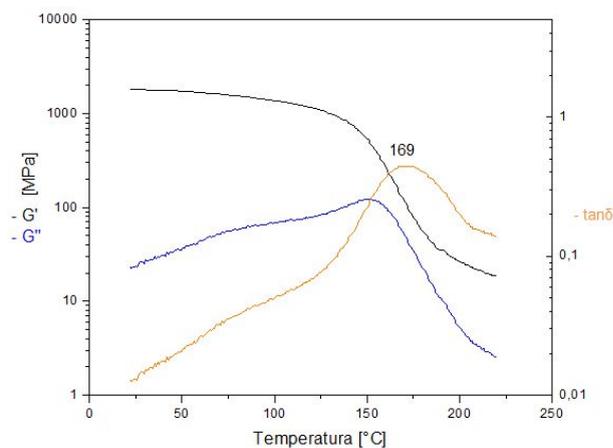


Figura 3.12 Módulo de almacenamiento (G'), módulo de pérdida (G'') y factor de pérdida (tanδ) para el Resol curado.

Se determinó que la resina curada tiene un módulo de almacenamiento de 1,58 GPa en estado vítreo (25°C). La temperatura de transición vítrea (Tg), determinada como el máximo del pico de tanδ, resultó de 168,5 ± 0,7°C, consistente con los valores

moderadamente altos que presentan las resinas fenólicas tipo resol completamente curadas (Gardziella y col., 2000).

La densidad global de las probetas R curadas determinada por el método de Arquímedes resultó de $1,27 \pm 0,00 \text{ g/cm}^3$. Dicho valor se encuentra dentro del rango de densidad que presentan los resoles comerciales (Empresa Hexion, 2018). Por otra parte, se determinó una porosidad aparente muy baja, de $0,6 \pm 0,1 \%$, en consistencia con el aspecto visual que presentan las muestras, en las que no se identifica ningún poro (Figura 2.2 en la Parte 2 – Experimental, Sección “Métodos de conformado - Curado en molde de vidrio (probetas R)” (IV-2.1)).

La Figura 3.13 muestra curvas tensión-deformación en compresión diametral típicas de probetas R curadas.

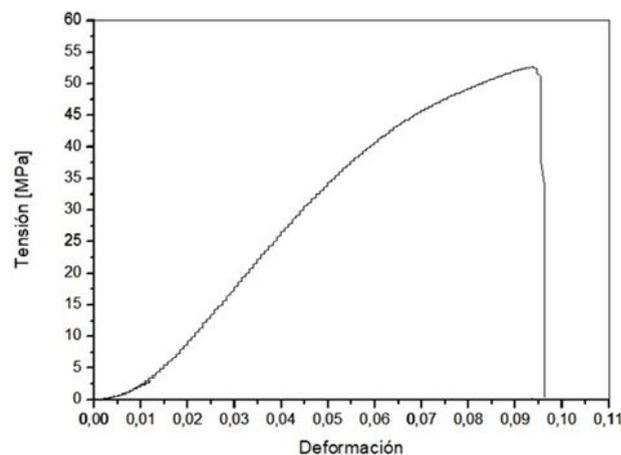
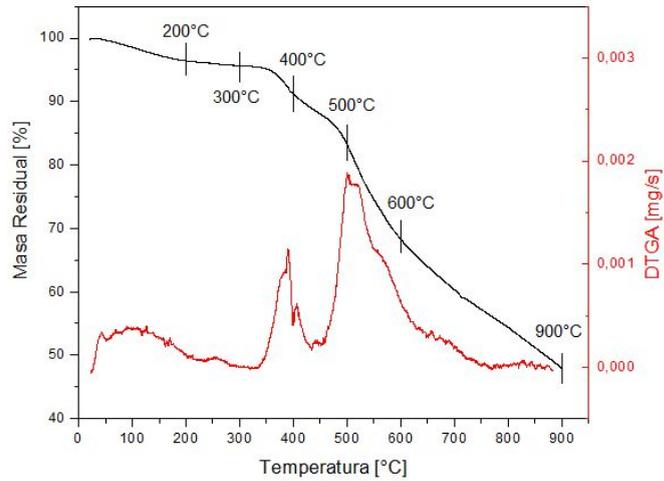


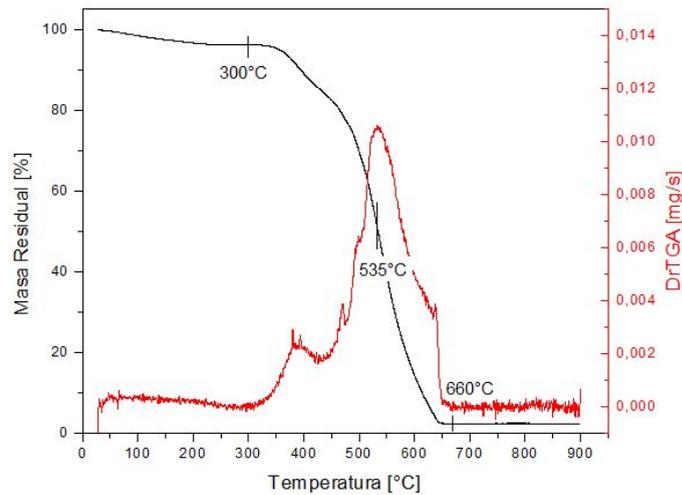
Figura 3.13 Curva tensión-deformación típica para probetas de Resol curado.

Luego de un período inicial de acomodamiento del tren de carga, se observa un comportamiento aproximadamente lineal. Previo a la rotura, la curva tensión-deformación manifiesta un apartamiento de la linealidad (Wolfrum y col., 1999). La resistencia en compresión diametral de las probetas R curadas resultó de $47 \pm 8 \text{ MPa}$, consistente con valores reportados para resinas similares ensayadas en tracción (Wolfrum y col., 1999). La mayor parte de las probetas fracturaron repentinamente, en varios fragmentos, sin que haya sido posible determinar la zona donde se inició la falla, y manifestando el carácter frágil de estas probetas.

En la Figura 3.14 se muestran los termogramas de ATG en diferentes atmósferas, nitrógeno y aire, de Resol curado, junto con las curvas derivadas.



(a)



(b)

Figura 3.14 Termogramas de Resol curado: a) en flujo de nitrógeno y b) en flujo de aire.

La curva de ATG en nitrógeno (Figura 3.14a), muy similar a la reportada para resinas de esta naturaleza (Manfredi, 2000; Jiang y col., 2010), puede dividirse en tres zonas de acuerdo a los máximos en la derivada. A temperaturas menores a 200°C las resinas fenólicas permanecen relativamente estables (Natali y col., 2012). A partir de ahí, y hasta los 300°C la pérdida de masa corresponde a la liberación de volátiles (Puglia y col., 2001): agua y monómeros que quedaron sin reaccionar, fenol y formaldehído (Manfredi, 2000). A mayor temperatura, entre 300°C y 600°C, es la zona de fragmentación térmica, en donde la pérdida de masa se relaciona con la ruptura de los puentes metileno y cadenas pendientes (Puglia y col., 2001); la mayor velocidad de variación se da entre los 400°C y 600°C (Manfredi, 2000). Cuando se supera esta temperatura, se forma la estructura de 'char' (residuo carbonoso) y se liberan monóxido y dióxido de carbono, metano, agua, benceno, tolueno y/o fenol,

que es lo que produce el descenso de la masa. La masa residual de Resol a 900°C resultó de 48 % p/p, del orden de lo reportado en la literatura (Morchat y Hiltz, 1991); este valor podría considerarse como estimativo del rendimiento de carbono de Resol.

El termograma de Resol en aire (Figura 3.14b) muestra la fuerte oxidación que se produce en esta atmósfera, manifestada por una pronunciada caída de la masa a partir de los 300°C, que se superpone a los procesos que ocurren por efecto puramente térmico, pirólisis oxidativa (Morchat y Hiltz, 1991). El fuerte descenso de la masa a mayores temperaturas, cercanas a los 500°C, indicaría una baja estabilidad de los productos de la primera etapa de la pirólisis en presencia de oxígeno, que consisten en fenoles sustituidos con metilo y aromáticos sustituidos con metilo (Manfredi y col., 2005). La masa residual del Resol curado cae casi a cero entre 650°C y 700°C, tal como ha sido previamente reportado (Morchat y Hiltz, 1991). En aire, la capa carbonosa que se forma se puede oxidar y volatilizar, exponiendo la resina remanente. Mientras que en nitrógeno, la capa carbonosa no se oxida y se descompone más lentamente, disminuyendo la velocidad de pérdida de masa en atmósfera inerte.

En la Figura 3.15 se muestra la masa residual en función de la temperatura para el ensayo de oxidación de Resol.

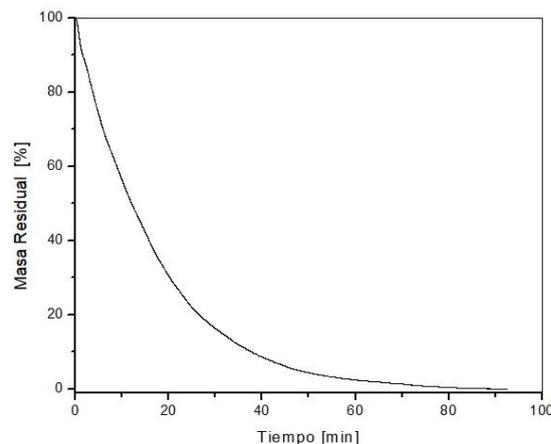


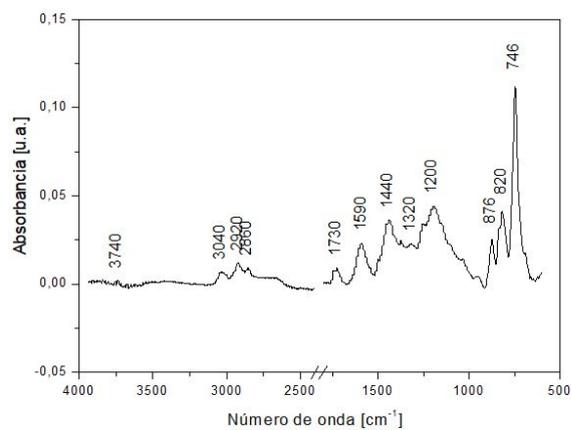
Figura 3.15 Pérdida de masa vs. tiempo para el Resol curado en estado estándar (550°C).

A la temperatura del ensayo (550°C), la masa disminuye rápidamente hasta los 90 minutos, donde la misma es prácticamente nula. Esta es una medida de la estabilidad térmica del ligante, y coincide con lo reportado en la literatura para resinas de similares características (Morchat y Hiltz, 1991). Tal como fue mencionado en la Parte 1 - Antecedentes Sección Antecedentes generales (I), la

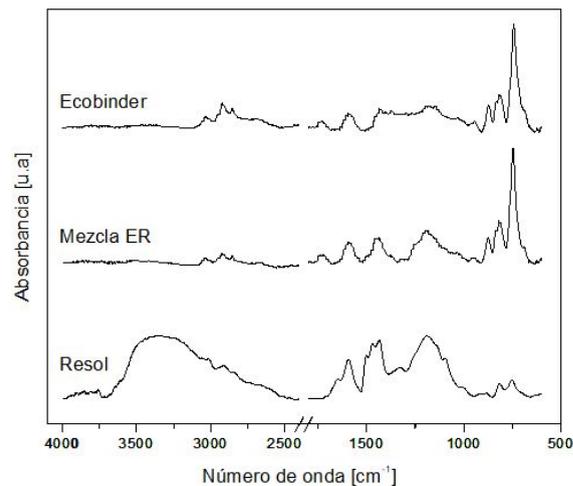
resistencia a la oxidación tiene relación con el grado de ordenamiento de la estructura carbonosa; de acuerdo a los análisis realizados, el material resultante del curado de Resol tiene un nivel de ordenamiento muy limitado, a partir de lo cual se espera una baja resistencia al ataque de agentes oxidantes.

