

Corrosión de refractarios MgO-C de uso siderúrgico

Ing. Marcos N. Moliné

Directores

Dra. Analía G. Tomba Martínez

Dr. Pablo G. Galliano

2021



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/).

Corrosión de refractarios MgO-C de uso siderúrgico



Ing. Marcos N. Moliné

Directores

Dra. Analía G. Tomba Martínez

Dr. Pablo G. Galliano

2021

Agradecimientos

"El tiempo es la cosa más valiosa que una persona puede gastar" (Teofrasto – 300 a.C.). No hay palabras para expresar lo que significa que una persona dedique su tiempo, una porción de su vida que ya nadie se la va a devolver, en acompañarte en tu camino. Por esto me gustaría dedicar primero unas breves líneas para agradecer a todas las personas que han dedicado, de una u otra forma, parte de sí mismos en hacer posible esta Tesis Doctoral.

Si bien el doctorado en sí mismo ha sido un logro de estos últimos años, hay personas que a lo largo de mis 30 años me acompañaron y me permitieron llegar hasta este punto. Entre ellas, me gustaría agradecer a las que siempre estuvieron, casi como una caricia al alma, a mi familia, que soporta malestar, nervios y angustias, y que festejan con alegría cada nuevo paso que doy. A esos pilares en la vida, mi mamá Carina, mis hermanos Paz y Walter (con esas palabras siempre tan oportunas), mi prometida Daiana y todos esos amigos que formaron, forman y formarán parte de mí vida.

Junto con ellos, indefectiblemente, no alcanzan las palabras para describir el eterno agradecimiento que tengo hacia mis directores, la Dra. Analía G. Tomba Martínez y el Dr. Pablo G. Galliano. A ellos, excelentes profesionales y, más aún, excelentes personas. Gracias por la confianza, la infinita paciencia, el apoyo incondicional, la fuerza y por estar siempre presentes, sin importar el día que los necesité. Un verdadero placer el haber transitado esta aventura con ustedes.

A los miembros de la División Cerámicos, en especial a los Dres. Andrés Calvo y Sebastián Gass, por compartir en muchos aspectos el trabajo que llevó concretar la Tesis. Al Dr. Javier Camargo y el Téc. Martín Lere, sin cuya contribución no hubiera sido posible dar solución a algunos desafíos experimentales que enfrenté durante la tesis. Al Ing. Yuk Ming Xavier Hung Hung, y su amigo el Ing. Pablo Vázquez (de Cerámica Industrial Avellaneda), por su desinteresada y constante ayuda en la resolución de múltiples inconvenientes que se fueron presentando a lo largo del trabajo en el laboratorio. Y a los Dres. Andrea Camerucci, Laura Sandoval y Mariano Talou, que, sin estar directamente involucrados en el tema de la Tesis, estuvieron siempre dispuestos a colaborar en su desarrollo.

Mi agradecimiento a todo el personal técnico del INTEMA, especialmente a los Téc. Antonio Rivero, Fernando Trabadelo y la Lic. Vanesa Fuchs, cuya intervención en diferentes aspectos del trabajo de Tesis fue de gran ayuda para lograr su concreción.

También deseo agradecer al Ing. Norberto Bellandi, por el diseño, la fabricación bajo su supervisión y la provisión de los materiales refractarios que se utilizaron en esta Tesis Doctoral. A la Dra. Pilar Pena (ICV – España), los Dres. Nicolas Rendtorff y Gustavo Suarez (CETMIC – La Plata) y los Dres. Leonardo Santilli y Edgardo Benavidez (UTN – San Nicolás), gracias a quienes fue posible acceder al uso de técnicas clave para el desarrollo del trabajo de Tesis, no disponibles en nuestro laboratorio. Y a la Téc. María Lujan Dignani y la Ing. Silvia Camelli (IAS – San Nicolás), quienes generosamente colaboraron en la ejecución de ensayos que, de otra forma, no hubiera sido posible incluir en esta Tesis.

Finalmente, me gustaría extender este agradecimiento a los Dres. Josefina Ballarre, Esteban Aglietti y Pablo Botta, miembros de la Comisión de Seguimiento, por la orientación recibida durante el desarrollo de la Tesis. Del Dr. Botta, quien además integra la División Cerámicos, recibí siempre una valiosa ayuda incluso desde antes de iniciar el doctorado, cuando ingresé al grupo como estudiante de grado.

Índice

Resumen	1
Introducción	4
Capítulo 1 – Antecedentes	11
1.1. Ladrillos refractarios MgO-C	12
1.2. Escoria siderúrgica de cuchara	23
1.3. Corrosión de ladrillos MgO-C	30
1.3.1. Corrosión gaseosa	31
1.3.2. Corrosión líquida	38
Capítulo 2 – Caracterización de los materiales	44
2.1. Ladrillos refractarios MgO-C	45
2.1.1. Metodología experimental	47
2.1.2. Resultados y discusión	50
2.1.3. Conclusiones	67
2.2. Escoria siderúrgica	68
2.2.1. Metodología experimental	68
2.2.2. Resultados y discusión	70
2.2.3. Conclusiones	74
Capítulo 3 – Corrosión de los materiales	75
3.1. Corrosión gaseosa	76
3.1.1. Equipamiento	76
3.1.2. Metodología experimental	82
3.1.3. Resultados y discusión	86
3.1.4. Conclusiones	103
3.2. Rol protector de la escoria	105
3.2.1. Fundamento	105
3.2.2. Degradación ambiental de la escoria	106
3.2.3. Equipamiento	122

3.2.4. Metodología experimental	124
3.2.5. Resultados y discusión	127
3.2.6. Conclusiones	148
3.3. Corrosión líquida	151
3.3.1. Metodología	151
3.3.2. Resultados y discusión	153
3.3.3. Conclusiones	165
Capítulo 4 – Consideraciones finales	168
ANEXO	176
Bibliografía	178

R

Resumen

Resumen

Los refractarios óxido-C, desde su aparición en el mercado en los '80, se han consolidado como los principales materiales para el revestimiento de recipientes y piezas en contacto con fluidos metalúrgicos, acero líquido y escoria fundida. Dentro de esta familia, los refractarios MgO-C son los más utilizados en el revestimiento de trabajo de hornos de arco eléctrico, convertidores y cucharas. Las excelentes propiedades de este verdadero compuesto, donde cada componente aporta una cualidad única al material, promovieron el uso extendido de este producto en la industria, y generaron numerosa literatura sobre los principales factores que gobiernan su desgaste químico, mecánico y termomecánico. Pese a que la tecnología de estos materiales se encuentra en una fase madura, los requisitos siderúrgicos, cada vez más exigentes, obligan a continuar los trabajos de investigación en vistas a mantener o mejorar el rendimiento de estos refractarios. Incluso hay aspectos que aún requieren de una mayor atención, como es el efecto combinado de ciertas variables composicionales consideradas críticas sobre el comportamiento en servicio de los ladrillos.

La corrosión es la condición que más frecuentemente limita el tiempo de vida útil de los refractarios MgO-C, debido en parte a las elevadas temperaturas que prevalecen en el servicio, las cuales favorecen la reactividad química con el entorno, tanto gaseoso como líquido. En consecuencia, existe actualmente un amplio abanico de conocimiento generado en torno a este tema. Sin embargo, los estudios reportados sobre la oxidación de los materiales MgO-C, se han limitado casi exclusivamente a evaluar la reactividad frente al aire atmosférico, siendo poco exploradas otras condiciones que se producen durante el servicio del ladrillo, y que pueden tener un efecto similar sobre la pérdida de los componentes carbonosos. Por otra parte, aún quedan aspectos en relación al efecto de la composición del refractario sobre la resistencia a la corrosión por escoria que son cuestión de debate, como es el caso de la presencia de antioxidantes. Este trabajo de tesis se propone realizar un análisis sistemático de la influencia de variables composicionales consideradas críticas sobre distintas situaciones en las que se produce la corrosión de refractarios MgO-C. Tales variables corresponden al tipo de ligante (resina fenólica sola o combinada con alquitrán químicamente modificado), el contenido de grafito (8 o 12 % m/m) y la incorporación de antioxidante (aluminio). Los materiales

utilizados en la tesis fueron diseñados y fabricados especialmente en planta con la metodología usualmente utilizada para los productos comerciales. A diferencia de la mayoría de las investigaciones reportadas en la literatura, que han sido llevadas a cabo en materiales preparados en laboratorio, el uso de materiales fabricados industrialmente facilita la extrapolación de resultados a las condiciones de planta.

En relación con las diferentes condiciones en las que se evalúa la corrosión de los refractarios MgO-C estudiados, se consideran situaciones a las que se enfrentan los ladrillos en el caso de ser usados como revestimiento de cucharas de acería, de forma que los resultados obtenidos no sólo sirvan para generar conocimiento básico en aspectos poco abordados o que no han sido completamente resueltos, sino que también impacten en la práctica industrial. En vista a estos objetivos, se abordaron las siguientes condiciones:

- La *corrosión gaseosa*, producto del contacto con atmósferas gaseosas de diferente contenido de oxígeno. Esta parte de la tesis está enfocada en el comportamiento del refractario y cómo las variables composicionales tienen injerencia en su degradación. Para llevar a cabo esta tarea, se utilizó un equipo que fue diseñado y construido en el marco de la tesis, que permite el seguimiento continuo de la evolución del peso de la muestra y de la concentración de oxígeno en la atmósfera.

- La *oxidación en aire en presencia de escoria* la cual, solidificada sobre el refractario, actúa como barrera al paso del oxígeno (lo cual se conoce en la práctica industrial, pero de lo cual no hay reportes en la literatura). Además del efecto de las variables composicionales sobre la oxidación por el aire atmosférico, se tiene en cuenta el hecho de que las escorias siderúrgicas pueden sufrir degradación al estar expuestas a la humedad y CO₂ ambiental, lo cual produce su pulverización, afectando su función protectora. Esta parte del trabajo de tesis también incluyó el diseño y construcción de un equipo y una metodología *ad-hoc* para los ensayos, la cual incorpora ensayos de oxidación luego de diferentes tiempos de estacionamiento de la escoria.

La *corrosión líquida*, en la cual se produce el ataque químico de la escoria fundida al refractario y se busca establecer, mediante un análisis sistemático, el efecto de las variables composicionales. Para los ensayos de laboratorio se implementó el método de crisol (ensayo estático) y se utilizó como herramienta de análisis la simulación termodinámica.

I

Introducción

Introducción

Los *refractarios* son materiales cerámicos usados en grandes volúmenes en aquellos procesos industriales donde prevalecen elevadas temperaturas y el contacto con los medios corrosivos, por lo que son esenciales en las industrias básicas, tales como la siderúrgica, la petroquímica, el vidrio y la cementera. El principal consumidor de materiales refractarios, alcanzando valores superiores al 70 %, ha sido históricamente la industria siderúrgica, la cual provee de un insumo primordial para el desarrollo de cualquier economía (Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Peret y col., 2007; Snead y col., 2019; Biswas y Sarkar, 2020). Los refractarios siempre han jugado un rol clave en el costo y calidad final del acero, desafiando a sus fabricantes a una mejora constante en su diseño y manufactura, con vistas a lograr una mayor durabilidad, sin alterar la calidad final del acero. La evolución en la industria refractaria, de hecho, produjo que las siderurgias logren reducir su consumo desde más de 30 Kg de material refractario por tonelada de acero producido, a un promedio de 10 Kg/ton en las últimas décadas, siendo Japón uno de los países que ha alcanzado consumos más bajos (8 Kg/ton) (Biswas y Sarkar, 2020; Reynaert y Szczerba, 2020). Incluso, en base a las continuas investigaciones llevadas a cabo, se estima que el consumo futuro podría ser reducido a valores que rondan los 5 Kg/ton (Biswas y Sarkar, 2020).

El 95 % de la producción actual del acero se lleva a cabo por *colada continua*, cuya introducción en la industria siderúrgica data de la década del '60. Entre sus beneficios frente a los procesos previos, como el uso de lingoteras, se encuentran la mejor calidad y mayor volumen del acero, con un menor costo asociado (Louhenkilpi, 2014; Galliano y Cicutti, 2018). Durante la colada continua, el acero proveniente de la *cuchara de acería* es transferido al repartidor, el cual vierte material de forma constante y continua en el molde, donde comienza la solidificación del acero en contacto con las paredes, mientras es extraído simultáneamente desde la zona de enfriamiento (Figura I.1).

El éxito de esta tecnología depende de que el acero adquiriera su calidad final previo a la etapa de colada continua. Esto fue logrado mediante la introducción de la *metalurgia secundaria*, refundando la función de las cucharas de acería, que pasaron de servir sólo para el transporte del metal fundido a transformarse en un recipiente donde se realiza el ajuste de la composición del acero (etapa crítica también conocida como *afino*). En este

proceso el acero adquiere sus propiedades finales mediante ajuste térmico y limpieza química/física por burbujeo de gases inertes. Por reacción con la escoria líquida que sobrenada sobre el fundido, usualmente de carácter básico, se extraen las impurezas del metal (Schacht, 2004; Louhenkilpi, 2014; Galliano y Cicutti, 2018; Biswas y Sarkar, 2020).

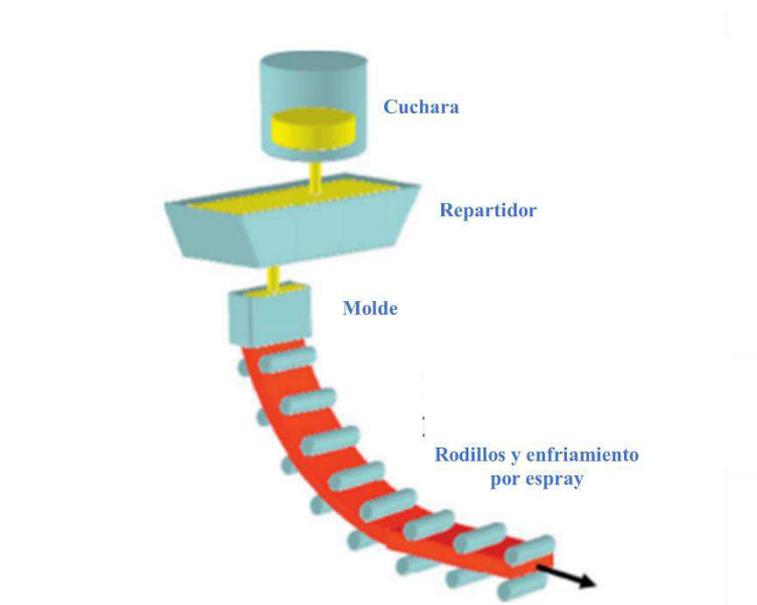


Figura I.1. Representación de la colada continua (adaptada de Louhenkilpi, 2014).

Las nuevas funciones de la cuchara trajeron aparejados requerimientos más exigentes a sus revestimientos refractarios de trabajo, aquéllos en directo contacto con el acero o la escoria. Estos revestimientos (mayormente ladrillos, aunque también pueden ser hormigones o preformados en la zona inferior de la pared y el piso) deben soportar condiciones químicas y mecánicas cada vez más agresivas, a mayores temperaturas y tiempos de exposición. Los primeros refractarios utilizados fueron ladrillos ácidos (es decir, a base de componentes del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$), de bajo costo y con buena resistencia al baño de acero. Sin embargo, debido a su susceptibilidad frente a la nueva escoria formada, actualmente se emplean *ladrillos básicos*, cuyo componente fundamental es MgO , debido a su mayor compatibilidad con las escorias básicas, y su elevada refractariedad. Los primeros ladrillos de esta clase fueron de base dolomita ($\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$, calcinada para dar $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$) y de magnesita (MgCO_3 , calcinado para dar MgO), ligados con alquitrán (Alvarez y col., 1992; Lee y Moore, 1998; Galliano y Cicutti, 2018; Biswas y Sarkar, 2020). En la década del '80, la industria japonesa

revolucionaría el mercado y potenciaría el uso de la colada continua con la introducción de los ladrillos *refractarios óxido-C*. Estos materiales, gracias a la incorporación del grafito, aumentaron notablemente su resistencia al ataque químico por parte de los fundidos (acero y escoria) y al choque térmico, gracias a una reducción en su mojabilidad y en su rigidez y a un aumento de su conductividad térmica, respectivamente (Alvarez y col., 1992; Jansen, 2012; Galliano y Cicutti, 2018).

Dentro de esta familia de ladrillos, los más ampliamente utilizados han sido hasta el presente los *refractarios MgO-C*, principalmente como revestimientos de trabajo de los recipientes siderúrgicos (Lasquibar y Ribera, 1989; Alvarez y col., 1992; Jansen, 2012; Bellandi y col., 2016; Gimenez y col., 2016). De la mano de su uso cada vez más extendido, se desarrollaron numerosas investigaciones relacionadas a los ladrillos MgO-C, tanto en el ámbito industrial como en el académico, enfocados principalmente en su rendimiento en condiciones similares a las de servicio. Como resultado, son abundantes las publicaciones sobre su resistencia a la corrosión por atmósferas oxidantes y su comportamiento frente a las escorias líquidas (tales como los artículos de Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Hashemi y col., 2006; Luz y col., 2011; Camerucci y col., 2012; Hu y col., 2018; Chen y col., 2019; Xiao y col., 2019; Ding y col., 2020; Reynaert y Szczerba, 2020; Ren y col., 2021), y su comportamiento mecánico en caliente (como por ejemplo, los trabajos de Fitchett y Wilshire, 1984a; b; c; Baudin y Alvarez, 1995a; b; Robin y col., 1998; Shigeki y Ichikawa, 1998; Baudin y col., 1999b; a; Musante y col., 2012; Zhu y col., 2017, 2019; Bahtli y col., 2018b; Chen y col., 2019; Cao y col., 2020; Cheng y col., 2021). Sin embargo, aún hay cuestiones que siguen siendo fuente de interrogantes en relación con estos refractarios, y nuevos desafíos como la obtención de materiales de ultra bajo contenido de carbono, la inclusión de nuevos antioxidantes, y el reemplazo del grafito tradicional por nano-carbonos, entre otros (Jansen, 2012; Galliano y col., 2014; Mukherjee y col., 2014; Senneca, 2017; Wang y col., 2018; Ding y col., 2019; Xiao y col., 2019; Ding y col., 2020; Rastegar y col., 2019; Gu y col., 2020; Cheng y col., 2021).

El ataque químico (*corrosión*) es la condición que más frecuentemente limita el tiempo de vida útil de los ladrillos refractarios MgO-C, debido en parte a las elevadas temperaturas que prevalecen en el servicio, las cuales favorecen la reactividad química con el entorno, tanto con los gases ambientales como con los fundidos (metal y escorias). En la literatura que abunda en el tema, se ha establecido que la oxidación del grafito está determinada por la difusión de especies gaseosas a través de la capa descarburada, y que

la corrosión por escorias involucra la penetración del fundido, la posterior disolución de las partículas de MgO y la oxidación del grafito en la interfase, entre los principales procesos intervinientes. Sin embargo, los estudios reportados sobre la oxidación de los materiales MgO-C, se ha limitado casi exclusivamente a evaluar la reactividad frente al aire atmosférico, siendo poco exploradas otras condiciones que se producen durante el servicio del ladrillo, y que pueden tener un efecto similar sobre la pérdida de los componentes carbonosos. Por otra parte, aún quedan aspectos con relación al efecto de la composición del refractario sobre la resistencia a la corrosión por escoria que son cuestión de debate, como es el caso del rol de los distintos tipos de aditivos antioxidantes.

En este contexto, este trabajo de tesis se propone como *objetivo general* analizar sistemáticamente la incidencia de algunas variables composicionales consideradas críticas y la interacción entre ellas, sobre el desgaste de refractarios MgO-C de uso siderúrgico. Se estudia el ataque de la atmósfera y de la escoria fundida, en condiciones similares a las que pueden tener lugar durante el servicio de los ladrillos. Como *objetivos particulares* se plantean:

- Caracterizar ladrillos refractarios MgO-C de diferentes composiciones, incluyendo el análisis de su evolución térmica.
- Diseñar metodologías a escala laboratorio mediante las cuales abordar la evaluación del comportamiento de refractarios MgO-C frente al ataque químico de gases calientes en condiciones similares a las de servicio.
- Evaluar el comportamiento a la corrosión por diferentes atmósferas gaseosas de ladrillos refractarios MgO-C.
- Estudiar el efecto de la presencia de escoria solidificada sobre la resistencia a la oxidación de refractarios MgO-C, considerando el efecto de su degradación ambiental.
- Evaluar el comportamiento de ladrillos MgO-C frente al ataque de una escoria siderúrgica mediante ensayos de laboratorio convencionales.
- Establecer los mecanismos de corrosión líquida y gaseosa, con ayuda de la simulación termodinámica y la caracterización del material previa y posterior a los ensayos.
- Estudiar el efecto de las variables composiciones seleccionadas sobre el comportamiento de ladrillos refractarios MgO-C frente a atmósferas oxidantes y escoria líquida.

Para llevar a cabo este trabajo se seleccionaron ladrillos refractarios diseñados especialmente, con composiciones controladas, y fabricados en planta con los mismos procedimientos usados para los productos comerciales. El uso de estos materiales representa una ventaja frente a los obtenidos en laboratorio al momento de relacionar los resultados obtenidos con la práctica real. Se estudiaron cuatro formulaciones que varían en el tipo de ligante orgánico (resina fenólica sola o combinada con alquitrán químicamente modificado, ambos ligantes actualmente en uso en producción industrial), el uso de un aditivo antioxidante habitual en estos materiales (aluminio metálico) o el contenido de grafito (8 o 2 % m/m). Además, los dos tipos de escorias de cuchara empleadas en los estudios llevados a cabo en el marco de la tesis fueron en ambos casos de origen industrial.

La presentación del trabajo de tesis se inicia con una revisión de los principales aspectos relacionados a los materiales y comportamientos estudiados (**Capítulo 1 – Antecedentes**). En el segundo apartado (**Capítulo 2 – Materiales**) se reportan los resultados obtenidos en la caracterización de los ladrillos refractarios MgO-C y las escorias siderúrgicas que fueron utilizadas en el estudio.

La tercera parte (**Capítulo 3 – Corrosión de los materiales**), que constituye el núcleo central del trabajo de tesis está dividida en tres subsecciones, en las que se reportan los resultados relacionados al impacto de las variables composicionales seleccionadas frente a la exposición de los refractarios a las siguientes condiciones:

1) *Corrosión por gases* en atmósferas oxidantes de diferente composición, a 1000 °C; se estudia la degradación química de los cuatro materiales debido a la interacción con el oxígeno. También se describe el equipo desarrollado para llevar a cabo este estudio, que permite el seguimiento de la variación de peso de la muestra refractaria y la concentración de oxígeno que la rodea, en simultáneo.

2) *Oxidación en aire* en presencia de escoria solidificada sobre la superficie expuesta de del refractario, a 1000 °C; se evalúa no solamente el rol protector de la capa de escoria, sino también cómo se ve afectado por su degradación ambiental. Se incluye la descripción de la metodología *ad-hoc* que se implementó para esta parte del trabajo y un análisis previo de los procesos que ocurren en la escoria al estar expuesta al medioambiente.

3) *Corrosión por escoria líquida* en condiciones estáticas, a 1600°C, en aire evaluada en un ensayo convencional; los resultados obtenidos se analizan considerando datos

generados en simulaciones termodinámicas y en la evaluación del ataque de gases oxidantes llevados a cabo previamente.

En el apartado final (**Capítulo 4 - Consideraciones finales**) se discuten posibles aportes de los resultados obtenidos a diferentes situaciones de la práctica industrial.

1

Antecedentes

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Ladrillos refractarios MgO-C

Los ladrillos refractarios constituidos por magnesia (MgO) y grafito (C) son materiales compuestos cuyas propiedades dependen tanto de su formulación original, composición y materias primas, como de su evolución fisicoquímica producto de las condiciones de servicio, temperaturas alcanzadas, gradientes térmicos y composición de la atmósfera, entre las principales. Están compuestos por diferentes fracciones granulométricas en las que se distribuyen las materias primas, como se describe a continuación, adoptando la microestructura que se muestra en la Figura 1.1.

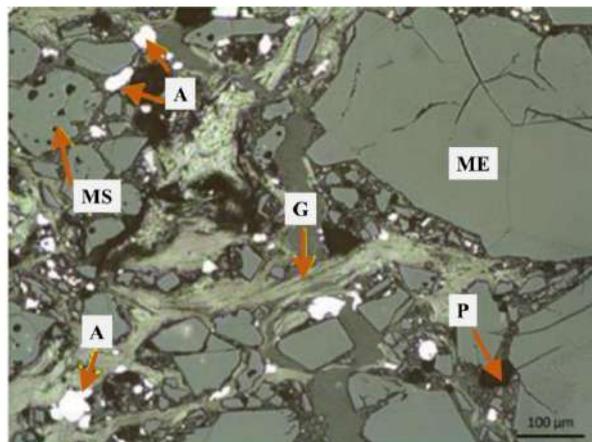


Figura 1.1. Microestructura típica de un ladrillo MgO-C (Gass, 2019).

MS: magnesia sinterizada; ME: magnesia electrofundida; G: grafito; A: antioxidante; P: poro.

Los **agregados** son los componentes de mayor tamaño, entre $\sim 0,1$ mm y ~ 6 mm, que constituyen la mayor parte del peso (o masa) del refractario (> 70 % m/m). Otorgan resistencia mecánica y química al conjunto, lo cual depende de la calidad de las materias primas que fueron usadas. La **matriz**, o fase ligante, está conformada por las partículas más finas (< 100 µm) combinadas con aglutinantes, generalmente orgánicos, que generan la unión entre las partículas (finos y agregados) y suele presentar una menor resistencia química y mecánica (Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Baudin, 2001; Zhang y col., 2001; Schacht, 2004; Ewais, 2004;

Sadrnezhaad y col., 2006; Mukherjee y col., 2014; Biswas y Sarkar, 2020; Ding y col., 2020; Cheng y col., 2021).

Además, como en todo refractario, hay poros, tanto abiertos como cerrados, y fisuras que se forman durante la etapa de fabricación. Estas discontinuidades, localizadas principalmente en la matriz y en la superficie con los agregados, constituyen puntos débiles en la estructura, formando canales por donde los líquidos siderúrgicos o gases atmosféricos pueden penetrar en el material. Sin embargo, la presencia de microporos también puede favorecer la resistencia al choque térmico (Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Baudin, 2001; Schacht, 2004; Ewais, 2004; Sadrnezhaad y col., 2006; Mukherjee y col., 2014; Bahtli y col., 2018a; Chen y col., 2019; Cao y col., 2020).

La particular microestructura de los ladrillos MgO-C resulta de la combinación de diferentes materias primas, cuyas características se describen a continuación.

❖ Magnesia

La magnesia (MgO) es la fase principal, formando los agregados gruesos y constituyendo parte de la matriz como partículas finas. Es de carácter básico, presenta una alta refractariedad (temperatura de fusión superior a los 2800 °C) y una densidad global entre 3,3 y 3,8 g/cm³, dependiendo principalmente de su pureza y porosidad. Este componente, confiere al material refractario su resistencia mecánica y química. La principal desventaja de la magnesia es su baja resistencia al choque térmico, debido a su elevado coeficiente de expansión térmica ($13,5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ entre 0 y 100 °C) y su moderada conductividad térmica (de $10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente, hasta $5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 500-600 °C).

La calidad de la magnesia, y por tanto sus propiedades, están ligadas tanto al tamaño del grano y la porosidad como al contenido de impurezas. Un menor tamaño de grano (mayor cantidad de bordes de grano), y una mayor porosidad representan, en principio, un debilitamiento en la resistencia química, siendo los bordes de grano la zona donde se concentran las impurezas, y por donde es más fácil que penetren fluidos corrosivos. Dentro de las impurezas más usuales se encuentran SiO₂, Al₂O₃, CaO, Cr₂O₃, FeO, Fe₂O₃, B₂O₃, presentes en fases secundarias de bajo punto de fusión, como la merwinita (3CaO.MgO.2SiO₂, Tf=1575 °C), la magnesioferrita (MgO.Fe₂O₃, Tf=1750 °C) y la monticellita (CaO.MgO.SiO₂, Tf=1495 °C), entre otras (Lasquibar y Ribera, 1989;

Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Redecker y col., 2016; Galliano y Cicutti, 2018).

El contenido de impurezas, por un lado, está relacionado con la forma de obtención de las materias primas, siendo las más usadas las obtenidas por el procesamiento de minerales, principalmente magnesita (MgCO_3), por su mayor pureza (97 % m/m) y accesibilidad. Otra forma de obtención de magnesia de elevada pureza (~ 96 % m/m), es el tratamiento termoquímico de aguas de mar ricas en sales de magnesio (Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004). La porosidad y el tamaño de grano, por otro lado, están dados por los post-tratamientos sobre el óxido obtenido, siendo los principales tipos de magnesia: *calcínada* (~ 900-1300 °C), *sinterizada* (~ 1500-2200 °C) y *electrofundida* (~ 2800 °C). Entre éstas, las de mejor calidad resultan las procesadas a mayores temperaturas, siendo las más utilizadas en refractarios tanto las sinterizadas, con un volumen de poros de 2 a 3 % v/v y tamaños de grano de 25 a 100 μm , como las electrofundidas, con 0,5 a 2 % v/v de porosidad y tamaños de grano superior a 100 μm , y hasta 200 μm (Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004; Biswas y Sarkar, 2020).

❖ Grafito

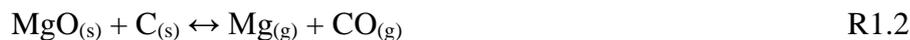
El grafito, una de las variables alotrópicas del carbono, es agregado a los refractarios MgO-C en porcentajes entre 5 y 30 % m/m, en forma de escamas ('flakes') que se distribuyen entre las partículas de magnesia. Este componente presenta una refractariedad que puede alcanzar temperaturas superiores a los 3000 °C en atmósferas reductoras, con una densidad global que oscila entre 1,6 a 2,0 g/cm^3 , según la pureza. El grafito presenta un coeficiente de expansión térmica menor que la magnesia ($8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), con una conductividad superior (~ 150 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 20 °C y 70 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 1000 °C). Las escamas de grafito utilizadas en los refractarios MgO-C presentan longitudes entre 100 y 500 μm , con 1 a 150 μm de espesor (Alvarez y col., 1992; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Zhang y Lee, 2003; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Sadrnezhad y col., 2006; Khanna y col., 2007; Biswas y Sarkar, 2020; Ding y col., 2020; Cheng y col., 2021).

El grafito proviene de yacimientos naturales, procesados mecánicamente mediante molienda y clasificados por flotación, o es sintetizado a partir de minerales que contienen carbono en diferentes formas alotrópicas, como el coque o los derivados de

petróleo, que son tratados térmicamente ($>2500\text{ }^{\circ}\text{C}$) en atmósfera reductora. Acorde a la calidad del mineral, y los procesos a los que se los somete, se obtienen diferentes calidades de grafito, siendo usualmente utilizados en los refractarios MgO-C aquéllos con una pureza mayor al 99 % m/m. Las impurezas están constituidas principalmente por materia volátil, azufre y “cenizas”, las cuales incluyen diversos óxidos (principalmente SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y Fe_2O_3), formando aluminosilicatos (micas, arcillas, feldespato), cuarzo, calcita (CaCO_3) o piritita (FeS_2) (Lee y Zhang, 1999; Zhang y col., 2001; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Khanna y col., 2007; Toyo Tanso, 2016; Bahtli y col., 2018a; Biswas y Sarkar, 2020; Dutta y Chokshi, 2020).

El grafito juega un rol crítico en los ladrillos MgO-C, mejorando notablemente la resistencia al choque térmico, gracias al aumento en su conductividad térmica y la reducción en su expansión térmica, y generando una mayor resistencia al ataque químico por las escorias siderúrgicas debido a su baja mojabilidad (Lasquibar y Ribera, 1989; Alvarez y col., 1992; Schacht, 2004). Adicionalmente, las escamas, por su morfología, dificultan el empaquetamiento y aumentan la tenacidad del compuesto (Ghosh y col., 2000; Ewais, 2004; Hashemi y col., 2006); además, contribuyen a la población de defectos con las típicas grietas Mrozowsky (Wen y col., 2008; Liu y Cherns, 2018; Arregui-Mena y col., 2021; Shen y col., 2021) que se originan durante su obtención (Baudin, 2001).

El contenido de grafito más utilizado en los ladrillos refractarios oscila generalmente entre 10 y 20 % m/m, limitándose a no más de 30 % m/m debido a que a mayores porcentajes pueden generar una pérdida excesiva de calor y alterar el contenido final de C en el acero por ‘pick up’ (Wang y col., 2018; Rastegar y col., 2019; Biswas y Sarkar, 2020). Sumado a esto, el carbono es susceptible a la oxidación a temperaturas moderadamente elevadas ($> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), que es una de las principales causas del deterioro de los ladrillos refractarios MgO-C en servicio. La *oxidación directa* corresponde a la reacción del C con el oxígeno ambiental (R1.1), la cual se vuelve crítica por encima de los $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la *oxidación indirecta*, también denominada “reducción carbotermal” (R1.2), se produce por la incompatibilidad termodinámica que presentan la magnesita y el carbono a temperaturas superiores a los $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Lee y Zhang, 1999; Ghosh y col., 2000; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Schacht, 2004; Hashemi y col., 2006; Sadrnezhaad y col., 2006; Camerucci y col., 2012).



❖ Ligante orgánico

Los ligantes orgánicos son adicionados en la formulación de los ladrillos MgO-C, de 3 a 7 % m/m, para unir las partículas (magnesia, grafito y aditivos antioxidantes, si los hubiera). Su incorporación permite la cohesión entre la matriz y los agregados gruesos, sin necesidad de utilizar tratamientos térmicos a alta temperatura, y favorece una distribución adecuada de partículas durante el mezclado. Estas ligas orgánicas son variadas, incluyendo principalmente alquitranes y resinas fenólicas (Schacht, 2004; Bahtli y col., 2018a; b; Shi y col., 2019; Gu y col., 2020; Luz y col., 2020). Adicionalmente, los ligantes orgánicos no producen alteraciones en los componentes principales (como es el caso del agua que puede hidratar la magnesia durante el mezclado), ya que son una fuente adicional de carbono una vez pirolizados. La *pirólisis* es la descomposición química, térmicamente activada, que ocurre por encima de 250 – 300 °C, y hasta ~ 1000 °C, por la cual se eliminan volátiles y se forma una estructura condensada de carbono residual (en atmósfera reductora o con baja presión de oxígeno). La liberación de volátiles resulta en un incremento en la densidad del sólido, con una contracción volumétrica del ligante entre 30 y 50 %, y produce, además, un aumento de la porosidad abierta. Cuando el ligante es parte de un material compuesto, estos procesos favorecen la fisuración, y si la adhesión con los componentes es fuerte, puede producir la ruptura y falla del producto (Rand y McEnaney, 1985; Boenigk y col., 2004; Schacht, 2004). Las uniones C-C del producto de la pirólisis favorecen la liga de la matriz, incluso a elevadas temperaturas y atmósfera reductora, si bien presenta respecto al grafito una estructura más desordenada, y menor resistencia a la oxidación. Debido a su elevado rendimiento en carbono residual, además de su bajo costo y accesibilidad, los ligantes orgánicos más utilizados en la fabricación de ladrillos MgO-C han sido los alquitranes y las resinas fenólicas (Rand y McEnaney, 1985; Aneziris y col., 2004; Boenigk y col., 2004; Schacht, 2004; Jun y Fenghaixia, 2015).

Los **alquitranes** son sustancias semisólidas, bituminosas y viscosas que se constituyeron como uno de los primeros ligantes utilizados en los ladrillos básicos. Son mezclas complejas de diversos compuestos orgánicos, obtenidos principalmente por

destilación, en ausencia de aire, de ciertas sustancias que contienen volátiles, como la hulla, el petróleo y algunas maderas resinosas. El más utilizado en la formulación de refractarios MgO-C es el proveniente del destilado de hulla, debido principalmente a la cantidad y al tipo de carbono residual formado. El rendimiento de carbono alcanza generalmente valores del orden del 80 % m/m, y el tipo de carbono generado es grafitizable a temperaturas muy elevadas (~ 2000 °C), gracias a la formación de una fase intermedia líquida y viscosa (mesofase). El carbono grafitizado adopta características similares a la del mismo grafito, con una estructura altamente orientada y una baja mojabilidad, gracias a lo cual presenta una elevada resistencia al choque térmico y a la delaminación. Adicionalmente, gracias a que impregna adecuadamente las partículas durante el mezclado, ayuda a una buena distribución de las partículas, generando una baja cantidad de poros en el producto refractario (Rand y McEnaney, 1985; Alvarez y col., 1992; Aneziris y col., 2004; Jun y Fenghaixia, 2015).

El alquitrán sufre el proceso de pirólisis desde ~ 300 °C (temperaturas superiores a su punto de ablandamiento), el cual inicia con la eliminación de especies cuyo peso molecular aumenta con la temperatura; también se produce un aumento en la viscosidad. A temperaturas de ~ 400 °C, las especies más pesadas (del orden de 2000 g/mol) se separan para formar una fase insoluble, anisotrópica, denominada *mesofase* (Collett y Rand, 1980; Rand y McEnaney, 1985; Buchebner y col., 2001). Al superar los 500 °C, el material solidifica como *semicoque*. Finalmente, a temperaturas cercanas a los 1000 °C, el material contiene grandes regiones en las que las capas están orientadas en una cierta dirección preferencial, lo que favorece la grafitización a mayores temperaturas.

Los ladrillos MgO-C ligados con alquitrán se someten a un tratamiento de templado ('tempering') entre 250 y 300 °C, en el que ocurren reacciones de deshidratación, eliminación de volátiles de bajo peso molecular y polimerización (Martín y col., 1996; Jiang y col., 2012; Pássera y col., 2021). Pese a las ventajas del alquitrán, este ligante se considera altamente nocivo para la salud y el medio ambiente, debido principalmente a la elevada cantidad de hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) producidos durante su pirólisis, sustancias altamente cancerígenas, y potencialmente nocivas para suelos y aguas (Rand y McEnaney, 1985; Lagoy, 1992; Buchebner y Grassegger, 2000; Ewais, 2004). Ese es uno de los motivos por el cual comenzaron a desarrollarse ligantes alternativos al alquitrán, como las resinas fenólicas.

Las **resinas fenólicas** son materiales poliméricos termorrígidos sintéticos, definidos como los productos de la condensación entre el fenol (C_6H_6O) y el formaldehído (CH_2O). Acorde a la proporción de reactivos y tipo de polimerización se generan dos tipos de resinas: resoles y novolacas. Las primeras se forman cuando la reacción de polimerización se realiza en exceso de formaldehído y catalizadores alcalinos, con una temperatura de entrecruzamiento de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Contrariamente, las novolacas se forman cuando el reactivo en exceso es el fenol y la reacción se lleva a cabo en medio ácido, entrecruzada en este caso mediante un agente de curado (hexametilentetramina) y tratadas a $120\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$ (Fitchett y Wilshire, 1984a; b; c; Rand y McEnaney, 1985; Aneziris y col., 2004).

El menor impacto en la salud y el medioambiente se debe a la reducción de sustancias nocivas liberadas durante su pirólisis, como son los hidrocarburos aromáticos liberados por los alquitranes; en este caso se eliminan hidrocarburos de bajo peso molecular y algunos grupos fenólicos, pero en menor proporción que en los alquitranes tradicionales. En contraste con el alquitrán, estos ligantes presentan un menor rendimiento de carbono residual ($\sim 45\text{ } \%$ m/m), el cual expone una estructura vítrea, más desordenada y no grafitizable, siendo de mayor rigidez y más fácilmente oxidable (Rand y McEnaney, 1985; Aneziris y col., 2004; Ewais, 2004; Schacht, 2004).

El mecanismo de descomposición de las resinas es complejo, incluyendo reacciones de condensación, oxidación, deshidratación y descomposición. Al inicio, entre 200 y $400\text{ }^\circ\text{C}$ se liberan compuestos de bajo peso molecular, como CH_4 , H_2O , CO/CO_2 o H_2 , y se condensa la estructura polimérica. El principal motivo por el que el carbono residual que se genera a partir de estos ligantes, denominado 'glassy carbon', no es grafitizable es que las reacciones ocurren en estado sólido, conduciendo a una estructura con un menor grado de organización que en el caso del producto proveniente del alquitrán. Sin embargo, a temperaturas superiores a los $1000\text{ }^\circ\text{C}$, se eliminan defectos y se extienden las regiones de mayor orden.