2.2 Mezcla ER

El espectro IR de la mezcla ER curada se presenta en la Figura 3.16a y la comparación con los espectros de sus componentes por separado (Ecobinder y Resol), en la Figura 3.16b.



(a)



(b)

Figura 3.16 Espectro FTIR para: (a) mezcla ER (b) Ecobinder en estado original, Resol y mezcla ER curados.

En líneas generales, el espectro de la mezcla ER de la Figura 3.16a contiene las bandas características tanto de Ecobinder, como del ligante Resol curado, como

puede observarse en la Figura 3b. Esto se atribuye a que no se producen alteraciones significativas en la estructura del semicoque o del resto de sus componentes a las temperaturas de templado (280°C), como se infiere de su curva de ATG (Sección I-2 de esta parte del trabajo). A continuación se resumen las características más relevantes del espectro de la mezcla ER curada:

- los picos entre 700 y 900 cm^{-1} se relacionan con la flexión aromática C-H fuera del plano, con diferente grado de sustitución.
- entre 1000 - 1200 cm^{-1} se registran picos correspondientes a la presencia de alcoholes.
- alrededor de 1300 - 1400 cm^{-1} se encuentra el pico de absorción de los fenoles, con una intensidad intermedia entre la que presenta en los espectros de Resol y Ecobinder.
- el pico atribuido al estiramiento del anillo bencénico alrededor de 1600 cm^{-1} también está presente, aunque es mucho menos intenso que en Resol.
- a 3000 cm^{-1} , al igual que en el Ecobinder, se identifican picos que se asignan a los CH_3 - y CH_2 - de las parafinas y las cadenas carbonadas de los alcanos.

En la Figura 3.17 se observa el difractograma de Rayos X para mezcla ER curada a 280°C .

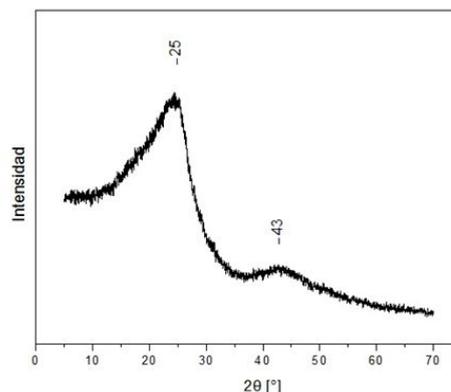


Figura 3.17 Difractograma de Rayos X para la mezcla ER curada.

El difractograma de la mezcla ER se asemeja al de Ecobinder en estado original más que al de Resol curado, en acuerdo con la proporción de cada componente, y al hecho de que a las temperaturas de templado (280°C) no se producen alteraciones significativas en la estructura del semicoque o del resto de sus componentes, como se infiere del ATG (Sección I-2 de esta parte del trabajo). La posición de los máximos de los picos de difracción se mantiene en $2\theta=25^{\circ}$ y $2\theta=43^{\circ}$, el primero con una intensidad mucho mayor que el segundo.

En la Figura 3.18 se muestra el espectro Raman obtenido para mezcla ER curada, con bandas D y G bien definidas. Por las mismas razones mencionadas anteriormente, este espectro resulta muy similar al del Ecobinder en estado original, pero no al de Resol curado.

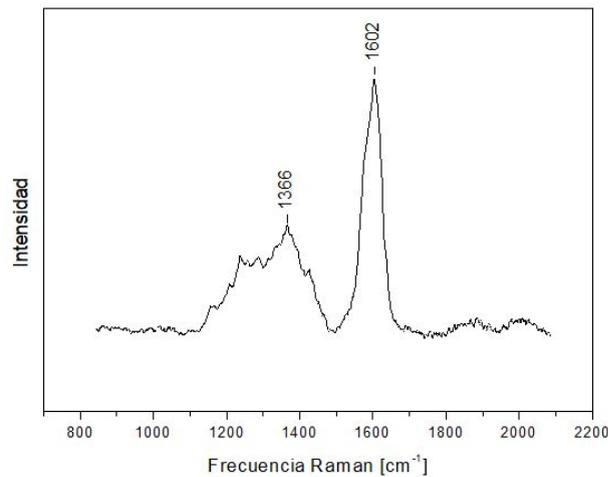


Figura 3.18 Espectro Raman para la mezcla ER curada.

La densidad global de los discos prensados (sin curar) de mezcla ER resultó de $1,25 \pm 0,00 \text{ g/cm}^3$. Considerando la proporción de los ligantes y la densidad de los mismos, puede estimarse la densidad del sólido que forma la mezcla ER, considerando la regla de las mezclas mostrada en la ecuación 3.1 (con fracciones másicas):

$$1/\rho_{ER} = 1/\rho_R * Fm_R + 1/\rho_E * Fm_E \quad \text{ecuación (3.1)}$$

siendo, ρ_{ER} , ρ_R y ρ_E las densidades de la mezcla ER, el Resol y el Ecobinder, respectivamente, y Fm_R y Fm_E las fracciones másicas del Resol (0,25) y del Ecobinder (0,75), respectivamente. Tomando los valores determinados para las densidades de ambos ligantes y la fracción en peso de cada uno de ellos, se calculó una densidad de $1,34 \text{ g/cm}^3$, a partir de lo cual se estima un grado de compactación algo mayor al 92 % en las probetas conformadas por prensado. Este valor tan elevado se atribuye a la elevada presión utilizada y al acomodamiento de las partículas gracias a la presencia de la resina líquida. La porosidad total de las muestras prensadas de mezcla ER se estimó en aproximadamente 7,5 %.

La densidad global de las probetas ER curadas a 280°C resultó de $0,77 \pm 0,07 \text{ g/cm}^3$ con una porosidad aparente de $36 \pm 7 \%$. La pérdida de masa en el

tratamiento de templado/curado resultó de $16 \pm 5 \%$. Si la porosidad de las muestras prensadas fuera principalmente abierta, este tratamiento habría incrementado casi cinco veces el volumen de poros.

En la Figura 3.19 se muestran curvas típicas de tensión-deformación en compresión diametral para probetas ER curadas.

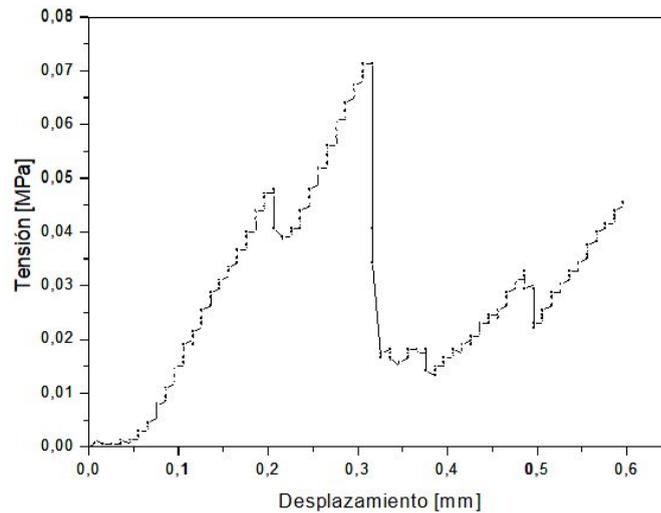


Figura 3.19 Curva de tensión-deformación típica para probetas ER curadas.

La relación tensión-deformación es lineal después del período de acomodamiento, y se aparta de la linealidad previo hacia el final del ensayo. A diferencia de las muestras R, en estas curvas se observan varias caídas de la tensión que se deben a que la probeta se va rompiendo en los apoyos, sin que colapse completamente. Este comportamiento se atribuye a la elevada porosidad de los discos ER (aproximadamente 36 %), que favorece la rotura en la zona de contacto en esta configuración de carga.

La resistencia mecánica de las probetas ER, calculada con la carga máxima, resultó de $1,6 \pm 0,4$ MPa, comparable con los valores obtenidos para cuerpos cerámicos en verde, que contienen una elevada porosidad (del orden del 40 %), junto con una unión débil de las partículas.

Debido a un inconveniente técnico en el equipo, no fue posible realizar el barrido de ATG en nitrógeno ni en aire de la mezcla ER para evaluar su comportamiento térmico, como tampoco del estado estándar para determinar su resistencia a la oxidación. De cualquier forma, considerando los resultados hallados en otros ensayos, se espera que la mezcla ER presente un comportamiento térmico intermedio entre Ecobinder y Resol curado (Tabla 3.6), más parecido al primero por su mayor proporción, tanto en atmósfera oxidante como inerte.

Tabla 3.6 Comportamiento térmico de Resol y Ecobinder en atmósferas de nitrógeno y aire.

| Ligante | Atmósfera | $T_0^{(1)}$ [°C] | $T_{m\acute{a}x}^{(2)}$ [°C] | Masa residual ⁽³⁾ [%] | $T_f^{(4)}$ [°C] |
|--------------------|-----------|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------|---------------------|
| Ecobinder original | aire | 310 | 645 | 0 | 800 |
| | nitrógeno | 310 | 455 | 62 | - |
| Resol curado | aire | 300 | 535 | 0 | 660 |
| | nitrógeno | 300 | 500 | 48 | - |

⁽¹⁾ T_0 : temperatura en la que se inicia la pérdida de masa

⁽²⁾ $T_{m\acute{a}x}$: temperatura a la que se produce la velocidad máxima de pérdida de masa

⁽³⁾Masa residual al final del barrido (900°C)

⁽⁴⁾ T_f : temperatura a la cual la masa residual es nula.

Por otra parte, la resistencia a la oxidación puede estimarse en función de la que exhibió el polvo de Ecobinder original (Figura 3.20) y el Resol curado (Figura 3.15), ambos determinados en las mismas condiciones. En el primer caso la masa residual se redujo a cero a los 250 minutos, lo cual representa la cota superior al tiempo que podría requerir la mezcla ER curada.

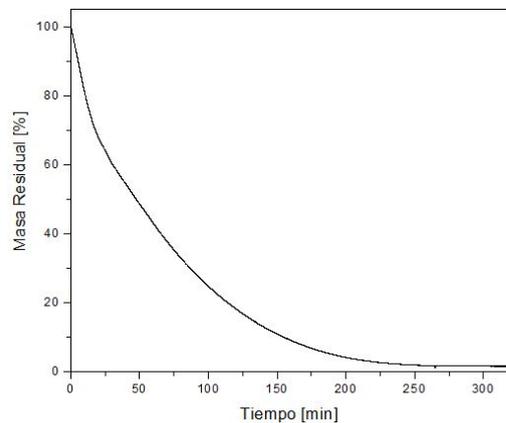


Figura 3.20 ATG isotérmico (550°C) de polvo Ecobinder en estado estándar.