Los refractarios ligados con resina fenólica son sometidos a tratamientos térmicos entre 120 y $200\text{ }^\circ\text{C}$ para que se complete el curado del ligante (los productos comerciales consisten en un pre-polímero que está parcialmente reaccionado), el cual ocurre por entrecruzamiento. Si bien los ladrillos a base de resinas presentan un menor impacto ambiental y han logrado ser competitivos en reemplazo de aquellos ligados con alquitrán, las características del ligante y de los productos de su pirólisis pueden

producir efectos negativos sobre la rigidez y resistencia al choque térmico del refractario (Bellandi y col., 2004; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Biswas y Sarkar, 2020)

Las desventajas de la resina y las preocupaciones medioambientales crecientes llevaron en las últimas décadas al desarrollo de nuevos ligantes, más amigables con el ambiente y la salud y con propiedades mecánicas similares a las del alquitrán. Dentro de este grupo se encuentran los denominados ‘eco-binders’, siendo uno de los productos comerciales más utilizados el ligante *CarboRes*[®], (CARBONaceus RESin – Rütgers, Alemania), el cual suele emplearse combinado con resinas fenólicas. Este ligante proviene de un alquitrán de hulla de alto punto de fusión, químicamente modificado con agentes deshidrogenantes, y que produce un nivel muy bajo de aromáticos tóxicos, especialmente el benzopireno (< 300 ppm, 40 veces inferior que el alquitrán tradicional). La reducción en la cantidad de sustancias nocivas liberadas es acompañada, además, con un menor costo de producción comparado con las resinas fenólicas, manteniendo propiedades similares a los alquitranes originales, como son la densidad y la porosidad final de los ladrillos refractarios, junto con la cantidad y calidad del carbono residual (Bucheberner y col., 2001; Aneziris y col., 2004; Ewais, 2004; Schacht, 2004).

Según un estudio reciente (Pássera y col., 2018, 2021), el *CarboRes*[®] comercializado en polvo contiene una fracción del alquitrán original y semicoque. Cuando se combinan *CarboRes*[®] con una resina fenólica tipo Resol, la evolución térmica de cada componente de la mezcla (alquitrán, semicoque y resina) durante el rango de temperaturas entre ~ 200 y 1400 °C se produce en forma independiente, sin producirse entre ellos una interferencia significativa. El estudio mostró que el grado de organización del carbono generado por el ‘eco-binder’ con el aumento de la temperatura fue más elevado que en la resina, de tal modo que la mezcla resultó con una resistencia a la oxidación mayor que la de esta última.

❖ Aditivos antioxidantes

Los aditivos antioxidantes son sustancias incorporadas minoritariamente a la composición refractaria, con el principal objetivo de reducir la descarburación que sufren en contacto con el oxígeno medioambiental u otros compuestos oxidantes a elevadas temperaturas. Existen diversos tipos de estos agentes, que varían tanto en la cantidad empleada, que ronda entre 0,4 y 5,0 % m/m, como en el mecanismo por el cual

retienen al carbono dentro de la estructura y el rango de temperatura de mayor eficacia (Luz y Pandolfelli, 2007).

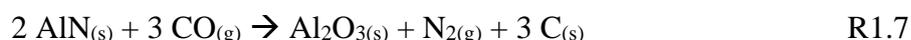
Genéricamente, los antioxidantes son agentes fuertemente reductores, con una mayor sensibilidad a la oxidación respecto del carbono (grafito o carbono residual), o bien, con una elevada reactividad con el propio carbono, actuando como “anclaje” del mismo. Adicionalmente, estos aditivos pueden reaccionar con otras sustancias, principalmente CO, CO₂ o N₂ presentes en los poros del material, culminando con la formación de diversos compuestos tipo carburos, óxidos o nitruros. La formación de nuevos enlaces cerámicos y/o la densificación por el rellenado de poros, asociados a la formación de compuestos secundarios, hace que los antioxidantes, además de su principal rol de protección a la oxidación, contribuyan al aumento en la resistencia mecánica del material (Baudin y Alvarez, 1995a; Baudin y col., 1999a; b). Diversos estudios indican, además, que la densificación también contribuye a la inhibición del ingreso del O₂ atmosférico, mejorando aún más la resistencia a la oxidación (Alvarez y col., 1992; Li y col., 1995; Schacht, 2004; Luz y Pandolfelli, 2007).

La lista de antioxidantes es vasta, siendo el SiC el primer aditivo incorporado en la década del '80, el cual fue rápidamente reemplazado por polvos metálicos (Al, Si, Mg), de amplio uso hoy en día. Otros antioxidantes, usados en menor proporción, se corresponden con aleaciones metálicas (Al-Si, Al-Mg, Al-Ca-Mg-Si), carburos (B₄C, Al₄SiC₄, Al₈B₄C₇, Al₄OC), boruros (B₄C, ZrB₂, CaB₂) o nitruros (Si₃N₄, AlN) (Schacht, 2004; Luz y Pandolfelli, 2007; Gokce y col., 2008; Jansen, 2012; Luz y col., 2016; Hu y col., 2018; Ding y col., 2019; Biswas y Sarkar, 2020; Cao y col., 2020). En la actualidad el desarrollo y uso de nuevos aditivos antioxidantes para refractarios con bajo contenido de carbono tales como los carburos de cromo o titanio (Cr₇C₃, TiAlC₂), boruro de lantano (LaB₆) o la aleación Si-Fe (Bakhtiari y col., 2017; Ding y col., 2019; Yang y col., 2020; Cheng y col., 2021) continúa siendo un tema de sumo interés

Entre los aditivos antioxidantes más tradicionales, el más extensamente empleado en los productos comerciales es el **aluminio** debido, entre otras causas, a su abundancia y menor costo. Este metal, con una pureza entre 99,5 y 99,9 % m/m (hierro y silicio son sus principales impurezas) es incluido en los refractarios MgO-C en forma de polvo fino (< 100 μm). El contenido óptimo de este aditivo se encuentra entre 2 y 5 % m/m, dado que una proporción menor generara efectos muy localizados, sin alterar significativamente la resistencia a la oxidación del ladrillo, mientras que contenidos más

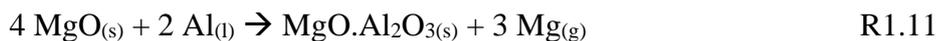
elevados reducen la resistencia mecánica del refractario, y finalmente a la corrosión, debido a la formación de una gran cantidad de poros abiertos (Baudin y Alvarez, 1995a; Baudin y col., 1999a; b; Zhang y Lee, 2001; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Sadrnezhaad y col., 2006; Luz y Pandolfelli, 2007; Gokce y col., 2008; Ding y col., 2019).

Los diversos estudios sobre ladrillos MgO-C con Al, concluyen que la mayor tendencia a la oxidación del metal no es el único factor que genera el efecto antioxidante (Zhang y Lee, 2001; Luz y Pandolfelli, 2007; Gokce y col., 2008; Jansen, 2012). Los resultados, sin embargo, divergen en el mecanismo que opera a temperaturas mayores que la de fusión del aluminio (660 °C). Como es conocido, las partículas de Al están cubiertas por una capa pasivante de óxido de aluminio (Al₂O₃), la cual se rompe al fundirse el metal, liberando el aluminio líquido. En este estado sucede la reacción con el carbono, disponible en sus alrededores, formando carburo de aluminio (Al₄C₃), según la R1.3. Posteriormente, el carburo puede combinarse con el nitrógeno de la atmósfera, formando la fase AlN, según la R1.4. A ~ 1100 °C, estos compuestos reaccionan preferencialmente con O₂ y CO proveniente de la atmósfera, como muestran las R1.6 y R1.7 para el caso del CO (Baudin y Alvarez, 1995b; a; Baudin y col., 1999b; a; Zhang y col., 2001; Gokce y col., 2008).



Alrededor de los 1100 °C también comienza la formación de espinela (MgAl₂O₄) a partir de la reacción de la magnesia y el aluminio, o las fases que lo contienen. Son diversas las reacciones (R1.8 a R1.13) que se han planteado para la formación de espinela (Baudin y Alvarez, 1995b; a; Baudin y col., 1999b; a; Zhang y col., 2001; Zhang y Lee, 2001; Gokce y col., 2008):





Se ha reportado (Baudin y col., 1999b; a; Zhang y col., 2001; Zhang y Lee, 2001; Gokce y col., 2008; Zhu y col., 2014, 2019; Rastegar y col., 2019) que estos nuevos sólidos contribuyen positivamente en la resistencia a la oxidación gracias a la creación de nuevas uniones cerámicas o al sellado de poros, debido a formación de ‘whiskers’ que se ubican en los mismos. Mientras que este último mecanismo se asocia a la formación de carburos y nitruros, la espinela contribuye con ambos. Sin embargo, algunos de los mecanismos de su formación implican la generación de especie gaseosas (R1.8 y R1.11), lo cual se asocia a la formación de porosidad. Por otro lado, las reacciones R1.8 a R1.13 involucran cambios volumétricos, que son positivos (ΔV entre 10 a 50 %) a excepción de R1.8 y R1.11 que conllevan variaciones negativas del volumen ($\Delta V = \sim -35\%$). Por otra parte, el magnesio gaseoso formado en estas últimas reacciones difunde hacia el exterior, donde se re-oxida para formar una capa protectora densa de magnesia. (Brezny y col., 1989; Baudin y Alvarez, 1995b; a; Baudin y col., 1999b; a; Zhang y Lee, 2001; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Gokce y col., 2008).

❖ Manufactura de ladrillos MgO-C

La manufactura de ladrillos comerciales MgO-C, como los mostrados en la Figura 1.2, incluye las siguientes etapas principales: a) la selección y acondicionamiento de las materias primas, etapa en la cual se atiende a los aspectos granulométricos (uso de diferentes cortes) y de calidad, b) el mezclado de los diferentes componentes, en función de la composición del ladrillo c) el conformado de la pieza y d) el tratamiento térmico. Usualmente se mezclan en primera instancia los agregados gruesos de magnesia y el grafito, junto con el ligante orgánico correspondiente. Luego de obtener una mezcla relativamente homogénea, se ajustan sus propiedades mediante la adición de las partículas finas de magnesia, incorporando finalmente los aditivos antioxidantes. El mezclado continúa hasta la obtención de una masa homogénea, que permita el posterior conformado de productos de la calidad requerida y reproducible.



Figura 1.2. Ladrillos MgO-C.

Los ladrillos MgO-C se conforman habitualmente mediante prensado uniaxial, que permite una rápida producción con la aplicación de altas presiones favoreciendo el empaquetamiento de las partículas (siempre que el sistema esté bien formulado, y se minimice la fricción con las paredes del molde). Los ladrillos MgO-C se suelen conformar con presiones entre 30 a 100 MPa, siendo mayor a 100 MPa en el caso que la formulación requiera una cantidad de carbono más elevada. Para reducir la porosidad generada en los ladrillos que tienen contenidos de grafitos elevados, se suelen aplicar ciclos de desairado. Si el contenido de grafito supera el 20 % m/m se pueden utilizar adicionalmente cámaras de prensado encerradas al vacío, lo que facilita el desairado durante el conformado.

Culminada la etapa de prensado, los ladrillos son sometidos a tratamientos térmicos, a temperaturas menores a 350 °C, dependiendo del tipo de ligante (como se mencionó en la sección anterior), para que este componente adquiriera el grado de cohesión final. Finalmente, se realizan los controles de calidad, se los empaca y se los comercializa.

1.2 Escoria siderúrgica de cuchara

Históricamente, la manufactura del acero ha implicado la obtención del metal a partir de minerales de hierro, en donde se encuentra en estado oxidado y acompañado de otros componentes (impurezas). Si bien el hierro es el cuarto elemento más abundante en la corteza terrestre (~ 5 % en peso), con más de 1000 variedades de minerales que lo contienen, los más utilizados (proporción de Fe superior al 70 % m/m) en la industria siderúrgica han sido la magnetita (Fe_3O_4) y hematita (Fe_2O_3); en menor proporción se emplean limonita ($\text{FeO}(\text{OH})$), siderita (FeCO_3), pirita (FeS_2) e ilmenita (FeTiO_3), entre otros. Las impurezas típicas incluidas en el mineral de hierro corresponden

principalmente a fases que contienen Na, Al, Si, P, S, K, y Ti, las cuales pueden tener efectos perjudiciales en el producto final de acero (Yildirim y Prezzi, 2011; Yang y col., 2014; Dutta y Chokshi, 2020).

Actualmente, la obtención del acero (previo a la etapa de colada continua) se lleva a cabo en dos procesos principales: *fundición* y *afino*. El primero de ellos (también llamada “metalurgia primaria”), es la fase en la cual se obtiene acero líquido con un elevado contenido de impurezas a partir del mineral de hierro y/o chatarra. Este proceso puede llevarse a cabo ya sea en una planta siderúrgica de tipo integral (Figura 1.3), con alto horno (BF = ‘Blast Furnace’) y convertidores LD (‘Linz-Donawitz’) o BOF (‘Basic Oxygen Furnace’), o en una planta con acería de horno de arco eléctrico (Yildirim y Prezzi, 2011; Yang y col., 2014; Dutta y Chokshi, 2020).

Debido al elevado contenido de impurezas que contiene el acero extraído de esta primera fase, es necesario someterlo a la etapa de afino (también llamada “metalurgia secundaria”), donde se realiza su ajuste termoquímico mediante procesos de desoxidación, desulfuración, y eliminación de gases atrapados (principalmente H₂ y N₂) e inclusiones, obteniendo así su calidad final. Estos procesos se llevan a cabo en las **cucharas de acería**, y particularmente en los hornos cuchara o LF (‘ladle furnace’), previo a la colada continua, utilizando variaciones térmicas, burbujeo de gases inertes (típicamente argón) o vacío (en caso de aceros especiales), entre otros (Yildirim y Prezzi, 2011; Yang y col., 2014; Dutta y Chokshi, 2020).

Durante las diferentes etapas del proceso, el acero líquido está siempre en contacto con una determinada escoria siderúrgica, la cual consiste en un líquido sobrenadante de carácter oxidico, diseñado para extraer y acumular las impurezas y componentes perjudiciales del metal. Estas escorias cumplen un rol primordial dado que, además de asegurar una buena retención de las impurezas o fases no deseables, funcionan como barreras o “paredes” flotantes, reduciendo el contacto del metal con la atmósfera, manteniendo una correcta temperatura de proceso y evitando la inclusión de impurezas externas o la re-oxidación del metal, gracias a lo cual el acero mantiene la calidad requerida (Shi, 2002; Luz y col., 2011; Yildirim y Prezzi, 2011; Yang y col., 2014).

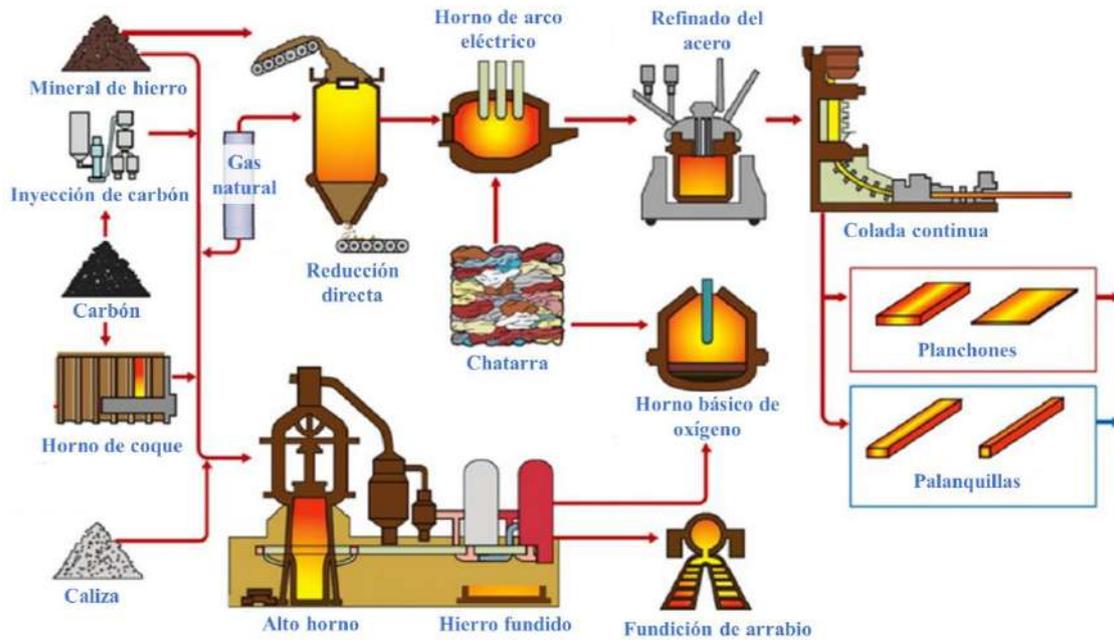


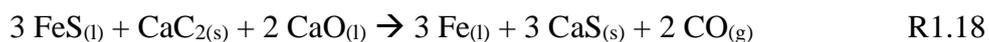
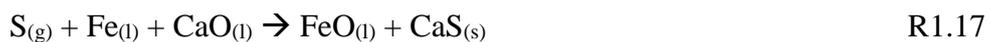
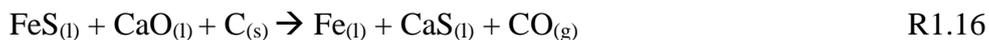
Figura 1.3. Proceso siderúrgico general (adaptado de Yang y col. 2014).

Según la etapa en la cual se generan, las escorias pueden ser divididas en dos principales grupos, denominadas “negras” o “blancas”. Las primeras corresponden a la metalurgia primaria y son ricas en óxidos de Fe y Mn, mientras que las segundas son las generadas en la metalurgia secundaria, principalmente en las cucharas de acerías, por lo que se caracterizan por su mayor basicidad (Shi, 2002; Luz y col., 2011; UNESID, 2011; Yildirim y Prezzi, 2011; Yang y col., 2014). Hoy en día, las escorias son químicamente diseñadas para obtener el mejor rendimiento en la etapa del proceso correspondiente, y proteger los refractarios de las paredes de los recipientes (revestimiento de trabajo) con los que están en contacto. (Shi, 2002; Luz y col., 2011; Yildirim y Prezzi, 2011). Particularmente, la química de las escorias blancas de las cucharas de acería (‘ladle furnace slag’, LFS) es variada, siendo dependiente de diferentes factores, entre los que se incluyen el tipo de acero que se busca obtener, el mecanismo utilizado para su limpieza y desoxidación, y hasta el tipo de refractario del revestimiento. En términos generales, sin embargo, todas están basadas en cuatro óxidos mayoritarios: CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, y un acumulado de componentes minoritarios, incluyendo principalmente FeO, Fe₂O₃, SO₃, K₂O, Na₂O, MnO, TiO₂, P₂O₅, S y P, entre otros (Posch y col., 2002; Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Enriquez Berciano y col., 2009; Setién y col., 2009; Papayianni y Anastasiou, 2012; Yang y col., 2014).

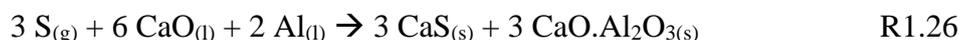
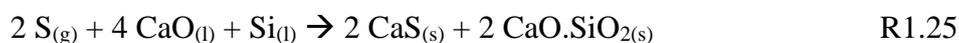
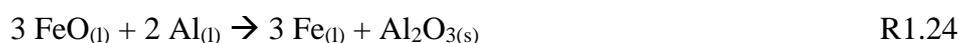
De acuerdo con sus principales componentes, las escorias se caracterizan por su *acidez* o *basicidad*. La *neutralidad* se define cuando la E1.1, tomando las relaciones en masa, es igual a 1; cuando esta relación menor a 1 la escoria es *ácida*, y cuando es superior a este valor, es *básica*. Esta relación suele simplificarse usando únicamente los componentes mayoritarios. Un ejemplo es el *índice de basicidad ternario*, definido como la relación en peso entre $\text{CaO}/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ (Schacht, 2004; Shi, 2004; Luz y col., 2013; Biswas y Sarkar, 2020).

$$\text{Basicidad} = \frac{\text{CaO} + \text{MgO} + \text{FeO} + \text{MnO} + \dots}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \dots} \quad \text{E1.1}$$

El contenido de CaO junto con el de MgO es superior al 50 – 60 % m/m en las escorias de cuchara. Estos dos óxidos son agregados deliberadamente, principalmente para garantizar la basicidad de la escoria, factor crucial para facilitar la limpieza del acero y la retención de las impurezas en la escoria. Adicionalmente, el MgO es agregado para proteger las paredes del recipiente, acrecentando la compatibilidad con los ladrillos MgO-C del revestimiento. Entre las reacciones que favorece la escoria se encuentra la desulfuración (R1.14 a R1.18, y R1.22); la eliminación del S es particularmente crítica ya que puede formarse FeS, que deteriora las propiedades mecánicas del acero en caliente; adicionalmente, otras reacciones que contribuyen a la limpieza de impurezas, tales como el fósforo o el silicio, son descriptas en R1.20 y R1.21 (Posch y col., 2002; Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Enriquez Berciano y col., 2009; Setién y col., 2009; Yildirim y Prezzi, 2011; Papayianni y Anastasiou, 2012; Yang y col., 2014; Dutta y Chokshi, 2020).



El contenido de SiO₂ y Al₂O₃ de la escoria de cuchara, por su parte, no suele ser superior al 40 % m/m, y depende del tipo “calmado” (desoxidado por medio de adición de metales, previo al colado) usado, ya sea empleando silicio o aluminio metálicos, R1.23 y R1.24 (Biswas y Sarkar, 2020; Dutta y Chokshi, 2020). Se ha informado, además, que el agregado de estos metales contribuye al proceso de desulfuración, según diversas reacciones, acorde a la disponibilidad de cada una de ellas, mostrando las más usuales en las R1.25 y R1.26 (Manso y col., 2005; Setién y col., 2009; Yildirim y Prezzi, 2011).



El resto de los componentes que forman la escoria se encuentran en diferentes proporciones, siendo usualmente menor al 5 % m/m, y provienen casi exclusivamente de la limpieza del acero mediante burbujeo de argón. Usualmente se pueden encontrar óxidos de hierro (FeO – Fe₂O₃) y óxido de manganeso (MnO). Otros componentes que pueden estar presentes, en cantidades menos significativas, son sulfatos, carbonatos y otros óxidos, como TiO₂ o K₂O (Posch y col., 2002; Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Enriquez Berciano y col., 2009; Setién y col., 2009; Yildirim y Prezzi, 2011; Papayianni y Anastasiou, 2012; Yang y col., 2014).

❖ Degradación ambiental

Luego de cada colada, la escoria líquida remanente en la cuchara (escoria blanca o escoria de LF) es trasvasada a otro recipiente o simplemente vertida en el piso, donde comienza su enfriamiento y solidificación, para luego ser transportada a los predios de disposición final al aire libre. De acuerdo con la política de cada planta, el enfriamiento puede ser natural o forzado, mediante el rociado con agua (Yildirim y Prezzi, 2011; Santamaria y col., 2018; Gencel y col., 2021). Ya cerca de la temperatura ambiente la escoria se encuentra en estado sólido, con características mineralógicas, morfológicas y granulométricas que dependerán de como haya sido realizada cada una de las etapas mencionadas previamente, además de la propia química inicial (Manso y col., 2005;

Tossavainen y col., 2007; Yildirim y Prezzi, 2011; Yi y col., 2012; Oluwasola y col., 2014; Lu y col., 2018; Montenegro-Cooper y col., 2019).

Durante el enfriamiento de la escoria blanca, se desarrollan tensiones mecánicas elevadas, originadas en gradientes térmicos internos producidos por la solidificación diferencial, lo que genera una primera fragmentación, con tamaños de partículas superiores a los 50 mm. Posteriormente, diversos procesos conllevan a las inestabilidades volumétricas que culminan con su *meteorización* física/química, definida como la ruptura o desintegración de la roca ocasionada por procesos térmicos, químicos o mecánicos. Avanzada la meteorización, las escorias blancas se caracterizan por su bajo tamaño de partícula, con valores máximos de ~ 50 mm, y en algunos casos con partículas finas menores a los 2 μm (Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Yildirim y Prezzi, 2011; Yi y col., 2012; Oluwasola y col., 2014; Lu y col., 2018; Montenegro-Cooper y col., 2019; Zhao y col., 2020; Gencel y col., 2021).

La pulverización que se produce durante el enfriamiento y estacionamiento de la escoria al aire libre se debe a la presencia de ciertas fases que evolucionan con la temperatura y el contacto con la atmósfera. Entre ellas, la más nociva para la integridad de la escoria es el silicato dicálcico Ca_2SiO_4 , que sufre una transformación de fases β (monolítica) \rightarrow γ (ortorrómbica) a ~ 490 °C, con un incremento volumétrico del 12 %. Este proceso afecta en mayor grado a las escorias provenientes de aceros calmados al silicio, que presentan un mayor contenido de silicatos (Chan y Young, 1992; Manso y col., 2005; Ortega-López y col., 2014; Najm y col., 2021). La pulverización en estas escorias resulta más agresiva que la de aquéllas provenientes de aceros calmados con aluminio, alcanzando tamaños de partículas micrométricos culminado el enfriamiento (Chan y Young, 1992; Manso y col., 2005; Setién y col., 2009; Yildirim y Prezzi, 2011; Ortega-López y col., 2014; Santamaría-Vicario y col., 2016; Montenegro-Cooper y col., 2019; Najm y col., 2021). Contrariamente, las escorias calmadas al aluminio, con una baja cantidad de silicatos, presentan una granulometría posterior al enfriamiento del orden del centímetro (Tossavainen y col., 2007; Setién y col., 2009; Adolfsson y col., 2011; Yildirim y Prezzi, 2011; Najm y col., 2021).

Ya a temperatura ambiente, la escoria blanca continúa evolucionando granulométrica y mineralógicamente, debido principalmente a su elevada cantidad de CaO y MgO. Es bien conocido que estos óxidos pueden sufrir procesos expansivos asociados a la reacción de hidratación espontánea y posterior carbonatación, incluso con la humedad

atmosférica y el CO₂ ambiental. La hidratación de la magnesia es más lenta que la del CaO, por lo que este último afecta la integridad de la escoria al inicio del estacionamiento a la intemperie, mientras que el efecto del MgO puede observarse pasadas algunas semanas (Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Setién y col., 2009; Ortega-López y col., 2014).

La integridad de la escoria durante su estancia en los predios finales puede estar afectada adicionalmente por otros componentes presentes en menor proporción, principalmente aluminatos cálcicos o los mismos silicatos que produjeron la primera pulverización en el enfriamiento. Estos componentes también se hidratan, dependiendo de las condiciones específicas de humedad del medio ambiente, formando fases de baja cristalinidad y generando en la escoria propiedades hidráulicas (Murphy y col., 1997; Rivas Mercury y col., 2003; Bougara y col., 2010; Adolfsson y col., 2011; Jiang y col., 2018; Montenegro-Cooper y col., 2019; Najm y col., 2021). El impacto de estos procesos no sólo dependerá de las condiciones ambientales, sino además del contenido de tales componentes en la escoria, lo que está ligado directamente con las condiciones de calzado que haya sufrido el acero durante la metalurgia secundaria (Juckes, 2003; Setién y col., 2009; Wang y col., 2010; Ortega-López y col., 2014).

La mineralogía final de la escoria, acorde a lo mencionado previamente, resulta amplia y variada, siendo determinada tanto por su química inicial como por los procesos que ocurren durante el enfriamiento y su evolución a lo largo del tiempo a temperatura ambiente. Pese a esta variabilidad, es posible establecer las principales fases presentes en la mayoría de las escorias blancas, que corresponden a combinaciones de los cuatro componentes mayoritarios (CaO, MgO, Al₂O₃ y SiO₂). En Tabla 1 se reportan algunas de las fases más comunes encontradas en escorias de cuchara (LFS) (Posch y col., 2002; Juckes, 2003; Rivas Mercury y col., 2003; Manso y col., 2005; Tossavainen y col., 2007; Setién y col., 2009; Waligora y col., 2010; Wang y col., 2010; Adolfsson y col., 2011; Yildirim y Prezzi, 2011; Montenegro-Cooper y col., 2019; Zhao y col., 2020; Yi y col., 2021).

Las escorias, como subproducto del proceso siderúrgico, se generan a nivel global en cantidades superiores a las megatoneladas por año, lo que puede representar un problema para la industria, tanto para deposición final, por el volumen involucrado, como por los procesos de meteorización que puede sufrir en el caso de la escoria blanca, lo cual la transforma en un polvo fino que se esparce fácilmente. Este hecho, sumado a

la necesidad de una reducción en el consumo mineral debido al agotamiento de recursos naturales, ha impulsado a buscar alternativas para incrementar el valor agregado de las escorias residuales. Por un lado, se las reutiliza internamente en la planta, como materia prima en nuevas escorias, o externamente en la construcción de caminos y obras hidráulicas, materia prima en producción de cementos y concretos, en tratamientos de aguas y suelos, y más recientemente como secuestradores de CO₂ (Setién y col., 2009; Wang y col., 2010; Yüksel, 2017; Jiang y col., 2018; Lu y col., 2018; Montenegro-Cooper y col., 2019; Gencil y col., 2021; Najm y col., 2021; Yi y col., 2021).

Tabla 1. Fases más comunes en LFS.

Fase	Fórmula	Fase	Fórmula	Fase	Fórmula
Cal	CaO	Gibbsita	Al(OH) ₃	Espinela	MgAl ₂ O ₄
Portlandita	Ca(OH) ₂	Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	Pyroxeno	(Ca,Mg,Fe)SiO ₃
Calcita	CaCO ₃	Larnita/belita	Ca ₂ SiO ₄	Andradita	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃
Periclasa	MgO	Gehlenita	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Uvavorita	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃
Brucita	Mg(OH) ₂	Westita	FeO	Fluorita	CaF ₂
Magnesita	MgCO ₃	Hematita	Fe ₂ O ₃	Jasmundita	Ca ₁₁ (SiO ₄) ₄ O ₂ S
Mayenita	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (C ₁₂ A ₇)	Pyrita	FeS ₂	Diopsida	MgCaSi ₂ O ₆
Celita	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C ₃ A)	Merwinita	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	Alita	Ca ₃ SiO ₅
Katoita	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ (C ₃ AH ₆)	Preocroita	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈	Rankinita	Ca ₃ Si ₂ O ₇

1.3 Corrosión de ladrillos MgO-C

Pese a su excelente diseño y su buen desempeño bajo condiciones de trabajo, el deterioro de los ladrillos refractarios que recubren los recipientes siderúrgicos es inevitable, debido a numerosas causas. La naturaleza de esta degradación puede ser variada, aunque es posible diferenciar entre aquella de origen termo-mecánico o la relacionada a interacciones químicas (Alvarez y col., 1992; Schacht, 2004; Camerucci y col., 2012; Galliano y Cicutti, 2018). La sollicitación que resulta crítica para el refractario depende de sus características, del recipiente en el que se utiliza, de la zona

en la que está ubicado en estos recipientes y de las condiciones en las que se desarrollan los procesos que en él se llevan a cabo.

En las cucharas siderúrgicas, la degradación que se produce por gradientes térmicos y/o sollicitaciones mecánicas suele darse principalmente durante las etapas de precalentamiento, llenado o vaciado de los recipientes. Se asocian principalmente a precalentamientos bruscos, alteraciones en la aislación externa del recipiente, el impacto del metal fundido, y el movimiento constante de fluidos con partículas suspendidas que puede generar diferentes grados de abrasión.

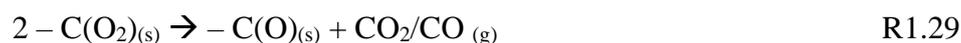
El desgaste producido por procesos químicos, conocido como **corrosión**, se origina en la incompatibilidad termodinámica entre un agente externo y el ladrillo refractario. En el caso de los ladrillos MgO-C, estos agentes pueden ser fundidos, metal o escoria líquidos, o gases atmosféricos, principalmente O₂, CO o CO₂, en condiciones de alta temperatura. El desgaste del material ocasionado por la corrosión abarca tanto reacciones químicas propiamente dichas, como la penetración de fluidos (líquidos o gaseosos) y la disolución del material refractario. Esta corrosión es uno de los procesos que más frecuentemente limitan la vida útil de los refractarios en condiciones normales de servicio (Alvarez y col., 1992; Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004; Camerucci y col., 2012; Galliano y Cicutti, 2018).

Se describen, a continuación, los procesos de corrosión que sufren los refractarios MgO-C que revisten las paredes de cucharas de acerías, diferenciando el tipo de degradación que ocurre por efecto de los componentes de la atmósfera, que denominaremos “**corrosión gaseosa**”, del que se presenta debido a interacción con fundidos, especialmente con la escoria líquida, que llamaremos “**corrosión líquida**”.

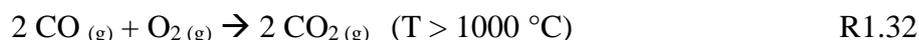
1.3.1 Corrosión gaseosa

El desgaste químico de los refractarios MgO-C debido a los gases atmosféricos es uno de los factores que más afectan su integridad. La susceptibilidad que presentan estos ladrillos se debe principalmente a la presencia de grafito en su composición. La tendencia que presenta el grafito a oxidarse a temperaturas moderadas (> 500 °C) se debe a la presencia de sitios activos sobre sus capas externas, conteniendo átomos de carbono insaturados, con una alta reactividad con agentes oxidantes externos, en este caso el oxígeno. La adsorción química en un sitio activo da como resultado una

quimisorción no disociativa de oxígeno, formando grupos carbonilos metaestables unidos a la estructura (R1.27), que liberan finalmente CO o CO₂ mediante un proceso de conmutación química en presencia de oxígeno (R1.28), o bien mediante un reordenamiento que lleva a la formación de productos más estables (R1.29 y R1.30) (Ghosh y col., 2000; Sadrnezhaad y col., 2006; Senneca, 2017; Nair y col., 2021).



La oxidación del grafito presente en los ladrillos MgO-C por agentes externos (usualmente el oxígeno atmosférico) es denominada “oxidación directa” (R1.1), contraponiéndose a la *reducción carbotermal*, también conocida como “oxidación indirecta” (R1.2), que se produce por reacción con otros componentes del refractario. La oxidación directa ha sido ampliamente estudiada por diferentes autores (Alvarez y col., 1992; Li y col., 1995; Ghosh y col., 2000; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Hashemi y col., 2006; Sadrnezhaad y col., 2006; Camerucci y col., 2012) concluyendo que comienza alrededor de los 500 °C y se vuelve crítica por encima de 700 °C. A menores temperaturas (< 500 °C), la baja reactividad permite que el oxígeno penetre las láminas, causando un ataque uniforme lento, controlado por la química, sin cambios en la geometría del grafito. A temperaturas mayores (> 900 °C), la reactividad se vuelve tan elevada que el oxígeno reacciona rápidamente con las primeras capas que alcanza, sin afectar inicialmente las más profundas, pero produciendo cambios geométricos en el grafito (Snead y Burchell, 2001). Los productos formados también dependen de la temperatura a la cual se encuentre el sistema, formando exclusivamente CO₂ a temperaturas superiores a los 1000 °C, por re-oxidación del CO generado a temperaturas menores (R1.31 y R1.32).



La resistencia a la oxidación intrínseca de las láminas de grafito, por tanto, está dada por diferentes factores; las de mayor pureza, menor porosidad abierta y mayor relación de aspecto, o esbeltez, presentan mayor resistencia a la oxidación que las estructuras con

mayores defectos, centros activos, o con mayor cantidad de cenizas o impurezas (Alvarez y col., 1992; Snead y Burchell, 2001; Senneca, 2017; Nair y col., 2021).

La oxidación directa del carbono, como componente del ladrillo MgO-C, va a estar además afectada por la naturaleza del resto de sus componentes, su distribución y la textura del material. La matriz, con la mayor cantidad de poros, fisuras y partículas finas, es el punto débil de la estructura (Fitchett y Wilshire, 1984a; b; c; Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004; Ewais, 2004; Sadrnezhaad y col., 2006; Mahato y Behera, 2015; Wang y col., 2018; Hu y col., 2018; Ding y col., 2020; Liu y col., 2020). Dado que la oxidación directa requiere del contacto con el oxígeno que se encuentra en la atmósfera circundante, el proceso ocurre desde las capas más externas hacia el interior del material, y, por lo tanto, depende de la presión parcial de oxígeno y de su gradiente hacia el interior del ladrillo, y de la permeabilidad del refractario. Según Li (Li y col., 1995), el avance de la interfase descarburada hacia las zonas más internas está determinada por la difusión del oxígeno a través de los poros, estableciendo, además, que la cinética de reacción será dependiente de la orientación de las escamas de grafito. Por otra parte, si bien la capa descarburada se hace inicialmente más porosa, por encima de 1400 °C se inicia un proceso de sinterización sumado a la re-oxidación del vapor de Mg producto de la reducción carbotermal (R1.2) cerca de la superficie donde la presión parcial de oxígeno es alta, restringiendo la velocidad de la oxidación directa (Ghosh y col., 2000).

Respecto a la cantidad de grafito, se ha reportado un incremento en la resistencia a la oxidación del ladrillo con el aumento de su contenido, pero limitándola a un 30 % m/m debido a la expansión térmica que presentan las láminas, lo que debilita la estructura a altas temperaturas (Fitchett y Wilshire, 1984a, b; c; Alvarez y col., 1992; Lee y Rainforth, 1994; Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004; Ewais, 2004; Sadrnezhaad y col., 2006; Hashemi y col., 2006; Mahato y Behera, 2015; Wang y col., 2018; Hu y col., 2018; Ding y col., 2020; Liu y col., 2020). Particularmente, los estudios realizados por Hashemi y col, 2006; Hu y col., 2018; Liu y col., 2020 muestran que la profundidad descarburada a 1000 °C (ensayos en aire, durante 120 minutos) se redujo prácticamente a la mitad con un incremento de ~ 10 % m/m de grafito, para contenidos entre 5 y 20 % m/m (en ausencia, o con el mismo contenido, de antioxidante). La mayor resistencia a la oxidación se asocia principalmente a la variación en la dificultad con la que ocurre la difusión de especies, que es la etapa que controla el proceso; para que progrese la

reacción los gases oxidantes y los productos de la oxidación tienen que atravesar, en sentido contrario, la capa descarbonada del material, siendo el camino más tortuoso para las muestras con mayor contenido de grafito.

El efecto de los diferentes tipos de antioxidantes en la oxidación de materiales MgO-C también ha sido ampliamente estudiado por diversos autores (Zhang y Lee, 2001; Luz y Pandolfelli, 2007; Gokce y col., 2008; Jansen, 2012; Mukherjee y col., 2014; Chen y col., 2018; Liu y col., 2020; Yang y col., 2020). En el caso particular del aluminio metálico, como ya fue previamente mencionado, incrementa la resistencia a la oxidación de los ladrillos refractarios mediante diversos mecanismos (uniones cerámicas, anclaje del carbono, capas densas de MgO o relleno de poros). El estudio de Gokce y col., 2008, por ejemplo, muestra que la incorporación de 1 % m/m de aluminio a un ladrillo con 15 % m/m de grafito resina fenólica como ligante puede reducir la pérdida de carbono a 1500 °C en aire (durante 6 h) hasta un 60 % (de ~ 90 a ~ 30 % m/m); esta mejora se asocia principalmente al sellado de poros y la formación de la capa densa de MgO.

Otro proceso que contribuye al deterioro de los refractarios MgO-C por el contacto de gases oxidantes corresponde a la oxidación del carbono residual producto de la pirólisis de los ligantes orgánicos (sección 1), que comienza a temperaturas de ~ 500 °C (Buehner y Grassegger, 2000; Ewais, 2004; Hashemi y col., 2006; Jun y Fenghaixia, 2015; Biswas y Sarkar, 2020). De acuerdo a lo reportado en la literatura (Buehner y Grassegger, 2000; Buehner y col., 2001; Boenigk y col., 2004), la adición de un ‘eco-binder’ tipo CarboRes[®] produce una mayor resistencia a la oxidación que el uso exclusivo de resinas fenólicas. Esto puede asociarse al mayor grado de organización que presenta el carbono residual formado, y a la menor cantidad de volátiles producidos durante la pirólisis que generarían una menor porosidad abierta (Pássera y col., 2021).