2.3 Comparación entre los ligantes templados/curados

A partir de los ensayos y análisis realizados, fue posible obtener mayor información respecto a las características del ligante Ecobinder, del cual se cuenta con muy poca información en la literatura. En base a los resultados obtenidos, este material presenta, tal como fue mencionado en la Parte 1 - Antecedentes (Sección

“Ligantes orgánicos usados en la fabricación de ladrillos MgO-C – Alquitrán - Alquitrán modificado” (II-2)) características de un semicoque, aunque no completamente transformado, quedando aún componentes del alquitrán original. A diferencia de la resina Resol, este ligante presenta un grado de ordenamiento de la estructura carbonosa ya en el estado original.

En relación a la mezcla ER, sus propiedades resultan intermedias entre las de Resol y las de Ecobinder, debido a que durante el tratamiento de templado/curado, de acuerdo a los resultados obtenidos, no ocurren transformaciones significativas en su estructura, produciéndose únicamente el curado de la resina que une parcialmente a las partículas de alquitrán modificado. Las diferencias en las características de cada uno de los sistemas ligantes (Resol y mezcla ER) conducen a distintos comportamientos en relación a la resistencia a la oxidación, el rendimiento en carbono y el comportamiento mecánico.

Teniendo en cuenta lo discutido en la Sección “Caracterización de los ligantes curados - Mezcla ER” de esta parte del trabajo (II - 2.2) en relación al comportamiento a la oxidación de la mezcla ER, su mayor resistencia al ataque de la atmósfera oxidante, se basa en la presencia de una proporción mayor de Ecobinder. Producto del mayor grado de organización y orden que presenta este ligante gracias a la formación de la mesofase, su resistencia a la oxidación es mayor, como lo manifiesta el análisis del termograma isotérmico en aire, donde el Resol pierde la totalidad de su masa en 90 minutos aproximadamente (Figura 3.15), mientras que el Ecobinder alcanza esa condición en un tiempo casi tres veces mayor (Figura 3.20).

Por otra parte, el rendimiento de carbono estimado a partir de los termogramas en nitrógeno, que se basa en la composición de cada uno de los ligantes, resultó del 62 % para Ecobinder, mayor que el de Resol, que sólo alcanzó un 48 %. En base a esta información, se espera que la mezcla ER tenga un rendimiento más cercano al 60 %, más elevado que el de la resina fenólica.

Respecto al comportamiento mecánico de las probetas preparadas a partir de los dos sistemas ligantes, la resistencia de las muestras ER resultó un orden de magnitud menor que la de los discos de Resol. Esta diferencia se debe a la porosidad presente en las probetas ER que tiene su origen en el método de conformado, sumada a las características del material carbonoso presente en cada caso: las probetas de Resol curado consisten en una red tridimensional unida covalentemente, mientras que las ER curadas corresponden a partículas sólidas

débilmente unidas (mecánicamente y en algunos casos, a través de la resina curada que actuaría como puente entre ellas).

III. Ligantes carbonizados

1. Resol

Las muestras de Resol curadas presentaron un color rojizo translúcido, mientras que las muestras tratadas a alta temperatura cambiaron a color negro y se volvieron opacas (Figura 3.21). Además, exhibieron diferentes grados de deformación de la forma original, que dependieron de la temperatura de tratamiento, producto de los cambios volumétricos asociados a la eliminación de volátiles, la evolución de la porosidad y la contracción de la estructura al producirse una fase más condensada (Bathia, 1984; Rand y McEnany, Parte I, 1985). Las muestras tratadas a 1000°C mostraron una significativa pérdida de masa, notoria a simple vista.

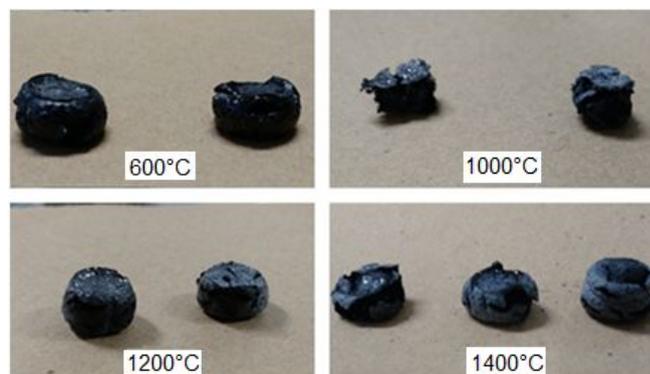


Figura 3.21 Probetas de Resol carbonizadas.

En la Figura 3.22 se muestran los espectros de FTIR para el Resol tratado a las diferentes temperaturas, junto con el del ligante curado (190°C).

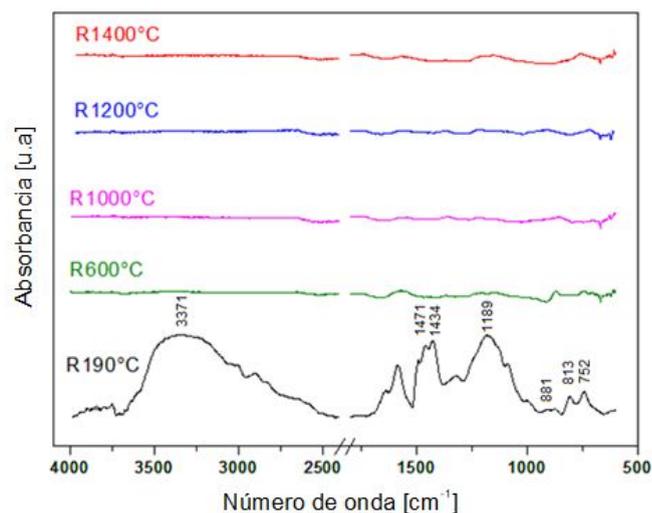


Figura 3.22 Espectros FTIR para el Resol carbonizado a distintas temperaturas.

El análisis por espectroscopia IR se usa para reflejar la variación de las características de la estructura orgánica durante la etapa de descomposición. A 600°C, los picos de absorción a 881, 813 y 752 cm^{-1} , que corresponden al estiramiento del enlace benceno-hidrógeno fuera del plano del anillo aromático, son muy poco intensos y por encima de esta temperatura desaparecen. Esto significa que se completa la escisión de estos grupos funcionales. El ligante se transforma en carbono vítreo inorgánico y el principal mecanismo de carbonización es la eliminación de hidrógeno aromático, que puede ir acompañado de generación de H_2 (Zhang, 2017). El pico correspondiente al estiramiento del anillo bencénico (1592 cm^{-1}) disminuye su intensidad notoriamente en el resol tratado a 600°C y desaparece a mayores temperaturas. Sucede lo mismo con los picos en la zona de 1400 cm^{-1} , correspondientes a los puentes metileno. A partir de esta temperatura también se observa la desaparición de la banda ancha a 3371 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento O-H en el fenol (puente de hidrógeno intermolecular). Estas observaciones están de acuerdo con las reacciones de fragmentación y corte de cadenas que suceden durante la degradación del Resol (Manfredi, 2000).

En la Figura 3.23 se presentan los difractogramas obtenidos para muestras de Resol tratado entre 600°C y 1400°C, incluyendo el del ligante curado (190°C).

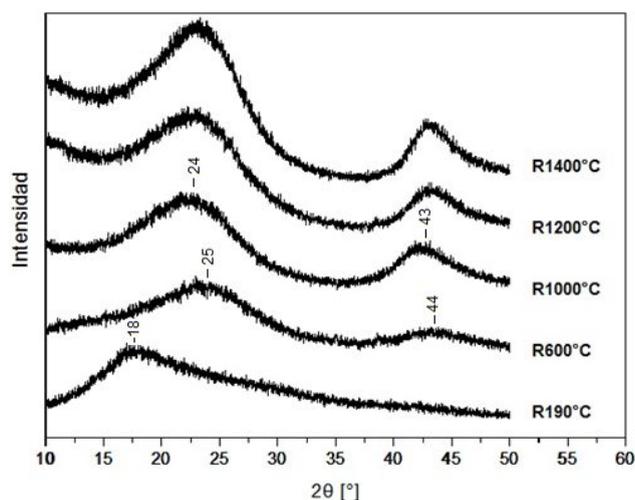


Figura 3.23 Difractogramas de Rayos X de Resol curado y tratado a distintas temperaturas.

En todas las muestras tratadas se observa la aparición de una banda ancha con un máximo cercano a $2\theta=24^\circ$ y una segunda a mayores ángulos, $2\theta\approx 43^\circ$, de menor intensidad. Ambos picos se relacionan con las reflexiones (002), (100) y (101) de materiales de carbono similares al grafito (Zhang y col., 2017), indicando un grado de organización mayor que el presente en la resina curada, característico del carbono vítreo (Ko y col., 2000) que contiene pequeños dominios cristalinos (Rand y McEnany, Parte I, 1985). En el Resol tratado a 600°C , estas bandas son bastante menos intensas, y están desplazadas en su posición angular respecto al ligante carbonizado a mayores temperaturas, manifestando incluso la presencia de la banda con el máximo a $2\theta=18^\circ$ de la resina curada, y que desaparece completamente a partir del tratamiento a 1000°C .

La intensidad de los dos picos de difracción de los materiales carbonizados aumenta con la temperatura del tratamiento, debido al aumento en el tamaño de los dominios de hexágonos de C-sp^2 en el plano (plano basal en el grafito) y en el grado de apilamiento de estas regiones. Estas dimensiones estructurales se denominan respectivamente como: “tamaño de cristalito” o “tamaño del plano microcristalino”, designado como L_a , y “altura/tamaño de apilamiento”, designado como L_c . Los valores de L_a y L_c en los materiales carbonosos se definen considerando que luego del tratamiento térmico se forman pequeñas unidades estructurales básicas; en el caso de la resina fenólica, consisten en un número reducido de capas paralelas orientadas al azar. En este caso, una forma más realista de describir la estructura es considerarla como formada por una masa de cintas enmarañadas de material carbonoso en capas, que se han producido por condensación de las cadenas de

polímero originalmente presentes en los precursores. Como se mencionó en la Parte 1 - Antecedentes Sección “Carbonización de los ligantes orgánicos” (III), estas cintas se apilan para formar las llamadas “microfibrillas”, que se unen en los bordes de las cintas distorsionadas y defectuosas. A temperaturas superiores a 1000°C, los defectos van reduciéndose gradualmente y se generan regiones de mayor tamaño de cintas apiladas y ordenadas. En este tipo de estructura, las distorsiones son mayores que aquéllas de carbono grafitizable (Rand y McEnany, Parte I, 1985).

A partir de los picos de difracción pueden estimarse L_a y L_c , usando la ecuación de Scherrer 3.2 (Ko y col., 2000; Zhang y col., 2017):

$$L_i = (k * \lambda) / (B \cos\theta_B) \quad \text{ecuación (3.2)}$$

donde λ es la longitud de onda empleada en el barrido (en este caso, $\text{CuK}\alpha = 1,542 \text{ \AA}$) y k vale 0,90 para L_c y 1,84 para L_a . Además, $2\theta_B$ es la abscisa del máximo de intensidad y B es el ancho medio (en radianes), que se calcula con la ecuación 3.3:

$$B = (b^2 - \beta^2)^{1/2} \quad \text{ecuación (3.3)}$$

siendo b el ancho medido experimentalmente y β el ancho instrumental. Este último parámetro se midió como el ancho medio del pico de silicio (Si) más cercano al pico más intenso de la muestra (aproximadamente $2\theta \sim 25^\circ$; ancho medio del silicio 0,01 rad), para lo cual se realizaron tres corridas y se promediaron los valores obtenidos. En la Figura 3.24 se esquematizan los parámetros utilizados en el cálculo de L_c y L_a .