Los refractarios MgO-C del revestimiento de la cuchara durante la práctica industrial pueden sufrir oxidación (directa) por ataque del aire circundante en diferentes etapas del proceso siderúrgico. Esto ocurre en forma permanente durante toda la campaña del revestimiento refractario de la cuchara, que puede durar varias semanas, principalmente entre colada y colada, cuando la cuchara está vacía a la espera de ser llenada nuevamente con acero en una estación de precalentamiento con quemadores. Se ha encontrado que la pérdida de integridad en los ladrillos refractarios es mayor durante su primer precalentamiento, previo al inicio de la campaña de la cuchara, mientras que,

entre ciclo y ciclo, la degradación es menor (Sadrnezhad y col., 2006; Galliano y Cicutti, 2018). Este comportamiento ha sido asociado a la presencia de escoria solidificada sobre las paredes del revestimiento, que dificultaría el paso de oxígeno hacia la cara caliente del refractario. Si bien este efecto es conocido, no ha sido explorado en mayor profundidad hasta el momento en la literatura específica.

❖ Metodología experimental para el estudio de la oxidación

El estudio experimental de la corrosión gaseosa de refractarios MgO-C ha correspondido casi exclusivamente al ataque que sufre el material por acción del oxígeno atmosférico. Con el objetivo de profundizar en el conocimiento de este comportamiento, más allá de la mera obtención de indicadores de la oxidación como la pérdida de peso o el porcentaje de descarburación, se han reportado diversas metodologías, algunas de las cuales se describirán brevemente a continuación.

El trabajo realizado por Li y colaboradores (Li y col., 1995) se basa en el empleo de un equipo (Figura 1.4) que permite la oxidación unidireccional de una probeta refractaria (pre-pirrolizada), extraída perpendicularmente a la dirección de prensado. Lo interesante de esta propuesta es la posibilidad de analizar los gases (CO/CO_2) que salen de la cámara de reacción mediante un analizador de gas infrarrojo no dispersivo; además, evalúan la profundidad descarburada como indicador de la oxidación.

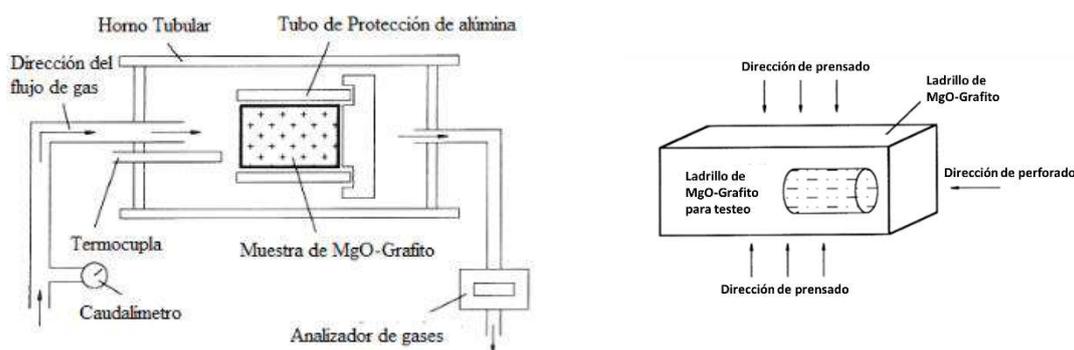


Figura 1.4 – Equipo para corrosión gaseosa (adaptado de Li y col. 1995).

Ghosh y colaboradores (Ghosh y col., 2000), por su parte, emplean un equipo que permite obtener la pérdida de masa de la probeta en forma continua mediante el uso de una balanza externa. En este caso, se coloca la probeta cilíndrica (se evalúa un material

MgO-C con 20 % m/m de grafito) a diferentes temperaturas (desde 800 hasta 1600 °C) en aire. Además, luego del ensayo se determina la profundidad descarburada por análisis de imágenes (Figura 1.5).

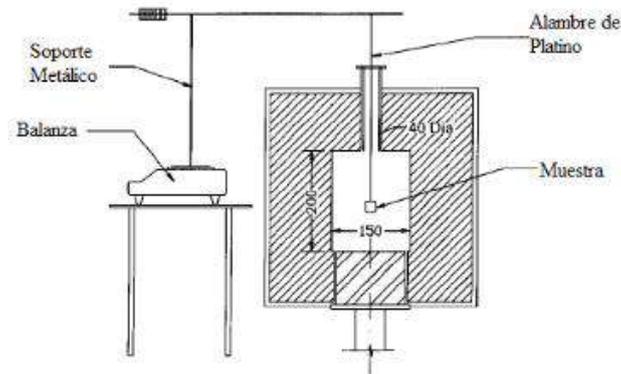


Figura 1.5 – Equipo para corrosión gaseosa (adaptado de Ghosh y col. 2000).

El estudio cinético realizado por Faghihi-Sani y Yamaguchi (Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002) está basado en el uso de un equipo similar al anterior, pero con la posibilidad de trabajar en flujo de aire, lo que permite renovar continuamente la atmósfera circundante. (Figura 1.6). El material refractario en este caso contiene 20 % m/m de grafito, y se ensaya a 1000, 1100 y 1200 °C, modificando adicionalmente el tiempo (entre 2 y 10 horas) a una temperatura fija (1000 °C).

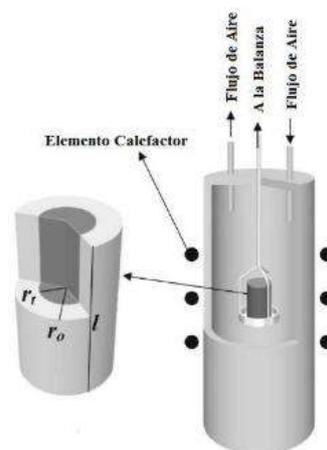


Figura 1.6 – Equipo para corrosión gaseosa (adaptado de Faghihi-Sani y Yamaguchi 2002).

Sunayama y Kawahara (Sunayama y Kawahara, 2003) utilizan un equipo semejante al de Faghihi-Sani y Yamaguchi, alterando el ingreso de la entrada de gases, que en este diseño se produce por el fondo de cámara (Figura 1.7). El estudio fue realizado sobre un material con 15 % m/m de grafito, bajo el mismo régimen térmico anterior (1000, 1100 y 1200 °C), manteniendo constante el tiempo (150 minutos) y realizando mediciones cada 2 minutos durante los primeros 20 minutos, y posteriormente cada 10 minutos).

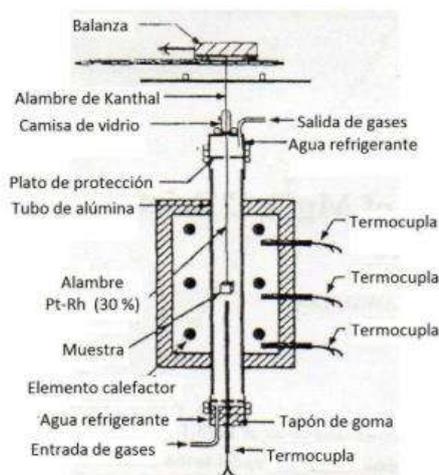


Figura 1.7 – Equipo para corrosión gaseosa (adaptado de Sunayama and Kawahara 2003).

Utilizando como referencia estos reportes previos, se llevó a cabo el diseño y construcción de un nuevo equipo (Moliné, 2015, 2016), con la intención de superar las capacidades de los anteriores (Figura 1.8). Este diseño, que sirvió de base para el que luego fue desarrollado en el marco de esta tesis, permitía el registro simultáneo de la masa de la probeta durante el ensayo con una balanza externa (como en los equipos reportados), y de la concentración de oxígeno en los alrededores de la muestra durante el proceso de oxidación, gracias a la incorporación de una sonda específica para este gas. Con este diseño se evaluó el comportamiento a la oxidación de flujo tanto en aire sintético como en argón. Para evitar dañar la sonda de oxígeno con los productos volátiles de la pirolisis de los ligantes, las probetas de MgO-C se ensayaron pre-pirolizadas. Sin embargo, surgieron diversos inconvenientes con relación al control térmico del horno (que era de construcción propia, y cuyo sistema de resultaba obsoleto), la adquisición de datos (que exigía un registro manual de la masa y de

concentración de oxígeno), el sistema de ingreso de gases (que limitaba a un tipo fijo de gas) y el cierre de la cámara de reacción (que no era lo suficientemente hermética), que llevaron al diseño del equipo desarrollado en esta tesis doctoral.

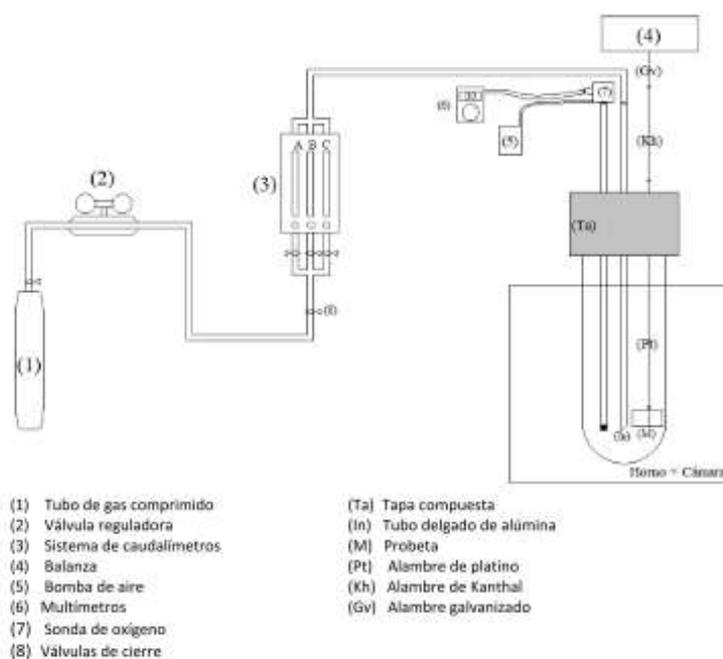


Figura 1.8 – Equipo para corrosión gaseosa (Moliné 2015).

1.3.2 Corrosión líquida

El ataque de refractarios por parte de fundidos siderúrgicos a alta temperatura es un proceso complejo, que involucra tanto desgaste químico, como fenómenos físicos o mecánicos, actuando en paralelo sinérgicamente; estos procesos dependen, entre otros factores externos, de la temperatura (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 2004; Sudha y col., 2018). En particular, este tipo de degradación involucra penetración del líquido en el refractario, la subsecuente disolución de sus componentes y la erosión debido al movimiento relativo refractario-fundido. La fuerza impulsora de la corrosión es la incompatibilidad termodinámica entre los componentes del sistema líquido y el material refractario. Como resultado de las diferencias de potencial químico, se produce la disolución de los componentes del ladrillo y se activan reacciones químicas a partir de las cuales se forman fases más estables; la corrosión continúa, en principio, hasta

alcanzar el equilibrio termodinámico del sistema. La solubilidad de los sólidos en los líquidos, y la cinética de las reacciones químicas dependen fuertemente de las condiciones térmicas, y en general, ambos procesos se ven beneficiados, o incluso activados, por el aumento de la temperatura (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 2004; Sudha y col., 2018; Biswas y Sarkar, 2020).

Los productos que se forman en estas reacciones pueden ser tanto gaseosos, líquidos o sólidos, o bien una combinación de ellos. Generalmente, los gases se fugan, o disuelven en el fundido, mientras que los líquidos y sólidos pueden permanecer en la interfase de reacción, formando en ocasiones una capa que dificulta el progreso de corrosión. Cuando esta capa es estable, dado que el movimiento de especies es más lento que la velocidad de reacción, se considera que la corrosión es controlada por la difusión, y se la denomina “corrosión indirecta, heterogénea, incongruente o pasiva”. Sin embargo, es en esta región de la interfase donde actúa la erosión sinérgicamente, dado que el movimiento del fundido por burbujeo o agitación externa, pueden romper esta capa, permitiendo que la corrosión continúe avanzando. Si la difusión de las especies es rápida, la capa de producto sólido es inestable, se rompe o disuelve fácilmente, y la corrosión pasa a ser controlada por la velocidad de reacción; en este caso se la denomina “corrosión directa, homogénea, congruente o activa” (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 1999, 2004; Schacht, 2004; Sudha y col., 2018; Biswas y Sarkar, 2020).

Además de la incompatibilidad química, existen otros factores, a ser tenidos en cuenta en la corrosión líquida. Uno de ellos es la capacidad que tienen el líquido de mojar al ladrillo (mojabilidad): para que ocurra la corrosión, el líquido debe tener afinidad con el sólido, es decir, su mojabilidad deber ser elevada. Esta propiedad del sistema líquido-sólido está teóricamente definida mediante la ecuación de Young (E1.2), la que relaciona el ángulo de contacto (θ) y las tensiones superficiales (γ_{SV} : sólido-gas; γ_{SL} : líquido-sólido; γ_{LV} : líquido-gas). La sustancia líquida “moja” al sólido cuando el ángulo de contacto es menor a 90° . Esta propiedad depende principalmente de la compatibilidad molecular de los materiales y la temperatura (Liu y col., 2019; Reynaert y Szczerba, 2020).

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad \text{E1.2}$$



Figura 1.9 – Esquema de una gota de líquido sobre un sustrato sólido (adaptada de Reynaert y Szczerba 2020).

Si bien el primer contacto entre el fundido y el refractario es sólo superficial, el primero va penetrando hacia el interior a través de los poros del material. La profundidad de la penetración puede ser derivada de la ley de Poiseuille (E1.3), la cual describe la velocidad de a la que ingresa un líquido (dl/dt) en flujo laminar a través de canales abiertos de radio r (en este caso, los poros):

$$\frac{dl}{dt} = \frac{r^3 \Delta P}{8l\eta} \quad \text{E1.3}$$

$$\Delta P = 2\gamma \cos(\theta/r) \quad \text{E1.4}$$

Siendo l la profundidad de penetración y ΔP la diferencia de presión (E1.4), la cual está definida por el radio del poro, γ y η la tensión superficial y la viscosidad del líquido, y θ el ángulo de contacto (E1.2) escoria-refractario. Operando, se obtiene la profundidad de penetración de la escoria (E1.5):

$$l^2 = r \cos \frac{\theta}{2} \left(\frac{\gamma}{\eta} \right) t \quad \text{E1.5}$$

Resulta evidente de estas relaciones que otro de los factores que inciden en el grado en el que se produce la penetración y en proceso de corrosión global corresponde a las características texturales del refractario, en particular, la cantidad y tamaño de los poros abiertos y microfisuras, y su interconexión, lo cual define su permeabilidad. Estos defectos constituyen canales preferenciales para el ingreso de los líquidos, aumentando tanto la superficie reactiva como la solubilidad, y están definidos por la composición química y granulométrica, el método de fabricación y la historia previa (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 2004; Schacht, 2004; Sudha y col., 2018; Biswas y Sarkar, 2020).

La facilidad con la que el líquido ingrese al interior del refractario, por otra parte, va a depender de su viscosidad, la cual está condicionada por la composición del fundido y la temperatura, como muestra ecuación de Frenkel (E1.6), donde A y B son parámetros relacionados a la composición química y T es la temperatura (Biswas y Sarkar, 2020).

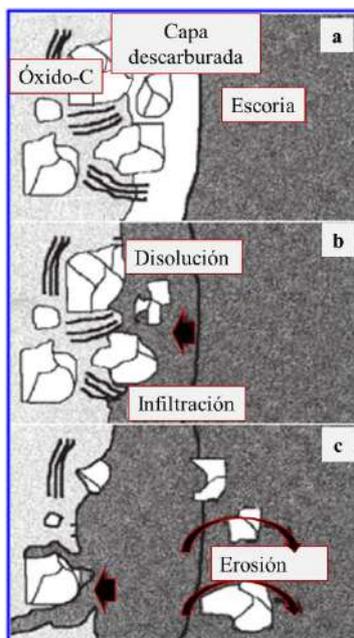
$$\eta = AT e^{B/T} \quad \text{E1.6}$$

Durante el proceso de corrosión, además, la viscosidad se verá afectada por la disolución de los componentes del refractario, favoreciendo la reducción en la penetración o aumento de la misma, según el grado de alteración que se produzca (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 1999, 2004; Matsui y col., 2008; Berjonneau y col., 2009; Biswas y Sarkar, 2020).

Particularmente, los ladrillos refractarios MgO-C de los revestimientos de trabajo de las cucharas de acería se encuentran expuestos a dos líquidos calientes: el metal fundido y la escoria. El contacto con este último es el más nocivo, dado que estos refractarios han sido diseñados para ser compatibles con el acero líquido, sin afectar la composición final del metal. La corrosión asociada a la interacción con la escoria es el resultado de los diferentes procesos básicos previamente mencionados (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 2004; Schacht, 2004; Sudha y col., 2018; Biswas y Sarkar, 2020). La compatibilidad termodinámica entre la escoria y el ladrillo, por tanto, definirá tanto el grado de disolución como las reacciones químicas asociadas. Pese a tratarse de ladrillos básicos, y a que las escorias de cucharas de acería son especialmente diseñadas para mantener una basicidad elevada, el sistema no se encuentran necesariamente en equilibrio (Goto y col., 1997; Lee y Zhang, 1999).

La zona más fácilmente penetrada por la escoria, como en cualquier refractario, es la matriz de los ladrillos MgO-C donde se concentran la mayor cantidad de poros abiertos y microfisuras, sumado a que se encuentra constituida de partículas más finas, más fácilmente removibles y disueltas que los agregados de magnesia más gruesos (Goto y col., 1997; Robin y col., 1998; Lee y Zhang, 1999, 2004; Schacht, 2004; Sudha y col., 2018; Biswas y Sarkar, 2020).

El mecanismo de corrosión de los refractarios MgO-C por escoria, acorde a lo establecido por Lee y Zhang (Lee y Zhang, 1999), puede describirse esquemáticamente como sigue a continuación (los procesos pueden ocurrir simultáneamente):



- a) formación de una capa descarbonada debido a la oxidación del carbono (grafito y residual), principalmente por FeO en la escoria o el oxígeno ambiental;
- b) infiltración de la escoria en la capa descarbonada, erosión de las partículas de magnesia y la reacción/disolución de estas en el fundido;
- c) reducción carbotermal de las partículas de magnesia a elevada temperatura (~ 1600 °C) por el carbono, favoreciendo los procesos de erosión.

Figura 1.10 – Esquema del mecanismo de corrosión por escoria de refractarios MgO-C (adaptado de W. E. Lee y Zhang 1999).

El efecto de las variables composicionales de los ladrillos MgO-C sobre la resistencia a la corrosión por escorias líquidas ha sido abordado por numerosos autores. La cantidad, el tamaño y la pureza de la magnesia, por ejemplo, son factores que se han relacionado con el comportamiento de estos refractarios frente al ataque de la escoria; se ha reportado que el uso de agregados grandes, con un bajo contenido de impurezas, favorecen la resistencia química (Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004; Luz y col., 2013).

Los estudios desarrollados en torno al contenido de carbono en los refractarios MgO-C, sea grafito o carbono residual, reportan que en general, su incremento se ve reflejado en una reducción del ataque químico por parte de la escoria, siendo, sin embargo, variados los motivos por los cuales se considera que ocurren (Lee y Zhang, 1999; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Adolf y col., 2008; Jun y Fenghaixia, 2015; Liu y col., 2019, 2020). Pese a la variedad de resultados, la mayoría de estos estudios concuerdan en que la reducción en la mojabilidad de la escoria es un factor primordial en el aumento de la resistencia a la corrosión líquida, del mismo modo que un carbono de mayor calidad otorga un mejor comportamiento del ladrillo. Sobre este último tópico, se destaca que la mayor cristalinidad y pureza del grafito, comparado con el residual, otorgan al refractario una mayor protección; asimismo, entre los carbonos generados por ligantes orgánicos, se destaca que el proveniente de alquitranes químicamente modificado, más organizado,

otorga una mayor resistencia química que el 'glassy-carbon' derivado de las resinas fenólicas, el cual presenta menor cristalinidad (Rand y McEnaney, 1985; Aneziris y col., 2004; Jun y Fenghaixia, 2015).

Otros estudios establecen que la oxidación directa del carbono que produce CO y CO₂ gaseosos, contribuye a resistir la penetración de la escoria debido a la presión positiva que se genera dentro del ladrillo. Asimismo, la reducción carbotermal de MgO que produce vapores de Mg, también ha sido propuesta como un proceso que reduce la corrosión por parte de la escoria, dada la migración de los vapores hacia la superficie, donde son re-oxidados formando la capa densa de MgO (Lee y Zhang, 1999; Schacht, 2004).

El contenido de grafito es limitado a valores inferiores del 30 % m/m (sección 1.1 Ladrillos refractarios MgO-C), principalmente por las dificultades en el empaquetamiento y la contribución de las grietas Mrozowsky (Wen y col., 2008; Liu y Cherns, 2018; Arregui-Mena y col., 2021; Shen y col., 2021) que se originan durante su obtención (Baudin, 2001). Las posibles reacciones con la magnesia del propio ladrillo y el FeO de la escoria se presentan como otras razones para esta limitación. Si bien hay autores consideran que la reducción carbotermal tiene efectos positivos (Lee y Zhang, 1999; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Hashemi y col., 2006) , como se menciona en el párrafo anterior, existen otros que consideran lo contrario, alegando que la capa de MgO formada es en realidad muy delgada, siendo fácilmente removida en las condiciones de servicio, exponiendo el del material, más poroso (Ewais, 2004; Schacht, 2004; Liu y col., 2019).

Los estudios orientados a evaluar el impacto de los antioxidantes en la corrosión de ladrillos MgO-C por escorias líquidas, por su lado, son variados y arriban a diferentes conclusiones. Particularmente, los reportes sobre aluminio como antioxidante (Lee y Zhang, 1999; Zhang y Lee, 2001; Ewais, 2004; Luz y Pandolfelli, 2007) muestran comportamientos contrapuestos. Por un lado, se informa un efecto beneficioso en la presencia de Al, ya que favorece la formación de la capa densa de MgO en la superficie expuesta a la escoria. Sin embargo, también se reporta que los vapores de aluminio pueden reaccionar con la magnesia de esta capa formando espinela, la cual fácilmente puede disolverse en la escoria básica, aumentando además la solubilidad del MgO en la nueva composición de la escoria.

2

Caracterización de los materiales

Capítulo 2. Caracterización de los materiales

2.1. Ladrillos refractarios MgO-C

Los ladrillos estudiados fueron especialmente diseñados para el proyecto en el cual se enmarca esta tesis, pero se fabricaron industrialmente usando tecnología tradicional. Las variables composicionales consideradas críticas para este estudio fueron: contenido de grafito, tipo de ligante orgánico y presencia de aditivo antioxidante.

La fase mayoritaria en los ladrillos recibidos está constituida por magnesia (> 85 % m/m), con una relación en masa 70:30 de electrofundida:sinterizada; el contenido de grafito varía en 8 o 12 % m/m. El aluminio en polvo (< 100 μm) usado como aditivo antioxidante se agregó en un 2 % m/m. Se seleccionaron dos tipos de ligantes (con un contenido de ~ 3 % m/m): resina fenólica líquida tipo resol (designado como R), y un ‘soft-bonding’ (designado como SB). Particularmente, el ligante SB se forma por la combinación de alquitrán químicamente modificado CarboRes[®] (C), como polvo fino (~ 50 % p/p < 100 μm , ~ 1190 μm de tamaño máximo; Pássera y col., 2018) y con la resina fenólica, en proporción 1:3 (C:R) en masa. La composición y la denominación de los materiales se muestran en la Tabla 2.1.1. Fueron provistos por el fabricante tres ladrillos trapezoidales por cada material, dos de ellos con base mayor de 110 mm y base menor de 100 mm, altura de 150 mm y espesor de 100 mm, y un tercero de mayores proporciones, con base mayor de 150 mm, base menor de 140 mm, altura de 230 mm y espesor de 100 mm.

Tabla 2.1.1. Nomenclatura y composición de los ladrillos refractarios MgO-C (% m/m).

Componentes principales	SB8-0	SB8-A	SB12-0	R8-0
Magnesia electrofundida	62	61	60	62
Magnesia sinterizada	27	26	25	27
Grafito	8		12	8
Ligante orgánico¹	‘Soft-bonding’ ²			Resina fenólica
Aluminio	0	2	0	

¹ ~ 3 % m/m. ² CarboRes[®] combinado con resina fenólica (1 C:3 R, en masa).

El estudio de las variables críticas fue realizado considerando como referencia al material SB8-0. Por comparación con los otros ladrillos se evalúa (Figura 2.1.1): el agregado de aluminio (SB8-A), el aumento en el contenido de grafito (SB12-0) y el tipo de ligante orgánico (R8-0).

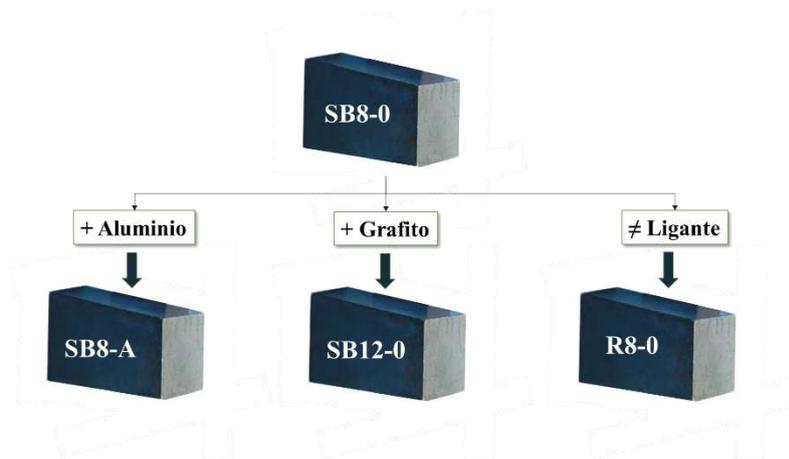


Figura 2.1.1. Esquema de evaluación de las variables críticas estudiadas.

Los datos del análisis químico de los materiales provistos por el fabricante se reportan en la Tabla 2.1.2, determinados por espectrometría de absorción atómica (equipo Perkin Elmer, modelo AA200), con excepción del carbono total, que se determinó mediante la técnica de C LECO (equipo LECO IR212). Se incluye además la pérdida por calcinación (PPC) determinada en muestras en polvo tratadas a 1000 °C en aire.

Tabla 2.1.2. Análisis químico de los ladrillos MgO-C (% m/m).

Material	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	C	PPC
SB8-0	0,3	0,8	85,6	0,9	0,7	~0,05	~0,01	10,2	11,7
SB8-A	3,6	0,8	83,4	0,8	0,6	~0,05	~0,01	10,0	10,8
SB12-0	0,4	0,8	81,8	0,8	0,7	~0,05	~0,01	13,0	15,5
R8-0	0,3	0,7	86,7	1,0	0,6	~0,05	~0,01	8,6	10,7

Incerteza < 0,1 % m/m.

2.1.1. Metodología experimental

Los materiales recibidos fueron caracterizados mediante diversas técnicas de análisis, con el propósito de obtener una descripción detallada de sus características y su evolución térmica, a partir de lo cual poder interpretar los resultados de los posteriores estudios.

❖ Preparación de muestras

La caracterización fue realizada sobre muestras representativas de los ladrillos en forma de polvos finos o probetas cilíndricas. Estas fueron obtenidas a partir de una porción del ladrillo de 200 ± 50 g (cubo de ~ 4 cm de lado) para garantizar su representatividad, extraída con una cortadora sensitiva (disco de corte diamantado, ϕ : 300 mm). La molienda fue realizada en etapas, con una primera fragmentación en trozos menores a $1410 \mu\text{m}$ (malla nro.14) de forma manual mediante uso de cincel de punta redonda. A continuación, se llevó a cabo una molienda fina en molino planetario de bolas (Planetary Micro Mill Pulverisette 7", Fritsch) para obtener un tamaño de partícula menor a $210 \mu\text{m}$ (malla nro.70), utilizando ciclos de 5 minutos a una velocidad de 595 rpm. Las partículas más duras fueron finalmente ajustadas a la granulometría requerida usando un mortero de carburo de tungsteno. Sobre el total de la muestra molida se efectuó un cuarteo, extrayendo finalmente ~ 25 g representativos del ladrillo.

Las probetas cilíndricas, de 26,6 mm de diámetro (ϕ) y 10 a 25 mm de altura (h) según sea requerido, fueron extraídas mediante perforación con broca diamantada, en dirección paralela a la de prensado, sobre secciones rectangulares del ladrillo obtenidas con el mismo equipo mencionado previamente (Figura 2.1.2). El espesor de la sección corresponde a la altura final de la probeta cilíndrica.

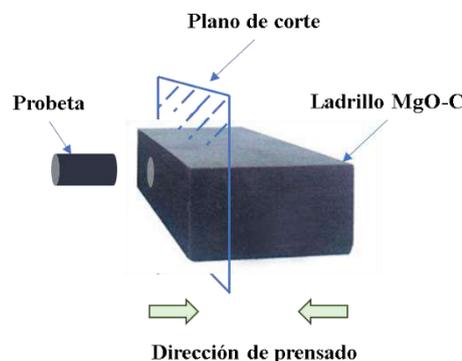


Figura 2.1.2. Esquema de la extracción de probetas.

Las muestras que requirieron acondicionamiento superficial fueron preparadas mediante embutido previo en resinas poliéster, luego de lo cual fueron seccionadas transversalmente con una cortadora de precisión de alta velocidad (disco diamantado; \varnothing : 100 mm). La superficie resultante del corte fue desbastada y pulida con papel de SiC (desde grano 120 hasta 4000) y pastas diamantadas (6 y 3 μm); el lubricante utilizado fue alcohol isopropílico, ante la imposibilidad de usar agua por hidratación del MgO.

❖ Técnicas de análisis

La determinación de las fases cristalinas que componen los ladrillos MgO-C fue llevada a cabo mediante difracción de rayos X (DRX), sobre muestras en polvo ($< 210 \mu\text{m}$) del ladrillo original. Se utilizó un difractómetro Panalytical X'Pert Pro, con radiación Cu $K\alpha$ (1,5418 Å) a 40 kV y 40 mA, barriendo entre 10 y 80 $^{\circ}2\theta$, con paso de 0,02 $^{\circ}$ y adquisición de 1 segundo por paso. Para el análisis de los difractogramas se usó el programa X'Pert High Score.

El análisis microestructural de los ladrillos MgO-C fue llevado a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada a espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EED). La observación se efectuó sobre superficies pulidas usando equipos Philips XL30 y Jeol-6460.

La distribución granulométrica de los materiales refractarios originales fue realizada por tamizado de muestras obtenidas de fragmentos del ladrillo ($\sim 200 \text{ g}$) tratados térmicamente. Este tratamiento se llevó a cabo con el objetivo de desgranar al material vía combustión de la resina, y consistió en una permanencia a 500 $^{\circ}\text{C}$ en aire durante 5 horas. Luego, el polvo desgranado (sólo por fricción manual) se analizó por tamizado con una serie de 26 tamices desde malla nro. 3 (7200 μm) hasta malla nro. 400 (37 μm).

Las medidas de densidad global (ρ_g) y porosidad aparente (π_a) de los ladrillos, se realizaron según la norma DIN EN 993-1 (incluida en sección de Bibliografía), que se basa en el método de Arquímedes. La determinación fue efectuada por duplicado, sobre probetas cilíndricas (\varnothing : 26,6 mm y h: 25 mm), con kerosene como fluido de densidad conocida y una balanza analítica Sartorius BP 221 S.

La densidad picnométrica (ρ_{pic}) fue evaluada por duplicado, sobre muestras en polvo ($\sim 4,5 \text{ g}$; $< 210 \mu\text{m}$) del material original, utilizado kerosene a 37 $^{\circ}\text{C}$. Las porosidades verdadera (π_v) y cerrada (π_c) fueron determinadas mediante las ecuaciones E2.1.1 y E2.1.2.

$$\pi_v = \frac{(\rho_{pic} - \rho_g)}{\rho_{pic}} \times 100 \quad \text{E2.1.1}$$

$$\pi_c = \pi_v - \pi_a \quad \text{E2.1.2}$$

La distribución de tamaño de poros de los materiales originales se obtuvo mediante la técnica de porosimetría por intrusión de mercurio, empleando un equipo Micromeritics (USA) – AutoPore II 9215, Micromeritics (ICV, España), sobre fragmentos de ~ 0,45 cm³.

La permeabilidad de los ladrillos fue evaluada utilizando dos equipos alternativos, ambos de diseño y construcción caseros. El método consiste en hacer pasar una corriente de gas N₂ a través de la muestra, registrando la diferencia entre la presión de entrada y de salida. El primero de ellos emplea probetas en forma de discos de ϕ : 46 mm y h: 20 mm (ICV, España) y barre un rango de caída de presión; el segundo de los equipos (IAS) se construyó según la norma ASTM-C577-07 (incluida en la sección de Bibliografía), utilizando una probeta cúbica (125 cm³) a una diferencia de presión fija de 240 mmHg.

La evolución térmica de los ladrillos se llevó a cabo mediante análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (ATG), sobre muestras en polvo (< 210 μ m), empleando un equipo Shimadzu DTG-60H (UTN, San Nicolás), con capacidad de llevar a cabo ambos análisis en simultáneo, hasta 1400°C, en flujo de aire (30 mL/min), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La sensibilidad de los materiales a la oxidación por aire fue evaluada mediante tratamientos isotérmicos de muestras cilíndricas (ϕ : 26,6 mm y h: 25 mm) a 1400 °C (velocidad de calentamiento de 10 °C/min) durante 2 h de permanencia. Sobre las probetas tratadas se determinó la variación de peso y el área descarburada (previo embutido en resina poliéster y corte transversal). Este último indicador fue estimado por análisis de imagen usando el programa Image-ProPlus 6.0; se consideró como área descarburada la región periférica en la cual se detecta visualmente una pérdida del color oscuro que le confieren el carbono.

2.1.2. Resultados y discusión

Los difractogramas de los cuatro refractarios MgO-C se muestran en la Figura 2.1.3, en los que se confirmó la presencia de periclasa (MgO; ficha ICDD nro.: 00-045-0946) como fase mayoritaria, y grafito ($C_{(gr)}$; ficha ICDD nro.: 00-041-1487). Adicionalmente, en el difractograma del material SB8-A se identificaron claramente los picos del aluminio metálico (Al; ficha ICDD nro.: 00-004-0787). En SB12-0 los picos de grafito fueron más intensos.

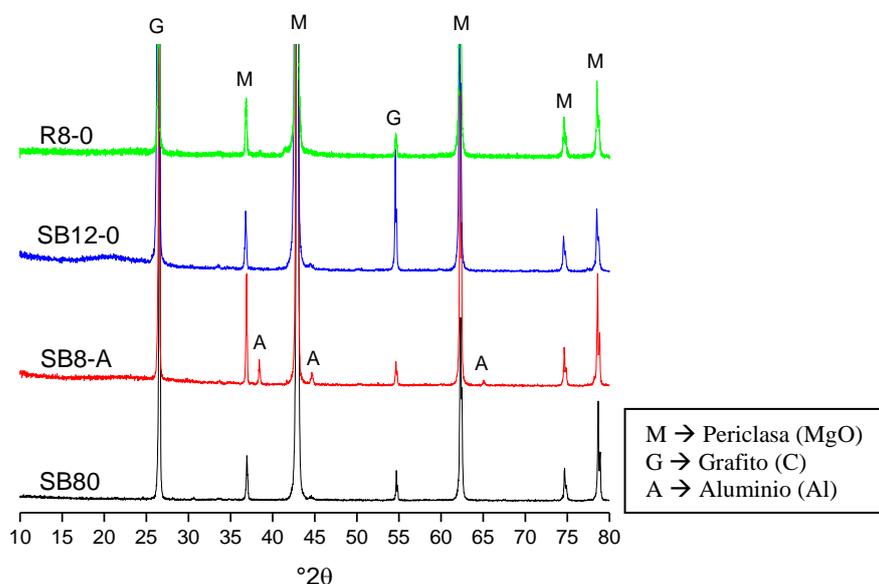


Figura 2.1.3. Difractogramas de los ladrillos MgO-C.

Las imágenes obtenidas por MEB de los materiales MgO-C se muestran en la Figura 2.1.4. En ellas se pueden observar las características informadas por el fabricante, con agregados gruesos de magnesia electrofundida (ME), en mayor proporción, y de magnesia sinterizada (MS). Además, las partículas de ME son de mayor tamaño (hasta 4000 μm , mientras que las de MS son menores a 700 μm) y menor porosidad. Los granos que conforman a los agregados de ME alcanzan un tamaño de hasta $\sim 300 \mu\text{m}$, mientras que, en las partículas gruesas de magnesia sinterizadas, son más pequeñas ($< a \sim 100 \mu\text{m}$). La composición de las segundas fases localizadas en los bordes de grano y puntos triples (Figura 2.1.5), fueron analizadas por EED, resultando constituidas predominantemente de SiO_2 , CaO y MgO . La relación de estos óxidos fue aproximadamente $5\text{CaO}:\text{MgO}:2\text{SiO}_2$ en las partículas MS, lo que sugiere la presencia de

las fases merwinita ($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 - \text{C}_3\text{MS}_2$) y belita ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{C}_2\text{S}$), y aproximadamente $\text{CaO}:\text{MgO}:\text{SiO}_2$ en ME, que podría atribuirse a monticellita ($\text{CaMgSiO}_4 - \text{CMS}$); estas fases están en acuerdo con lo reportado en la literatura (Schacht, 2004; De Aza y col., 2011; Li y col., 2012; Redecker y col., 2016; Biswas y Sarkar, 2020). Por otra parte, en los difractogramas de los ladrillos (ampliados en el rango de 25 a 40 °2θ en la Figura 2.1.6) se detectaron picos de baja intensidad que confirman la presencia de estas fases secundarias (C_3MS_2 – ficha ICDD nro.: 00-035-0591 y CMS – ficha ICDD nro.: 00-035-0590).

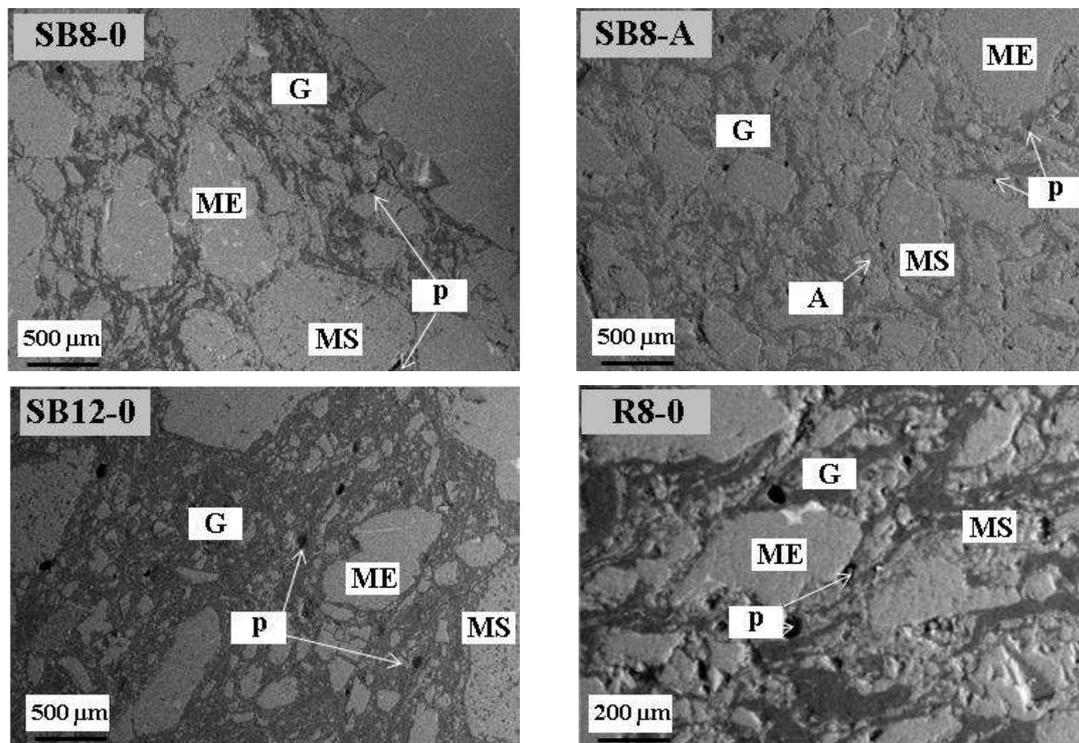


Figura 2.1.4. Imágenes de microestructuras de los ladrillos MgO-C obtenidas por MEB.