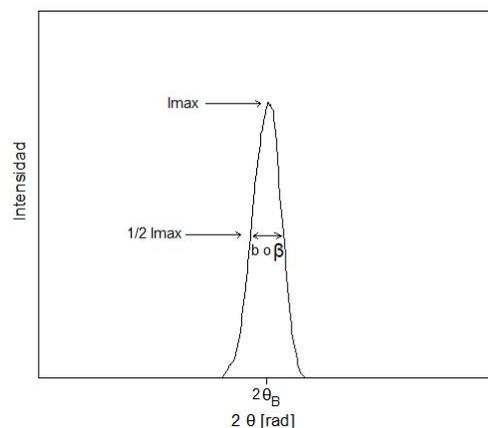


Figura 3.24 Parámetros para cálculo de L_a y L_c .

En la Figura 3.25 se grafica la variación de los valores de La y Lc calculados para Resol tratado a distintas temperaturas.

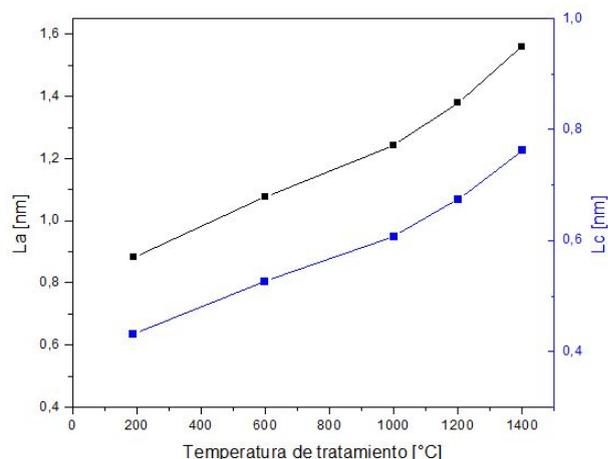


Figura 3.25 Parámetros La y Lc para Resol tratado a diferentes temperaturas.

El parámetro La, que se relaciona con el tamaño de la zona cristalina en el plano, aumenta con la temperatura de carbonización, variando entre 0,88 y 1,56 nm entre Resol curado (190°C) y tratado a 1400°C, respectivamente. Lc presenta la misma tendencia y varía entre 0,43 nm y 0,76 nm para las mismas temperaturas. En ambos casos, el aumento entre 600 y 1000°C se corresponde con lo reportado en la literatura para este tipo de ligantes (Zhang y col., 2017). Para Resol tratado a 1000°C, La tiene un valor de 1,24 nm y Lc de 0,61, en el orden de los hallados en bibliografía para resinas fenólicas (Ko y col., 2000), aunque algo más bajos. De acuerdo a los resultados del análisis por FTIR y DRX, ya a 600°C han ocurrido las principales transformaciones químicas involucradas en la pirólisis, a partir de lo cual la energía térmica podría utilizarse para aumentar la extensión de las zonas organizadas del material, y por esta razón crecerían La y Lc, y para eliminar defectos.

En la Figura 3.26 se muestran los espectros Raman para el Resol tratado a diferentes temperaturas, junto con el del ligante curado a 190°C.

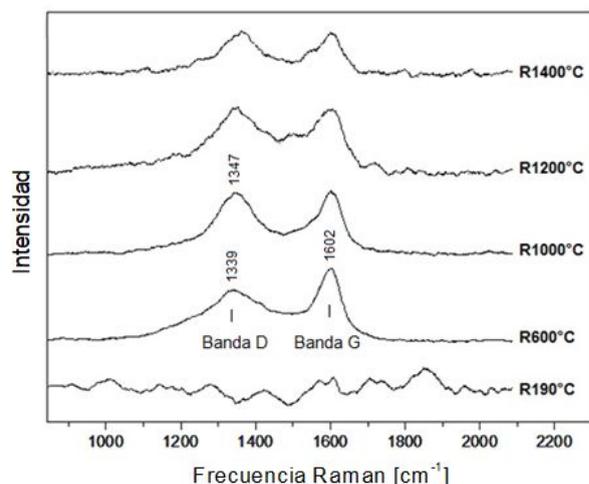


Figura 3.26 Espectros Raman para Resol tratado a distintas temperaturas.

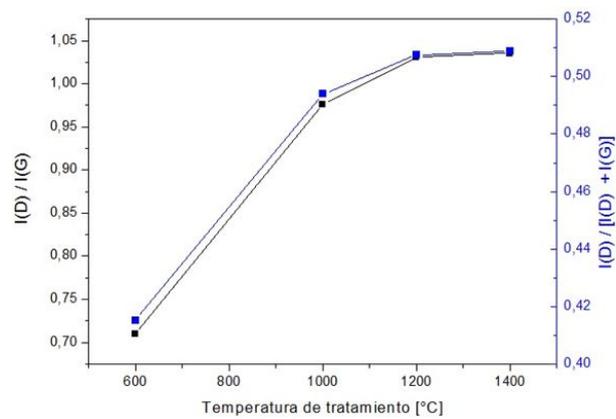
El Resol carbonizado muestra las bandas D y G (típicas de materiales carbonosos parcialmente ordenados) bien definidas a todas las temperaturas de tratamiento. La intensidad de los picos de las muestras carbonizadas disminuyó marcadamente respecto de los de Resol curados. Es probable que la baja intensidad de los picos se deba a la calidad de las probetas tratadas a alta temperatura.

A 600°C, la banda D presenta una intensidad menor que la banda G, relación que se equipara con el aumento de temperatura; a temperaturas mayores que las alcanzadas en este trabajo, esta relación se invierte (Ko y col., 2000; Ko y col., 2001). Además, esta banda se presenta deformada, con un desplazamiento hacia menores longitudes de onda (1339 cm^{-1}) respecto a la que se registra a temperaturas más elevadas de tratamiento (1347 cm^{-1}), y también exhibe un mayor ancho. Esto indica que el grado de ordenamiento alcanzado es inferior al que se logra a las mayores temperaturas. La posición del máximo de la banda G, que en el grafito aparece a 1580 cm^{-1} , se mueve a mayores longitudes de onda para el Resol carbonizado a temperaturas superiores a 600°C, debido a la contribución de una banda a 1620 cm^{-1} atribuida a carbono desordenado.

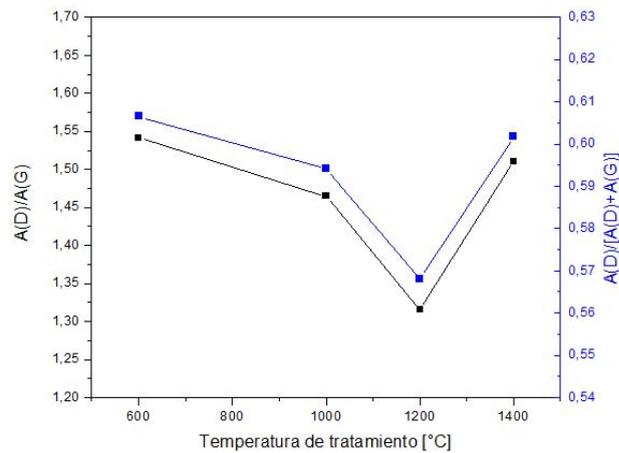
La relación entre las intensidades de la banda D ($I(D)$) y la banda G ($I(G)$) proporciona información sobre el grado de ordenamiento: una mayor extensión del orden resulta en una relación $I(D)/I(G)$ más baja (Van Doorn y col., 1990). Se ha encontrado que el tamaño en el plano de los microcristales se vincula con esta relación, de acuerdo a la ecuación 3.4 (Ferrari, 2000; Ko y col., 2001):

$$L_a = 4,4 * [I(D)/I(G)]^{-1} \quad \text{ecuación (3.4)}$$

No hay un acuerdo respecto a si la intensidad de las bandas se corresponde con las alturas o las áreas de las bandas D y G, si bien esta diferencia no es tan importante para grafitos desordenados como para carbonos amorfos (Ferrari y Robertson, 2000). Por ese motivo, en este caso se calcularon la relación de intensidades usando tanto la altura ($I(D)/I(G)$) como las áreas ($A(D)/A(G)$) de las bandas (Figuras 3.27). A partir de estas relaciones, se calculó el parámetro La usando la ecuación 3.4 (Figuras 3.28). No se incluyen en los gráficos a las probetas R curadas, dado que no muestran bandas bien definidas y no puede calcularse la relación de intensidades de los mismos.

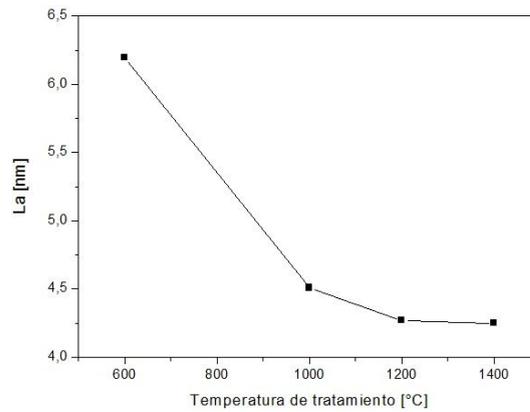


(a)

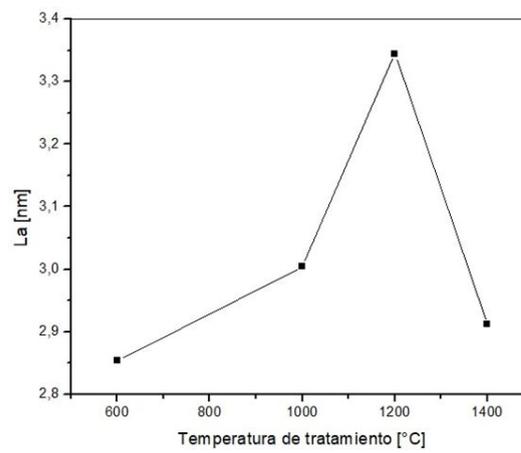


(b)

Figura 3.27 Relación de intensidades de las bandas D y G para Resol carbonizado calculadas en función de: a) alturas y b) áreas.



(a)



(b)

Figura 3.28 Parámetro La para Resol carbonizado calculado: a) con $I(D)/I(G)$ y b) con $A(D)/A(G)$.

Las relación de intensidades no sigue la misma tendencia si se la considera por alturas o por áreas (Figura 3.27); esta última es de mayor magnitud en todos los casos, incluso para el Resol tratado a 1200°C que muestra un mínimo de $A(D)/A(G)$ y de $A(D)/[A(D)+A(G)]$. De la misma manera, las tendencias y el rango de valores de La también es diferente en uno y otro caso (Figura 3.28), siendo más parecidos a lo reportados en la literatura los calculados con la relación de áreas. Sin embargo, en ninguno de los casos se obtiene la misma tendencia que la de los valores de La obtenidos a partir de los picos de los difractogramas de DRX, siendo los tamaños estimados por la relación de áreas mayores para todas las temperaturas.

Estas anomalías pueden atribuirse a la baja calidad de los espectros de Raman obtenidos con los fragmentos de muestras carbonizadas. Sería recomendable re-evaluar los espectros Raman una vez que se haya logrado mejorar la calidad de los mismos, por ejemplo usando muestras en polvo. En función de esto, los resultados obtenidos por espectroscopia Raman sólo tienen validez cualitativa.

En la Tabla 3.1 se muestran la masa residual, densidades y porosidades de las probetas de Resol tratadas a diferentes temperaturas.

Tabla 3.1 Masa residual, densidad global y porosidad aparente de Resol tratado a alta temperatura.

| Temperatura de tratamiento [°C] | Masa residual [%] | Densidad global [g/cm³] | Porosidad aparente [%] |
|--|--------------------------|---|-------------------------------|
| 600 | 60 ± 3 | 0,45 ± 0,01 | 59 ± 2 |
| 1000 | 17 ± 5 | 0,40 ± 0,11 | 65 ± 11 |
| 1200 | 56 ± 1 | 0,37 ± 0,01 | 65 ± 1 |
| 1400 | 50 ± 2 | 0,34 ± 0,01 | 68 ± 2 |

La densidad global de las muestras decrece con el aumento de la temperatura de tratamiento, al mismo tiempo que aumenta la porosidad. Las reacciones que ocurren durante la pirólisis de la resina, tienden a producir estructuras cada vez más condensadas y ordenadas, como se determinó por DRX y (parcialmente) por espectroscopia Raman, por lo cual se espera que la densidad del material sólido haya aumentado con la temperatura del tratamiento, como ha sido establecido por Bathia (1984) para piezas de una resina fenólica similar. Considerando los valores reportados en ese trabajo, se estimó un porcentaje de porosidad cerrada que varía entre 4% para 600°C, hasta 10-11% para las temperaturas de carbonización más elevadas. La porosidad obtenida para estas piezas es bastante más alta que la reportada en la literatura (Bathia y col., 1984) lo cual se atribuye a la velocidad de calentamiento, que puede haber sido elevada en relación a los cambios volumétricos que sufre el ligante, que oscilan entre el 30 y 50% en volumen (Rand y McEnany, Parte I, 1985; Bathia y col., 1984). Por otro lado, es posible que si el calentamiento resultó algo brusco, se haya producido una liberación abrupta de volátiles, comprometiendo la integridad de la pieza. Ambos procesos pueden ser la causa de la generación de poros y fisuras en el material. De hecho, en algunos casos las probetas aumentaron de volumen, se deformaron y se fisuraron, como puede observarse en la Figura 3.21.

A medida que se incrementa la temperatura de carbonización, se observa un descenso en la masa residual, que puede asimilarse al rendimiento de carbono; además, muestra un mínimo en las probetas tratadas a 1000°C. Este comportamiento difiere del reportado en la literatura para resinas fenólicas similares:

Bathia (1984) reporta valores de rendimiento más elevado, que sólo sufren una leve y continua reducción entre 600 y 1100°C. Teniendo en cuenta esta diferencia, y el hecho de que las muestras tratadas a 1000°C muestran que el material sólido de las mismas se consumió durante el tratamiento, se considera que los resultados obtenidos en este trabajo pueden estar afectados por el solapamiento de cierta oxidación, debido a que el sistema no es hermético, y queda atrapado aire entre las partículas de grafito (de hecho, el porcentaje de masa retenido por el Resol curado a 600°C y 900°C en nitrógeno fue de 65 % y 62 %, respectivamente, de acuerdo al análisis termogravimétrico, superior a los valores obtenidos en los tratamientos de carbonización). Esta es la razón por la cual la masa residual es cada vez menor, a pesar de que la estructura es cada vez más organizada. Esta situación es crítica a 1000°C, condición en la que posiblemente la tendencia a la oxidación supera la velocidad a la que se forman las estructuras más estables. Ya a mayor temperatura, el producto de la pirólisis alcanza un grado de orden tal que se vuelve menos sensible a la oxidación.

En la Figura 3.31 se muestran las curvas de ATG en condiciones isotérmicas (550°C) en aire, de las muestras de Resol tratadas a diferentes temperaturas de carbonización; también se incluye el termograma del material sin carbonizar.

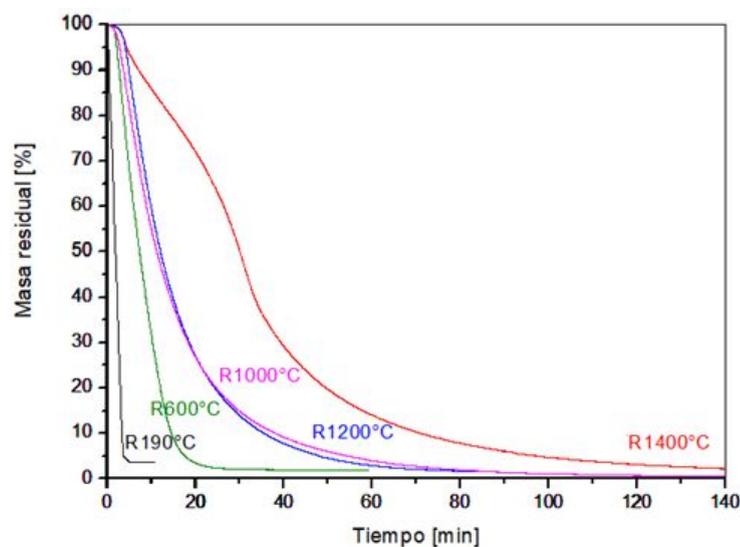


Figura 3.31 ATG isotérmico de probetas de Resol tratadas a distintas temperaturas (a 550°C).

Se observa un incremento en el tiempo requerido para que se consuma todo el material a medida que aumentó la temperatura de carbonización, excepto entre 1000°C y 1200°C: desde 12 minutos para Resol sólo curado, hasta 135 minutos para

Resol tratado a 1400°C. Este comportamiento implica una mejora en la resistencia a la oxidación en aire, atribuida al mayor grado de orden del material carbonoso.

Como puede observarse en la Figura 3.21, las muestras carbonizadas no satisfacen los requerimientos para ser ensayadas en compresión diametral con el fin de estudiar su comportamiento mecánico. Sin embargo, las mismas fueron ensayadas con el objetivo de determinar, a partir de su capacidad de soportar la carga, el grado de cohesión de las muestras y en función de esto, las características del material. En la Figura 3.32 se muestra a modo de ejemplo una curva tensión-deformación típica de las probetas R carbonizadas, donde se observan múltiples caídas de la tensión. Esto se debe a que estas probetas fallaron principalmente en la zona de los apoyos, producto de la elevada porosidad de las mismas, produciéndose la pérdida de pequeños fragmentos, sin que esto ocasionara el colapso de la pieza.

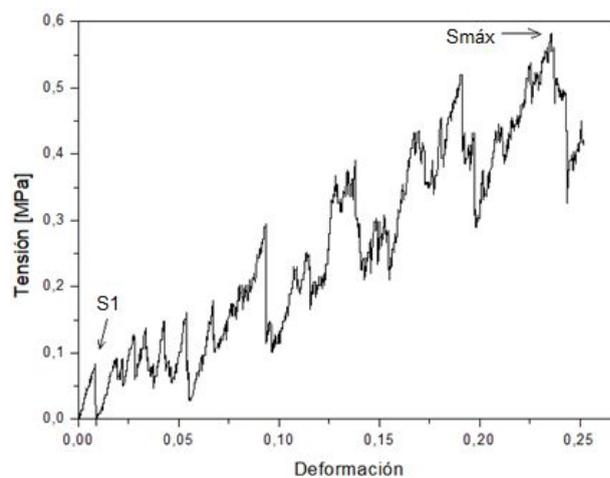


Figura 3.32 Curva tensión-deformación típica para probetas de Resol carbonizadas (1400°C).

En la Tabla 3.2 se reportan los rangos de resistencia mecánica en compresión diametral de probetas R tratadas a alta temperatura. El mismo se estableció usando la ecuación 2.5 (para considerar las diferencias de tamaño) y los siguientes valores: a) el límite inferior a partir de la primera caída de la tensión (S1) y b) el límite superior usando el máximo valor de tensión registrado durante el ensayo (Smáx).

Tabla 3.2 Rangos de resistencia mecánica en compresión diametral de probetas de Resol carbonizadas a diferentes temperaturas.

| Temperatura de tratamiento [°C] | Resistencia mecánica en compresión diametral | |
|---------------------------------|--|-----------------------|
| | Límite inferior [MPa] | Límite superior [MPa] |
| 600 | 0,1 | 0,2 |
| 1000 | 0,1 | 0,2 |
| 1200 | 0,1 | 0,3 |
| 1400 | 0,1 | 0,4 |

Producto de la calidad de las probetas, la resistencia mecánica estimada para el Resol carbonizado resultó dos órdenes de magnitud menor que la del ligante curado (47 MPa). La cohesión del material, indicado principalmente por el límite superior del rango de resistencia mecánica, muestra una mejora con el aumento de la temperatura de tratamiento, sobre todo a la mayor temperatura de carbonización. Teniendo en cuenta que la porosidad de las probetas aumentó con la temperatura del tratamiento, y los resultados previamente discutidos, esto indica que el sólido que se formó producto del tratamiento térmico presentó una estructura cada vez más fuertemente ligada, con un mayor grado de condensación y orden.

2. Mezcla ER

Las probetas de mezcla ER tratadas a alta temperatura presentan signos de “espumado” o de escape de material (Figura 3.33). Ese material espumoso es resistente a la manipulación y presenta grafito del lecho fuertemente adherido (que fue removido posteriormente por mecanizado). Esto evidencia la existencia de una fase líquida (mesofase) por la que pasa el Ecobinder durante la pirólisis. Además, las muestras se deformaron y, si bien no es tan notorio a simple vista como en el caso de las probetas R, en las probetas de mezcla ER tratadas a 1000°C también se produjo una pérdida de masa pronunciada.

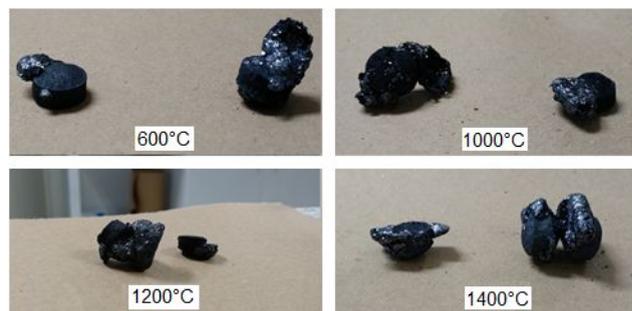


Figura 3.33 Probetas ER carbonizadas.

En la Figura 3.34 se muestran los espectros FTIR para la mezcla ER tratada a diferentes temperaturas y del sistema ligante templado/curado.