MS = magnesia sinterizada; ME = magnesia electrofundida; G = grafito; A = aluminio; p = poros.

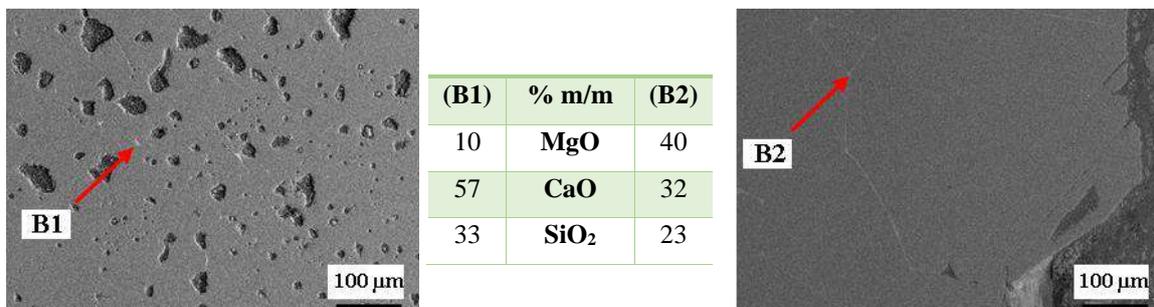


Figura 2.1.5. Composición (EED) de bordes de grano de agregados de MS (izquierda) y ME (derecha).

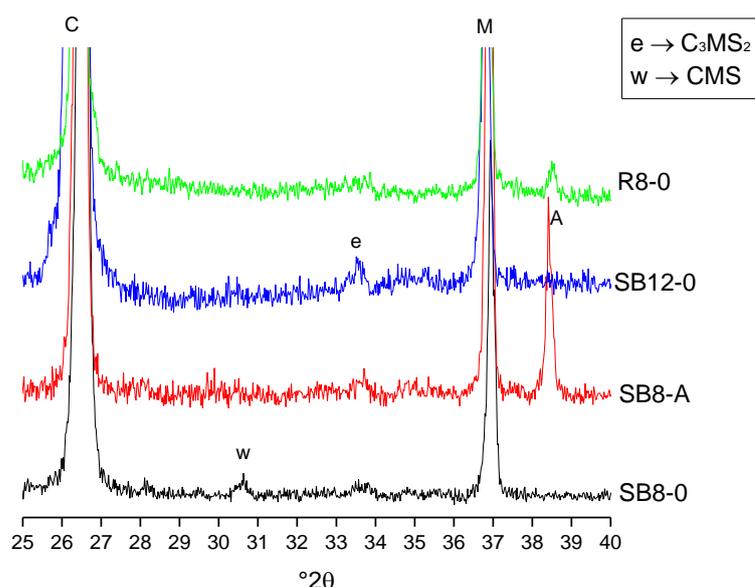


Figura 2.1.6. Difractogramas de los ladrillos MgO-C entre 25 y 40 °2θ.

Los análisis por EED realizados sobre las escamas de grafito corroboraron la presencia de impurezas a base de SiO_2 y Al_2O_3 , consistentes con la composición química de las cenizas (Lee y Zhang, 1999; Zhang y col., 2001; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Khanna y col., 2007; Toyo Tanso, 2016; Bahtli y col., 2018a; Biswas y Sarkar, 2020; Dutta y Chokshi, 2020). Del análisis aproximado del área correspondiente a la matriz (delimitada por la zona entre los agregados $> 100 \mu\text{m}$) resultó evidente el mayor tamaño de esta región en SB12-0, en concordancia con su mayor contenido de grafito en la composición original. Por otra parte, en la matriz de SB8-A se confirmó la presencia de partículas aisladas de aluminio en tamaños menores a $100 \mu\text{m}$.

La distribución acumulada de tamaños de partículas ($> 37 \mu\text{m}$) de todos los materiales se muestra en la Figura 2.1.7. Si bien las curvas son similares, presentan algunas diferencias, en acuerdo con lo informado por el fabricante, según el cual la distribución granulométrica de los diferentes ladrillos se diseñó de modo de alcanzar valores aproximados de densidad global en las cuatro variantes. Las distribuciones obtenidas muestran que el contenido de agregados ($> 100 \mu\text{m}$) es superior al $\sim 80 \%$ m/m en todos los casos. Asimismo, se observa que los rangos de tamaños en los cuales se retuvo la mayor cantidad de partículas corresponden a los intervalos entre 2830 y $3600 \mu\text{m}$ (11 a 14% m/m) y entre 710 y $1190 \mu\text{m}$ (7 a 11% m/m). Estos tamaños resultan en el rango

de los determinados por MEB para las partículas de magnesia electrofundida y sinterizada, respectivamente.

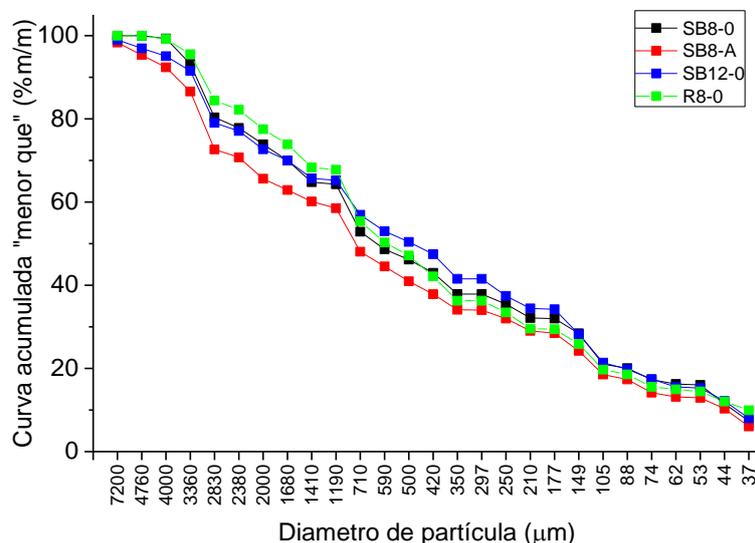


Figura 2.1.7. Distribución acumulada de tamaños de partículas de los ladrillos MgO-C.

La adición de aluminio resultó la variable que produjo mayores diferencias en la granulometría, respecto a la del ladrillo SB8-0. El aumento de partículas finas (< 100 µm), debido al agregado de aluminio, se da en paralelo con un aumento de agregados gruesos, de tamaño mayor a los 2000 µm (~ 35 % v/v en SB8-A frente a ~ 25 % v/v en SB8-0), siendo aún más notorio en los tamaños superiores a 4000 µm (~ 8 % v/v en SB8-A y ~ 1 % v/v en SB8-0). Globalmente, el ladrillo SB8-A presenta la granulometría más gruesa (tiene mayor tamaño medio de partícula) del conjunto de los cuatro materiales.

El incremento del contenido de grafito produjo como efecto un mayor contenido de partículas intermedias/finas (menores a ~ 700 µm) respecto a SB8-0, acompañado por una cantidad más elevada de partículas gruesas (~ 27 % v/v de partículas > 2000 µm y ~ 5 % v/v de partículas > 4000 µm). Estas diferencias, sumado a que las proporciones de intermedios-finos de SB8-0 y SB12-0 difieren en mayor grado entre ~ 700 y ~ 100 µm, sugieren que el agregado de un mayor porcentaje de grafito se llevó a cabo a expensas de partículas finas de magnesia, tal como fue discutido en un estudio previo sobre

ladrillos MgO-C de distinta composición, pero del mismo origen que los evaluados en este trabajo (Gass, 2019).

El material con diferente tipo de ligante orgánico (R8-0) presentó, en general, una distribución granulométrica similar a la exhibido por el refractario de referencia (SB8-0), pero con una mayor proporción de partículas menores a $37\ \mu\text{m}$ ($\sim 10\ %\ \text{v/v}$, frente al $\sim 7\ %\ \text{v/v}$ del SB8-0) y una cantidad menor de partículas más gruesas ($> 2000\ \mu\text{m}$: $\sim 13\ %\ \text{v/v}$ en R8-0 y $\sim 16\ %\ \text{v/v}$ en SB8-0). El ligante orgánico, además de modificar el deslizamiento de las partículas durante el prensado del ladrillo, lo cual afecta el grado de empaquetamiento, contribuye a definir su densidad global debido principalmente al desarrollo de porosidad durante la etapa de curado/temperizado. Por un lado, el deslizamiento relativo de las partículas y el grado de empaquetamiento se verían más favorecidos por la resina líquida que por el CarboRes[®]; por otra parte, de acuerdo a un estudio previo sobre la resina y el ‘soft-binder’ usados en este trabajo (Pássera y col., 2021), se esperaría una mayor porosidad en los productos ligados solamente con resina teniendo en cuenta que las pérdidas de peso durante el curado/templado (producto de la eliminación de volátiles de estos ligantes) resultaron mayores para R que para SB. Teniendo en cuenta estas consideraciones, las características de la distribución granulométrica del ladrillo R8-0 contribuirían a compensar la combinación de estos efectos, y lograr un valor de densidad global cercano al de los materiales con liga SB.

Los parámetros texturales de los ladrillos se reportan en la Tabla 2.1.3; los valores obtenidos se encuentran dentro del rango esperado, tanto por la información del fabricante como por la bibliografía previa (Mahato y col., 2014; Bahtli y col., 2018b; Hu y col., 2018; Liu y col., 2020). En términos generales, las densidades globales (ρ_g), acorde al criterio de diseño granulométrico previamente mencionado, resultaron similares para los cuatro refractarios. Estos valores, además, siguen el mismo orden relativo que las densidades picnométricas (ρ_{pic}): tomando como referencia a SB8-0, el aumento en el contenido de grafito (SB12-0) y la adición de aluminio, a expensas de magnesia, producen una menor densidad ($\rho_{grafito} = \sim 2,2\ \text{g/cm}^3$ y $\rho_{Al} = \sim 2,7\ \text{g/cm}^3$, frente a $\rho_{MgO} = \sim 3,6\ \text{g/cm}^3$); la mayor densidad al utilizar sólo resina fenólica como ligante (R8-0) se asocia, análogamente, a que la densidad del ligante R ($\sim 1.27\ \text{g/cm}^3$) una vez curado es mayor que la de su mezcla con CarboRes[®] ($\sim 0.77\ \text{g/cm}^3$) (Pássera y col., 2021).

Tabla 2.1.3. Parámetros texturales de los ladrillos MgO-C originales.

Material	ρ_{pic} (g/cm ³)	ρ_g (g/cm ³)	π_a (%)	π_v (%)	π_c (%) ¹
SB8-0	3,24 ± 0,04	3,05 ± 0,05	3,4 ± 0,6	4,8 ± 0,1	~1,4
SB8-A	3,22 ± 0,01	2,97 ± 0,05	5,6 ± 0,1	7,7 ± 0,1	~2,1
SB12-0	3,10 ± 0,06	2,94 ± 0,05	4,1 ± 0,6	5,1 ± 0,1	~1,0
R8-0	3,30 ± 0,08	3,08 ± 0,08	3,6 ± 0,1	6,7 ± 0,2	~3,1

¹ Valor aproximado, por el error asociado a la medición.

Las modificaciones a la composición del material de referencia (SB8-0) produjeron en todos los casos un aumento en los valores de la porosidad, tanto aparente (π_a) como verdadera (π_v). Se ha reportado previamente que la adición de aluminio a ladrillos MgO-C ligados con resina produjo una disminución de la porosidad (Baudin y col., 1999; Jansen, 2012; Xu y col., 2014). Sin embargo, en este caso se determinó el efecto contrario, lo cual se atribuye al tipo de ligante utilizado. El agregado de partículas de aluminio en el material SB, que ya contiene un polvo fino (la fracción de CarboRes[®]), podría producir un efecto opuesto sobre el grado de empaquetamiento aumentando la porosidad (Baudin y col., 1999b; Ewais, 2004).

Previamente se ha reportado que el aumento en el contenido de grafito en ladrillos MgO-C ligados con resina fenólica ha producido una reducción en la porosidad luego del curado (Ewais, 2004; Hashemi y col., 2006; Liu y col., 2020); sin embargo, SB12-0 exhibió una porosidad mayor a SB8-0. Por un lado, este resultado puede tener su origen en las diferentes distribuciones granulométricas, que manifiestan variaciones similares a las observadas para el agregado de Al, aunque de menor magnitud (así como lo son las diferencias en los valores de la porosidad aparente y total entre SB-0 y SB8-A respecto a las registradas entre SB8-0 y SB12-0). Teniendo en cuenta que las escamas de grafito son anisométricas, su mayor proporción podría entorpecer en mayor grado el acomodamiento de las partículas, aumentando la porosidad.

La modificación del tipo de ligante produjo una variación menor en los valores de la porosidad con respecto a las otras dos variables composicionales. El uso de partículas finas de CarboRes[®] (~ 50 % m/m < 100 μ m), embebidas en resina fenólicas que ayudan en su distribución, favorecen el empaquetamiento y sellado de poros (Buehner y Grasseger, 2000; Buehner y col., 2001), por lo que el refractario SB8-0 presentó una porosidad abierta similar a R8-0. Sin embargo, el ladrillo ligado únicamente con resina

fenólica exhibió una mayor proporción de poros cerrados, que podrían asociarse al modo en que se distribuye la resina entre las partículas cerámicas.

Las distribuciones de tamaño de poro en los materiales MgO-C se muestran como curvas acumuladas en la Figura 2.1.8; en la Tabla 2.1.4 se reporta el porcentaje en el que contribuyen diferentes rangos de tamaño de poro. Las distribuciones resultaron bimodales para todos los casos: poros mayores a $\sim 15 \mu\text{m}$, que corresponden a defectos de empaquetamiento, y poros menores a $\sim 15 \mu\text{m}$ localizados entre los finos de la matriz y dentro de las propias partículas. Asimismo, se observan diferencias en la distribución de tamaño de poros entre los materiales, en función de las variables composicionales estudiadas.

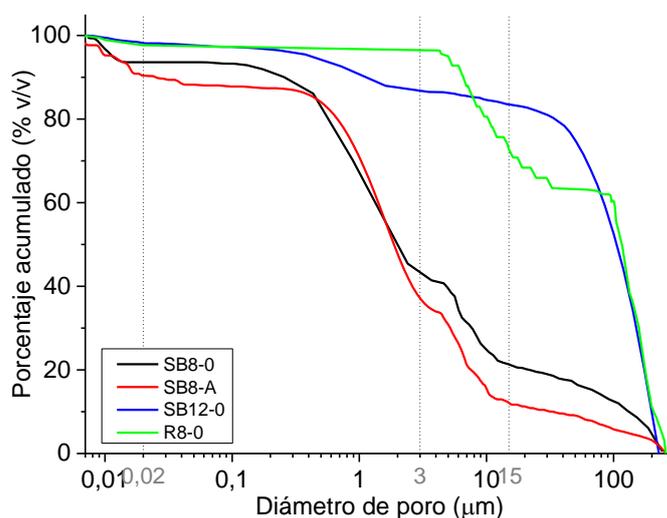


Figura 2.1.8. Distribución acumulada de tamaño de poros en los ladrillos MgO-C.

Tabla 2.1.4. Distribución discretizada de tamaño de poros en los ladrillos MgO-C.

Materiales	Porcentaje (% v/v)			
	< 0,02 μm	0,02 – 3 μm	3-15 μm	> 15 μm
SB8-0	6,4	50,6	21,6	21,4
SB8-A	9,6	53,6	24,7	12,1
SB12-0	1,8	11,6	3,2	83,4
R8-0	2,3	1,2	23,7	72,8

La modificación en el tipo de ligante orgánico utilizado (de SB a R) produjo un cambio significativo en la distribución de poros abiertos, a pesar de la similitud en el parámetro π_a : se observa un incremento en la cantidad de poros grandes (mientras que SB8-0 tiene un volumen acumulado de poros $> 15 \mu\text{m}$ de $\sim 21 \%$, este valor asciende a $\sim 73 \%$ en R8-0) y una disminución en la contribución de poros muy pequeños ($< 3 \mu\text{m}$). Este resultado puede tener su origen en la cantidad de volátiles que se eliminan durante el curado de los ladrillos, inferior cuando se utiliza ‘soft-binder’ (Pássera y col., 2021), sumado al efecto de las partículas finas de CarboRes® en este último, que pueden favorecer el empaquetamiento y la formación de poros más pequeños (Buehner y Grassegger, 2000; Buehner y col., 2001).

Aumentar el contenido de grafito tuvo un efecto similar al del cambio de ligante sobre el volumen de poros mayores a $15 \mu\text{m}$ (de $\sim 21 \%$ del volumen acumulado en SB8-0 a $\sim 83 \%$ en SB12-0); la proporción de poros entre 3 y $15 \mu\text{m}$ resultó significativamente reducida cuando se utilizó un 12% de grafito. Las dificultades que ocasiona el prensado de los ladrillos refractarios con elevado contenido de grafito (Capítulo 1 – Manufactura de refractarios MgO-C) tendrían impacto en el grado de empaquetamiento presentado por los ladrillos, que también se manifestó en el incremento en la porosidad aparente de aquéllos con mayor contenido de carbono.

La incorporación de aluminio fue la variable que menos impactó sobre la distribución de tamaño de poros del material, pese a que se determinó un aumento significativo en la porosidad aparente: incorporar el antioxidante redujo el volumen de poros mayores a $15 \mu\text{m}$ (de ~ 21 del volumen acumulado en SB8-0 a $\sim 12 \%$ en SB8-A), y aumentó la proporción de poros más pequeños ($< 3 \mu\text{m}$). Estos hechos sugieren que las partículas pequeñas e isométricas del metal producen una ocupación más efectiva de los espacios vacíos, reduciendo su tamaño. El incremento en las porosidades total y aparente del ladrillo, por tanto, podría asociarse a la mayor cantidad de agregados gruesos ($> 2000 \mu\text{m}$ - Figura 2.1.7) que contribuyen en mayor grado que las partículas de menor tamaño a la porosidad del conjunto.

La determinación de la permeabilidad usando el equipo construido bajo norma (2.1.1 Metodología), dio como resultado valores menores al límite de detección ($0,3 \text{ mD}$) en todos los ladrillos MgO-C evaluados. Para contar con un valor de referencia, en la Figura 2.1.11 se muestra la permeabilidad determinada con el segundo equipo (ICV) para el único refractario que pudo ser ensayado: SB12-0.

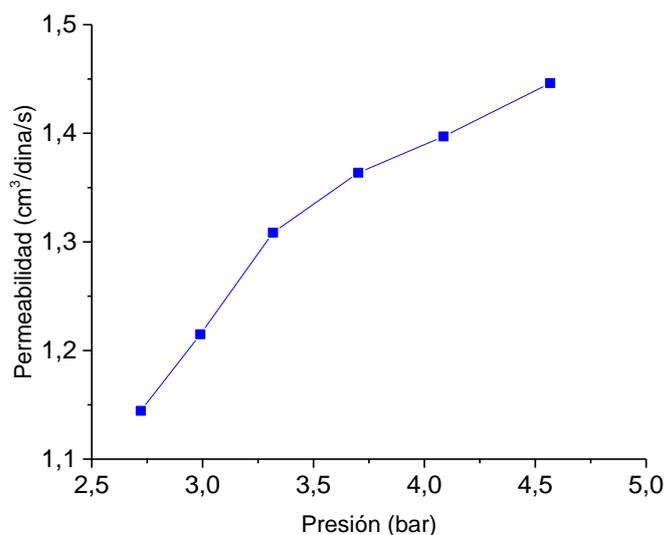


Figura 2.1.9. Permeabilidad del ladrillo SB12-0.

Debido a los problemas que surgieron para la obtención del valor de permeabilidad para cada ladrillo, se busca conjeturar el orden relativo de esta propiedad entre los materiales evaluados. Para esto se consideró la bibliografía disponible (Innocentini y Pandolfelli, 2001; Xu y col., 2014; Shaobai y col., 2016; Nishiyama y Yokoyama, 2017; Calvo y col., 2018), según la cual el tamaño de poros abiertos que mayor influencia tienen sobre la permeabilidad de los materiales refractarios son aquéllos menores a $\sim 10 \mu\text{m}$, dado que están relacionados con los espacios interparticulares. Asimismo, se establece que la penetración de fluidos ocurre a través de los poros que superan un cierto tamaño crítico (Figura 2.1.10), siendo este valor cercano a $1 \mu\text{m}$ en este tipo de materiales. Los datos obtenidos, sin embargo, son orientativos, teniendo en cuenta que la permeabilidad estará dada tanto por la geometría de los poros (incluyendo la tortuosidad) como por el grado de interconectividad que presenten.

Teniendo en cuenta estos lineamientos, se reporta en Tabla 2.1.5 el volumen porcentual de poros abiertos menores a $1 \mu\text{m}$ de los cuatro refractarios, junto con una estimación del porcentaje que este volumen representa en la porosidad aparente total ($\pi_a^{<1 \mu\text{m}}$).

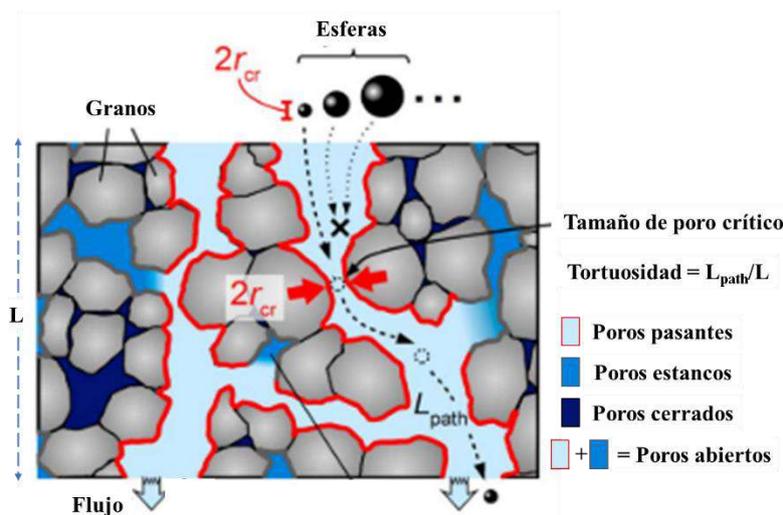


Figura 2.1.10. Esquema del flujo a través de los poros. (Adaptado de Nishiyama y Yokoyama, 2017).

Tabla 2.1.5. Distribución de poros menores a $10 \mu\text{m}$ en los materiales MgO-C.

Material	π_a	$< 1 \mu\text{m}$	$\pi_a^{<1\mu\text{m}}$
	%	% v/v	%
SB80	$3,4 \pm 0,6$	33	1,1
SB8A	$5,6 \pm 0,1$	29	1,6
SB120	$4,1 \pm 0,6$	9	0,4
R80	$3,6 \pm 0,1$	3	0,1

Considerando que cuanto mayor es el volumen de poros menores a $1 \mu\text{m}$, mayor es la resistencia al pasaje de un fluido, el material menos permeable sería SB8-0. Tanto el aumento en el contenido de grafito como la modificación en el tipo de ligante producirían refractarios con una mayor permeabilidad; respecto a estas variaciones composicionales, el análisis de $\pi_a^{<1\mu\text{m}}$ lleva a predicciones similares. Respecto al tipo de ligante, en un estudio previo sobre este tipo de ladrillos incluyendo una variación más amplia de composiciones (Gass, 2019), se estableció que los valores de permeabilidad de los materiales ligados únicamente con resina resultó menor que la de aquéllos a base de SB. En este sentido, cabe recordar que la permeabilidad también está definida por el grado de interconexión de los poros y, teniendo en cuenta la relación de poros abiertos con la total (Tabla 2.1.3), podría ser menor en R8-0 que en SB8-0 (0,53 respecto a 0,71, respectivamente). Sólo la comparación del parámetro $\pi_a^{<1\mu\text{m}}$ permitiría inferir una

disminución de la permeabilidad de los refractarios cuando se adiciona aluminio, acorde a lo que ha sido reportado en materiales similares (Sadrnezhaad y col., 2006, 2007; Calvo y col., 2018; Gass, 2019; Biswas y Sarkar, 2020), ya que el volumen de poros $< 1 \mu\text{m}$ de SB8-A resulta algo menor que en SB8-0.

Los análisis térmicos (ATG y ATD) se presentan en conjunto en la Figura 2.1.11; la asignación de los eventos se muestra en el caso de SB8-A, y aplican al resto de los materiales. Los diversos eventos exotérmicos entre ~ 200 y $500 \text{ }^\circ\text{C}$ corresponden a los procesos que ocurren durante la pirólisis de los ligantes orgánicos (Capítulo 1 – Antecedentes). Estos eventos son acompañados por pérdidas de masa hasta $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ de $\sim 4 \%$ en materiales SB, y $\sim 3 \%$ en el único material con liga R (R8-0), asociados a la eliminación de volátiles y la oxidación del carbono residual (entre 0,4 a 0,7 % m/m), en concordancia con el contenido de ligante informado por el fabricante.

La mayor pérdida de masa ocurre entre ~ 600 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos los materiales, correspondiente principalmente a la oxidación de grafito (pudiendo incluir remanentes de volátiles o carbono residual de la liga orgánica); el pico exotérmico correspondiente (ATD) se encuentra entre ~ 900 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. En el termograma de ATD de SB8-A se observa un pico endotérmico adicional a $\sim 660 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondiente a la fusión del aluminio metálico. Los valores porcentuales de las pérdidas de peso asignadas a la oxidación del carbono ($C_{(\text{gr})} + C_{(\text{residual})}$) son consistentes, aunque menores, con el porcentaje de C (Tabla 2.1.2) en los cuatro materiales MgO-C; esto indica que la oxidación de este componente fue casi completa. La pérdida de grafito, acorde a lo esperado, fue mayor para la muestra con el mayor contenido de grafito inicial, y menor para el que contenía antioxidante; la muestra con resina fenólica, sin embargo, presentó una mayor pérdida de grafito que los ligados con SB, siendo el más cercano al carbono esperado según los datos de C LECO (Tabla 2.1.2). Adicionalmente, las máximas pérdidas de masa registradas para los cuatro materiales resultaron similares a las esperadas teniendo en cuenta las pérdidas de peso por calcinación (PPC de Tabla 2.1.2).

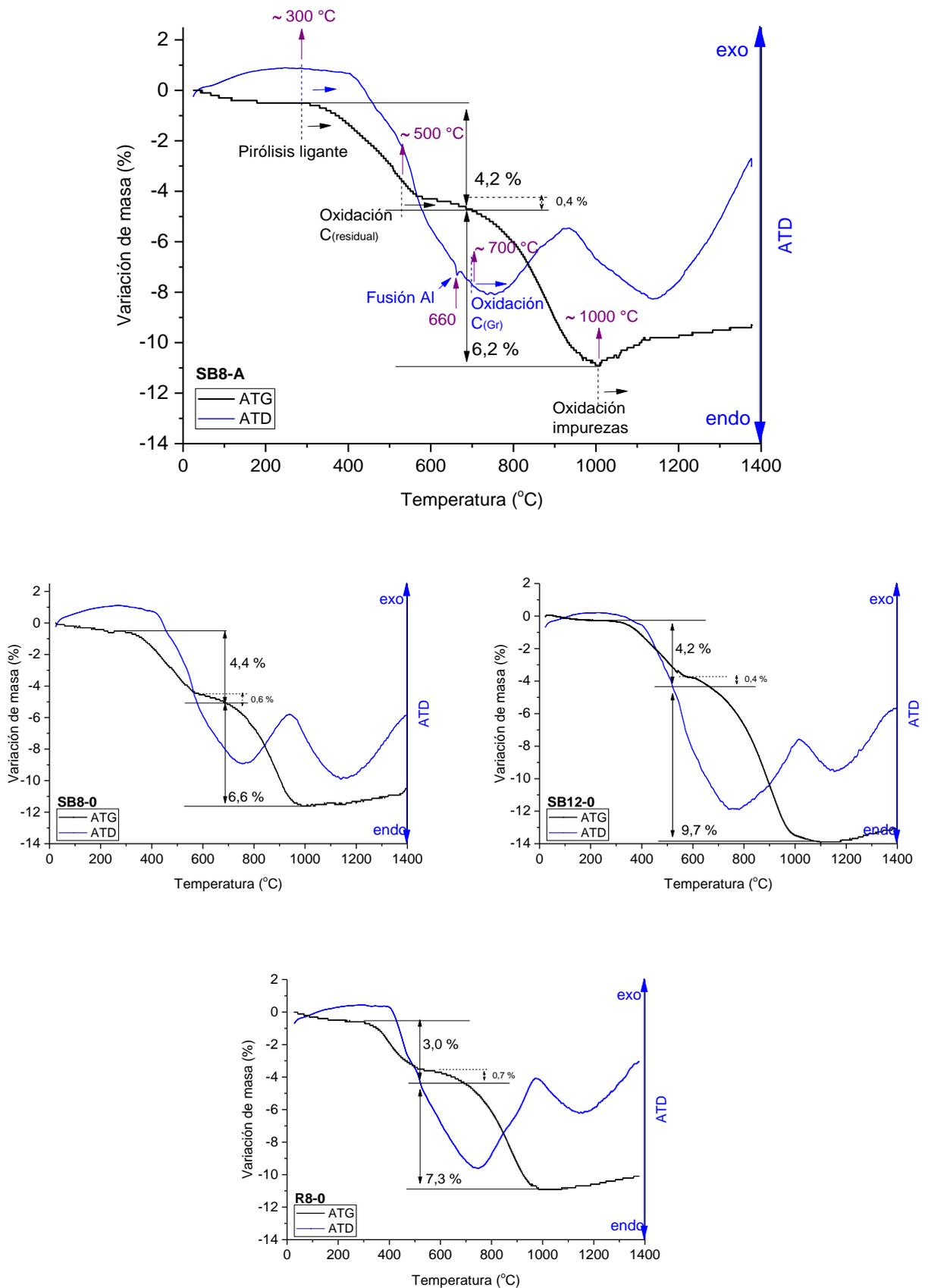


Figura 2.1.11. Termogramas (ATD/ATG) de los ladrillos MgO-C.

Todos los materiales exhiben una ganancia de masa a partir de 1000 °C, atribuida a reacciones de oxidación de las impurezas. Particularmente, el material SB8-A presenta la mayor ganancia de masa, junto con la aparición de pequeños picos en ~ 1100 °C en ATD, debido a que en este refractario pueden ocurrir diversas reacciones que implican cambios de masa positivos con formación de espinela (MgO·Al₂O₃), alúmina (Al₂O₃) y nitruro de aluminio (AlN), por interacción con, oxígeno, monóxido/dióxido de carbono o nitrógeno. Cabe señalar que si bien la formación del carburo de aluminio no está favorecida en condiciones oxidantes en el ladrillo SB8-A, es evidente que la presencia del metal reduce el consumo de C aún en el rango de temperaturas < 1000 °C en las que aún no se forma espinela. Este efecto también se manifiesta en la temperatura a la que se inicia la pérdida de masa correspondiente, así como en la amplitud del rango térmico en el cual se produce el proceso, como se observa en los datos de la Tabla 2.1.6. Es posible que el mecanismo antioxidante por el que actúe el Al sea a través del consumo de oxígeno para su propia oxidación, favorecida por la previa fusión del metal, reduciendo la presión parcial del gas, y así, la oxidación del grafito. Por esa razón, esta reacción se considera entre los posibles procesos que dan origen al pico exotérmico a temperaturas algo mayores a 900 °C; su superposición puede además ser la causa del desplazamiento de este pico hacia menores temperaturas cuando está presente el Al.

Tabla 2.1.6. Temperaturas características de la oxidación del grafito (ATG).

Material	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	ΔT (°C)¹
SB8-0	584	985	401
SB8-A	615	999	384
SB12-0	598	1100	502
R8-0	578	982	404

$$^1 \Delta T = T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}}$$

Las imágenes de las muestras ensayadas al aire a 1400 °C se muestran en Figura 2.1.12, y los indicadores de la oxidación (área descarburada y porcentaje de pérdida de peso) se reportan en la Tabla 2.1.7. Dado que este último parámetro también está afectado por procesos adicionales a la pérdida de carbono por oxidación, como la oxidación de impurezas y las reacciones que involucran al antioxidante, el valor se corrigió como se explica a continuación. En primer lugar, se determinó la cantidad de material sensible a

ser eliminado en las condiciones del ensayo de oxidación (MS), y que tiene relación con el contenido de grafito y de ligante orgánico en la formulación de cada refractario. Para estimarlo se consideró: a) la proporción de material que se pierde en condiciones oxidantes a 1000°C, que corresponde a la PPC (pérdida por calcinación) informada por el fabricante (Tabla 2.1.2) y b) el aumento de peso que experimentan estos refractarios a partir de esta temperatura (por oxidación de impurezas, formación de espinela, etc.), determinado como el incremento porcentual en la masa a 1400°C extraído de la curva termogravimétrica ($\Delta m_{1400^\circ\text{C}}$). Luego, MS resultó de la diferencia entre el segundo valor (b) y el primero (a). A partir de estos datos se calculó la “pérdida de peso corregida” (porcentual) reportada en la Tabla 2.1.7 como el porcentaje de MS que representa la pérdida de peso determinada luego de los ensayos.



Figura 2.1.12. Corte transversal de las muestras de los ladrillos MgO-C luego del ensayo de oxidación (1400°C).

Tabla 2.1.7. Parámetros relacionados a la resistencia a la oxidación de los ladrillos MgO-C (1400°C).

Material	SB8-0	SB8-A	SB12-0	R8-0
Área descarburada (%)	90 ± 1	69 ± 1	87 ± 1	82 ± 1
Pérdida de peso (% m/m)	10,7	9,0	14,3	9,7
PPC (%)	11,7	10,8	15,5	10,7
$\Delta m_{1400^\circ\text{C}}$ (% m/m)	0,9	1,5	0,8	0,8
MS (% m/m) ¹	10,8	9,3	14,7	9,9
Pérdida de peso corregida (%)	99,0	96,8	97,3	98,0

¹MS = PPC - $\Delta m_{1400^\circ\text{C}}$.

La descarburización de los materiales no fue total durante el tiempo del ensayo, como puede visualizarse en las imágenes de la Figura 2.1.12, o comparando las pérdidas de peso de los materiales en este ensayo y las pérdidas de peso de los ATG (Figura 2.1.11). Del análisis de la descarburización y la pérdida de peso corregida (Tabla 2.1.7) en conjunto, puede establecerse que todas las modificaciones en las variables críticas generaron mejoras en la resistencia a la oxidación. Para el análisis de este comportamiento se consideró la variación de la porosidad aparente y el tamaño de poros abiertos ($< 13 \mu\text{m}$) previa al comienzo de la oxidación activa. En la Figura 2.1.13 y la Tabla 2.1.8 se muestran estos datos para los materiales tratados térmicamente hasta 500°C en atmósfera inerte (5 h, en lecho de grafito); los detalles experimentales de estas determinaciones y una discusión más detallada de estos datos se presentan en el Capítulo 3.1.

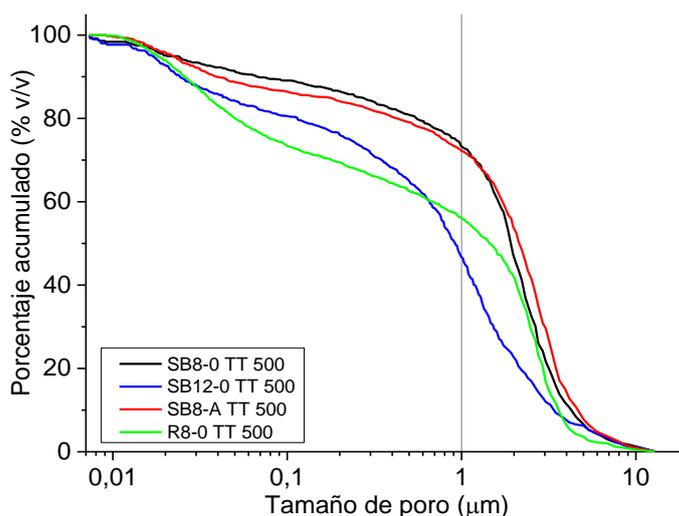


Figura 2.1.13. Distribución acumulada de tamaño de poros ($< 13 \mu\text{m}$) de los materiales MgO-C tratados térmicamente a 500°C en lecho de grafito.

La adición de aluminio metálico, tal y como era previsto por su función antioxidante, produjo un aumento en la resistencia a la oxidación del ladrillo de referencia (SB8-0). La reacción preferencial con el oxígeno del aluminio por sobre el carbono y la creación de enlaces cerámicos y el sellado de poros por formación de las nuevas fases serían suficientes razones para que el consumo de carbono se vea reducido con la adición del 2 % m/m de este aditivo. Más aún, de acuerdo con los datos de la Tabla 2.1.8, no se

esperaría una diferencia significativa en la permeabilidad entre SB8-A y SB8-0 por efecto térmico.

Tabla 2.1.8. Porosidad aparente y contribución de poros < 1 μm en los materiales MgO-C tratados térmicamente a 500 °C.

Materiales	< 1 μm (% v/v)	π_a totales (%)
SB8-0 TT500	26,8	6,7
SB8-A TT500	27,8	6,3
SB12-0 TT500	54,2	5,5
R8-0 TT500	44,0	6,4

Los datos de la Tabla 2.1.7 también confirman que el aumento en el contenido de grafito (de 8 a 12 % m/m) genera una mayor resistencia a la oxidación. Este comportamiento está avalado por la simulación termodinámica del estado de equilibrio en atmósfera oxidante de materiales MgO-C de la misma composición (Calvo, 2019), en la que se determina que hay una mayor cantidad de grafito remanente cuando el sistema original contiene un 12 % m/m de este componente. Por otro lado, desde el punto de vista cinético se ha establecido que la oxidación del grafito está controlada por la difusión de las especies gaseosas a través de la capa superficial descarburada (proceso II en la Figura 2.1.14), lo cual depende de diversos factores (Ghosh y col., 2000; Sadrnezhaad y col., 2006; Liu y col., 2020), entre ellos, la permeabilidad del refractario en esa región. Teniendo en cuenta los datos de la Tabla 2.1.8, SB12-0 presenta una porosidad abierta menor que la de SB8-0 por efecto térmico, con una contribución de poros de tamaño inferior al crítico más elevada; estos resultados sugieren que, al comienzo de la oxidación activa, la permeabilidad del material con mayor contenido de grafito será menor que el de referencia (SB8-0). De ser así, el pasaje de los gases a través de la capa descarburada sería más dificultosa para SB12-0, contribuyendo a aumentar su resistencia a la oxidación. Otro de los factores que contribuye a las diferencias observadas entre SB8-0 y SB12-0 es la concentración de CO dentro de los poros, principal producto de reacción según bibliografía previa (Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Sadrnezhaad y col., 2006; Liu y col., 2020) y la simulación termodinámica (Calvo, 2019). Suponiendo que la propia reacción de oxidación del

grafito ocurra a la misma velocidad en uno y otro material, la cantidad de CO por unidad de volumen en un tiempo dado sería mayor en el caso de SB12-0. Esta mayor concentración de producto gaseoso generaría una presión interna más elevada que dificultaría en mayor grado el ingreso de los gases atmosféricos, desalentando la oxidación (Hashemi y col., 2006; Hu y col., 2018), o incluso reduciendo la presión parcial de O_2 por la recombinación con el CO_2 .