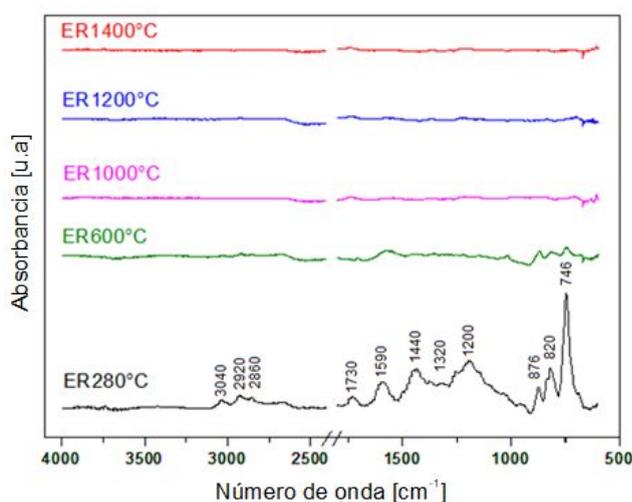


Figura 3.34 Espectros FTIR para la mezcla ER templada/curada y tratada a diferentes temperaturas.

Los espectros de los productos carbonosos demostraron claramente un cambio en la estructura química de los productos a medida que aumentó la temperatura en la que se llevó a cabo la pirólisis. La disminución de los hidrocarburos alifáticos a medida que se incrementó la temperatura del tratamiento es un resultado esperado, porque las temperaturas de pirólisis más altas favorecen la formación de carbonos aromáticos. Además, las bandas de grupos alifáticos unidos a compuestos aromáticos ($2850\text{-}2920\text{ cm}^{-1}$) desaparecieron por completo. Estos hallazgos indican que todos los carbonilos, hidroxilos e hidrocarburos en los alquitranes fueron eliminados gradualmente durante el proceso de carbonización. La condensación del anillo aromático tiene lugar por encima de 500°C y todos los grupos funcionales fueron eliminados a 1000°C (Öner y col., 2015).

En la Figura 3.35 se muestran los difractogramas de Rayos X para la mezcla ER tratada a diferentes temperaturas, junto con el del ligante templado/curado (280°C).

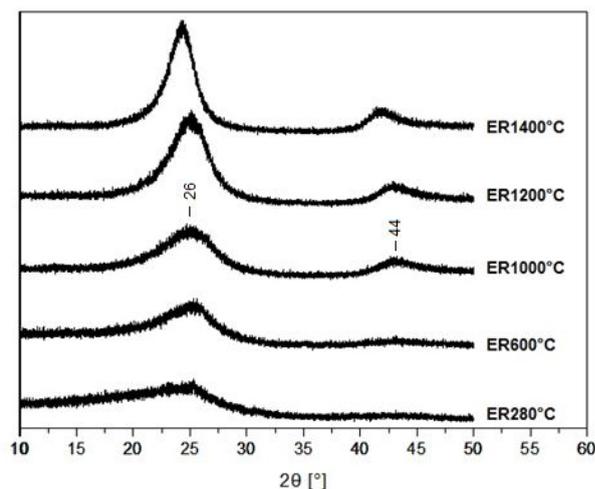


Figura 3.35 Difractogramas de Rayos X de la mezcla ER templada/curada y tratada a distintas temperaturas.

Hasta 600°C sólo se observa una banda ancha alrededor de $2\theta=26^\circ$, similar a la exhibida por el ligante sin tratamiento de carbonización (280°C). Por encima de 1000°C aparece además una banda alrededor de $2\theta=44^\circ$. Ambas bandas se van agudizando e intensificando con la temperatura (Souza Bitencourt, 2011; Zhang y col., 2014). La estructura muestra una clara tendencia a un mayor grado de ordenamiento, aunque no se alcance la temperatura de grafitización.

En la Figura 3.36 se muestran los valores de L_a y L_c obtenidos para la mezcla ER tratada a diferentes temperaturas.

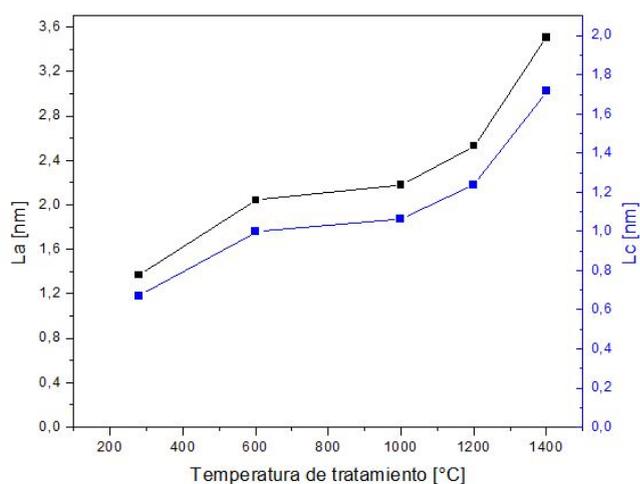


Figura 3.36 Tamaños L_a y L_c para mezcla ER tratada a diferentes temperaturas.

Tanto el tamaño de cristal (L_a) como la altura de apilamiento (L_c) muestran una tendencia ascendente con la temperatura, como era de suponer en base a la tendencia observada en los difractogramas de Rayos X. El valor de L_c varía entre 0,43 nm y 0,76 nm para temperaturas de 280°C y 1400°C, respectivamente, siendo menores a los valores reportados para semicoques pirolizados (entre 2,1 y 4,8 nm; Alvarez y col., 1999). El parámetro L_a varía entre 1,37 nm y 3,50 nm para las mismas temperaturas. El crecimiento de ambos tamaños característicos de los pequeños dominios ordenados a medida que aumenta la temperatura de carbonización es consistente con las transformaciones que se espera que ocurran en la mezcla en las condiciones en las que se llevó a cabo la carbonización, teniendo en cuenta que en este sistema ligante, parte del mismo (lo que correspondería al semicoque) ya se encuentra en un estado avanzado de la pirólisis.

En la Figura 3.37 se muestran los espectros de Raman para la mezcla ER con distintas temperaturas de tratamiento, incluyendo el del ligante templado/curado.

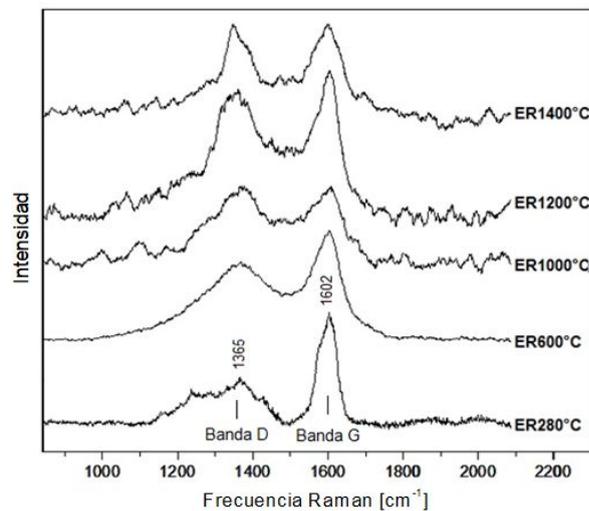
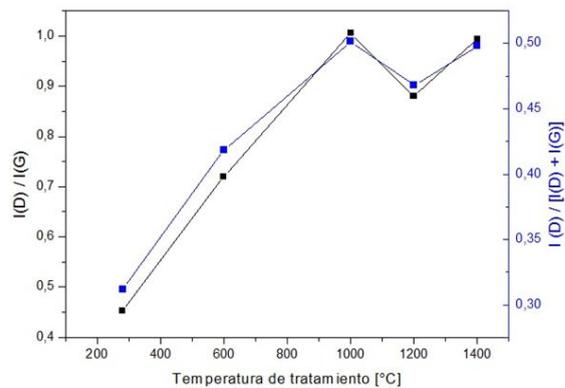


Figura 3.37 Espectros Raman para probetas de mezcla ER tratadas a distintas temperaturas.

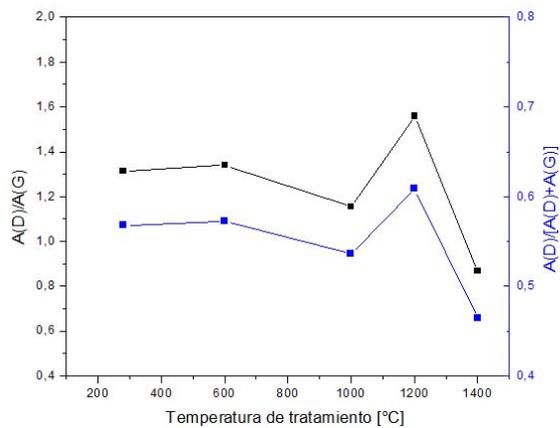
Las intensidades de los picos de la mezcla ER tratada a alta temperatura son notoriamente menores que en el ligante curado, por las mismas razones establecidas anteriormente para el Resol. A las distintas temperaturas de tratamiento muestran bandas D y G bien definidas en todos los casos, sin que se observe un desplazamiento marcado en sus máximos. Al igual que en las probetas de Resol, hasta 600°C se observa que la intensidad del modo D es menor que el modo G

(considerando principalmente la altura de las bandas), relación que tiende a equilibrarse a temperaturas mayores.

En la Figura 3.38 se grafican las relaciones de intensidades de los modos D ($I(D)$) y G ($I(G)$) considerando las alturas y las áreas, y con estas relaciones se calcula el La (Figura 3.39).



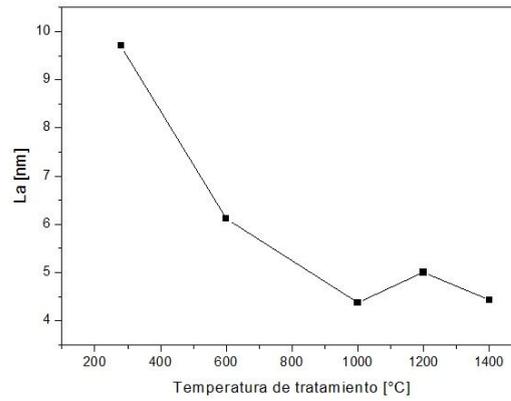
(a)



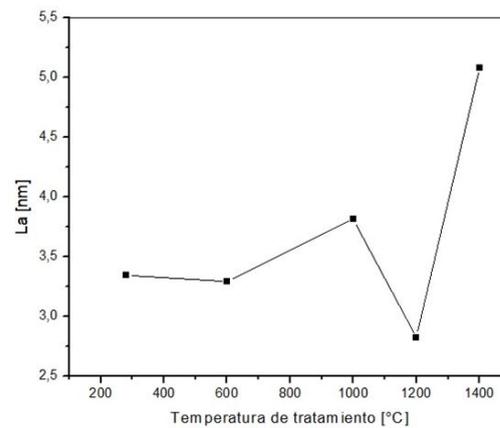
(b)

Figura 3.38 Relación de intensidades de bandas D y G para mezcla ER carbonizada: a) en alturas y b) en áreas.

Las mismas observaciones realizadas en el análisis de estos resultados para el ligante Resol se aplican en este caso. La relación de áreas arroja valores de La con una tendencia similar a la obtenida a partir de los picos de DRX a medida que aumenta la temperatura de carbonización, aunque de magnitudes mayores, incluso comparándolos con los informados en la literatura (Álvarez y col., 1999).



(a)



(b)

Figura 3.39 Parámetro La para la mezcla ER carbonizada calculado: a) con $I(D)/I(G)$ y b) con $A(D)/A(G)$.

En la Tabla 3.3 se muestran la masa residual, las densidades y las porosidades de las probetas ER tratadas a distintas temperaturas.