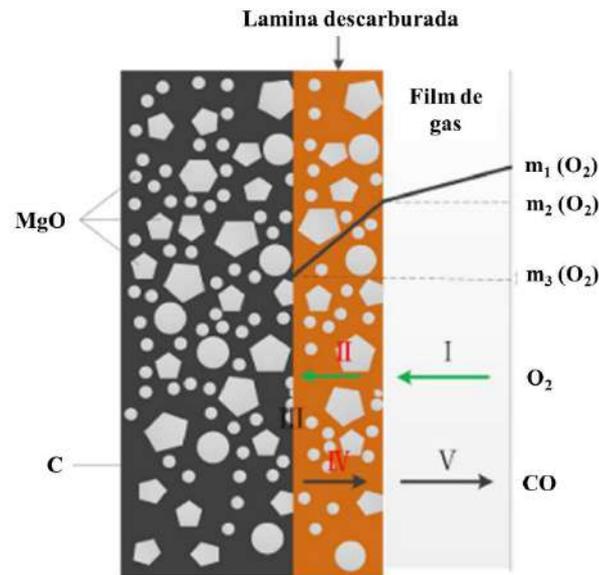


Figura 2.1.14. Esquema del proceso de oxidación de refractarios MgO-C (adaptado de Liu y col., 2020).

Contrariamente a lo esperado en base a la mayor resistencia a la oxidación que se ha reportado para el sistema SB (Pássera y col., 2021), el material con agregado de CarboRes[®] presentó una menor resistencia a la oxidación que R8-0. Este resultado puede atribuirse a la mayor cantidad de poros abiertos que pareciera producirse por efecto térmico en el material SB8-0 (Tabla 2.1.8), lo cual, considerando la similitud en el porcentaje de poros $< 1 \mu m$ (y en toda la distribución de tamaño de poros) podría indicar que la permeabilidad del ladrillo ligado sólo con resina se mantiene por debajo del valor de esta propiedad para SB8-0.

2.1.3. Conclusiones

La aplicación de las diversas técnicas de caracterización a los ladrillos MgO-C permitió ampliar el conocimiento de sus características y propiedades, haciendo especial énfasis en el efecto que generan las variables composicionales críticas. A continuación, se mencionan las principales conclusiones extraídas a partir del análisis detallado de los datos obtenidos:

- Los resultados de los análisis de MEB/EED muestran que las impurezas de las partículas de magnesia están constituidas principalmente por merwinita (C_3MS_2) y belita (C_2S) en magnesia sinterizada, y por monticellita (CMS) en magnesia electrofundida.
- El agregado de partículas finas (aluminio o grafito) es acompañado con una mayor proporción de agregados de mayor tamaño ($> 3000 \mu m$), que corresponden a magnesia electrofundida. Este diseño granulométrico contribuye positivamente al grado de empaquetamiento, permitiendo obtener materiales refractarios con densidades aparentes semejantes.
- El ladrillo ligado únicamente con resina fenólica presentó menores tamaños de partículas, con una mayor proporción en el rango intermedio (710 a $1190 \mu m$), que corresponde al tamaño en el que se encuentran los agregados de magnesia sinterizada.
- Las evidencias experimentales muestran que las variaciones a la composición del material base (SB8-0), que incluyeron adición de aluminio, aumento en el contenido de grafito y modificación del tipo de ligante orgánico, produjeron un incremento en la porosidad abierta. Junto a esto, produjeron una disminución en el volumen de poros de tamaño $< 1 \mu m$, correspondientes a aquéllos que determinan la permeabilidad de este tipo de refractarios.
- Los resultados extraídos del análisis térmico, junto con los análisis por DRX y MEB/EED, contribuyeron a confirmar los datos del análisis químico provisto por el fabricante.
- Las tres variantes composicionales al ladrillo SB8-0 aumentaron en distinto grado la resistencia a la oxidación, siendo más marcado el efecto del agregado de aluminio.

2.2. Escoria siderúrgica

Durante el desarrollo de este trabajo se utilizaron dos variantes de escorias de cuchara (LFS o “escoria blanca”, Capítulo 1), denominadas como “sobrenadante” (EscS) y “fondo de cuchara” (EscFC), ambas provistas por una empresa siderúrgica local y empleadas en aceros calmados al aluminio (Figura 2.2.1).

La “escoria sobrenadante” es aquella que se extrae en el transcurso de cada colada durante la metalurgia secundaria para el seguimiento químico y optimización del proceso, sumergiendo una vaina refrigerada en el líquido. La muestra de EscS (~ 5 kg) se obtuvo por combinación de las muestras de escoria extraídas en operación de 255 coladas diferentes, mezcladas cuidadosamente para obtener una buena homogenización. La “escoria de fondo de cuchara”, por su parte, es el resultado de la acumulación de escorias de varias coladas una vez vertido el acero de la cuchara al distribuidor o repartidor (‘tundish’) en la máquina de colada continua. Estos fondos de cuchara contienen escorias de LF y algo de acero, y se vierten en un recipiente específico para tal fin, llamado “pote”, que una vez lleno es transportado a una zona de enfriamiento al aire libre, donde se acumulan previo a su venta, reúso, reciclado o disposición, y donde comienza el proceso de degradación de la escoria. De ahí se tomó una muestra de ~ 20 kg, denominada EscFC, para ser usada en este trabajo de tesis.



Figura 2.2.1 – Escorias de cuchara.

2.2.1 Metodología experimental

La escoria sobrenadante fue recibida en bolsas individuales de ~ 20 g de polvo fino, acompañada con su composición química determinada mediante fluorescencia de rayos X (FRX). La muestra de EscS se obtuvo mezclando los polvos provenientes de 225 bolsas, para lo cual se utilizó un molino rotatorio y un tubo de PVC de 200 mm

diámetro y 450 mm de alto como recipiente, con tapas del mismo material en sus dos extremos, sin medios de molienda. Sobre ~ 200 g de una muestra representativa de EscS (obtenida por cuarteo), se determinó que el material presenta un tamaño de partícula menor a los 44 μm (malla nro. 320).

La totalidad de la escoria de fondo de cuchara fue dividida en cuatro fracciones granulométricas (FG) utilizando 3 tamices ASTM (se indica el número de malla entre paréntesis): 1,4 mm (14) – 4 mm (5) – 7,2 mm (3). Las fracciones se denominaron como: FGgg (> 7,2 mm – 23,3 % m/m), FGg (4 a 7,2 mm – 6,9 % m/m), FGf (1,4 a 4 mm – 12,1 % m/m) y FGff (< 1,4 mm – 57,6 % m/m). Posteriormente, se extrajeron las partículas metálicas de las cuatro fracciones granulométricas, consideradas impurezas del baño de acero líquido, mediante triado e imantación, y se analizaron por DRX (Anexo I) para confirmar su naturaleza. La totalidad de la extracción representó menos del 5 % m/m de la escoria total, sin detectarse cantidades significativas en FGff.

La caracterización de las escorias se llevó a cabo sobre muestras en polvo (< 210 μm) representativas de cada tipo, que fueron obtenidas por cuarteo usando el mismo procedimiento descrito para los materiales refractarios MgO-C. En el caso de las fracciones granulométricas de la EscFC, previo al cuarteo se realizó la molienda, de manera similar a la descrita para los ladrillos refractarios (usando molino planetario de bolas de acero y mortero de tungsteno).

La composición química fue determinada mediante FRX, utilizando un equipo Thermo Electron ARL model 9900 (Tenaris Siderca). La determinación de las fases cristalinas que componen la escoria fue llevada a cabo mediante DRX, utilizando un difractómetro Philips Analytical PW 1830/40 con radiación Cu K α (1,5418 Å) a 40 kV y 30 mA, barriendo entre 10 y 75 $^{\circ}2\theta$, con paso de 2 $^{\circ}$ /min. Para el análisis de los difractogramas se usó el programa X'Pert High Score.

Las temperaturas críticas (ablandamiento, hemisferio y fluidez; Brandaleze, 2002; Avalos et al., 2016; Brandaleze et al., 2019), fueron determinadas para la EscS por microscopía de calefacción, utilizando un equipo de microscopía óptica de calefacción (HSM; DEYTEMA, Universidad Tecnológica Nacional, Regional San Nicolás). Se prepararon pastillas compactadas del polvo utilizando dextrina como aglomerante, y como sustrato se utilizó alúmina sinterizada. El ensayo se realizó en aire, con una velocidad de calentamiento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 1650 $^{\circ}\text{C}$.

2.2.2 Resultados y discusión

La composición química de las escorias (expresada como óxidos) se muestra en la Tabla 2.2.1. Los cuatro óxidos mayoritarios (CaO, MgO, SiO₂ y Al₂O₃) superaron, en ambos casos, el 90 % m/m, con altos contenidos de Al₂O₃, en acuerdo con su origen (provenientes de aceros calmados al aluminio). La basicidad de las escorias fue corroborada por el índice de basicidad ternario (Capítulo 1): CaO/(Al₂O₃ + SiO₂), resultando ~ 1,7 y ~ 1,8 para EscFC y EscS, respectivamente, valores dentro de lo esperable en este tipo de escorias industriales (Posch y col. 2002; Brandaleze y col. 2019; Najm y col. 2021).

Tabla 2.2.1 – Composición química de las escorias.

Composición (% m/m)	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	S	FeO	MnO	Cr ₂ O ₃
EscFC	54,9	23,8	7,4	8,4	0,6	3,7	0,9	0,2
EscS	58,3	25,2	7,4	7,6	0,7	0,6	0,2	~0,02

Error: 0,1 % m/m.

La principal diferencia entre las escorias se encuentra en el elevado contenido de fases de hierro en la EscFC, casi seis veces superior al de la EscS, pese a la operación limpieza previamente realizada. Respecto a la EscS, la escoria de fondo de cuchara presenta una proporción relativa de MgO respecto a CaO ~ 6 % mayor, que podría atribuirse a la corrosión de los ladrillos del revestimiento.

Los difractogramas de las escorias presentan una gran cantidad de picos, debido a la presencia de numerosas fases, con diferente grado de cristalinidad, que difractan en posiciones similares, y en algunos casos caracterizadas por la baja intensidad de sus picos de difracción. En Figura 2.2.2 a Figura 2.2.4 se muestran los diagramas correspondientes a las fracciones granulométricas extremas, FGgg y FGff, de EscFC en conjunto con el de la escoria sobrenadante. Los difractogramas de FGg y FGf presentaron características intermedias a los que se muestran en la figura para EscFC. En la Tabla 2.2.2 se indican las referencias utilizadas para identificar las fases en los difractogramas.

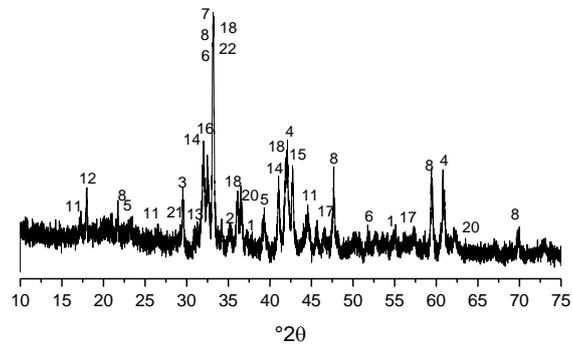


Figura 2.2.2 – Difractograma EscFC (FGgg).

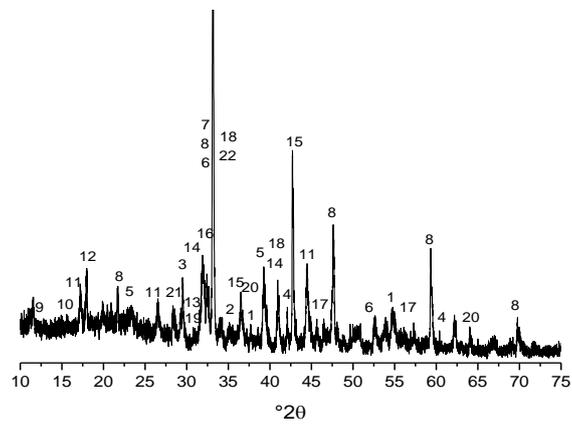


Figura 2.2.3 – Difractogramas EscFC (FGff).

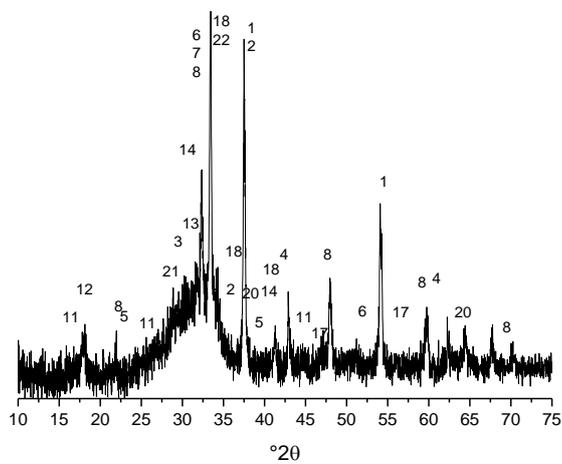


Figura 2.2.4 – Difractograma EscS.

Tabla 2.2.2 – Fases cristalinas detectadas en las muestras de escoria (DRX).

Fase mineral	IDCC N°	Fórmula	Código	FGff	FGgg
Cal	00-043-1001	CaO	1	-	*
Portlandita	01-072-0156	Ca(OH) ₂	2	**	*
Calcita	01-083-0577	CaCO ₃	3	****	*
Periclasa	01-071-1176	MgO	4	*	**
Brucita	01-082-2454	Mg(OH) ₂	5	**	*
Magnesita	00-003-0788	MgCO ₃	6	***	-
Mayenita	00-048-1882	Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ (C ₁₂ A ₇)	7	****	**
Celita	00-001-1060	Ca ₃ Al ₂ O ₆ (C ₃ A)	8	****	***
Caldeahydrata	00-012-0408	CaAl ₂ H ₂₀ O ₁₄ (CAH ₁₀)	9	*	-
Hidrato de óxido de aluminio y calcio	00-045-0564	Ca ₂ Al ₂ H ₁₆ O ₁₃ (C ₂ AH ₈)	10	*	-
Katoita	01-074-2281	Ca ₃ Al ₂ (OH) ₁₂ (C ₃ AH ₆)	11	***	-
Gibbsita	00-012-0460	Al(OH) ₃	12	***	**
Dolomita	01-075-1655	CaMg(CO ₃) ₂	13	*	*
Larnita o belita	00-033-0302	Ca ₂ SiO ₄	14	***	-
Wustita	01-074-1883	FeO	15	**	**
Hematita	00-032-0469	Fe ₂ O ₃	16	*	**
Pirita	00-001-1295	FeS ₂	17	*	*
Merwinita	00-035-0591	Ca ₃ MgSi ₂ O ₈	18	**	**
Preocroita	00-035-0133	Ca ₂₀ Al ₂₆ Mg ₃ Si ₃ O ₆₈	19	-	*
Espinela	01-075-1800	MgAl ₂ O ₄	20	**	**
Piroxeno	01-078-1391	(Ca,Mg,Fe) SiO ₃	21	*	-
Andradita	01-079-1657	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	22	**	*

Acorde a lo esperado, teniendo en cuenta el análisis químico y lo reportado en bibliografía (Montenegro-Cooper y col., 2019; Zhao y col., 2020; Gencel y col., 2021; Najm y col., 2021; Yi y col., 2021), en ambas escorias predominan las fases a base de calcio, especialmente los aluminatos cálcicos mayenita y celita. La principal diferencia entre las escorias (sobrenadante y fondo de cuchara) se encuentra en los contenidos de cal y magnesia libres (CaO y MgO), mayores para EscS en el primer caso, y para EscFC en el segundo. Por otra parte, sólo se identificaron claramente las fases de hierro (wustita y hematita) en las muestras de la escoria de fondo de cuchara. Adicionalmente, sobre la EscFC se detectaron mayores cantidades de las fases que se forman por la

interacción con el medio ambiente, tales como hidratos y carbonatos de calcio y magnesio, y los hidratos de aluminatos y silicatos cálcicos.

Entre las principales diferencias observadas en el análisis comparativo de las fracciones granulométricas de la EscFC se encuentra que la mayor cantidad de impurezas de hierro, magnesio libre y celita está en las fracciones más gruesas. Contrariamente, los productos originados de la interacción con el medio ambiente, tales como portlandita, calcita, brucita, magnesita y los hidratos de los aluminatos cálcicos, se encuentran principalmente en las fracciones granulométricas más finas, especialmente en FGff. La detección de picos más intensos de los aluminatos cálcicos hidratados en las fracciones más finas (FGff y Fgf), se da en concordancia con la mayor intensidad de banda entre 15 y 25 °2θ, lo cual indica la presencia de una mayor proporción de las fases no cristalinas que acompañan las hidrataciones de celita o mayenita (las reacciones que acompañan esta formación son descritas posteriormente en el Capítulo 3.2 – Protección de refractarios mediante escoria). El contenido de larnita, pese a ser considerada como una de las principales fases involucradas en la pulverización de la escoria (Capítulo 1), no mostró una marcada variación entre las fracciones granulométricas, lo cual se asocia al bajo contenido de SiO₂ en la escoria.

Los valores de las temperaturas críticas de la escoria sobrenadante (Figura 2.2.5) resultaron del orden de los determinados para escorias de similar composición (Posch y col. 2002; Brandaleze y col. 2019) ablandamiento = 1348 °C, hemisferio = 1355 °C, fluidez = 1359 °C (con error de ± 5 °C en todos los casos).

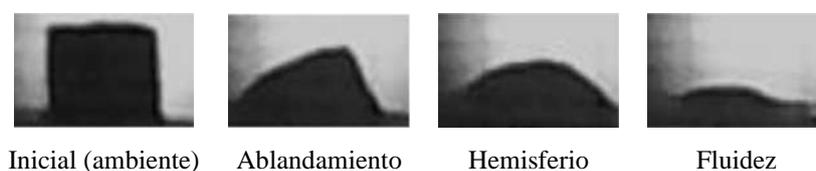


Figura 2.2.5 – Temperaturas críticas de la escoria.

2.2.3 Conclusiones

Respecto a las características establecidas en el análisis de las dos variantes de escorias analizadas, considerando tanto los datos recibidos por parte del proveedor como los estudios realizados, pudo establecerse que:

- El componente que se encuentra mayoritariamente es el calcio, lo que define el carácter básico de las escorias; por otra parte, la mayor proporción de alúmina sobre la sílice está en acuerdo con la procedencia de las escorias (aceros calmados al aluminio).
- La escoria de fondo de cuchara (EscFC) presenta una mayor cantidad de impurezas provenientes del baño de acero líquido que la muestreada durante la metalurgia secundaria de cada colada (EscS), así como un aumento en la proporción de MgO que podría atribuirse a la degradación de los ladrillos del revestimiento.
- El impacto del medio ambiente sobre las escorias resultó mayor para EscFC, detectándose una mayor proporción de fases producidas por hidratación y carbonatación de las fases sensibles a esto (celita, cal y periclasa), junto con una mayor cantidad de fases no cristalinas.
- Las impurezas presentes en la escoria de fondo de cuchara se identificaron principalmente en las fracciones más gruesas (FGgg y FGg).
- Los productos derivados de la interacción con el medio ambiente, entre los que se encuentran los hidratos, carbonatos y las fases no cristalinas, se concentraron preferencialmente en la fracción granulométrica más fina (FGff) de la escoria de fondo de cuchara.

3

Corrosión de los materiales

Capítulo 3. Corrosión de los materiales

3.1. Corrosión gaseosa

El estudio de la degradación química de los cuatro materiales refractarios MgO-C por la atmósfera gaseosa, en especial por acción del oxígeno, fue llevado a cabo utilizando un equipo diseñado especialmente para este fin, en el marco de la presente tesis. La evaluación de la corrosión de los materiales fue realizada a 1000 °C, bajo diferentes condiciones atmosféricas, sobre muestras cilíndricas. Se seleccionó esta condición térmica dado que las temperaturas máximas que alcanza la cara caliente del revestimiento durante el precalentamiento de la cuchara de acería, antes de recibir la colada del acero, rondan este valor (Galliano y col., 2014; Galliano y Cicutti, 2018; Gass y col., 2021). Además, en los sucesivos ciclos de llenado, vaciado y precalentamiento de la cuchara, la mayor parte de la pared refractaria trabaja alrededor de 1000°C (Galliano y col., 2014; Gass y col., 2021).

Los gases utilizados fueron oxígeno y argón, combinados en diferentes proporciones para generar dos condiciones atmosféricas: Q-Ox, que simula la cantidad de oxígeno disponible en aire, y Q-Red, de menor concentración de oxígeno, simulando el interior del ladrillo durante la estadía con el baño de acero. De esta forma, se restringió el ataque químico a la oxidación proveniente del oxígeno, evitando la interacción con los demás gases del ambiente (como el caso del aluminio con el nitrógeno, por ejemplo). Con estas condiciones atmosféricas se intentó reproducir diferentes presiones de oxígeno a la cual puede estar expuesta la pared refractaria, con un máximo de 20 % en contacto con aire, durante el primer precalentamiento de la cuchara (Galliano y col., 2014; Galliano y Cicutti, 2018; Gass y col., 2021).

3.1.1 Equipamiento

El equipo utilizado para este estudio fue concebido y construido en el marco de la tesis, para lo cual fueron tomados como referencia un equipo previamente desarrollado en el grupo (Moliné, 2015) y los diversos reportes disponibles en la literatura (Capítulo 1, sección 1.3.1). Sobre esta base, y en vistas a obtener un sistema que permitiera generar

más datos de los que usualmente se obtienen en este tipo de ensayos, se establecieron los requerimientos primordiales que debía satisfacer el equipo: a) el control térmico a temperaturas ≥ 500 °C, b) la modificación de la atmósfera a la cual se encuentra expuesta la muestra y c) el registro continuo de la masa de la muestra y de la concentración de oxígeno en sus inmediaciones.

El equipo en su versión final, mostrado en Figura 3.1.1, permite exponer a la muestra refractaria a tratamientos térmicos programados hasta 1500 °C, con control de la atmósfera circundante a la probeta, y la posibilidad de alterarla combinando diferentes tipos de gases. Durante el tratamiento térmico es posible determinar de forma continua y automatizada la masa de la probeta, y la concentración de oxígeno y la temperatura en la región circundante a la muestra.

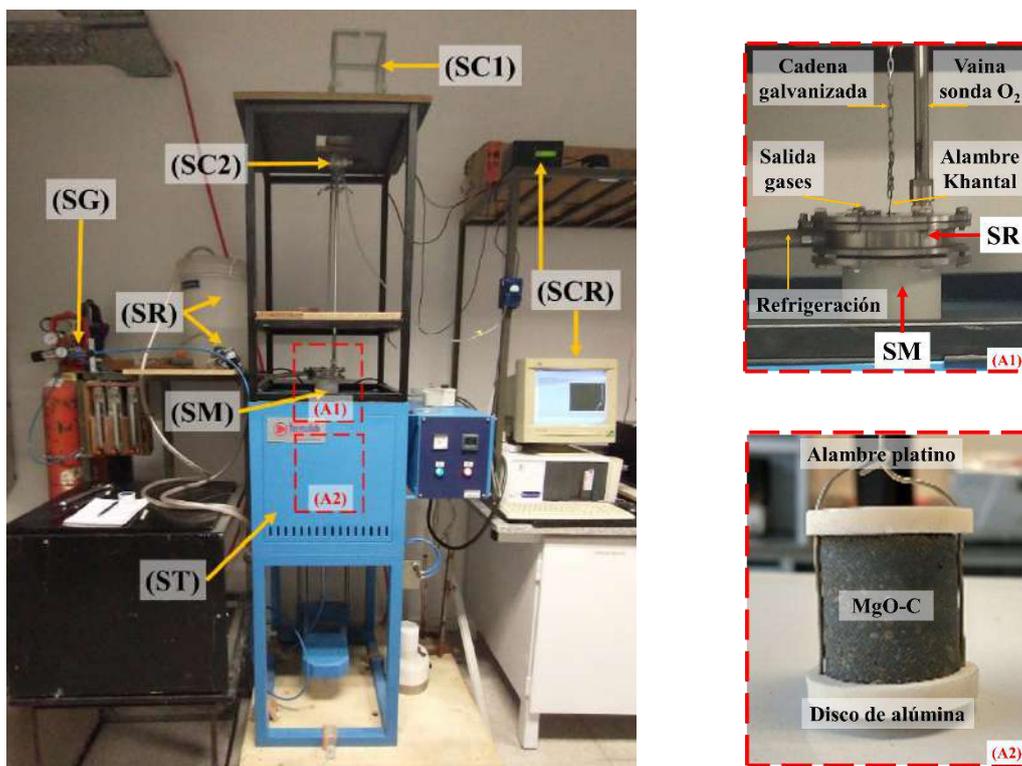


Figura 3.1.1 – Equipo para la evaluación de la corrosión gaseosa.

Los componentes más importantes, agrupados en sistemas acorde a su función, son los siguientes:

- *Sistema de control térmico*: consiste en un horno vertical eléctrico tubular (ST) Termolab TV1500 286/16, con temperatura máxima de 1500 °C (cuatro elementos calefactores de SiC: Glocal Khantal – SRO, 3-2020 y termocupla de control tipo S) y controlador de ocho segmentos Eurotherm 3216. Dentro del horno se coloca un tubo cerámico de mullita Pitágoras (SM) que sirve de cámara de reacción, según se muestra en la Figura 3.1.2. El tubo tiene 5 mm de espesor (volumen interno = ~ 3,1 L), con una zona térmica utilizable dentro del horno de 160 mm de alto y 75 mm de diámetro.

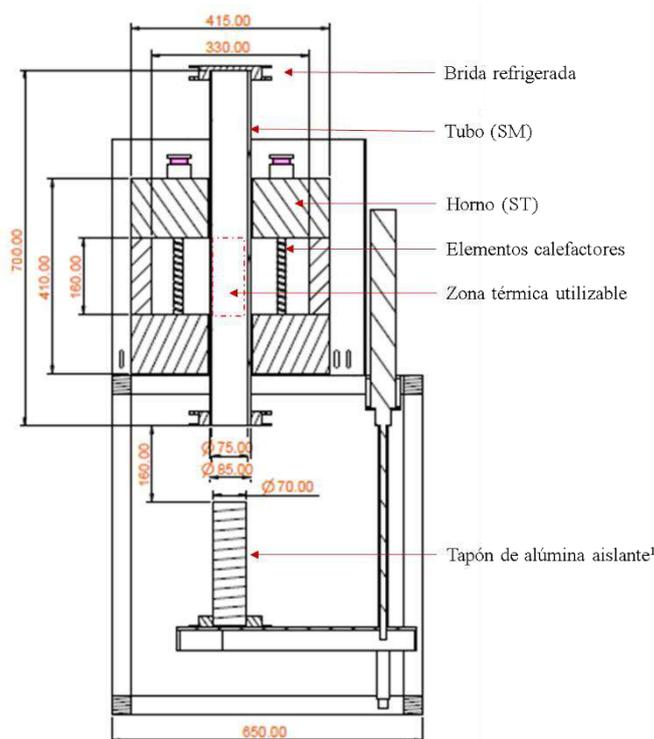


Figura 3.1.2 – Vista del horno y la cámara de reacción.

¹ Cierra el horno cuando no se usa el tubo cerámico que hace de cámara.

Los extremos del tubo de mullita son cerrados con bridas de acero inoxidable, refrigeradas con un sistema de reflujo de agua destilada (SR), con doble O-Ring: uno de ellos de Viton, que soporta hasta 315 °C por 48 horas continuas, entre las partes de la brida, y uno de silicona, que puede usarse hasta 220 °C (Argensold, 2021), entre las paredes de la brida y del tubo (Figura 3.1.3.c y Figura 3.1.4.b). La brida superior (Figura 3.1.3) presenta cuatro orificios, uno central y tres laterales, equidistantes entre ellos, a una distancia de 15 mm del orificio central (tomados desde el borde). El orificio

central (ϕ : 2 mm) se utiliza para conectar la muestra al sistema de pesaje. Uno de los tres orificios laterales presenta conexión roscada de 15 mm de diámetro, en la cual se conecta una camisa (ϕ interior: 12,7 mm, altura: 20 mm), para introducir y sellar la sonda de oxígeno con O-Ring Viton (Figura 3.1.5). Los dos orificios restantes presentan las mismas características: uniones roscadas para conexión de racores rápidos Festo, tipo G 1/4 QS, con diámetro de rosca 11,89 mm (Festo Automation S.A.U., 2019); las mismas son entradas auxiliares para dispositivos extras de medición, con la posibilidad de utilizar una de ellas como salida controlada de gases (Figura 3.1.3.a). La tapa brida inferior (Figura 3.1.4) cuenta únicamente con un orificio central, de las mismas características de estos dos últimos: uniones roscadas para conector de racores rápidos Festo G 1/4 QS (Figura 3.1.4.a). Los tres orificios laterales de la brida superior, y el orificio central de la brida inferior, cuentan con la posibilidad de deshabilitarlos con tapones ciegos roscados del mismo material que la brida y sellos de Viton.

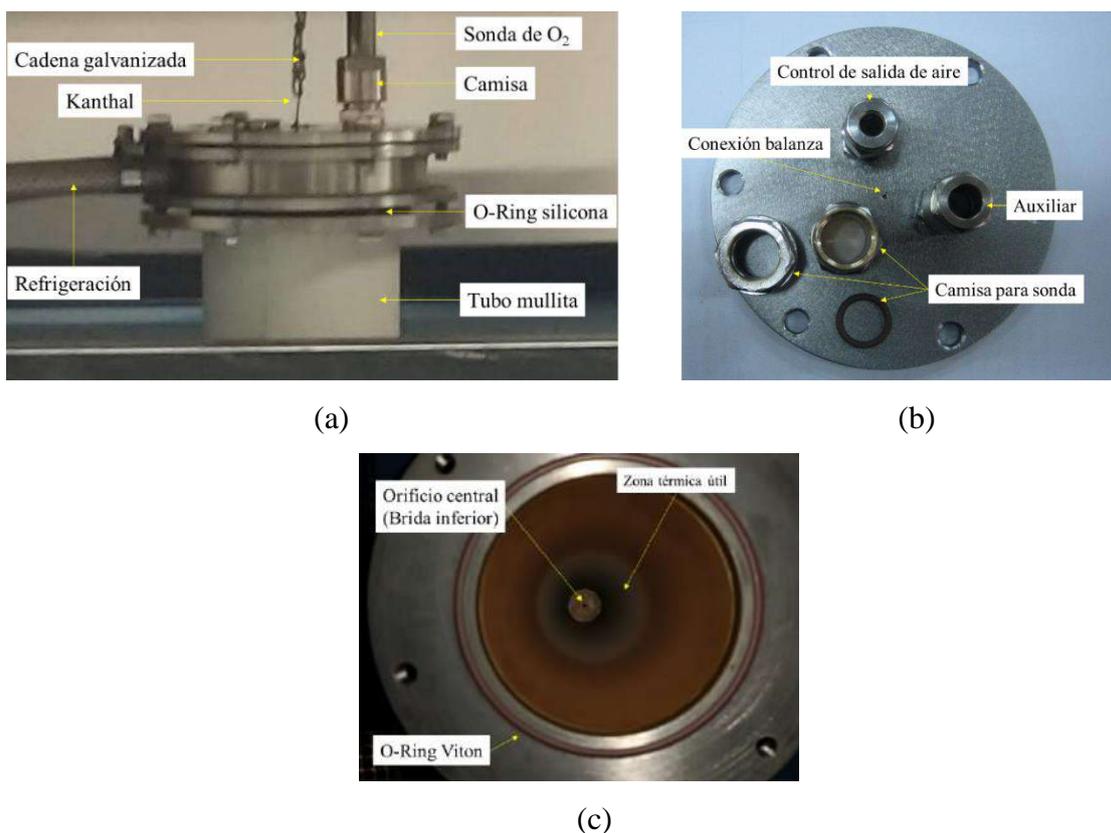


Figura 3.1.3 – Sistemas de cierre del tubo de cerámico, brida superior: acople al tubo SM (a), tapa (b) y vista interior de cámara mullita desde la brida superior, sin tapa (c).

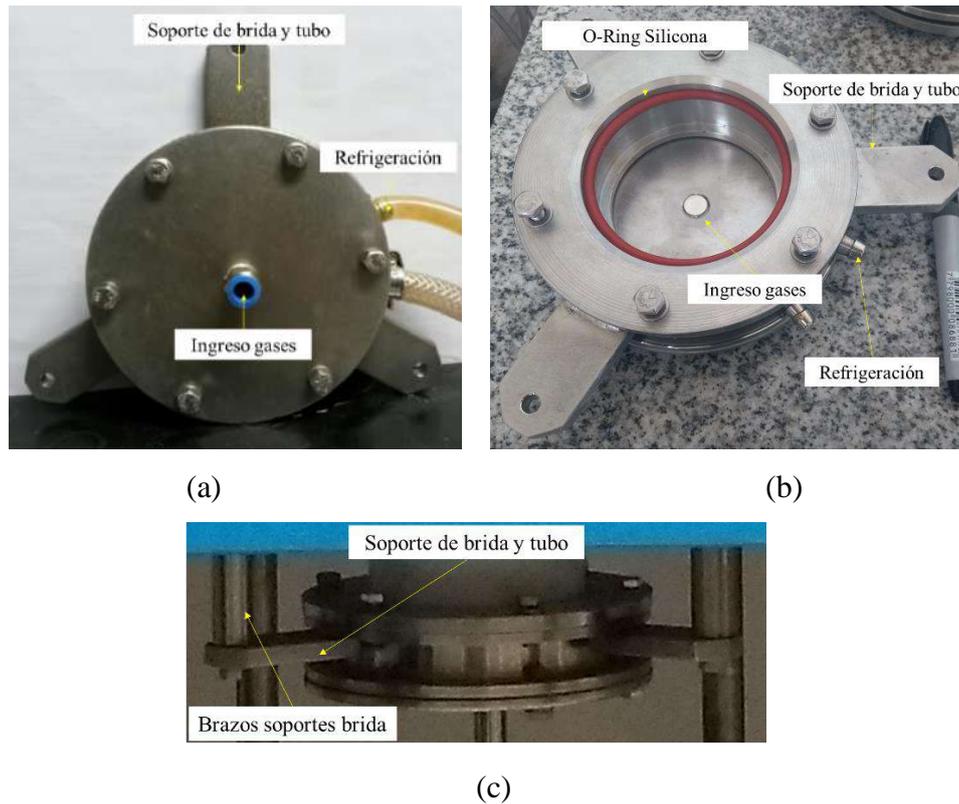


Figura 3.1.4 – Sistemas de cierre del tubo de cerámico, brida inferior: (a) vista externa, (b) vista interna y (c) acople al tubo SM.

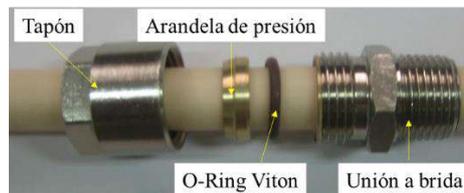


Figura 3.1.5 – Camisa para la entrada de la sonda de oxígeno.

- *Sistema de recolección de datos (SC)*: está constituido por dos principales conjuntos de dispositivos que permiten el registro de masa y de la concentración de oxígeno, conectados a un procesador de datos (SCR), el cual recolecta, procesa la información recibida y muestra en pantalla el resultado final en tiempo real. El programa utilizado fue diseñado en nuestro laboratorio, especialmente para este trabajo de tesis, utilizando un microcontrolador Microchip 16f819, y compilador "Pic Simulator IDE".

El sistema para el *registro de masa* (SC1) está constituido por una balanza Ohaus Pioneer, modelo PA 153, con conexión RS232 y 0,001 g de sensibilidad, a la que se une

la muestra refractaria mediante una combinación de cadena y alambres. La balanza cuenta con la posibilidad de realizar el pesaje por la zona inferior, donde se conecta el sistema de sujeción a la probeta. Primero se emplea una cadena galvanizada (~ 800 mm) que queda expuesta al aire y que, por su flexibilidad, permite una mayor verticalidad, reduciendo el ruido de la determinación. A esta se une un alambre Kanthal (~ 100 mm) de fácil manipulación y recambio y que soporta temperaturas $< 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Kanthal, 2021), que pasa por el orificio central de la brida; la sección que atraviesa el orificio central es recubierta con grasa siliconada, reduciendo el paso de gases y permitiendo el libre movimiento. Ya dentro de la cámara de mullita se utiliza un alambre de platino (~ 250 mm), el cual soporta las temperaturas más elevadas de la zona de trabajo (Fischer y col., 1999). El *portamuestra* (A2), está formado por dos discos de alúmina densa, unidos con alambre de platino (según se muestra en la Figura 3.1.1), buscando limitar la oxidación a la sección lateral de la muestra (oxidación unidireccional).

El *sistema de registro de la concentración de oxígeno* (SC2) está formado por una sonda vertical Australian Oxytrol System, tipo SIRO₂ DS probe, con capacidad 1 a 10^{-12} atm a $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$, rango operacional de $700\text{ a }1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ y tiempo de respuesta de $20 \pm 2\text{ ms}$; también cuenta con una termocupla tipo R (Pt/Pt:Rh). La sonda tiene 1200 mm de largo y 8 mm de diámetro, unida a un cabezal por donde se extrae la información (Figura 3.1.6). Para su protección y la minimización de los ruidos durante la determinación, la zona de la sonda expuesta al aire fue recubierta por una vaina de acero inoxidable de 12,7 mm de diámetro externo, ajustado a la camisa de la brida superior.



Figura 3.1.6 – Sonda de oxígeno DS SIRO2.

- *Sistema de control del flujo de gases (SG)*: integrado por los reguladores de dos etapas (ArgenFlow AF2640; 15 bares de presión máxima de trabajo; caudal máximo de 500 L/min a 8 bares) y dos caudalímetros de bola (“flotámetros”) regulables (Bruno Schillig, modelo UV-Rx/15), uno para cada tipo de gas (argón u oxígeno) (Figura 3.1.7). Estos últimos fueron calibrados a 1 atm para medir entre 0,1 – 2,1 L/min de argón y 0,2 - 6,0 L/min de oxígeno, con precisión de 0,02 L/min. Las mangueras de salida de ambos flotámetros se acoplan a una única manguera de 2000 mm de largo y 8 mm de diámetro mediante un racor de acople rápido tipo “Y” Festo (Festo Automation S.A.U., 2019 – Figura 3.1.7), para la mezcla de los gases previo a su ingreso en la cámara de reacción a través de del orificio central de la brida inferior.



Figura 3.1.7 – Sistema de control del flujo de gases (SG).

3.1.2. Metodología experimental

La evaluación del comportamiento de los cuatro diferentes refractarios MgO-C estudiados comprendió tres etapas: 1) acondicionamiento de la probeta y su caracterización, 2) el ensayo de la muestra acondicionada con el equipo descrito en la sección anterior y 3) la caracterización del material luego de ser sometido a la corrosión.

❖ Acondicionamiento de las probetas

El ensayo de corrosión se llevó a cabo sobre probetas cilíndricas de 26,6 mm de diámetro y 25 mm de alto, obtenidas con el mismo procedimiento descrito en el

Capítulo 2, sección 2.1.1 (dirección de corte paralela a la de prensado). Además, las caras planas del cilindro se rectificaron con una muela diamantada, con el objetivo de favorecer el contacto con los discos de alúmina (Figura 3.1.1) que restringen la exposición de estas caras a la atmósfera gaseosa. Previo al ensayo, las probetas fueron pirolizadas en lecho de grafito a 500 °C durante 5 horas para evitar la generación de volátiles orgánicos cuando se utiliza la sonda de oxígeno, dado que perjudican su funcionamiento (Moliné, 2015). Para seleccionar estas condiciones se llevaron a cabo tratamientos térmicos, entre 500 y 1000 °C, y entre 1 y 10 horas de permanencia, luego de lo cual el material fue analizado por ATD. Se seleccionó como condición para el tratamiento aquella en la cual se constató que el refractario había perdido la cantidad de volátiles estimada de acuerdo con la caracterización del material original, a la menor temperatura y en el menor tiempo, sin alteración significativa en el contenido de carbono.

Los materiales pirolizados fueron caracterizados con el objetivo de determinar las variaciones en el contenido de carbono y la textura producidas por el acondicionamiento térmico. El contenido de carbono se determinó mediante la técnica C LECO, utilizando un equipo CR12 LECO (LABSPA, CERZOS, Bahía Blanca). Como parámetros texturales se evaluaron la densidad global, la porosidad aparente y la densidad picnométrica utilizando la misma metodología descrita para los materiales originales (Capítulo 2, sección 2.1.1). La distribución de tamaños de poros en el rango de 7,34 a 13000 nm (mesoporos) se determinó mediante porosimetría de intrusión de mercurio usando un equipo Pascal 440 Thermo Scientific (CETMIC, La Plata).

❖ Ensayo de corrosión gaseosa

Los ensayos se realizaron por duplicado a 1000 °C, con permanencia de 1 hora (velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min), empleando gases comerciales de alta pureza para generar dos condiciones atmosféricas diferentes: argón > 99,998 % (grado 4.8) y oxígeno > 99,5 %. En una de ellas se simuló la concentración de oxígeno disponible en aire, a la cual está expuesta la cara externa del ladrillo refractario durante el precalentamiento de la cuchara, denominada “Q-Ox”, mezclando 20 O₂:80 Ar en volumen. Como segunda variante se evaluó una condición menos oxidante, nombrada como “Q-Red”, en la que el contenido de oxígeno se reduce a 3 O₂:97 Ar en volumen, simulando la baja concentración de oxígeno que presenta el seno

de los ladrillos refractarios durante el baño de acero líquido. En este caso sólo se usó gas argón, en el cual se determinó un 3 % v/v de O₂ al ser inyectado en el sistema, sin muestra (blanco de medición). Los gases fueron inyectados con un flujo total de 1 L/min durante la meseta a 1000 °C. En las rampas térmicas se insufló únicamente argón (Figura 3.1.8), bajo una ligera sobrepresión (1 a 1,1 atm), favoreciendo el flujo de los gases hacia el interior de la cámara reactiva, y reduciendo la entrada de gases atmosféricos desde el exterior; el gas se inyectó a partir de 500 °C, teniendo en cuenta la temperatura a la cual se inicia la pérdida de masa en los materiales pirolizados (~ 600 °C), determinada por ATG. Bajo el régimen de inyección indicado se estimó que se requieren ~ 3 minutos para alcanzar el barrido completo de la cámara en la meseta térmica (~ 3 L a 1 L/min).

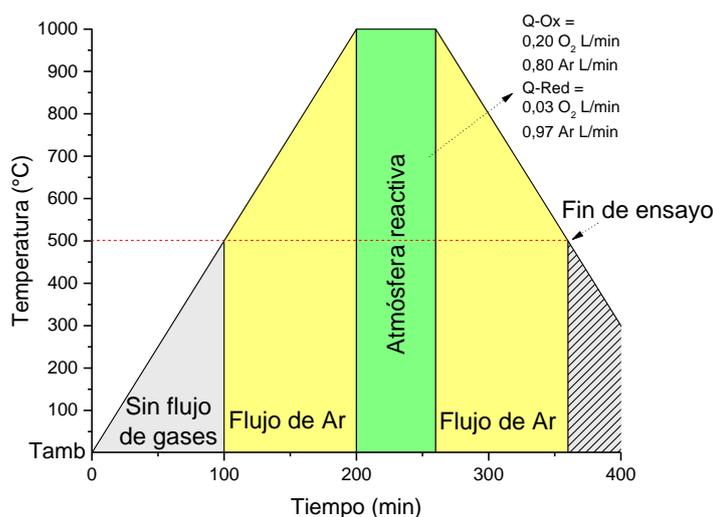


Figura 3.1.8 – Variación de la temperatura y la composición de la atmósfera gaseosa durante los ensayos de corrosión gaseosa.

Los registros de masa y temperatura circundante se efectuaron en forma continua desde que se inició el calentamiento, de modo de contemplar las variaciones de esas variables durante todo el tratamiento. La concentración de oxígeno sólo fue registrada a partir de 700 °C, temperatura a partir de la cual la medición es confiable (Moliné, 2015; Australian Oxytrol System, 2021). La variación de masa registrada durante el tratamiento térmico fue corroborada con el pesaje de la probeta antes y después del

ensayo de corrosión. Por su parte, la evolución de la concentración de oxígeno fue comparada con “blancos de medición”: ensayos realizados bajo las mismas condiciones que los de corrosión gaseosa, pero sin muestra refractaria.

❖ Caracterización post-ensayo

La caracterización de las probetas ensayadas incluyó la evaluación del espesor descarburado y de los parámetros texturales. El espesor descarburado fue determinado mediante el seccionamiento de la probeta en tres fragmentos (Figura 3.1.9), previo embutido en vacío con resina poliéster. El primer corte se efectuó transversalmente, para determinar el área descarburada. El segundo corte, sobre una de las dos porciones generadas, se realizó para evaluar si fue efectivo el uso de los discos de alúmina para reducir la oxidación del material refractario por las caras planas. Las imágenes fueron procesadas usando el programa Image-ProPlus 6.0. Los parámetros texturales determinados fueron la porosidad aparente y la densidad global, del mismo modo que fue descrito anteriormente para los materiales originales (Capítulo 2, sección 2.1.1).



Figura 3.1.9 – Proceso de seccionamiento de una probeta ensayada: luego del ensayo (Ay B) embutida en resina poliéster (C) y seccionada para el análisis de imagen (D).

3.1.3. Resultados y discusión

❖ Caracterización de las muestras acondicionadas

La variación de masa porcentual producida por el tratamiento térmico a 500 °C se reporta en la Tabla 3.1.1 para los cuatro ladrillos MgO-C. Considerando que la pérdida de masa corresponde principalmente a los volátiles provenientes de la pirólisis del ligante orgánico, se estimó el porcentaje de carbono residual y el rendimiento de carbono en cada caso (calculado a partir del contenido de ligante estimado por ATG, Capítulo 2, sección 2.1.2: SB8-0 = 4,4 % m/m, SB8-A/SB12-0 = 4,2 % m/m, R8-0 = 3,0 % m/m), que se incluyen en la misma tabla.

Tabla 3.1.1 – Variación de la masa y el contenido de carbono en materiales TT 500.

	Variación de masa (% m/m)	Carbono residual (% m/m) ¹	C LECO (% m/m)	
			Original	TT 500
SB8-0	- 1,51 ± 0,06	2,89 ± 0,06	10,2	9,9
SB8-A	- 1,56 ± 0,06	2,64 ± 0,06	10,0	9,2
SB12-0	- 1,39 ± 0,05	2,81 ± 0,05	13,0	13,4
R8-0	- 1,28 ± 0,09	1,72 ± 0,09	8,6	9,2

¹El porcentaje de carbono residual se estimó como la diferencia entre la variación de masa y la cantidad de ligante total según el ATG de los materiales originales (Capítulo 2, Sección 2.1.2).

Los resultados de la tabla confirman que el agregado de CarboRes[®] en la composición del ligante orgánico genera un mayor rendimiento de carbono (más carbono residual), siendo ~ 65 % para los ladrillos SB y ~ 55 % para los ligados únicamente con resina fenólica; además, se determinó una cantidad más elevada de carbono total (C LECO en TT 500) en SB8-0 que en R8-0.

Los parámetros texturales determinados sobre los materiales pirolizados se muestran en Tabla 3.1.2, en conjunto con los valores de los ladrillos (Orig). La densidad global (ρ_g), al igual que para los refractarios originales, resultó correlativa con la densidad picnométrica (ρ_{pic}) en los materiales TT 500. Este último parámetro aumentó en todos los casos con el tratamiento térmico a 500 °C, en concordancia con la condensación que sufre el ligante orgánico cuando se produce la pirólisis, con la eliminación de materia

volátil y formación del carbono residual. Los valores de porosidad aparente (π_a), cerrada (π_c) y verdadera (π_v) se incrementaron en todos los casos luego de la pirólisis.

El aumento en la fracción de poros abiertos se asocia tanto a la pérdida de material sólido en forma de especies volátiles, como a los canales que se van formando para su escape, conforme lo indica el hecho de que el aumento del parámetro π_a no sigue la variación de la masa durante el tratamiento térmico (Tabla 3.1.1). La generación de poros abiertos fue menos severa en el refractario con aluminio, lo cual se puede asociar a que la porosidad abierta inicial ya era de por sí más elevada, por lo que no fue necesario generar un número tan elevado de nuevos canales para la fuga de volátiles. Llama la atención que durante el tratamiento térmico también se incrementó la proporción de poros cerrados, siendo SB12-0 el material en el que este cambio fue más notable.

Tabla 3.1.2 – Parámetros texturales de los materiales originales y TT 500.

	$\rho_{pic} \text{ (g/cm}^3\text{)}^1$		$\rho_g \text{ (g/cm}^3\text{)}^2$		$\pi_a \text{ (\%)}^3$		$\pi_v \text{ (\%)}^4$		$\pi_c \text{ (\%)}^5$	
	Orig	TT500	Orig	TT500	Orig	TT500	Orig	TT500	Orig	TT500
SB8-0	3,24	3,45	3,05	3,10	3,4	6,7	4,8	10,1	~ 1,4	~ 3,4
SB8-A	3,22	3,51	2,97	3,10	5,6	6,3	7,7	11,7	~ 2,1	~ 5,4
SB12-0	3,10	3,32	2,94	2,97	4,1	5,5	5,1	10,5	~ 1,0	~ 5,0
R8-0	3,30	3,60	3,08	3,12	3,6	6,4	6,7	13,3	~ 3,1	~ 6,9

Desviaciones estándar: ¹ $\pm 0,04$ ² $\pm 0,05$ ³ $\pm 0,03$ ⁴ $\pm 0,02$.

La modificación en el tipo de ligante orgánico no produjo diferencias importantes con respecto al aumento de la porosidad abierta y cerrada, y SB8-0 y R8-0 alcanzaron valores de π_a similares luego del tratamiento a 500 °C a pesar de que los datos de la Tabla 3.1.1 muestran que la masa eliminada durante el tratamiento a 500°C fue menor en el material ligado con resina solamente. Por otra parte, la porosidad cerrada que presentó el material R8-0 TT 500 resultó más elevada, al igual que la porosidad total, que la de SB8-0 TT 500. Las diferencias entre los mecanismos por los que ocurre la pirólisis en la resina fenólica, el semicoque y el alquitrán original (éstos dos últimos

presentes en el CarboRes[®]) podrían ser la causa de las diferencias de π_v y π_c de los materiales SB y R pirolizados.

La distribución de tamaños de poros menores a 13 μm (mesoporos) para las muestras TT 500 se muestran en Figura 3.1.10, en conjunto con las curvas de los ladrillos originales mostrados en Capítulo 2 reajustadas al rango de poros mencionado. Asimismo, en Tabla 3.1.3 se informa la contribución al volumen de poros en rangos de tamaños discretizados.

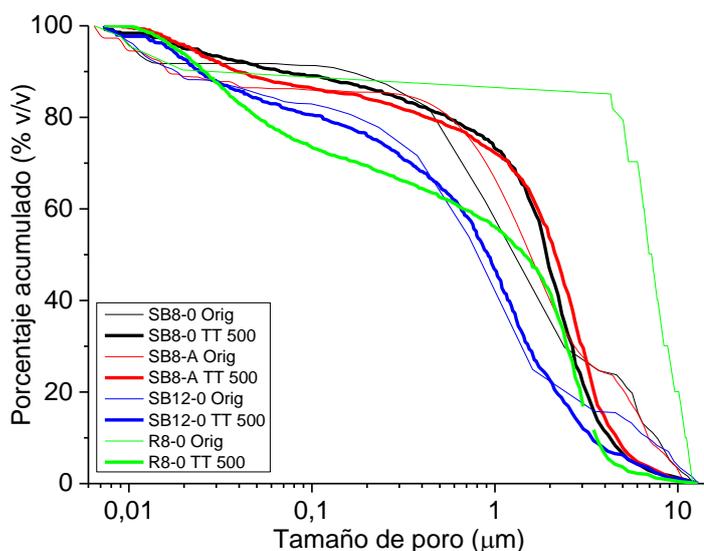


Figura 3.1.10 – Distribución acumulada de tamaños de poros de los ladrillos MgO-C originales (Orig) y muestras TT 500.

Tabla 3.1.3 – Distribución discretizada de tamaño de poros en materiales TT 500.

Materiales	Porcentaje (% v/v)			
	< 0,02 μm	0,02 – 1 μm	1 – 3 μm	3 – 13 μm
SB8-0 TT 500	4,9	23,1	50,3	21,7
SB8-A TT 500	5,4	22,4	42,6	29,6
SB12-0 TT 500	7,3	46,9	33,8	12,0
R8-0 TT 500	6,0	38,0	39,2	16,8

Las distribuciones de tamaños de poros < 13 μm , comparados con los ladrillos originales, resultan más parecidas entre los cuatro materiales pirolizados. Además, las muestras TT 500 presentaron, en general, una mayor contribución de poros menores a 3

μm , asociados con la formación de canales de fuga de los volátiles orgánicos. Las curvas de los materiales SB8-0 y SB8-A luego del tratamiento a 500 °C resultaron semejantes (así como la condición original), de la mano de la similitud en la porosidad abierta (Tabla 3.1.1).

El material con mayor contenido de grafito (SB12-0) no presentó, en apariencia, diferencias significativas en la distribución de tamaños de poros en el rango evaluado antes y después del tratamiento de pirolizado, destacándose la contribución de poros menores a 1 μm respecto al resto de los refractarios. El refractario ligado sólo con resina fenólica (R8-0) fue el que mostró la mayor variación en la distribución de poros pequeños ($< 13 \mu\text{m}$) con respecto al ladrillo original, y, además, presentó una contribución mayor de poros $< 1 \mu\text{m}$ respecto a SB8-0.

La permeabilidad de los materiales refractarios pirolizados a 500 °C, acorde a lo establecido en Capítulo 2, puede ser relacionada con la distribución de poros $< 1 \mu\text{m}$ (considerado como tamaño crítico).

Tabla 3.1.4 – Contribución de poros abiertos menores a 1 μm en los materiales TT 500.

Materiales	$< 1 \mu\text{m}$ (% v/v)	π_{ap} (%)
SB8-0 TT500	28	6,7
SB8-A TT500	28	6,3
SB12-0 TT500	54	5,5
R8-0 TT500	44	6,4

Según los parámetros obtenidos luego del tratamiento a 500 °C, la incorporación de aluminio en el ladrillo original genera un material con un volumen de poros abiertos similar a SB8-0 TT500, incluso en el rango de tamaños menores al crítico. Teniendo en cuenta estas características, no se esperaría una diferencia significativa en la permeabilidad entre SB8-A y SB8-0 por efecto térmico, si bien hay otros factores que afectan este parámetro, como el grado de interconectividad de los poros (relacionado con la proporción de poros abiertos y cerrados, algo menor en SB8-A TT 500).

La menor porosidad abierta luego del tratamiento térmico a 500 °C del refractario con mayor contenido de grafito (SB12-0) con respecto al material SB8-0, y la elevada

cantidad de poros $< 1 \mu\text{m}$, sugieren que la permeabilidad de SB12-0 TT 500 sería menor que la de SB8-0 TT 500.

Respecto al material ligado sólo con resina fenólica y pirolizado (R8-0 TT 500), con porosidad abierta similar a la de SB8-0 TT 500, pero con una mayor contribución de poros por debajo del tamaño crítico, se estima que su permeabilidad va a mantenerse por debajo del valor de esta propiedad para SB8-0 tratado térmicamente. El menor grado de interconexión que podría esperarse entre los poros de R8-0 TT 500 respecto a SB8-0 TT 500 (0,48 y 0,66, respectivamente) contribuye a dar sustento a esta hipótesis.

El contenido de carbono determinado por la técnica C LECO después del pirolizado en lecho de grafito a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ (TT 500) se reporta en conjunto con los resultados de los materiales originales en la Tabla 3.1.1. Se observa una leve disminución (3 a 8 %) en el contenido de carbono en SB8-0 y SB8-A, lo que puede atribuirse principalmente a eliminación de C residual. Esa pequeña pérdida de material carbonoso podría relacionarse con la mayor permeabilidad inferida para estos materiales luego del TT, que son además los que más masa pierden luego del tratamiento de pirolizado (Sadrnezhaad y col., 2006; Gass y col., 2021).

El contenido de carbono en los materiales SB12-0 y R8-0, por el contrario, presentó un leve aumento (entre 3 y 7 %) luego del tratamiento en lecho de grafito a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que podría atribuirse a la formación de hollín. Este sólido se produce a partir de CO gaseoso ($\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$ y $\text{C}_{(s)}$) en condiciones de baja presión parcial de oxígeno (Sadrnezhaad y col., 2006; Gass y col., 2021). Este gas puede ser producto de la oxidación incompleta de las escamas del lecho de grafito, o del propio C del material. Coincidentemente, materiales SB12-0 TT 500 y R8-0 TT500 son los que tienen mayor porcentaje de poros pequeños (y menor permeabilidad), lo cual puede ser justamente producto del depósito de este producto carbonoso, perdiendo además menor masa durante la pirólisis. La formación de hollín también justificaría la elevada porosidad cerrada de R8-0 luego del TT (Tabla 3.1.2), ya que el depósito de este sólido puede bloquear los poros (Gass y col., 2021).

El grado de interconexión entre los poros, medido como la relación de la porosidad abierta/porosidad total, también abona la formación de hollín, dado que disminuye en todos los casos con el TT 500, en especial para SB12-0, y en menor grado para SB8-0 y SB8-A.

❖ Ensayos de corrosión gaseosa

La variación de la masa y de la concentración de oxígeno determinada en los ensayos de corrosión gaseosa a 1000 °C para los cuatro materiales refractarios MgO-C (pirolizados) se muestran en la Figura 3.1.11. Los mismos corresponden a uno de los ensayos realizados sobre las muestras; las máximas diferencias obtenidas en los duplicados fueron de $\pm 0,1$ % para ambas determinaciones (variación de masa y concentración de oxígeno), excepto en la pérdida de masa durante el calentamiento de SB8-0, que resultó menor a $\pm 0,2$ %. En los gráficos en los que se muestra la evolución de la concentración de oxígeno se incluyen, además, los blancos de medición.

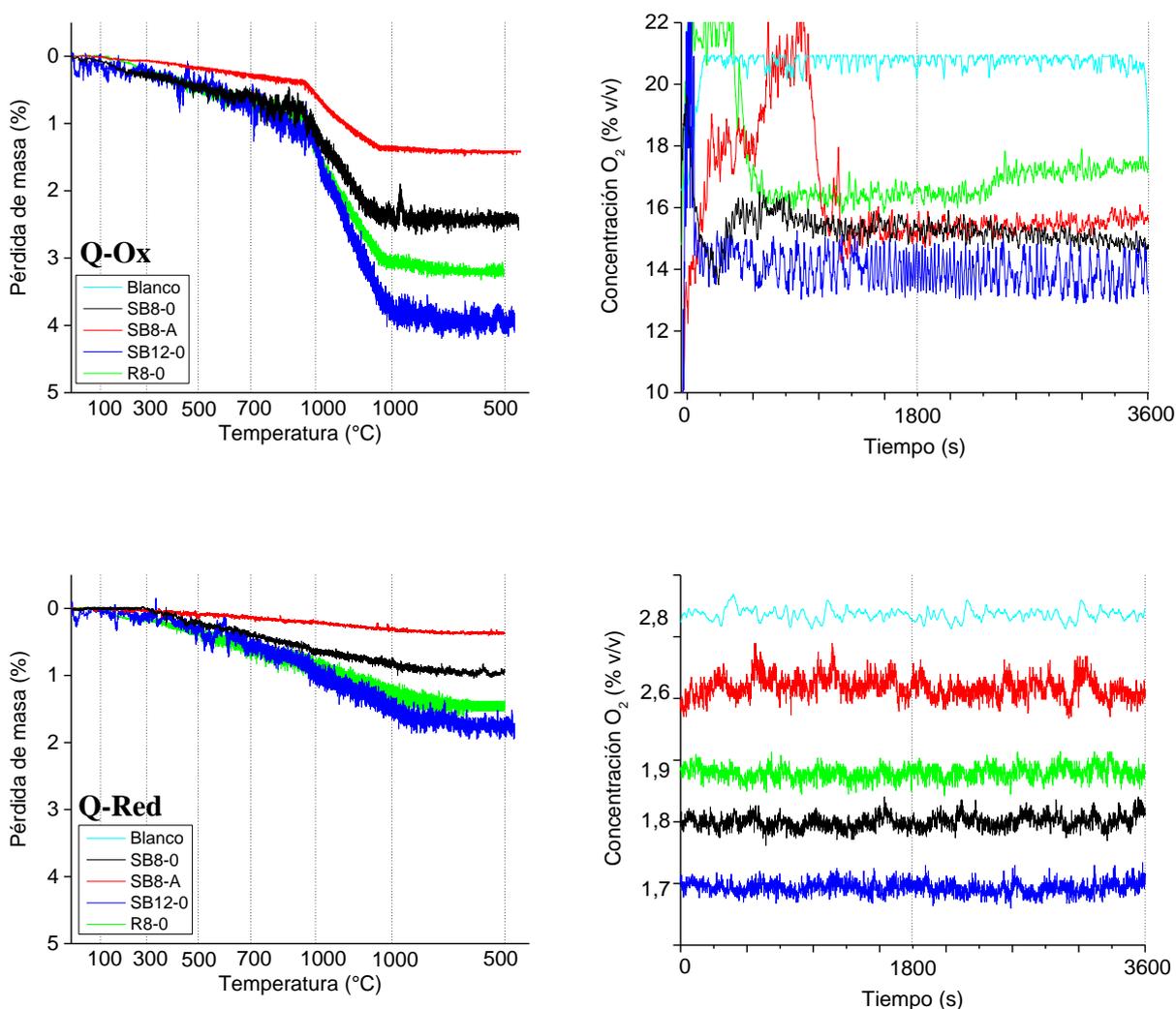


Figura 3.1.11 – Variación de la masa y la concentración de oxígeno de los materiales MgO-C (pirolizados) durante los tratamientos a 1000 °C (1 h) en las atmósferas Q-Ox y Q-Red.

La variación de la masa durante las etapas de calentamiento y permanencia a 1000 °C manifiesta diferencias en la velocidad de reacción entre los ladrillos MgO-C evaluados. Comparativamente, los cuatro materiales muestran un comportamiento similar en ambas etapas del ensayo y atmósferas de reacción. Respecto al material de referencia SB8-0, el refractario con Al perdió masa más lentamente en Q-Ox (~ 3,1 g/m².min respecto a ~ 5,0 g/m².min, considerando sólo el área expuesta a la atmósfera gaseosa), y se estabilizó en un valor más bajo (~ 40 % menor respecto a SB8-0). Contrariamente, el ladrillo con resina fenólica como ligante (R8-0) y el material con más grafito (SB12-0) perdieron masa más aceleradamente que SB8-0 (~ 6,7 g/m².min y 8,1 g/m².min, respectivamente) en atmósfera oxidante; la diferencia fue más marcada respecto a este último refractario, en el que más rápidamente varió la masa entre los cuatro ladrillos. Asimismo, la pérdida de masa se estabilizó en valores más elevados en ambos casos: ~ 30 y 60 % mayor en R8-0 y SB12-0 respecto a SB8-0. Diferencias similares, aunque de menor magnitud, se registraron en la atmósfera con sólo 3 % v/v de O₂.

Las variaciones de masa en cada etapa del ensayo se reportan en la Tabla 3.1.5, como promedio de los dos ensayos realizados: durante el calentamiento en Ar (PMCal), la permanencia a 1000 °C y el enfriamiento (PMEnf). Considerando que las pérdidas de masa durante el ensayo se deben principalmente a la oxidación del carbono por parte del oxígeno atmosférico, se determinó el porcentaje del carbono total consumido en las muestras ensayadas (C LECO TT 500 - Tabla 3.1.1) que representan; los valores se muestran entre paréntesis en la misma tabla.

Tabla 3.1.5 – Pérdida de masa discretizada en zonas térmicas (%).

	Ensayo	Pérdida de masa en CG (%)			
		(PMCal)	1000 °C	(PMEnf)	Total
SB8-0	Q-Ox	0,8 ± 0,2	1,47 ± 0,03 (14,8) ¹	0,1 ± 0,05	2,40 ± 0,03 (24,2) ¹
	Q-Red		0,18 ± 0,02 (1,8)	0,2 ± 0,01	1,06 ± 0,03 (10,7)
SB8-A	Q-Ox	0,30 ± 0,09	0,99 ± 0,02 (10,8)	0,06 ± 0,01	1,43 ± 0,01 (15,5)
	Q-Red		0,12 ± 0,01(1,3)	0,09 ± 0,03	0,43 ± 0,01 (4,7)
SB12-0	Q-Ox	1,04 ± 0,05	2,71 ± 0,02 (20,2)	0,17 ± 0,02	3,93 ± 0,02 (29,3)
	Q-Red		0,49 ± 0,04 (3,7)	0,24 ± 0,05	1,75 ± 0,03 (13,1)
R8-0	Q-Ox	0,90 ± 0,02	2,13 ± 0,02 (23,2)	0,16 ± 0,02	3,18 ± 0,03 (34,6)
	Q-Red		0,37 ± 0,03 (4,0)	0,18 ± 0,03	1,44 ± 0,02 (15,7)

¹Porcentaje de carbono total que representa.

La variación de masa total registrada durante los ensayos de corrosión gaseosa (CG) fue corroborada por la diferencia entre los pesajes de la muestra antes y después del ensayo, como se muestra en los datos reportados en la Tabla 3.1.6, determinados como promedio de los dos ensayos llevados a cabo en cada condición. Las diferencias resultaron menores al 2 %, excepto para el material SB12-0 Q-Ox que presentó una diferencia de ~ 7,5 %. Este efecto fue asociado a su mayor deterioro superficial que produjo desgranamiento al momento de retirar las muestras del equipo.

Tabla 3.1.6 – Pérdidas de masa registradas en el ensayo de corrosión gaseosa.

	Ensayo	Pérdida de masa ¹ (%)	Registro en equipo de CG ² (%)
SB8-0	Q-Ox	2,40 ± 0,03	2,40 ± 0,03
	Q-Red	1,03 ± 0,02	1,06 ± 0,03
SB8-A	Q-Ox	1,48 ± 0,02	1,43 ± 0,01
	Q-Red	0,51 ± 0,01	0,43 ± 0,01
SB12-0	Q-Ox	4,20 ± 0,07	3,93 ± 0,02
	Q-Red	1,75 ± 0,03	1,75 ± 0,03
R8-0	Q-Ox	3,12 ± 0,02	3,18 ± 0,03
	Q-Red	1,38 ± 0,02	1,44 ± 0,02

¹ Diferencia entre la masa determinada antes y después del ensayo.

² Máxima variación de masa registrada durante los ensayos de corrosión gaseosa.

Los resultados globales muestran que aún en la condición más oxidante (Q-Ox), en ningún caso se consumió el total del carbono disponible, siendo el máximo consumo cercano a 36 % para el ladrillo SB12-0 (con más carbono que el resto, y entre los menos permeables). En esta condición, el material con Al (SB8-A) fue el que menos carbono consumió durante el ensayo (~ 15 %). Adicionalmente, los datos muestran que las mayores pérdidas de masa en Q-Ox ocurrieron durante la meseta térmica a 1000 °C, asociado con la atmósfera reactiva. Para las muestras evaluadas en Q-Red la variación de masa fue constante durante la meseta a 1000 °C (comenzando en el rango de 300 a 500 °C); se observaron mayores pérdidas durante el calentamiento, asociado a un mayor tiempo de exposición.

Los blancos de medición mostraron que la concentración de oxígeno durante las rampas de calentamiento y enfriamiento (medidas a temperaturas superiores a 700 °C) alcanzó

~ 2,8 % v/v, al igual que durante la meseta a 1000 °C en Q-Red, en la que se insufla sólo Ar. Además, la concentración de oxígeno del blanco una vez inyectada la mezcla en Q-Ox alcanzó un valor constante de ~ 20,9 % v/v a un tiempo menor a 4 minutos (cercano al estimado para desalojar la cámara de los gases atmosféricos por el flujo controlado de los gases de reacción). Con la información de los blancos de medición y contemplando la presión parcial de cada gas en la mezcla (argón y oxígeno) y el caudal de 1 L/min empleado en los 3600 segundos que dura la estancia a 1000 °C, se estimó que durante la meseta térmica ingresaron 0,56 moles O₂ en Q-Ox y 0,075 moles O₂ en Q-Red (considerando comportamiento ideal de los gases).

El consumo de oxígeno durante la permanencia a 1000 °C resultó constante en los ensayos Q-Red, como se observa en la Figura 3.1.11, mientras que en la atmósfera más oxidante exhibió una variación significativa a lo largo de la meseta térmica. Respecto a la evolución en la concentración de oxígeno en Q-Ox, el material SB8-0 pareciera consumirlo desde el comienzo de la inyección de la mezcla de gases, tanto que el máximo valor (a aproximadamente 1,5 minutos de iniciada la meseta térmica a 1000 °C) no alcanza el valor determinado en el blanco de medición (19,6 % v/v, respecto a 20,9 % v/v); después de ~ 8 minutos se reduce significativamente la velocidad del consumo de oxígeno (~ 16 % v/v de O₂ persiste aún en el sistema), y desciende lentamente hasta el final del ensayo. Algo similar ocurre en el material SB-A, pero más lentamente, ya que alcanza el valor de la máxima concentración determinada para SB8-0 más tarde (a los ~ 4 minutos), y llega al valor del blanco de medición luego de ~ 15 minutos; posteriormente, la concentración de oxígeno desciende hasta un valor constante de ~ 15,6 % v/v. Estos dos materiales (pirolizados) parecen ser los más permeables del conjunto, justificando el mayor consumo inicial de oxígeno.

En los ensayos de los materiales que, por el contrario, parecen tener una menor permeabilidad inicial y deposición de una mayor cantidad de hollín, SB12-0 TT 500 y R8-0 TT 500, se alcanzó la máxima concentración de oxígeno al inicio de la inyección de los gases, llegando al valor del blanco de medición (20,9 % v/v O₂). En particular, el material SB12-0 comenzó a consumir oxígeno de forma inmediata, alcanzando el valor del blanco de medición por unos pocos segundos, luego de lo cual la concentración de O₂ descendió bruscamente por debajo del valor alcanzado en el resto de los materiales, hasta ~ 14 % v/v. El material R8-0, por su parte, fue el que manifestó la mayor demora en reaccionar con el oxígeno presente en la mezcla de gases, ya que mantuvo el máximo

nivel (20,9 % v/v) durante cerca de ~ 7 minutos, descendiendo posteriormente hasta valores cercanos a 16 % v/v; posteriormente, la velocidad de oxidación se redujo significativamente, consumiendo cada vez menos oxígeno hasta finalizada la estancia a 1000 °C.

Las diferencias que se observan entre los cuatro refractarios con relación a la velocidad a la que varía la concentración de oxígeno, una vez que ésta se desacelera significativamente, puede estar relacionada con los distintos componentes carbonosos que están siendo oxidados, el carbono residual y el grafito (siendo el primero más susceptible que el segundo). La cantidad y accesibilidad de cada uno de ellos a esa altura del ensayo dependerá de la condición inicial de los materiales pirolizados y de cómo reaccionaron con el O₂ en las etapas previas.

Utilizando los registros de concentración de oxígeno obtenidos durante los ensayos se estimó el consumo total del gas en moles, reportado en Tabla 3.1.7, como la diferencia entre el área bajo la curva y el valor calculado para los blancos de medición (Q-Ox = 0,209 atm y Q-Red = 0,028 atm). El consumo de O₂ resultó siempre mayor en la atmósfera más oxidante, aunque el porcentaje de oxígeno consumido respecto a la cantidad ingresada fue más elevado en Q-Red (30 a 40 % respecto a 20 a 30 %), con excepción del material SB8-A.

Tabla 3.1.7 – Consumo estimativo de oxígeno en los ensayos de corrosión gaseosa.

Consumo de O ₂	SB8-0		SB8-A		SB12-0		R8-0	
	Q-Ox ²	Q-Red ³	Q-Ox	Q-Red	Q-Ox	Q-Red	Q-Ox	Q-Red
(mol)	0,146	0,027	0,125	0,008	0,185	0,030	0,095	0,025
(% mol) ¹	26,1	36,0	22,3	10,7	33,0	40,0	17,0	33,3

¹± 0,5 % ²± 0,003 ³± 0,001.

El área descarburada de los materiales refractarios ensayados se presenta en la Figura 3.1.12, junto a una de las imágenes utilizadas para los cálculos. En la figura también se muestran imágenes sobre las que se evaluó el efecto de borde. El aspecto de las imágenes muestra que la oxidación de los materiales fue homogénea en el diámetro, sin que se observe la presencia de direcciones preferenciales de penetración del gas. No se determinó visualmente la descarburización hacia el interior de la muestra desde sus

caras planas, como se observa en las imágenes de la Figura 3.1.12, de lo cual se infiere que se logró minimizar efectivamente la oxidación en esa región con el uso de los discos de alúmina. La pérdida de carbono por oxidación, en función del porcentaje de oxígeno disponible, resultó en una superficie descarburada entre ~ 20 y ~ 40 % del área original en Q-Ox y entre ~ 10 y ~ 20 % en Q-Red.

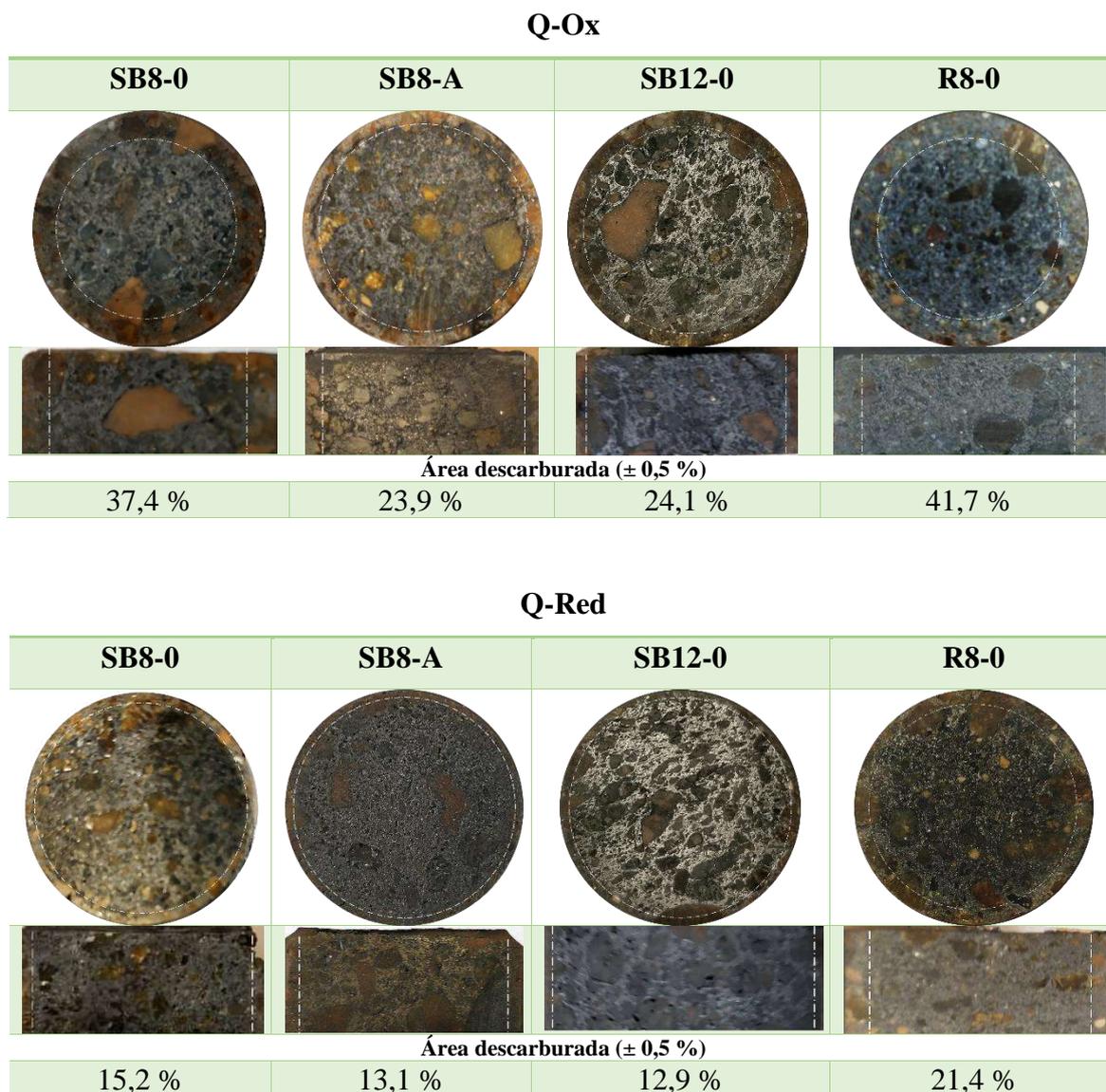


Figura 3.1.12 – Imágenes de las muestras ensayadas de los materiales MgO-C (arriba: sección paralela a cara plana; abajo: sección transversal a las caras planas, el borde superior corresponde a la cara plana).

En la Tabla 3.1.8 se reportan los parámetros texturales determinados en los materiales ensayados (CG); entre paréntesis se informa la variación porcentual respecto a los valores de las muestras pirolizadas (TT 500, Tabla 3.1.2).

Tabla 3.1.8 – Parámetros texturales de los materiales MgO-C ensayados.

	Ensayo	ρ_g (g/cm ³) CG	π_a (%) CG
SB8-0	Q-Ox	3,00 ± 0,05	11,9 ± 0,2 (78 %)
	Q-Red	3,08 ± 0,02	8,0 ± 0,2 (19 %)
SB8-A	Q-Ox	2,96 ± 0,05	9,7 ± 0,2 (54 %)
	Q-Red	3,08 ± 0,03	6,5 ± 0,2 (3 %)
SB12-0	Q-Ox	2,87 ± 0,07	10,1 ± 0,2 (84 %)
	Q-Red	2,93 ± 0,04	6,7 ± 0,2 (22 %)
R8-0	Q-Ox	2,97 ± 0,04	13,1 ± 0,2 (105 %)
	Q-Red	3,01 ± 0,08	10,2 ± 0,2 (60 %)

Los procesos de oxidación generaron un aumento en la porosidad abierta en todos los materiales, con incrementos superiores al 78 % en Q-Ox (a excepción de SB8-A) y significativamente menores en Q-Red (entre 3 y 60 %). Estos resultados fueron acompañados de una leve disminución en la densidad aparente en todos los casos, relacionada al aumento en la porosidad.

La variación del consumo de oxígeno estimado, el área descarburada y el aumento de porosidad abierta en función a la pérdida del carbono total (considerando que la pérdida de masa es producto de la oxidación de este componente, Tabla 3.1.5) son mostradas a continuación (Figura 3.1.13) para las dos atmósferas utilizadas.

Los cuatro materiales refractarios presentaron comportamientos comparativamente similares en Q-Ox y Q-Red, ya que se observa el mismo orden relativo para los cuatro indicadores estudiados en ambas condiciones atmosféricas: consumo de oxígeno y carbono total, área descarburada y aumento de porosidad abierta.