Tabla 3.3 Masa residual, densidad global y porosidad aparente de probetas ER tratadas a alta temperatura.

| Temperatura de tratamiento [°C] | Masa residual [%] | Densidad global [g/cm ³] | Porosidad aparente [%] |
|---------------------------------|-------------------|--------------------------------------|------------------------|
| 600 | 81 ± 6 | 0,73 ± 0,05 | 40 ± 6 |
| 1000 | 49 ± 9 | 0,71 ± 0,01 | 58 ± 1 |
| 1200 | 76 ± 6 | 0,61 ± 0,06 | 65 ± 2 |
| 1400 | 74 ± 1 | 0,53 ± 0,00 | 68 ± 3 |

La densidad global de las muestras ER decrece con el aumento de la temperatura de tratamiento, al mismo tiempo que aumenta la porosidad. La masa residual

muestra un mínimo en las tratadas a 1000°C. A pesar de que la porosidad de las probetas de ER templadas/curadas es mayor que las de Resol (36 % respecto a 0,6 %), con tratamientos por encima de 1000°C la misma se equipara en ambos ligantes.

En la Figura 3.40 se observan las curvas obtenidas por ATG a 550°C en aire de la mezcla ER tratada a diferentes temperaturas. Se incluye además la curva de la mezcla templada/curada (280°C).

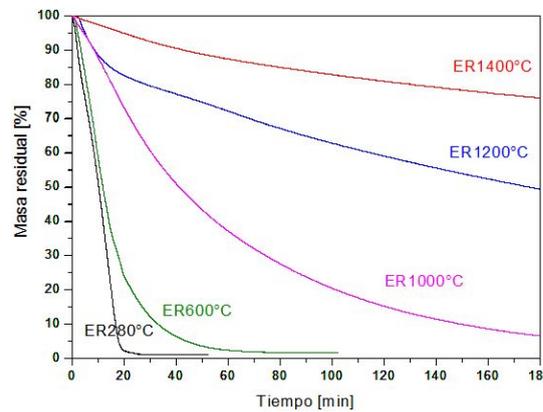


Figura 3.40 ATG isotérmico de probetas de mezcla ER tratadas a distintas temperaturas (a 550°C).

La resistencia a la oxidación del ligante aumenta significativamente a mayor temperatura de tratamiento, lo cual se hace notorio si se observa que a temperaturas mayores a 1000°C la masa no alcanza a ser nula dentro de los tiempos estudiados. A temperaturas por debajo de 1000°C la mezcla ER muestra un comportamiento similar al de un alquitrán mientras que a temperaturas superiores el comportamiento se asemeja al de un semicoque (Kumar y col., 2013). Teniendo en cuenta que la mezcla ER posee aportes de dos ligantes diferentes, es importante considerar que tanto la resina fenólica como ligantes a base de alquitrán modificado aumentan su resistencia a la oxidación en aire con el aumento de la temperatura de carbonización, como se muestra en la Tabla 3.4 (Souza Bitencourt, 2011), por lo que resulta lógico que de la combinación de ambos surja una mezcla que conserve dicha tendencia.

Tabla 3.4 Temperatura de oxidación total de ligantes carbonizados (Fuente: Souza Bitencourt, 2011).

| Ligante | Temperatura de tratamiento (a 2°C/min) [°C] | Temperatura de oxidación total [°C] |
|-------------|---|-------------------------------------|
| Resina | 1000 | 725 |
| | 1400 | 760 |
| Carbores® P | 1000 | 825 |
| | 1400 | 870 |

Al igual que en el caso de las probetas R, los discos ER carbonizados no presentaron la regularidad geométrica necesaria para estudiar el comportamiento mecánico a partir de los ensayos de compresión diametral, pero se utilizaron los resultados como una medida de la cohesión del material. En la Figura 3.41 se muestra una curva tensión-deformación típica para probetas ER carbonizadas. La rotura de las probetas siguió el mismo patrón que los discos R, rompiéndose principalmente en los apoyos, sin llegar al colapso total.

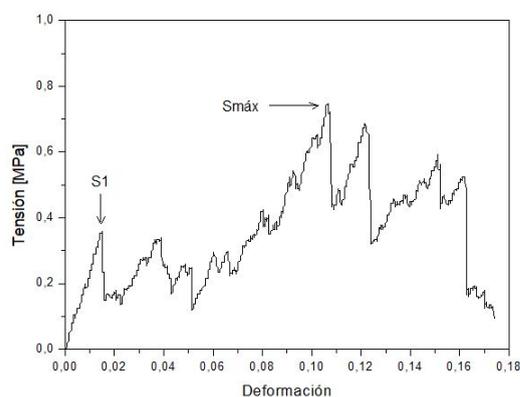


Figura 3.41 Curva tensión-deformación típica para probetas ER carbonizadas (1200°C).

En la Tabla 3.5 se muestran los rangos de resistencia mecánica en compresión diametral de probetas de mezcla ER carbonizadas. Se utilizó el mismo criterio que para las probetas de Resol, marcando como límite inferior de la resistencia mecánica la primera caída de la tensión (S1) y como límite superior la tensión máxima alcanzada durante el ensayo (Smáx).

Tabla 3.5 Resistencia mecánica en compresión diametral de mezcla ER tratada a diferentes temperaturas.

| Temperatura de tratamiento [°C] | Resistencia mecánica en compresión diametral | |
|---------------------------------|--|-----------------------|
| | Límite inferior [MPa] | Límite superior [MPa] |
| 600 | 0,4 | 0,9 |
| 1000 | 0,2 | 0,5 |
| 1200 | 0,4 | 0,8 |
| 1400 | 0,4 | 0,8 |

En todos los casos, las muestras ER tratadas a alta temperatura presentan una resistencia mecánica un orden de magnitud menor que las muestras ER curadas (1,6 MPa). En este sistema, la resistencia mecánica manifiesta un mínimo en las probetas tratadas a 1000°C, y no se observa una incidencia del grado de orden sobre estos valores. Es posible que la mala calidad de las muestras enmascare este efecto, ya que del aumento en el grado de organización de la estructura de este ligante a medida que se incrementó la temperatura de carbonización, manifestado principalmente en los difractogramas de DRX y en el comportamiento a la oxidación, se esperaría un mayor grado de cohesión y por ende, un incremento en la resistencia mecánica.

3. Comparación entre los ligantes carbonizados

Los análisis llevados a cabo en las probetas carbonizadas de los sistemas ligantes Resol y mezcla ER, permitieron establecer que en ambos casos se pierden completamente los componentes de naturaleza orgánica durante los tratamientos de carbonización, incluso en el realizado a más baja temperatura, como muestran los espectros de FTIR, para formar un sólido inorgánico con cierto grado de orden. En ambos casos, se puso en evidencia que la organización fue mayor a medida que aumentó la temperatura de carbonización. Sin embargo, en las condiciones experimentales en las que se llevaron a cabo los tratamientos, hubo un solapamiento de los procesos de oxidación, que ocasionaron pérdidas de masa excesiva, sobre todo en las probetas R carbonizadas a 1000°C.

En todas las condiciones estudiadas, las intensidades de los picos de DRX de la mezcla ER resultaron mayores que las de Resol, acentuándose este

comportamiento con el aumento de temperatura de tratamiento; la intensidad de las bandas de mezcla ER resultó 4 veces mayor en el caso de los tratados a 1400°C. Por otra parte, los tamaños La y Lc obtenidos por DRX resultaron en el doble del valor en la mezcla ER respecto a Resol para todas las temperaturas de tratamiento. El grado de crecimiento en la extensión de los dominios cristalinos (tanto medido a partir de La como de Lc) a la temperatura de carbonización más elevada (1400°C) resultó significativamente más elevado para las probetas ER (156%) que en las preparadas con Resol (77%), respecto de las probetas templadas/curadas y curadas, respectivamente.

Esta diferencia tan marcada en el grado de orden alcanzado por la estructura carbonosa en uno y otro caso se manifestó en la resistencia a la oxidación. En el caso de Resol tratado a 1400°C, luego de 140 minutos en aire a 550°C la muestra se oxida completamente. Para el mismo tiempo, la mezcla ER carbonizada en las mismas condiciones conserva un 80 % de masa residual, mostrando una clara superioridad en cuanto a resistencia a la oxidación. También el rendimiento en carbono, estimado a partir de la masa residual muestra diferencias entre los ligantes, que indican la mayor estabilidad de la estructura carbonosa que resulta de la carbonización del sistema ER.

En relación a las características de las probetas, en ambos casos manifestaron los efectos de la evolución de volátiles y las variaciones volumétricas, exhibiendo diferentes grados de deformación, dependientes de la temperatura de carbonización. La porosidad aparente aumentó en los discos de ambos ligantes al ser tratados a mayor temperatura, emparejándose en los dos sistemas en los tratamientos a 1200°C y 1400°C. La resistencia mecánica en compresión, determinada como un indicador de la cohesión de la estructura, resultó mayor en las probetas ER carbonizadas que en aquéllas obtenidas a partir de Resol para todas las temperaturas de tratamiento, en sintonía con lo mencionado anteriormente.

PARTE 4 - CONCLUSIONES

Con el trabajo realizado se lograron los objetivos generales y particulares planteados en el estudio de dos ligantes utilizados en la fabricación de ladrillos refractarios MgO-C: una resina fenólica tipo resol y un alquitrán modificado incluido en lo que se conoce como 'eco-binders':

- se establecieron sus características principales tal como fueron provistos, empleando técnicas específicas en cada caso; a partir de esta caracterización se identificaron particularidades del alquitrán modificado que no están disponibles en las hojas técnicas y los reportes disponibles sobre estos materiales, que generalmente provienen de las empresas que lo fabrican, y por ende, son poco informativos. Se estableció que el alquitrán modificado tiene características de un semicoque, pero que además contiene componentes que no han sido completamente transformados.
- se puso a punto la técnica de obtención de probetas curadas para cada uno de los ligantes (en moldes de vidrio y por prensado), teniendo en cuenta la forma en la que se utilizan estos ligantes en la industria, ya que el alquitrán modificado se emplea mezclado con la resina fenólica; durante esta etapa fue posible superar varios inconvenientes que presentó la obtención de las probetas curadas, diferentes para cada ligante.
- fue posible caracterizar los ligantes tal como se encuentran en los ladrillos MgO-C antes de ser comercializados y puestos en servicio, obteniendo información a la que difícilmente se tiene acceso en la bibliografía especializada. Si bien la presencia de las partículas inorgánicas afecta el comportamiento de los ligantes, los datos obtenidos representan un punto de referencia para comprender la respuesta del conjunto. A partir de estos datos se constató el hecho de que el alquitrán modificado tiene un grado de ordenamiento previo, inexistente en la resina fenólica, que le otorga una mayor estabilidad térmica y química.
- se estableció una metodología para la carbonización de los ligantes entre 600 y 1400°C adaptada al equipamiento disponible, y que permite reproducir condiciones de uso y de estudio de los ladrillos ligados con estos materiales. A partir de estos primeros resultados, será posible implementar mejoras para obtener probetas con mayor estabilidad volumétrica.

- se realizó la evaluación de los ligantes carbonizados, prestando especial atención al comportamiento frente a la oxidación en relación con el grado de orden alcanzado, que fue estudiado por diversas técnicas de análisis. Si bien ya se conoce el comportamiento general de ambos tipos de ligante, en este trabajo se establecieron cuantitativamente las diferencias en el grado de orden en función de la temperatura de tratamiento y de las particularidades de cada sistema.