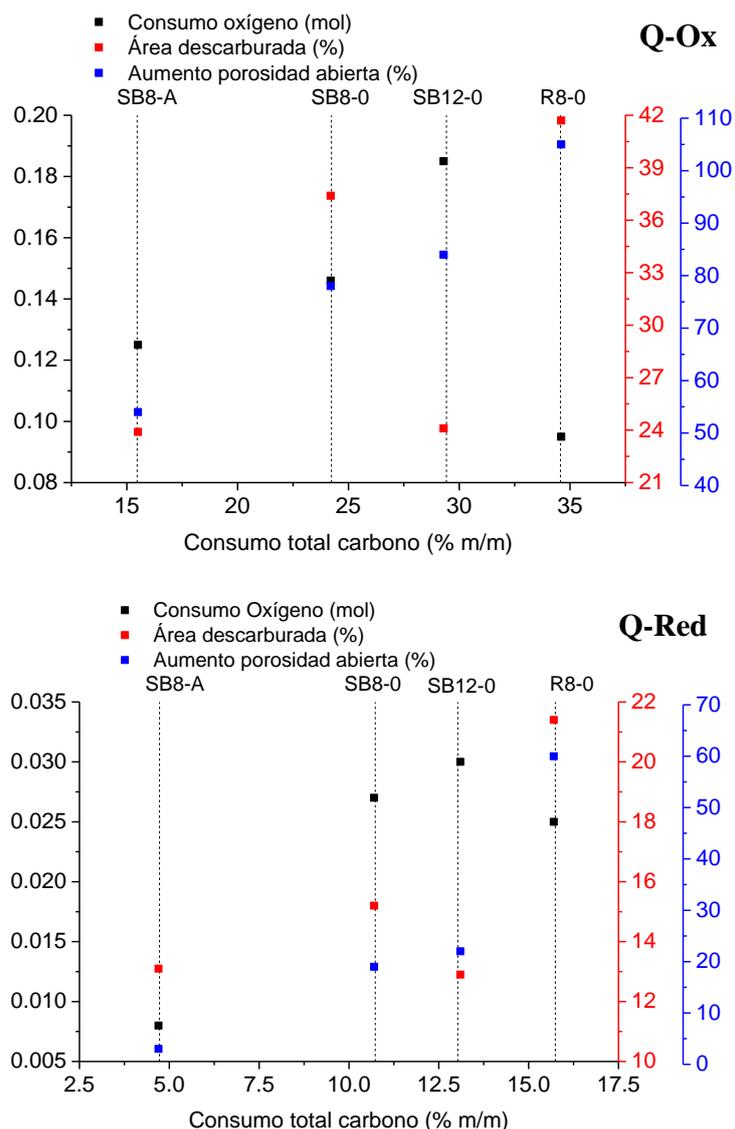


Figura 3.1.13 – Parámetros determinados en los ensayos de corrosión de los materiales MgO-C, en función a su consumo de carbono.

Por un lado, se esperaría que, a mayor consumo de oxígeno, mayor fuese la pérdida de carbono, como se observa para los tres materiales SB. El material que contiene sólo resina fenólica como ligante orgánico (R8-0), no siguió la misma tendencia: se oxidó más carbono que en S8-0, pero habiendo consumido menos cantidad de oxígeno. El efecto es más notorio en Q-Ox, donde el consumo de oxígeno llega a ser tan bajo como cuando el sistema tiene antioxidante. Asimismo, podría esperarse que un mayor consumo de carbono involucre un incremento del área descarburada, como se constata en los tres materiales con 8 % de grafito. Sin embargo, no ocurrió así en el material SB12-0 que, junto con SB8-A, exhibe los valores más bajos de este parámetro en ambas

condiciones atmosféricas, pese a su elevado consumo de oxígeno y carbono. Finalmente, el aumento de la porosidad abierta se correlacionó adecuadamente con el grado de oxidación del carbono para los cuatro refractarios MgO-C, como puede verse en la Figura 3.1.14, aunque el material SB12-0 se aleja de la tendencia general, especialmente en Q-Red.

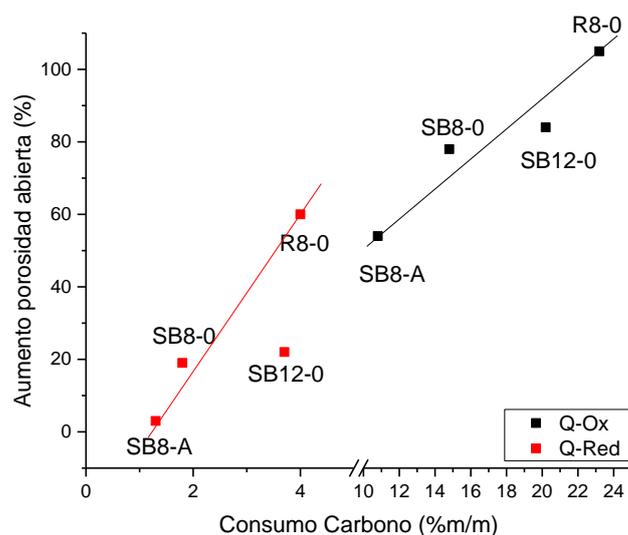


Figura 3.1.14 – Aumento de la porosidad abierta en función al consumo de carbono en los materiales MgO-C ensayados.

❖ Efecto de las variables composicionales

Respecto a SB8-0, la incorporación de antioxidante (material SB8-A) fue la única variable composicional que produjo una reducción en la pérdida de carbono durante la estancia a 1000 °C en ambas condiciones atmosféricas (en Q-Ox pasa de 14,8 % a 10,8 % m/m y en Q-Red de 1,8 a 1,3 % m/m), siendo el efecto más marcado en la atmósfera menos oxidante. Correlativamente, se redujeron tanto el consumo de oxígeno estimado (aproximadamente en un 15 % en Q-Ox y un 70 % en Q-Red), como el área descarburada (~ 40 % de reducción en Q-Ox y ~ 10 en Q-Red) y la porosidad abierta resultó menos afectada, especialmente en la atmósfera con menos oxígeno (la variación disminuyó de 78 % a 54 % en Q-Ox y de 19 % a 3 % en Q-Red). El efecto antioxidante no sólo se reflejó en los indicadores mencionados, que muestran en conjunto una clara disminución en la cantidad de carbono oxidado durante el ensayo, sino también en la

desaceleración de la reacción del material con el O_2 cuando está presente el Al, que se manifestó en la variación de la masa y el consumo de oxígeno.

El aluminio, en el rango de temperaturas evaluado, puede favorecer la resistencia a la oxidación del material por el oxígeno ambiental por diferentes mecanismos, tales como su elevada afinidad con el gas y el llenado de los poros con los productos de reacción. De acuerdo con lo discutido previamente, las permeabilidades de SB8-0 TT 500 y SB8-A TT 500 serían similares, y no se esperarían diferencias muy marcadas en la disponibilidad de O_2 al inicio de la reacción. En condiciones oxidantes, si el Al reacciona más rápidamente que el C con el O_2 formando Al_2O_3 , se producirá un retraso en la pérdida de masa, como fue observado en la Figura 3.1.11, y una disminución en la concentración de O_2 disponible para oxidar al C. Esto podría explicar que el consumo de oxígeno ocurra desde el inicio de la inyección de gas, pero que su variación sea más gradual que la de SB8-0, debido a la competencia de ambos procesos oxidativos. La caída abrupta en la concentración de oxígeno a los ~ 15 minutos podría indicar que el Al reaccionó completamente, luego de lo cual el consumo de oxígeno habría evolucionado de manera similar al SB8-0, como se observa en la Figura 3.1.11, reaccionando exclusivamente con el carbono. La evolución de la masa refuerza esta teoría, con una pérdida menor que el resto de los materiales en la etapa previa a la meseta térmica, y un cambio en la pendiente del registro a ~ 15 minutos del comienzo de la meseta térmica (coincidente con la determinada para la concentración de O_2).

Cuando el oxígeno está en menor proporción en Q-Red, el proceso oxidativo en SB8-A va a ocurrir de manera similar, pero la poca disponibilidad del gas oxidante hace que no llegue a consumirse el Al por completo durante el ensayo (inferido por la falta de alteraciones en el consumo de oxígeno y en la velocidad de pérdida de masa de la Figura 3.1.11). La diferencia en el área descarbonada entre SB8-A y SB8-0 en Q-Red resultó menor que en Q-Ox; esto puede deberse a que la baja concentración de oxígeno en el gas reactivo, que reduce la probabilidad de contacto del O_2 con el Al y C, le permite ingresar a regiones más internas del material sin reaccionar. A esto se suma que, al haber menor oxidación, hay menos productos gaseosos en dirección contrapuesta, facilitando el ingreso del gas al interior de la muestra. El hecho de producirse el depósito de un producto sólido de la reacción del antioxidante con el O_2 favorece además el llenado de poros, lo cual puede contribuir a la menor variación de la porosidad abierta que experimenta SB8-A con respecto al resto de los materiales; este

proceso colaboraría, en conjunto a la contradifusión de los productos gaseosos, a reducir el ingreso y difusión de oxígeno al interior de la muestra refractario (que está considerado como el proceso limitante a la oxidación, Capítulo 1)

El incremento en el contenido de grafito presente en la composición original (material SB12-0) involucró mayores pérdidas de carbono y consumo de oxígeno respecto al SB8-0: 35 % más elevado en Q-Ox y 105 % en Q-Red en el primer parámetro, mientras que se consumió un 27 % más de oxígeno en Q-Ox y un 11 % más en Q-Red. No obstante, la mayor proporción de grafito en el refractario original no se tradujo en un aumento en el área descarburada (35 % inferior en SB12-0 respecto a SB8-0 en Q-Ox, y 15 % en Q-Red). Por otra parte, el incremento en la porosidad abierta fue menor al que se esperaría teniendo en cuenta el resto de los indicadores del consumo de C y O₂, especialmente en condiciones oxidantes (de 78 % en SB8-0 a 84 % en SB12-0 bajo condiciones más oxidantes, y de 19 % a 22 % en Q-Red).

Las diferencias entre los indicadores de la oxidación que se determinaron en SB12-0, que se desvían de la tendencia esperada por comparación con SB8-0, podrían relacionarse, por un lado, a la mayor limitación que tendría el gas reactivo a ingresar al interior de este material (debido a su menor permeabilidad). Por otro lado, el comportamiento de SB12-0 podría estar originado en la presencia de un mayor porcentaje de hollín depositado durante el tratamiento térmico previo a 500 °C, que sería el componente carbonoso más susceptible por oxidar. Este hecho podría justificar la caída más abrupta que sufre la concentración de oxígeno en Q-Ox, producto de la oxidación de hollín, en comparación con SB8-0 (que, de tenerlo, estaría en menor proporción), y la rápida variación de la pérdida de masa; luego de agotarse esta fuente de carbono, sólo se oxidaría el carbono residual y el grafito remanente, lo cual parece ocurrir a un ritmo similar a SB8-0 (de acuerdo con lo observado en el consumo de O₂). La rápida oxidación de hollín generaría una concentración elevada de productos gaseosos, cuya difusión al exterior dificultaría más efectivamente el ingreso de gases reactivos al interior de la muestra refractaria, reduciendo más aún el área descarburada. La comparación de los resultados cuando el material fue expuesto a una menor concentración de oxígeno (Q-Red) también se explica por la mayor susceptibilidad del hollín presente en SB12-0, que hace al material más sensible al oxígeno, produciendo un mayor consumo de este gas.

El uso de resina fenólica como único ligante orgánico (material R8-0) produjo, respecto al material SB8-0, mayores pérdidas de carbono durante la meseta térmica, área descarburada e incremento de porosidad abierta, pero con un menor consumo de oxígeno en ambas condiciones ambientales. Estos efectos fueron incluso más marcados en condiciones menos oxidantes (Q-Red), determinando de la comparación R8-0 con SB8-0 que: a) las pérdidas de carbono fueron ~ 60 % más elevadas en Q-Ox, y ~ 120 % en Q-Red, b) el área descarburada fue ~ 10 % mayor en Q-Ox y ~ 40 % en Q-Red y c) la porosidad abierta se incrementó un ~ 35 % más en Q-Ox y ~ 200 % en Q-Red. En estas mismas condiciones R8-0 consumió ~ 35 % menos en Q-Ox y ~ 7 % menos en Q-Red de oxígeno que SB8-0. En la comparación entre SB8-0 y R8-0 pueden analizarse diversos factores. La menor permeabilidad que parece tener R8-0 TT 500 respecto a SB8-0 TT 500, que tendría un efecto muy significativo en la inhibición del ingreso de la mezcla reactiva durante el desarrollo de la reacción, no fue un factor determinante ya que la descarburación avanzó más que en el resto de los materiales; sin embargo, podría ser la causa del retraso que se observó en el inicio de la oxidación en este ladrillo. Otros factores para considerar son la formación de una mayor proporción de hollín en este material durante el TT 500 (que es el que mostró el mayor aumento en el contenido de C, Tabla 3.1.1), y la mayor susceptibilidad a la oxidación del carbono residual formando (por su bajo grado de organización, Capítulo 2, Sección 2.1.2). Esta mayor sensibilidad es la que conduce a que el material sufra un cierto nivel de oxidación a una concentración de oxígeno más baja que el refractario que contiene además CarboRes[®], lo cual tiene como consecuencia un consumo total de O₂ menor. El cambio de pendiente que se observa en la gráfica de la variación de la concentración de oxígeno, avalado por el cambio de pendiente en la pérdida de masa, durante la meseta a 1000 °C en Q-Ox (Figura 3.1.11) puede atribuirse al consumo del carbono residual.

La pérdida del hollín, que se consideró como un posible causante del bloqueo de poros en R8-0 TT 500, produciría la apertura de esos poros (cerrados), conduciendo al elevado aumento de la porosidad abierta final. El hecho de que en la composición del ladrillo haya componentes más sensibles a ser oxidados, al compararlo con SB8-0, es la razón por la cual algunas de las diferencias entre indicadores de la oxidación son más pronunciadas en Q-Red (como se explicó para el caso del material SB12-0).

3.1.4 Conclusiones

El equipo diseñado para evaluar el comportamiento de los materiales MgO-C frente a una atmósfera gaseosa controlada, en caliente, permitió generar datos sobre la variación de la masa de la probeta y del contenido de oxígeno en la atmósfera, cuyo registro en simultáneo no ha sido aún reportado, y con una buena reproducibilidad. De su análisis y el de los resultados de la caracterización previa y posterior a los ensayos de corrosión gaseosa, fue posible establecer un nexo entre los cambios químicos y texturales originados y el comportamiento del material frente al oxígeno a elevadas temperaturas, evaluado a través de varios indicadores (evolución de la pérdida de masa, consumo de oxígeno, área descarburada, variación de la porosidad abierta). De esta forma, fue posible establecer el efecto de las variables composicionales estudiadas, y de la concentración de oxígeno en la atmósfera reactiva.

Las conclusiones más relevantes obtenidas de los ensayos llevados a cabo sobre los ladrillos MgO-C pre-pirolizados a 500 °C, y tratados a 1000 °C en atmósferas gaseosas con diferente presión de oxígeno, son las siguientes:

- Producto de los principales cambios que ocurren en los materiales durante el tratamiento térmico en lecho de grafito a 500 °C (la eliminación de volátiles y la creación de canales de fuga), se produjo un aumento en el volumen de poros abiertos y cerrados y en el aporte de poros de tamaños menores a 3 μm ; las diferencias entre los parámetros texturales de los materiales pirolizados tendieron a suavizarse en comparación a los ladrillos originales.
- Los resultados de la caracterización de los materiales tratados térmicamente a 500 °C sugieren la deposición de hollín que se formaría por reacción del CO generado en la atmósfera, principalmente en aquéllos con mayor contenido de grafito (SB12-0) o sin CarboRes[®] (R8-0).
- De acuerdo con el análisis global de los datos obtenidos para los materiales pirolizados, las permeabilidades de SB8-0 y SB8-A serían similares, y mayores que las de SB12-0 y R8-0 sometidos al mismo tratamiento.
- El uso de antioxidante, en este caso aluminio, produjo una mejoría sustancial en la resistencia a la oxidación del material refractario (SB8-A respecto a SB8-0) a 1000 °C, que se manifestó en menores pérdidas de carbono y cantidad de poros abiertos formados, y una reducción en la velocidad de la reacción con el

oxígeno. Este comportamiento, más marcado para menores concentraciones de O_2 , se atribuyó a una oxidación preferencial del Al por sobre el C, y al posible sellado de poros por el producto de reacción (alúmina)

- Aumentar el contenido de grafito en el ladrillo de 8 a 12 % m/m, redujo el avance de la reacción de oxidación hacia el interior del material, si bien el consumo de carbono fue más rápido y mayor, siendo más notorios estos efectos en un ambiente más oxidante. La respuesta de SB12-0 respecto a SB8-0 se relacionó a una mayor restricción al ingreso del gas oxidante, por su menor permeabilidad (luego del tratamiento previo a $500^\circ C$), y a la formación de hollín, que es el primero en consumirse.
- El uso de resina fenólica como único ligante resultó perjudicial para el comportamiento a la oxidación, ya que este material (R8-0) mostró una mayor reactividad al compararlo con SB8-0 (que contiene además CarboRes[®]). Esto se manifestó en una mayor descarburación y una cinética de reacción más rápida, en simultáneo con menores consumos de oxígeno; las diferencias entre SB8-0 y R8-0 fueron más marcadas en la atmósfera menos oxidante. El comportamiento de R8-0 estaría relacionado al tipo de carbono residual formado luego de la pirólisis, con un menor grado de orden que aquél generado en el material con CarboRes[®] (SB8-0), lo que lo hace más resistente a la oxidación directa.

3.2 Rol protector de la escoria

La protección a la oxidación que la escoria solidificada puede producir sobre la pared refractaria, reduciendo el paso de oxígeno, fue estudiada mediante una metodología experimental *ad-hoc*. Los ensayos fueron realizados sobre los cuatro materiales refractarios de MgO-C estudiados en esta tesis, utilizando para tal fin a la escoria sobrenadante EscS (Capítulo 2). La evaluación de la protección fue efectuada a 1000 °C, en aire atmosférico, sobre muestras cilíndricas con una única cara expuesta, donde previamente fue adherida la escoria. La condición térmica fue seleccionada en función de la temperatura máxima alcanzada en la cara caliente de las cucharas cuando se encuentran sin acero líquido durante la etapa de precalentamiento (Capítulo 3, sección 3.1). El efecto de la degradación de la escoria sobre su rol protector al refractario fue evaluado mediante un estacionamiento previo al ensayo a 1000 °C durante 14 o 60 días, en función de los diferentes procesos que se llevan a cabo por el contacto de la humedad y el CO₂ ambiental, que serán desarrollados en la sección 3.2.2, y que fueron previamente evaluados mediante un estudio experimental usando la escoria de fondo de cuchara EscFC (Capítulo 2).

3.2.1 Fundamento

Los refractarios MgO-C de los revestimientos de cucharas de acería son susceptibles a la oxidación a temperaturas superiores a los ~ 300 °C en contacto con el aire, debido a su contenido de carbono. Tales condiciones se encuentran presentes durante cada precalentamiento del recipiente siderúrgico, previo a recibir el baño de acero líquido (Sadrnezhaad y col., 2006; Camerucci y col., 2012; Mukherjee y col., 2014; Benavidez y col., 2016; Galliano y Cicutti, 2018). Se ha constatado que la pérdida de integridad del revestimiento refractario es mayor durante el primer precalentamiento, previo al comienzo de la campaña de la cuchara, que entre las sucesivas coladas; este comportamiento se ha asociado a la presencia de una capa de escoria solidificada sobre la cara caliente del ladrillo, dificultando el paso de oxígeno hacia el interior de la pared (Galliano y Cicutti, 2018; Kundu y Sarkar, 2021).

El impedimento al paso de oxígeno por la barrera de escoria será dependiente, entre otros factores, de la integridad de esta capa, ya que la escoria sufre diversas

transformaciones durante el enfriamiento que llevan a su fragmentación y/o pulverización, y que continúan incluso a temperatura ambiente. Cuando desciende la temperatura, una vez solidificada la escoria, la primera fragmentación se debe a una combinación de tensiones internas debido a gradientes térmicos entre la superficie libre y aquélla en contacto con la cara caliente del refractario, y transformaciones de fases que comienzan desde ~ 700 °C, siendo el proceso más agresivo el cambio de fase $\beta \rightarrow \gamma$ del Ca_2SiO_4 a los ~ 500 °C. A temperatura ambiente, diversos procesos de hidratación y carbonatación tienen lugar además en la escoria de cuchara (LFS) producto de su interacción con la atmósfera, que culminan en la pérdida de integridad en pocos días o incluso horas, dependiendo de su composición (Chan y Young, 1992; Setién y col., 2009; Waligora y col., 2010; Ortega-López y col., 2014; Herrero Vázquez, 2015; Najm y col., 2021). Para evaluar el grado en que la escoria puede proteger al refractario de la oxidación por aire, es necesario un estudio previo de su degradación ambiental.

3.2.2. Degradación ambiental de la escoria

❖ Antecedentes

La degradación ambiental de la escoria ('weathering') es un proceso complejo, que será dependiente tanto de su composición química y mineralógica, como de las características granulométricas y porosidad de las partículas, condición de enfriamiento y humedad ambiente, entre otras variables (Adolfsson y col., 2011; Papayianni y Anastasiou, 2012; Herrero Vázquez, 2015). Las escorias que se generan cuando el acero es calmado con aluminio, como las que se emplean en este trabajo de tesis (Capítulo 2, sección 2.2), presentan un elevado contenido de aluminatos cálcicos y una baja concentración de silicatos, especialmente de Ca_2SiO_4 ; este último componente, responsable en gran parte de la degradación de la escoria durante el enfriamiento por el cambio de fase $\beta \rightarrow \gamma$, se encuentra en mayor proporción en aquellas escorias que fueron generadas en la obtención de aceros calmados con silicio (Herrero Vázquez, 2015).

Los principales procesos que afectan la estabilidad volumétrica de estas escorias con mayor contenido de Al_2O_3 , una vez alcanzada la temperatura ambiente, son la hidratación y la carbonatación de la cal (cálcica) y la magnesia libres, junto con la

hidratación de los aluminatos cálcicos, por reacción con el medio ambiente (Chan y Young, 1992; Setién y col., 2009; Waligora y col., 2010; Ortega-López y col., 2014; Herrero Vázquez, 2015; Najm y col., 2021). Es ampliamente conocido que los procesos que sufren la cal y la magnesia producen expansión volumétrica, lo que conduce a la fragmentación o pulverización de las partículas de la escoria; además, las reacciones ocurren a una mayor velocidad en el CaO. La hidratación de los aluminatos cálcicos, menos explorada en relación con la degradación de la escoria, también debilita la estructura; la reacción se da por etapas, con formación de geles y cristalización en procesos escalonados de liberación/absorción de agua. La Tabla 3.2.1 reúne las reacciones mencionadas, junto con las variaciones de volumen y masa involucradas.

Tabla 3.2.1 – Reacciones involucradas en la degradación de la escoria.

Reacción	Variación (%)	
	Volumen	Masa
$\text{CaO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l, g)} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$	100	32
$\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l, g)}$	10	35
$\text{MgO}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l, g)} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$	120	45
$\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)} + \text{CO}_{2(g)} \rightarrow \text{MgCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(l, g)}$	15	45
$\text{C}_3\text{A}_{(s)} + 10 \text{H}_{(l, g)} \rightarrow \text{CAH}_{10(s)} + 2 \text{C}_{(s)}$	65	65
$\text{C}_{12}\text{A}_7(s) + 48 \text{H}_{(l, g)} \rightarrow 6 \text{C}_2\text{AH}_8(s) + \text{A}_{(s)}$	95	60
$2 \text{CAH}_{10(s)} \rightarrow \text{C}_2\text{AH}_8(s) + \text{AH}_3(s) + 9 \text{H}_{(l, g)}$	-40	-25
$3 \text{C}_2\text{AH}_8(s) \rightarrow 2 \text{C}_3\text{AH}_6(s) + \text{AH}_3(s) + 9 \text{H}_{(l, g)}$	-30	-15

C=CaO; A = Al₂O₃; H = H₂O.

La principal fuente de cal libre en la LFS solidificada es el mismo CaO adicionado para mantener su basicidad, que no ha reaccionado, al cual se suma el formado por la disociación del silicato tricálcico (Ca₃SiO₅, C₃S) durante el enfriamiento (CaO secundario) (Ortega-López y col., 2014; Herrero Vázquez, 2015). La cal se hidrata rápidamente con la humedad ambiental generando cal hidratada, conocida como ‘portlandita’ (Ca(OH)₂). El volumen ocupado por la portlandita es mayor que el del óxido (100 % de variación en volumen, Tabla 3.2.1), y las partículas hidratadas crecen en una orientación preferencial, ejerciendo presión alrededor de ellas (Yildirim y Prezzi,

2011) y ocasionando el desprendimiento de pequeños fragmentos de las partículas (Juckes, 2003). Los poros o intersticios, por su parte, facilitan la entrada de agua, acelerando los procesos de hidratación (Herrero Vázquez, 2015); no obstante, la presencia de espacio libre pueden reducir el impacto de las variaciones volumétricas globales, permitiendo la libre expansión de los productos de hidratación (Papayianni y Anastasiou, 2012). Se ha reportado además, que la hidratación de la cal con vapor de agua es más expansiva que la producida por la inmersión total en agua líquida, que se asocia a un mayor grado de penetración en el primer caso, y en consecuencia, la formación de una proporción más elevada de hidróxido en el interior de las partículas (Juckes, 2003). Posteriormente, cuando el hidróxido de calcio entra en contacto con CO_2 atmosférico, se produce la formación de calcita o vaterita (CaCO_3), con un aumento más pequeño de volumen, como se reporta en Tabla 3.2.1 (Manso y col., 2005). El carbonato resulta ser el producto final de la desintegración de la cal, y cuando se completa la carbonatación, la escoria puede considerarse volumétricamente estable (Setién y col., 2009).

El proceso de hidratación de la periclase (MgO) resulta similar al del CaO ; también produce inestabilidad volumétrica, pero más lentamente, lo que hace que la escoria se fragmente por esta razón después de varias semanas, o incluso meses o años (Juckes, 2003; Dippenaar, 2005; Manso y col., 2005; Yildirim y Prezzi, 2011; Yi y col., 2012; Ortega-López y col., 2014; Moliné y col., 2021). La periclase se transforma en brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), con un cambio de volumen incluso mayor que el de la cal (120 %, Tabla 3.2.1). La brucita también reacciona con el CO_2 atmosférico para formar magnesita (MgCO_3), con un pequeño aumento de volumen (15 %, Tabla 3.2.1). Los efectos combinados de la hidratación y carbonatación de la magnesia suelen producir hidromagnesita ($\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Herrero Vázquez, 2015). Como en el caso de la cal, la presencia de magnesita o hidromagnesita representa el estado final de la reacción del MgO con el medio ambiente (Setién y col., 2009).

Los aluminatos de calcio presentes en las escorias siderúrgicas, principalmente celita (C_3A) y mayenita (C_{12}A_7) (Posch y col., 2002), sufren un proceso de hidratación complejo (Tabla 3.2.1), que se inicia rápidamente (Rivas Mercury y col., 2003), y que puede completarse en días o semanas (Ortega-López y col., 2014). Los productos del primer paso son mezclas de geles inestables CAH_{10} y C_2AH_8 y alúmina hidratada (AH_3), que también forma un gel amorfo. Este proceso es exotérmico y expansivo, y los

productos recubren las partículas ligándolas (unión hidráulica), efecto en el que se basan las características cementíceas de los aluminatos cálcicos.

La segunda etapa de la hidratación es la *nucleación*, que ocurre más rápido que el paso inicial (Rivas Mercury y col., 2003). El CAH_{10} (hexagonal, metaestable) se forma primero, a temperaturas más bajas, y luego evoluciona a C_2AH_8 (pseudo hexagonal). Entre 10 y 27 °C, se pueden formar ambos hidratos hexagonales. Con el paso del tiempo, o con el aumento de temperatura (> 27 °C), se produce la transformación en C_3AH_6 , el único hidrato estable. Luego, cristaliza en un sistema cúbico (*conversión*) acompañado de la formación de gibbsita (forma cristalina de AH_3) (Schmitt y col., 2000; Rivas Mercury y col., 2003). Los primeros pasos de la hidratación van acompañados de la formación de CaO y AH_3 (Tabla 3.2.1), mientras que las transformaciones entre hidratos implican la liberación de agua. Debido a la menor proporción de CaO presente en su fórmula, el C_{12}A_7 ($\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en mol = 1,3) se hidrata más lentamente que la celita (Posch y col., 2002; Biswas y Sarkar, 2020) y forma una mayor cantidad de gel de alúmina hidratada y gibbsita. La presencia del hidrato estable C_3AH_6 está asociada con la etapa final de la hidratación.

Las reacciones subsecuentes con el agua van acompañadas de variaciones volumétricas (Tabla 3.2.1): el primer paso es expansivo (formación de geles CAH_{10} y C_2AH_8), y luego tiene lugar una contracción significativa (formación de C_3AH_6) (Iguchi y col., 2001; Rivas Mercury y col., 2003; Ortega-López y col., 2014). Teniendo en cuenta estos cambios, el proceso más dañino sería este último paso, en el que aumenta la porosidad y se produce una pérdida de la resistencia mecánica, favoreciendo así la fragmentación. Por el contrario, la etapa expansiva se produce con la formación de geles, y es probable que la variación volumétrica sea menos severa; esta situación, junto con la unión hidráulica (acción cementícea) podría favorecer la aglomeración de las partículas de escoria (Iguchi y col., 2001; Rivas Mercury y col., 2003; Biswas y Sarkar, 2020).

❖ Metodología experimental

El estudio de la degradación de la escoria fue realizado sobre las cuatro fracciones granulométricas en las que se dividió el lote de ~ 20 Kg de la escoria de “fondo de cuchara” (EscFC. Capítulo 2, sección 2.2): FGgg, FGg, FGf y FGff. Para el muestreo se consideró como condición inicial de la escoria, o “punto cero” ($t=0$), el momento en el

que fueron evaluadas las propiedades reportadas en Capítulo 2, sección 2.2 para este material, siguiendo su evolución luego de 1, 3, 7, 21, 35, 49, 70 y 126 días (~ 4 meses) de estacionamiento bajo condiciones atmosféricas normales (temperatura: ~ 20 °C y humedad relativa: ~ 80 %). Para evaluar la degradación se determinó la variación a lo largo del tiempo de: a) la distribución del tamaño de partícula por tamizado (“granulometría”); b) la composición mineralógica por DRX; c) la composición química por FRX; d) el comportamiento térmico por ATD y ATG. Cada uno de estos estudios, con excepción del análisis granulométrico, fue realizado sobre muestras representativas pulverizadas bajo la misma metodología usada para la caracterización de los refractarios (polvos < 210 µm, obtenidos por molienda en molino planetario y mortero de tungsteno).

La evolución granulométrica de la EscFC fue realizada utilizando los mismos tres tamices ASTM empleados en la división del lote de escoria inicial (Capítulo 2, sección 2.2): 1,4 mm (14), 4 mm (5) y 7,2 mm (3). Debido a las constantes extracciones realizadas para los análisis de DRX, FRX y ATG/ATD, fue necesario realizar un ajuste de los valores de masa determinados. Luego de estudiar diversas alternativas, se consideró adicionar la masa extraída a cada fracción granulométrica como material inerte como la mejor corrección. Las composiciones químicas y mineralógicas fueron obtenidas usando la misma metodología que la descrita en el Capítulo 2, sección 2.2. Los análisis térmicos (ATG/ATD) fueron efectuados a 10 °C/min hasta 1000°C en flujo de aire, en equipos Shimadzu TGA-50 y Shimadzu DTA-50, usando celdas de platino y alúmina como referencia.

❖ Resultados y discusión

○ Evolución granulométrica

Las partículas de escoria, como fue mencionado con anterioridad, tienden a fracturarse debido a las reacciones expansivas que ocurren durante la pulverización (Juckes, 2003; Wang y col., 2010; Herrero Vázquez, 2015). El material, de esta forma, tiende a cambiar su distribución de tamaño de partícula con formación de finos, razón por la cual el estudio de la granulometría se considera un buen indicador de la degradación de la escoria.

La evolución granulométrica de las fracciones de EscFC, representadas en función del peso total del lote (~ 20 kg), se muestran en Figura 3.2.1. Las proporciones iniciales

(reportadas en el Capítulo 2, sección 2.2), fueron: 57,6 % m/m de FGff; 12,1 % m/m de FGf; 6,9 % m/m de FGg; 23,3 % m/m de FGgg. Las barras de error del gráfico consideran la incerteza introducida por las extracciones de material para sucesivos análisis (DRX, FRX, ATD y ATG) y la variación estimativa de la masa de la muestra producto de la incorporación de humedad/CO₂ durante el estacionamiento.

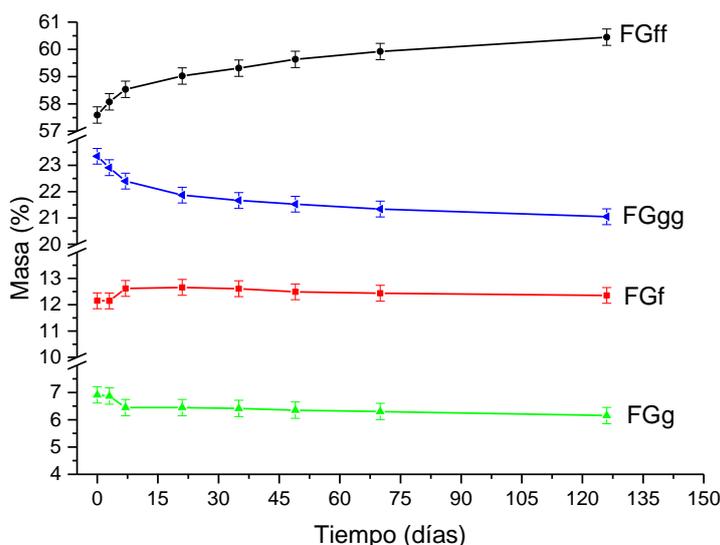


Figura 3.2.1 – Evolución de las fracciones granulométricas de la escoria EscFC (como porcentaje de la muestra de escoria total).

La ocurrencia de los procesos de degradación descritos anteriormente conduce a que FGgg tienda a perder masa y, contrariamente, a que FGff reciba partículas de otras fracciones, lo cual explica la evolución de ambas fracciones granulométricas. Las curvas de estas fracciones resultan bastante simétricas, incluso hasta el final del muestreo (126 días), donde la masa de FGff se incrementó en un 2,8 % respecto al porcentaje original, y la de FGgg se redujo en 2,3 %. En principio, las FG intermedias (FGf y FGg) pueden perder o ganar masa durante la degradación. En este caso, prevaleció una ligera tendencia a perder masa en ambas fracciones granulométricas después de los primeros 7 días.

La tendencia de las tres fracciones granulométricas más gruesas (FGgg, FGg y FGf) a perder masa, siendo la proporción de FGff la única que registró un aumento a partir de

la primera semana de muestreo, muestra que la degradación ambiental se da principalmente con desprendimiento de partículas finas, o polvo, del rango de tamaño correspondiente a FGff, en lugar de generar unos pocos fragmentos por fractura de la capa superficial hidratada (o carbonatada). Las curvas en la Figura 3.2.1 también muestran una pendiente más alta al comienzo del muestreo, atribuido al hecho de que la hidratación de la superficie de las partículas más reactivas se inició antes del instante tomado como punto cero de degradación, como fue constatado en el análisis por DRX de las fracciones en ese momento (Capítulo 2, sección 2.2). La fricción generada durante el tamizado ayudaría a desprender esta capa superficial de las partículas previamente hidratada y degradada. Posteriormente, cuando la frecuencia de muestreo disminuyó y la operación de tamizado interfirió en menor medida con el desprendimiento de polvo superficial, la tasa de cambio se estabilizó y la evolución de la distribución granulométrica se considera más representativa de la tasa de degradación de cada fracción. El momento en que se produjo la estabilización de la tasa fue alrededor de 21 días después del punto cero.

○ Evolución química y mineralógica

Los difractogramas de FGff y FGgg al comienzo del estudio se mostraron en el Capítulo 2, sección 2.2. Se determinaron numerosas fases cristalinas, de acuerdo con lo reportado en la literatura para estas escorias (Tabla 2.2.2), incluyendo CaO y MgO libres, aluminatos de calcio como celita ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A) y mayenita ($\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, C_{12}A_7), espinela (MgAl_2O_4), Ca_2SiO_4 y otros compuestos ternarios y cuaternarios, así como óxidos y otras fases sólidas que contienen hierro. Además, se identificaron las fases hidratadas y carbonatadas de CaO, MgO y las hidratadas de los aluminatos cálcicos principalmente en FGff (de hecho, no se detectó ninguno de los carbonatos en FGgg). La particular distribución que se observa en las fases degradadas se debe a diferentes razones, entre las más importantes: la inherente mayor reactividad de las partículas más finas (lo cual está reafirmado, por ejemplo, por el hecho de que la presencia de CaO no pudo establecerse claramente en FGff en el punto cero, como muestra la Tabla 2.2.2, Capítulo 2) y la pulverización derivada de los procesos de hidratación, sumado a que la cal y periclase libres presentes en las partículas de escoria más gruesas probablemente estén mezcladas con otros sólidos, lo cual obstaculiza el contacto con el vapor de agua y el CO_2 atmosférico y ralentiza las reacciones (Ortega-López y col., 2014).

Sólo en FGff también se identificaron picos de difracción correspondientes a los productos del primer paso de la hidratación de los aluminatos de calcio (CAH_{10} y C_2AH_8) en el punto cero, así como C_3AH_6 que se forma en la etapa final del proceso. Esta disposición está de acuerdo con la elevada velocidad a la que tienen lugar estas reacciones (Setién y col., 2009), incluso cuando la cantidad de agua fue limitada (sólo la humedad ambiental, que también se consumía en los demás procesos de hidratación). La ausencia de los compuestos hidratados en la fracción granulométrica más gruesa al iniciarse el estudio se atribuye a las siguientes razones. Las partículas de aluminato de calcio contenidas en FGgg más propensas a reaccionar con el agua fueron seguramente las más finas. Tan pronto como se hidrataron pudo ocurrir la cristalización de C_3AH_6 , que se considera el paso más destructivo y que conduce a la pulverización. Como consecuencia, los hidratos tendieron a pasar a una fracción granulométrica más fina, siendo indetectable por DRX en FGgg.

Los contenidos de los principales componentes de las fracciones granulométricas determinadas por FRX, expresados como óxidos, se reportan en la Tabla 3.2.2 sólo para el punto cero y luego de 21 y 126 días de degradación, debido a la gran cantidad y similitud de datos (la composición química de cada FG resultó bastante estable a través del tiempo).

Tabla 3.2.2 – Composición química (expresada como óxidos de los principales componentes) de las FG de EscFC.

		Principales componentes (% m/m)			
Tiempo	FG	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO
Punto cero	Total	58,1	25,2	8,9	7,8
21 días	FGff	59,2	24,0	9,7	7,2
	FGf	57,7	23,8	10,4	8,1
	FGg	57,6	22,6	11,8	8,0
	FGgg	58,0	17,8	16,2	8,0
126 días	FGff	58,9	24,0	10,3	6,7
	FGf	56,7	21,8	13,2	8,4
	FGg	57,6	18,5	15,9	8,1
	FGgg	57,0	18,1	16,7	8,1

Error: 0,1 % m/m.

Los valores de la tabla muestran una mayor cantidad de fases que contienen Al y Ca presentes en las fracciones granulométricas más finas. El contenido de aluminio más elevado en FGff (informado como Al_2O_3) se corresponde con la mayor proporción de aluminatos cálcicos anhidros (Tabla 2.2.2, Capítulo 2), sumados a los hidratos que sólo se identificaron inicialmente en esta fracción. Análogamente, el calcio se encuentra en mayor concentración en FGff debido a que forman parte de los aluminatos cálcicos, pero en este caso se adiciona la mayor proporción de CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente desde el punto cero en esta fracción (Tabla 2.2.2, Capítulo 2). Como consecuencia, la proporción de los otros componentes, tales como las fases con Si-, siguen una tendencia opuesta. Esto puede ser también el motivo por el que se observa una menor proporción de fases con Mg en las fracciones granulométricas más finas, incluso considerando la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y MgCO_3 (de acuerdo a lo determinado por según DRX desde el inicio del estudio, como se reporta en la Tabla 2.2.2, Capítulo 2).

Los difractogramas obtenidos para las cuatro fracciones granulométricas a los 21 y 126 días de muestro y para FGgg y FGff a todos los tiempos se muestran en la Figura 3.2.2 y la Figura 3.2.3, respectivamente. Los códigos de las fases son los mismos que se usaron en la Tabla 2.2.2 del Capítulo 2, sección 2.2. El análisis mineralógico arrojó numerosas fases cristalinas, tal y como ocurrió con los materiales de referencia. El análisis de la evolución temporal de las fases implicadas en la degradación ambiental de la escoria (Tabla 3.2.1) se limita a las principales responsables de la pulverización, correspondientes a los doce primeros sólidos de la Tabla 2.2.2 (Capítulo 2, sección 2.2): a) CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 ; b) MgO , $\text{MgO}(\text{OH})_2$ y MgCO_3 ; c) C_3A , C_{12}A_7 , CAH_{10} , C_2AH_8 , C_3AH_6 y $\text{Al}(\text{OH})_3$. Los cambios relacionados con la hidratación de Ca_2SiO_4 fueron desestimados, debido a la pequeña cantidad de este silicato y su baja reactividad inherente con la humedad ambiental (Manso y col., 2005; Setién y col., 2009).