Un aspecto que no logró ser abordado como estaba pensado originalmente fue el comportamiento mecánico de los ligantes carbonizados. Si bien fue posible obtener probetas con cierta integridad, el grado de deformación y la porosidad generada impidió hacer medidas a partir de las cuales estudiar este aspecto. Sin embargo, los datos obtenidos de la evaluación mecánica fueron utilizados como indicadores del grado de cohesión de los materiales carbonizados.

Si bien el trabajo desarrollado permitió adquirir experiencia en el estudio de estos sistemas complejos, cuya naturaleza cambia significativamente en función de la temperatura, hay aspectos en los que se encuentra en una etapa preliminar, sobre la que se espera poder implementar mejoras en el futuro. A continuación se listan algunos ejemplos:

- es conveniente realizar el análisis de Raman con muestras en polvo, buscando mejorar la intensidad de las bandas y la calidad de los espectros, para obtener resultados cuantitativos útiles,
- las condiciones del tratamiento térmico necesitan ser optimizadas, para reducir el solapamiento de la oxidación y evitar la deformación y deterioro de las probetas; para esto, el lecho de grafito podría reemplazarse por un flujo de gas inerte (argón o nitrógeno) y un horno en el que se pueda calentar en forma más controlada a temperaturas superiores a 1000°C.
- para la evaluación del comportamiento mecánico es imprescindible obtener probetas menos porosas y deformadas e idealmente, en el caso de que esto fuera posible, poder incluir la evaluación mecánica en caliente.

REFERENCIAS

Alvarez, C.; Criado, E.; Baudín, C. "Refractarios de magnesia-grafito". Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 31, 5, 397-405 (1992).

Álvarez, A.G.; Martínez-Escandell, M.; Molina-Sabio, M.; F. Rodríguez-Reinoso, F. "Pyrolysis of petroleum residues: analysis of semicokes by X-ray diffraction". Carbon 37, 1627–1632 (1999).

Aneziris, C.G.; Borzov, D.; Ulbricht, J.; Suren, J. "Low emission binders based on phenolic resins with carbo-resin additions for improved MgO-C refractories". Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR 2001, 631-634 (2001).

Aneziris, C. G.; Homola, F.; Borzov, D. "Material and process development of advanced refractories for innovative metal processing". Advanced Engineering Materials, 6, Vol 7, 562-568 (2004).

Benavidez, E.R.; Brandaleze, E.; Lagorio, Y.S.; Gass, S.E.; Tomba Martínez, A.G. "Thermal and mechanical properties of commercial MgO-C bricks". Revista Materia, Vol. 20, N°3, 571-579 (2015).

Bermejo, J.; Granda, M.; Menéndez, R.; García, R.; Tascón, J. M. D. "Thermal behaviour of extrographic fractions of coal tar and petroleum pitches". Fuel, Vol. 76, No. 2, 179-187 (1997).

Bhatia, G.; Aggarwal, R.K.; Malik, M.; Bahl, O.P. "Conversion of phenol formaldehyde resin to glass-like carbon". Journal of Materials Science 19, 1022-1028 (1984).

Boenigk, W.; Schnitzler, D.; Stiegert, J.; Buchebner, G.; Grassegger, S. "Carbores-A carbon speciality to improve the performance of refractories bound with phenolic resins". Eurocarbon 2000, 1st world conference on carbon, 9-13 (2000).

Boenigk, W.; Jacob, C.; Schnitzler, D.; Stiegert, J.; Anezeris, C. G.; Borzov, D.; Ulbricht, J. "MgO-C-bricks produced in a cold-mixing process using a graphitic binder system". Sonderdruck aus „stahl und eisen" 124 (2004), Heft 13, 46-51 (2004).

Buchebner, G.; Neuboeck, R.; Grassegger, S. "Carbon-Bonding – a New Milestone on Low Emission Magnesia- Carbon Bricks". Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR 2001 (Cancún, 2001).

Collett, G.W.; RAND B. "Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate". Thermochemica Acta, 41, Elsevier Scientific Publishing Company, 153-165 (1980).

Empresa Hexion. Fabricante de resinas fenólicas. Sitio web: <http://www.hexion.com/en-US/product-search?hawkcustom=en-US&it=Products&brand=Bakelite-Resins> (2018).

Empresa Plastics Engineering Company. fabricante de resinas fenólicas. Sitio web: <https://plenco.com/phenolic-novolac-resol-resins.htm> (2018).

Empresa Sprea Misr. Proveedor de resinas fenólicas. Sitio web: <https://www.spreamisr.com/en-us/phenolic-resole-resin/Products-show/Page/20> (2014).

Empresa Zen International. Sitio web: <http://www.zeninternational.net/product-lines/carbores/> (2018).

Enciclopedia EcuRed. Sitio web: <https://www.ecured.cu/Alquitrán> (2018).

Ewais, M. "Carbon based refractories". Journal of the Ceramic Society of Japan, 112 [10], 517-532 (2004).

Ferrari, A. C.; Robertson, J. "Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon". Physical review B, Vol. 61, No. 20, 14095-14107 (2000).

Figueiredo, A.; Bellandi, N.; Vanola, A.; Zamboni, L. "Technological evolution of magnesia-carbon bricks for steel ladles in Argentina", Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR 2001 (Cancún, 2001).

Gardziella, A.; Pilato, L.A.; Knop, A. "Phenolic Resins: chemistry, applications, standardization, safety and ecology". 2nd completely revised edition (2000).

Gardziella, A.; Suren, J.; Belsue, M. "Carbon from phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies". *Inter Ceram*, Vol. 41, No. 7/8, 461-467 (1992).

Gass, S. E. "Efecto de variables composicionales críticas en el comportamiento termomecánico de refractarios de MgO-C". Tesis Doctoral en Ciencia de Materiales, Facultad de Ingeniería, UNMdP, en curso (a ser defendida en septiembre 2018).

Jenkins, G. M.; Kawamura, K. "Structure of glassy carbon". *Nature*, Vol. 231, 175-176 (1971).

Jiang, H.; Wang, J.; Wu, S.; Wang, B.; Wang, Z. "Pyrolysis kinetics of phenol-formaldehyde resin by non-isothermal thermogravimetry". *Carbon* 48, 352-358 (2010).

Kanno, K.; Koike, N.; Korai, Y.; Mochida, I.; Komatsu, M. "Mesophase pitch and phenolic resin blends as binders for magnesia-graphited bricks". *Carbon* 37, 195-201 (1999).

Ko, T.H.; Kuo, W.S.; Chang, Y.H. "Microstructural changes of phenolic resin during pyrolysis". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 81, 1084-1089 (2001).

Ko, T.H.; Kuo, W.S.; Chang, Y.H. "Raman study of the microstructure changes of phenolic resin during pyrolysis". *Polymer composites*, Vol. 21, No. 5, 745-750 (2000).

Kumar, R.; Dhakate, S. R.; Mathur, R. B. "Strengthening of semicoke based carbon composites through multi-wall carbon nanotubes". *Applied nanoscience*, Vol. 4, Issue 5, 601-611 (2013).

Lee, W.E.; Moore, R.E. "Evolution of *in Situ* Refractories in the 20th Century". Journal of the American Ceramic Society, 81 [6], 1385-410 (1998).

Lee, W.E.; Rainforth, W.M. "Ceramic Microstructures: Property control by processing", Chapman & Hall, London (1994). Capítulo 8.

Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. "The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules". Academic Press (1991).

Manfredi, L.B. Tesis Doctoral: "Materiales compuestos a partir de resoles modificados y su degradación térmica". Facultad de Ingeniería, UNMdP - INTEMA (2000).

Manfredi, L. B.; Ginés, M. J. L.; Benítez, G. J.; Egli, W. A.; Rissone, H.;Vázquez, A.. "Use of epoxy-phenolic lacquers in food can coatings: characterization of lacquers and cured films". Journal of applied polymer science, vol. 95, 1448-1458 (2005).

Martín, Y.; García, R.; Solé, R.A.; Moinelo, S.R.. "Structural Characterization of Coal Tar Pitches Obtained by Heat Treatment under Different Conditions", Energy & Fuels, 10, 436-442 (1996).

Morchat, R.M.; Hiltz, J. A. "A TGA study correlating polymer characteristics with smoke and flammability properties of polyester and phenolic resins". Thermochemica Acta, 192, 221-231 (1991).

Natali, M.; Monti, M.; Puglia, D.; Kenny, J.M.; Luigi Torre, L.. "Ablative properties of carbon black and MWNT/phenolic composites: a comparative study". Composites: Part A, 43, 174–182 (2012).

Öner, F. O.; Yürümb, A.; Yürüma, Y. "Structural characterization of semicokes produced from the pyrolysis of petroleum pitches". Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 111, 15–26 (2015).

Pucheu, M. A. "Evaluación mecánica de materiales cerámicos porosos mediante ensayos de compresión diametral". Proyecto final de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería, UNMdP (2009).

Puglia, D.; Kenny, J. M.; Manfredi, L.B.; Vázquez. "Influence of the chemical composition on the thermal degradation and fire resistance of resol type phenolic resins". Materials engineering, Vol. 12, No.1, 55-72 (2001).

Rand, B.; McEnaney, B. "Carbon binders from polymeric resins and pitch. Part I: Pyrolysis behaviour and structure of the carbons". Br. Ceram Trans. J., 84, 157-165 (1985).

Rocha, V.G.; Blanco, C.; Santamaria, R.; Menéndez, R.; Granda, M.; Diestre, E. I. "Efecto del porcentaje y tipo de ligante en la estructura y propiedades de materiales compuestos carbono-magnesia". Materiales Compuestos 07 (2007).

Soni, N.; Shah, R. K.; Shrivastava, R.; Datar, M. "A study on the effect of heat treatment temperature on mesophase development in coal tar pitch". Carbon materials 2012, 141-145 (2013).

Souza Bitencourt, C. "Cerâmicas refratárias resinadas: fundamentos, análise crítica e efeito dos agentes grafitizantes e antioxidantes". Tesis de Maestría, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2011).

Tomiya, H. "Environmental friendly binder for refractories". Journal of the technical association of refractories, Japan, 30 [4], 287-291 (2010).

Van Doorn, J. ; Vuurman, M.A.; Tromp, P.J.J.; Stufkens, D.J.; Moulijn, J.A. "Correlation between raman spectroscopic data and the temperature-programmed oxidation reactivity of coals and carbons". Fuel Processing Technology, 24, 407-413 (1990).

Vanola, A.; Bellandi, E.N. "Refractarios: Medio ambiente y recursos naturales". Congreso Latinoamericano de Fabricantes de Refractarios ALAFAR 2008 (Buenos Aires, 2008).

Vidano, R.; Fischbach, D.B. "New lines in the raman spectra of carbons and graphite". *Journal of the american ceramic society*, Vol. 61, No. 1 y 2, 13-17 (1978).

Williams, P.; Taylor, D.; Leoni, H. "Advanced phenolic resin binder systems for magnesia-carbon refractories". *UNITECR'93 Congress*, 347-359 (1993).

Wolfrum J.; Ehrenstein G.W. "Interdependence between the curing, structure, and the mechanical properties of phenolic resins". *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 3173–3185 (1999).

Zhang, J.; Mei, G.; Xie, Z.; Zhao, S. "Firing mechanism of oxide-carbon refractories with phenolic resin binder". *Ceramics International*, 1-7 (2017).