La hidratación del CaO , como ya fue establecido, comenzó previo al punto cero, detectándose su hidrato principalmente en FGff. Por su parte, la cal libre no se identificó claramente después de la tercera semana (21 días) en FGgg, y la cantidad de CaOH_2 en esta FG fue muy baja, especialmente después de la semana 10. Pese al comienzo temprano de la hidratación de CaO y la presencia de picos de DRX asociados a su carbonato en FGff (lo cual se asocia a su estabilización), esta fase continuó reaccionando con el ambiente durante el tiempo de muestreo. Las partículas de MgO presentaron un patrón de reacción similar al de CaO , pero más lento: desde el punto

cero en adelante, la magnesia libre siempre estuvo presente, predominantemente en FGgg, mientras que los hidratos y carbonatos se concentraron en fracciones granulométricas más finas. Los picos de difracción de periclusa continúan apareciendo para tiempos de muestreo superiores a 10 semanas en las fracciones granulométricas más gruesas.

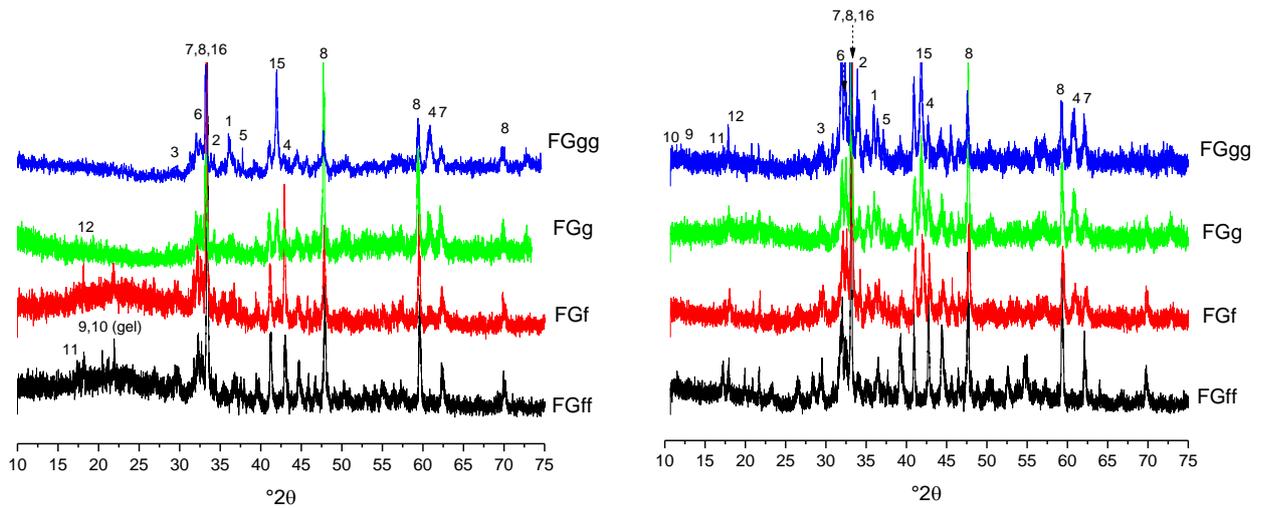


Figura 3.2.2 – Difractogramas de las fracciones granulométricas luego de 21 días (3 semanas) y 126 días (18 semanas) de estacionamiento.

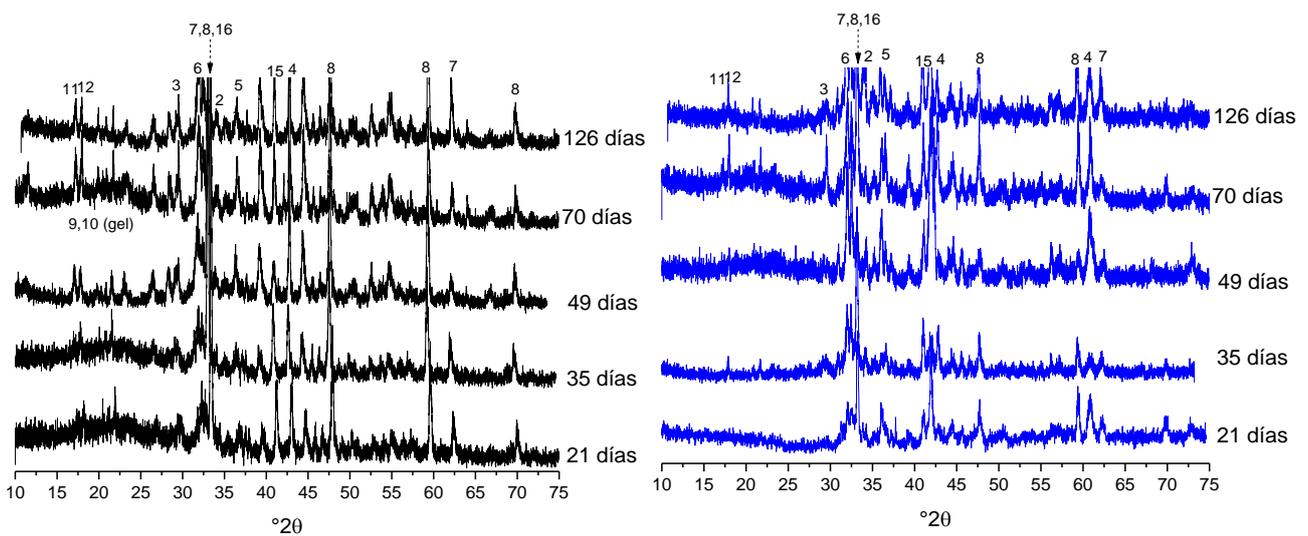


Figura 3.2.3 – Difractogramas de FGff (izquierda) y FGgg (derecha) a diferentes tiempos de estacionamiento.

El análisis de las FG intermedias, FGf y FGg, muestran picos de DRX correspondientes a óxidos de Ca y Mg y sus fases hidratadas. Sus intensidades fueron variables con el tiempo: en las primeras 5 semanas (35 días) se apreció un aumento de la intensidad de los picos de los hidróxidos, que fue más acentuado para el Ca(OH)_2 que para el Mg(OH)_2 en las primeras 3 semanas. A tiempos más largos las intensidades de los picos de estas fases tendieron a reducirse, siendo el patrón de difracción de ambas fracciones intermedias a las 18 semanas (126 días) similar al de FGgg. La cantidad de fases carbonatadas tendió a ser baja en las FG intermedias, y la intensidad de los picos de DRX en FGf fue relativamente mayor que en FGg; estos picos fueron siempre menores que los registrados en FGff durante todo el tiempo de muestreo. Este hecho confirma que la formación de carbonatos tuvo lugar preferentemente una vez que el hidróxido fue parte de la FG más fina, debido a la mayor reactividad de estas partículas (es decir, el aporte de partículas de carbonatos formadas por desprendimiento fue bastante menor).

Teniendo en cuenta la evolución de las fases relacionadas con CaO y MgO en cada FG, se puede afirmar a partir del análisis por DRX que al final del tiempo de muestreo, la magnesia libre no se convirtió completamente en magnesita, mientras que, por el contrario, la cal libre fue casi completamente transformada en el carbonato. Este hecho reafirma que los cambios relacionados con la cal libre ocurren más rápidamente que los correspondientes a la magnesia.

Los picos de DRX de los aluminatos de calcio (anhídros), por su parte, estuvieron presentes desde el inicio hasta el final del estudio en todas las fracciones granulométricas, señalando que el proceso de hidratación no se completó durante el tiempo de muestreo. La intensidad de los picos correspondientes a los aluminatos de calcio fue mayor en la FG más fina. Esta característica se mantuvo a pesar de la disminución de la intensidad de los picos de DRX correspondientes a estas fases como consecuencia de su hidratación. Después de 70 días (10 semanas), la cantidad de aluminatos no hidratados disminuyó más rápidamente en las fracciones más gruesas.

Los aluminatos de calcio hidratados aparecieron desde el punto cero sólo en FGff (Tabla 2.2.2, Capítulo 2), como una banda entre 10 y 30 °2θ, típica de sólidos de baja cristalinidad, asociada a la presencia de geles de CAH_{10} , C_2AH_8 y AH_3 (Iguchi y col., 2001; Setién y col., 2009; Bougara y col., 2010; Adolfsson y col., 2011). Esta banda se observó en el difractograma de FGf a partir de las 5 semanas; la presencia de estos geles se detectó hasta la décima semana (70 días) de testeo en las dos fracciones

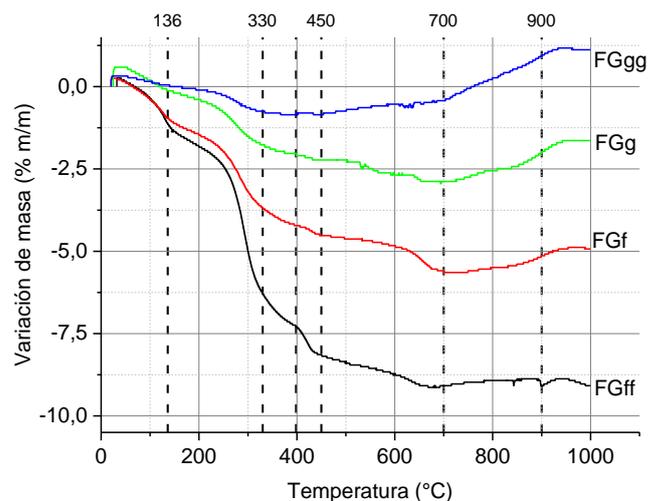
granulométricas más finas, FGff y FGf (menos notablemente en la séptima semana para FGff). Posteriormente, esta banda no fue identificada en ninguno de estos casos. También se determinó la presencia de geles en las fracciones granulométricas más gruesas entre las 7 y 10 semanas, siendo la banda menos intensa que la de las fracciones granulométricas más finas; este hecho se atribuyó a la hidratación de los aluminatos cálcicos presentes originalmente en estas fracciones y/o la aglomeración de partículas más finas (y más reactivas) gracias a las propiedades cementíceas de los hidratos formados.

Las fases cristalinas estables, katoita (C_3AH_6) y gibbsita (AH_3), se identificaron sólo en la FG más fina desde el inicio del muestreo, mientras que se detectaron recién a partir de la tercera semana en FGf. En las fracciones más gruesas, estos sólidos se identificaron desde la décima semana. La ausencia de las bandas características de geles en los difractogramas de las cuatro FG analizadas después de las 18 semanas de degradación indica que la mayor parte de ellos cristalizó, y que estas fases cristalinas (C_3AH_6 y AH_3) se concentraron en FGff y FGf.

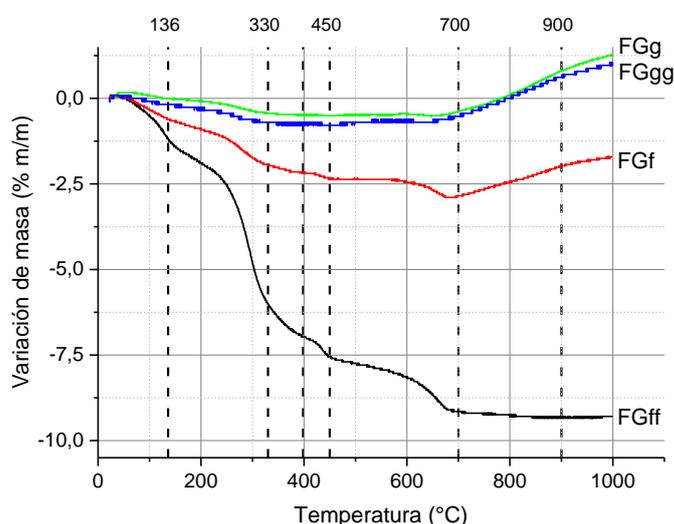
Vale aclarar que la evaluación de los hidratos de los aluminatos cálcicos por DRX resultó dificultosa debido a que, por tratarse de fases hidratadas poco cristalinas presentaron picos con muy poca intensidad, en algunos casos del nivel de ruido. Los datos informados deben considerarse como estimativos, si bien resultan de un análisis exhaustivo de cada difractograma, y de ellos en su conjunto, mediante comparaciones entre las diferentes muestras y pasos de tiempo, tanto de sus picos principales, como de los secundarios.

○ Análisis térmico complementario

Teniendo en cuenta que las fases hidratadas y carbonatadas experimentan las reacciones inversas al ser sometidas a los tratamientos térmicos, acompañadas por pérdidas de peso, se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (ATG), como complemento del análisis mineralógico por DRX. A modo de ejemplo, en la Figura 3.2.4 se muestran los termogramas para 21 y 126 días posteriores a $t=0$ para las cuatro FG.



(a)



(b)

Figura 3.2.4 – Curvas termogravimétricas para cada fracción granulométrica después de (a) 21 días y (b) 126 días de estacionamiento.

Las diferencias en las curvas en función de la granulometría de la fracción y el tiempo de muestreo son evidentes. La principal variación de masa por debajo de 350 °C está asociada con la deshidratación de los aluminatos cálcicos (Ortega-López y col., 2014). Entre 350 y 450 °C, los cambios se relacionan con la deshidratación de los hidróxidos de magnesio y calcio. Finalmente, a temperaturas mayores a 450 °C tiene lugar la descomposición de los carbonatos (Posch y col., 2002; Shi, 2004; Tossavainen y col., 2007; Setién y col., 2009; Bougara y col., 2010; Waligora y col., 2010). Estas

reacciones fueron además verificadas por ATD, como muestra el ejemplo de la Figura 3.2.5.

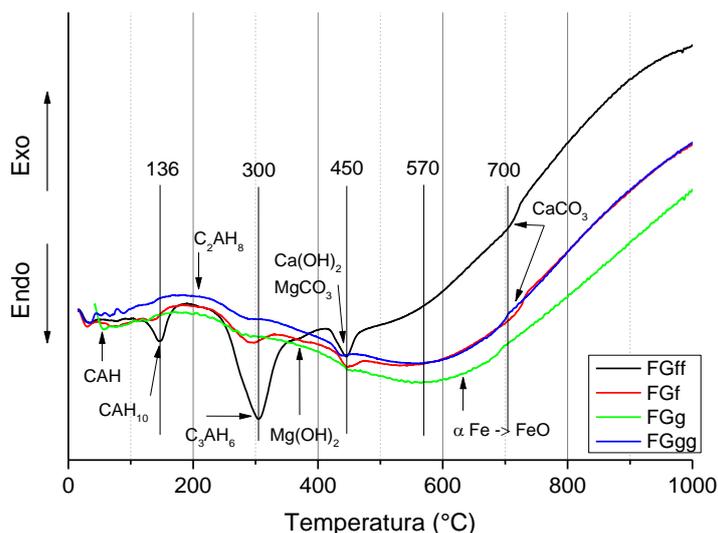


Figura 3.2.5 – Curvas obtenidas por ATD para cada fracción granulométrica luego de 126 días de estacionamiento.

Se observaron pérdidas de peso marcadas en las curvas de ATG a temperaturas inferiores a 450 °C en FGff, más fina y degradada, asociada a la pérdida de agua proveniente de fases tales como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y aluminatos de calcio hidratados. Además, se observaron variaciones de masa entre 130 y 330 °C para todas las fracciones granulométricas, en mayor o menor medida, asociadas a la deshidratación de los aluminatos de calcio ya hidratados, incluyendo CAH_{10} , C_2AH_8 y C_3AH_6 . Este hecho confirma la presencia de estas fases en las cuatro FG, lo cual no había sido claramente establecido en el análisis de los difractogramas, debido a la naturaleza no cristalina de algunos hidratos, demostrando así la utilidad de estos estudios complementarios.

Las pérdidas de masa de FGgg y FGff por debajo de 450 °C presentaron poca variación en el tiempo (< 0,1 % en masa para FGgg y < 0,5 % en masa para FGff); de hecho, la comparación entre los termogramas a 21 y 126 días no muestra cambios significativos. Lo primero que indica este hecho es que el CaO, el MgO y/o los aluminatos cálcicos (sin hidratar) permanecen siempre en FGgg, y que sus fases hidratadas pasan a formar parte de las fracciones más finas casi a la misma velocidad a lo largo de todo el tiempo

de muestreo (como también fue inferido en las curvas granulométricas de la Figura 3.2.1).

El $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y los hidratos de provenientes de las fases celita y mayenita en FGgg, según lo inferido por el análisis de DRX, podrían ser los principales responsables de las pérdidas de masa a temperaturas menores a $450\text{ }^\circ\text{C}$ después de la tercera semana. La lenta cinética de la reacción por la que la magnesia se transforma en su hidróxido, y la tendencia de los aluminatos cálcicos hidratados a pasar a FGff, en especial cuando ocurre la cristalización de los geles, pueden ser las principales razones de la pequeña variación observada en las pérdidas de masa de FGgg. Por otro lado, en el caso de FGff, la poca variación en las pérdidas de masa en este rango de temperatura durante un tiempo de muestreo más largo puede asociarse con dos efectos superpuestos, derivados del análisis por DRX: un aumento en el contenido de los hidróxidos (y en la pérdida de masa como consecuencia) con el paso del tiempo, junto con un consumo de estas fases por reacción con el CO_2 del aire (lo cual reduce la pérdida de masa).

Las pérdidas de masa por debajo de los $450\text{ }^\circ\text{C}$ en las fracciones granulométricas intermedias, por el contrario, disminuyeron durante un tiempo de muestreo más prolongado, volviéndose los termogramas más parecidos al de FGgg a medida que avanzó el muestro, algo que también fue inferido en los análisis por DRX. Este hecho concuerda, además, con la evolución granulométrica, ya que FGg y FGf tendieron a perder finos (constituidos por fases hidratadas según lo estimado por DRX). Hasta la quinta semana, la principal responsable de la reducción en la pérdida de masa mostrada en las curvas de ATG en el rango térmico $< 450\text{ }^\circ\text{C}$ sería la portlandita, cuya proporción en estas fases intermedias disminuyó a partir de este momento. Adicionalmente, entre las semanas 5 y 7, los aluminatos cálcicos hidratados también contribuyeron a esta pérdida de masa, mientras que la carbonatación de los hidróxidos tuvo el efecto contrario. La combinación de estos factores podría justificar la evolución de estas fases en las curvas de ATG en los tiempos de muestreo más largos.

Considerando la región térmica correspondiente a la deshidratación de los aluminatos cálcicos hidratados, las mayores pérdidas de masa ocurren a partir de la tercera semana entre los 250 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, principalmente en FGff y FGf, donde el C_3AH_6 pierde el agua estructural (Rivas Mercury y col., 2003; Setién y col., 2009). Este hecho indica que incluso cuando los picos de difracción de este hidrato se identifican con claridad a partir de la semana 10 en las fracciones granulométricas más gruesas (FGg y FGgg), esta fase

ya se encontraba presente con anterioridad (probablemente en baja proporción o con gran aporte de gel, dificultando su detección por DRX). Acorde a lo observado en los difractogramas de FGff, la pérdida de masa correspondiente a la deshidratación de C_3AH_6 se mantuvo elevada durante todo el tiempo de muestreo. Esto confirma la concentración de aluminatos cálcicos en esta fracción granulométrica, y la producción de finos durante la etapa de cristalización de este hidrato en las otras tres fracciones más gruesas. De hecho, este evento en el termograma disminuyó en magnitud a medida que transcurrió el tiempo.

Mientras tanto, la variación de masa en las curvas de ATG en este rango térmico (250 – 300 °C) para FGg y FGgg fue muy pequeña al principio del estudio, incrementándose ligeramente hasta la décima semana (70 días), de acuerdo con la aparición de picos de difracción correspondientes a los aluminatos cálcicos hidratados. Finalmente, cerca del final del muestro, la pérdida de masa volvió a disminuir, lo que se puede atribuir a la pulverización y al hecho de que cada vez hubo menos cantidad de aluminatos cálcicos no hidratados.

Las variaciones de masa de ATG en el rango térmico correspondiente a la descomposición de carbonatos (> 450 °C), y según lo inferido por DRX, confirman que sólo las fracciones más finas tienen una concentración apreciable de estas fases. A temperaturas superiores a 700 °C, la masa aumentó, principalmente en la FG más gruesa; este comportamiento está relacionado con la oxidación de las fases que contienen Fe presentes como impurezas, principalmente el hierro metálico que quedó atrapado en la escoria fundida.

❖ Consideraciones finales

En resumen, del análisis de la degradación de la escoria de fondo de cuchara de acería (EscFC) en contacto con el medio ambiente (humedad y CO_2) durante 18 semanas, se concluyó que las reacciones que tuvieron lugar llevaron a la rápida formación de especies hidratadas y carbonatadas de Ca y Mg, presentes aún antes de iniciar el muestreo, acompañadas de cambios volumétricos y pulverización. El CaO libre fue el componente que se hidrató a mayor velocidad, considerado como el principal responsable de la pulverización. La contribución de la degradación de la periclase fue menor, debido a la menor cantidad de MgO en la composición de la escoria y la velocidad más lenta de sus reacciones con el medio ambiente. Los aluminatos cálcicos,

que ya estaban hidratados desde las primeras horas de estacionamiento de la escoria, también contribuyeron a la generación de finos, aunque aún quedaban aluminatos anhidros sin reaccionar después de las 18 semanas.

De acuerdo con los resultados obtenidos, en la degradación de la escoria evaluada pueden identificarse procesos que tienen lugar a tiempos de estacionamiento más cortos, de pocos días o semanas, y los que ocurren a lo largo de tiempos más prolongados, en el transcurso de meses. Los primeros están relacionados a la hidratación y carbonatación de la cal y los primeros pasos de la hidratación de los aluminatos cálcicos, formando CAH_{10} y C_2AH_8 . Los segundos están asociados con la hidratación y carbonatación de las fases a base de magnesia y a la formación de katoita a partir de las primeras fases hidratadas de los aluminatos cálcicos. En base a esta diferencia en la evolución de la degradación de la escoria, se establecieron 14 y 60 días como tiempos de estacionamiento para evaluar su incidencia sobre el rol protector en la oxidación. En el primer caso se evalúa el efecto de los procesos más rápidos, ocurriendo en simultáneo y produciendo una elevada tasa de degradación, y en el segundo, tienen impacto los procesos más lentos, pero asociados mayores variaciones volumétricas (Tabla 3.2.1).

3.2.3 Equipamiento

Para el estudio del rol protector de la escoria a la oxidación de los refractarios MgO-C se modificó un equipo previamente desarrollado en el grupo para fines similares (Moliné, 2015), como se muestra en Figura 3.2.6. Los cambios realizados respondieron tanto a necesidades específicas del estudio, como a mejoras en su rendimiento.

El sistema térmico está compuesto por un horno eléctrico de diseño propio (A3), con elementos calefactores de SiC que, si bien alcanza una temperatura máxima de 1400 °C, permite un control térmico estricto hasta 1200 °C. Entre las modificaciones llevadas a cabo para mejorar su rendimiento térmico se destacan: a) la reconstrucción de las paredes externas (BE3) con manta de fibra cerámica de Al_2O_3 - ZrO_2 , sostenida por una carcasa de acero recubierta con pintura de alta temperatura, b) la mejora del aislamiento térmico del piso con placas refractarias de alúmina (A3) de ~ 10 mm de espesor, adheridas con cemento refractario, c) la incorporación del sistema de refrigeración (BE2) del contacto externo de los elementos calefactores (BE2K) con el uso de dos enfriadores de aire ('coolers') superiores, y uno inferior.

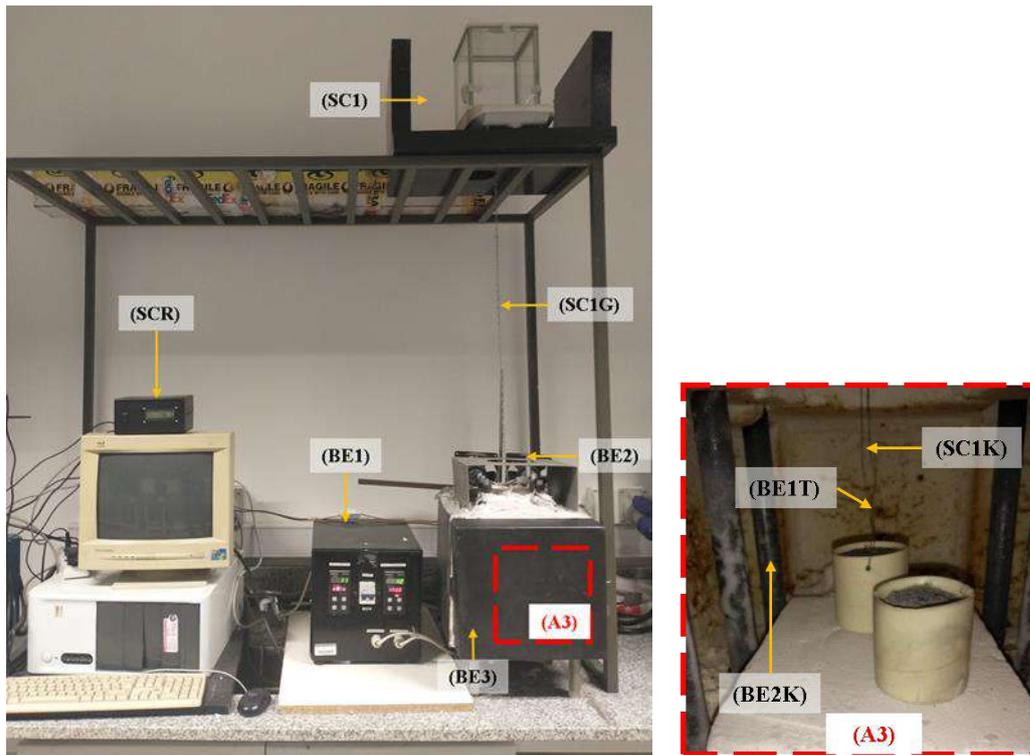


Figura 3.2.6 – Equipo para evaluar el rol protector de la escoria en ladrillos MgO-C.

El control térmico fue mejorado por reemplazo del sistema DOS con el que contaba previamente el horno (que no tenía protección por sobrecalentamiento y con un sistema de extracción de datos obsoleto) por controladores Dhacel – DH 101 VFP (BE1), uno de ellos usado como sistema de seguridad (alarma). Estos controladores tienen la capacidad de procesar la señal de cualquier tipo de termocupla (en este caso tipo S; BE1T en la Figura 3.2.6), potencia ajustable, y controlan la temperatura en calentamiento y enfriamiento con una precisión de 0,5 %. En ambos casos utilizan salida RS232 para extraer la información en forma continua a una computadora.

El sistema por el que se adquieren los datos de la masa de la probeta durante el ensayo (SCR y SC1) es el mismo que el descrito en el Capítulo 3, sección 3.1. En particular, la muestra se coloca dentro de un crisol de alúmina (A3, Figura 3.2.6), fabricado por colaje especialmente para este estudio, lo cual permite la exposición de una sola de las caras planas a la atmósfera gaseosa (Figura 3.2.7). El crisol tiene un diámetro interno igual al de las muestras refractarias (26,6 mm), y ~ 30 mm de alto (Figura 3.2.7), y se sujetan a la balanza mediante una cadena galvanizada (~ 800 mm; SC1G en la Figura

3.2.6) unida a un alambre de Khantal que ingresa al interior del horno (~ 200 mm; SC1K en la Figura 3.2.6).



Figura 3.2.7 – Portamuestra para los ensayos protección de refractarios MgO-C con escoria: (a) probeta dentro del crisol de alúmina; (b) corte del conjunto crisol (I) + muestra (II) + escoria (III); (c) vista de la capa de escoria adherida a la muestra refractaria.

3.2.4 Metodología experimental

La evaluación experimental del efecto protector de la escoria EscS a la oxidación por aire de los cuatro materiales refractarios MgO-C estudiados, y cómo se ve afectada por su degradación, se divide en tres etapas principales: 1) acondicionamiento y caracterización de la probeta, 2) ensayo de oxidación y 3) caracterización del material ensayado.

❖ Acondicionamiento y caracterización de las probetas

El ensayo se realizó sobre probetas refractarias cilíndricas de 26,6 mm de diámetro y 25 mm de alto, obtenidas con la misma metodología descrita anteriormente (Capítulo 2, sección 2.1 y Capítulo 3, sección 3.1), tal que la dirección del eje resultó paralela a la de prensado. Sobre la cara plana expuesta al aire durante el ensayo se adhirió una capa de ~ 4,5 mm (~ 3 g) de espesor de EscS (Capítulo 2, sección 2.2). Luego de evaluar diversas alternativas, se logró una adherencia adecuada y reproducible con un procedimiento que combina procesos mecánicos y térmicos, buscando simular la condición industrial en la que la escoria se adhiere por solidificación sobre la pared del recubrimiento luego del sangrado de la cuchara. Inicialmente se colocó la mitad de la escoria en polvo sobre la cara plana de la probeta cilíndrica (~ 1,5 g, espesor ~ 1,5 mm, previo al tratamiento) colocando el conjunto en una prensa uniaxial (Carver Laboratory Press, modelo C) y

aplicando una carga de 25 Kg/cm²; el resto del polvo se colocó mediante apisonado manual. Las muestras con escoria, y aquéllas sin escoria utilizadas como referencia, fueron tratadas térmicamente a 1400 °C durante 1 hora (TT 1400), con rampas de calentamiento de 10 °C/min, en lecho de grafito. La capa de escoria luego de los tratamientos térmicos resultó de ~ 4,4 mm.

Las probetas refractarias fueron caracterizadas luego del tratamiento térmico a 1400 °C para determinar su estado al iniciarse el ensayo de oxidación. Sobre las muestras sin escoria se evaluaron la composición mineralógica y las características texturales (densidad global, porosidad aparente y densidad picnométrica), mediante la misma metodología usada en la caracterización de los materiales originales (Capítulo 2, sección 2.1.1). Además, se determinaron la distribución de tamaños de poros, en el rango de los mesoporos (7,34 a 13000 nm), y la variación del contenido de carbón (C LECO), usando las mismas técnicas y condiciones experimentales descriptas en Capítulo 3, sección 3.1. Por otro lado, la interfase de la escoria con la muestra refractaria fue evaluada por MEB acompañada con EDS, con la misma técnica para el acondicionamiento de las probetas y el mismo equipamiento usados en la caracterización de los materiales originales (Capítulo 2, sección 2.1.1).

El impacto de la degradación ambiental de la escoria sobre su rol protector a la oxidación del refractario fue analizado a 14 y 60 días posteriores al pretratamiento térmico de 1400 °C, para lo cual se estacionaron las probetas con la escoria adherida a temperatura y humedad ambiente (~ 20 °C y ~ 80 %, respectivamente). El seguimiento de la degradación se realizó a través de la variación de masa entre el “día cero” (inmediatamente posterior al TT 1400) y los 14 o 60 días. De esta forma se definieron cuatro condiciones de ensayo para cada uno de los ladrillos refractarios: 1) probeta sin escoria, luego de TT 1400, como referencia (WS), 2) probeta con escoria, inmediatamente después del TT 1400 (PS0D), 3) probeta con escoria estacionada por 14 días luego de TT 1400 (PS14D) y 4) probeta con escoria estacionada por 60 días luego de TT 1400 (PS60D). La zona de la muestra en contacto con la escoria para el material con Al como antioxidante, fue sometida a análisis mineralógico por DRX previo a cada uno de los ensayos de oxidación. Se utilizaron polvos obtenidos por molienda (con la misma metodología descripta en el Capítulo 2, sección 2.1) de fragmentos de esa región extraídos de probetas de SB8-A a las que se aplicó la capa de escoria y se estacionaron 0, 14 o 60 días.

Debido a que la muestra refractaria está constituida por MgO, y se menciona en la sección 3.2.1 que parte de la degradación de la escoria se debe a la hidratación y carbonatación de este componente, se realizaron en paralelo “blancos de medición” para determinar la variación de masa asociada exclusivamente a la magnesia presente en el refractario. Como blancos de medición se utilizaron muestras refractarias de la misma geometría que las empleadas en los ensayos, sin escoria, con la misma historia térmica que el resto de las probetas: estacionadas a 14 o 60 días posteriores al TT 1400. Las variaciones de masa máxima en estos blancos no alcanzaron el 0,25 % de la variación de masa registradas en las probetas refractarias con escoria en ninguno de los casos, razón por la cual se asoció toda la variación de masa a la degradación de la escoria.

Las muestras para ser ensayadas se colocaron previamente en los crisoles de alúmina, dejando expuesta la cara plana con la escoria adherida como se muestra en la Figura 3.2.7. Se rellenó con alúmina en polvo el pequeño espacio entre la probeta y las paredes del crisol de modo de reducir los posibles efectos de borde.

❖ Ensayo de oxidación con escoria

Los ensayos de oxidación se realizaron por duplicado a 1000 °C, con permanencia de 1 hora (velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min) en aire. Al igual que los ensayos de corrosión gaseosa (Capítulo 3.1), los registros de masa y temperatura fueron efectuados durante la totalidad del ensayo, corroborando la variación de masa con pesajes antes y después del ensayo.

❖ Caracterización post-ensayo

Luego de finalizado el ensayo, además de realizar el pesaje de la muestra, se evaluó la profundidad descarburada en dirección perpendicular a la interfase escoria-refractario (probetas PS) o a la cara expuesta (probetas WS), previo embutido en resina poliéster y corte transversal paralelo al eje del cilindro. El valor de la profundidad descarburada fue obtenido sobre la imagen fotográfica de la probeta obtenida luego del ensayo (y previamente embutida en resina poliéster y seccionada transversalmente), considerando el cambio de color oscuro en la sección afectada; para el análisis se usó el programa Image-ProPlus 6.0. La profundidad descarburada se informa como porcentaje de la altura original de la probeta refractaria, sin considerar la altura ocupada por la escoria. El debilitamiento estructural, que en ocasiones generó el desprendimiento parcial de la

cara superior, en especial en las muestras WS y PS60D, dificultó la determinación de este parámetro.

3.2.5 Resultados y discusión

❖ Caracterización de las muestras acondicionadas

La variación de masa porcentual que producen los tratamientos térmicos a 1400 °C se reporta en Tabla 3.2.3 para los cuatro materiales refractarios, junto al contenido de carbono (C LECO).

Tabla 3.2.3 – Variación de la masa durante el tratamiento térmico a 1400°C y contenido de carbono de los materiales TT 1400.

	Variación de masa (%)	C LECO (% m/m)	
		Original	TT 1400
SB8-0	-3,0 ± 0,2	10,2	9,6
SB8-A	-1,3 ± 0,3	10,0	7,8 (8,1 ¹)
SB12-0	-2,7 ± 0,5	13,0	12,8
R8-0	-2,1 ± 0,1	8,6	7,7

¹El valor 8,1 % corresponde a una repetición a mayores tiempos de exposición (3 min), con catalizador (óxido de vanadio – V₂O₅).

La combinación de CarboRes[®] con resina fenólica generó, al igual que ocurrió en el rango de temperaturas intermedias (500 °C; Tabla 3.1.1), un mayor porcentaje de carbono final (94 % del contenido original para SB8-0 respecto a 89 % para R8-0), si bien, por la diferente naturaleza de los ligantes involucrados, la variación de masa fue mayor (al igual que en TT 500). En el otro extremo, al agregar más grafito en la formulación del ladrillo (SB12-0), el refractario retuvo más carbono luego del TT 1400 (98 % de la cantidad original), y en sintonía con este resultado, también perdió menos masa que el material de referencia; este resultado es consistente con la mayor resistencia a la oxidación que exhibió SB12-0 respecto a SB8-0 en condiciones oxidantes (Capítulo 2, sección 2.1).

El contenido de carbono en la muestra con aluminio (material SB8-A) luego del tratamiento térmico a 1400 °C exhibió una mayor diferencia respecto al valor original que SB8-0; a primera vista, esto podría indicar una pérdida más pronunciada de este componente, contrario a lo que se esperaría del agregado de antioxidante. Este resultado llevó a repetir la determinación de C por la técnica LECO en condiciones más oxidantes, determinándose un aumento en el valor registrado como se muestra en la Tabla 3.2.3. Esto sugiere que esta cantidad podría estar subestimada, posiblemente porque el C se encuentra combinado en una forma más difícil de oxidar, como sería por ejemplo el carburo de aluminio (Luz y col., 2016; Matthews y Brown, 2020; Cheng y col., 2021; Gass y col., 2021). De hecho, se determinó una variación de masa menor al 50 % en SB8-A TT 1400 respecto al material de referencia.

Los parámetros texturales determinados sobre los materiales tratados térmicamente a 1400 °C se muestran en la Tabla 3.2.4, junto a los valores de los ladrillos (Orig). Análogamente a lo observado luego del tratamiento a 500 °C, en los materiales TT 1400: a) la densidad picnométrica (ρ_{pic}) aumentó respecto a los valores de los ladrillos originales, b) la densidad global (ρ_g) resultó correlativa con ρ_{pic} , y c) se registraron porosidades aparente (π_a) y total (π_v) más elevadas, especialmente para los materiales sin antioxidante. Estos cambios tienen su origen en el avance de ciertos procesos, algunos ya iniciados a 500 °C: eliminación de volátiles, formación de carbón residual y hollín, y oxidación de las diferentes fuentes de carbono (residual, hollín y grafito), como lo manifiesta la disminución en el valor de C LECO de la Tabla 3.2.3 (menor en comparación con los datos reportados en la Tabla 3.1.1). Por otro lado, entre 500 y 1400 °C tienen lugar las reacciones que involucran al Al (R1.3 a R1.13, Capítulo 1) e incluso puede ocurrir la reducción carbotermal de la MgO; el hecho de que el material SB8-A TT 1400 tenga la menor fracción de poros abiertos en comparación con SB8-0 tratado en la misma condición, tiene relación con la formación de nuevas fases (Al_4C_3 y $MgAl_2O_4$), como ya fue explicado (Capítulo 2, sección 2.1). En el otro extremo, SB12-0 exhibió la porosidad abierta más elevada luego del tratamiento a 1400 °C. Este hecho puede estar relacionado a efectos adicionales asociados a la mayor variación volumétrica de las partículas más gruesas de MgO (el componente con mayor coeficiente de dilatación térmica) que contiene este refractario, que podrían generar microfisuras, principalmente durante el enfriamiento.

Tabla 3.2.4 – Parámetros texturales de los materiales originales y TT 1400.

	ρ_{pic} (g/cm ³) ¹		ρ_g (g/cm ³) ²		π_a (%) ³		π_v (%) ⁴		π_c (%)	
	Orig	TT1400	Orig	TT1400	Orig	TT1400	Orig	TT1400	Orig	TT1400
SB8-0	3,24	3,40	3,05	3,00	3,4	9,6	4,8	12,0	~ 1,4	~ 2,4
SB8-A	3,22	3,28	2,97	2,96	5,6	7,7	7,7	9,8	~ 2,1	~ 2,1
SB12-0	3,10	3,22	2,94	2,89	4,1	11,2	5,1	11,3	~ 1,0	~ 0,1
R8-0	3,30	3,38	3,08	2,98	3,6	10,4	6,7	11,8	~ 3,1	~ 1,4

Desviaciones estándar: ¹ $\pm 0,04$ ² $\pm 0,05$ ³ $\pm 0,03$ ⁴ $\pm 0,02$.

La cantidad de poros cerrados (π_c) de los materiales TT 1400, contrario a lo observado luego del tratamiento a 500 °C, exhibió una variación mucho menor respecto a los valores originales, y resultó similar para todos los materiales con 8 % de grafito en la composición química original, y prácticamente nula en SB12-0. Además, la porosidad cerrada de los materiales tratados a 1400 °C disminuyó en comparación al mismo parámetro luego del TT a 500 °C, lo cual se atribuye a la apertura de los poros cerrados debido al avance de los procesos antes mencionados.

La distribución de tamaños de poros menores a 13 μm (mesoporos) para los materiales TT 1400 se muestran en la Figura 3.2.8, junto con los resultados de los ladrillos originales (Capítulo 2), reajustadas al rango mencionado. En la Tabla 3.2.5, se informa la distribución de tamaños de poros discretizada.

Siguiendo la tendencia ya observada luego del tratamiento a 500 °C, las distribuciones de tamaño de los mesoporos (abiertos) de los materiales TT 1400 resultaron aún más parecidas entre sí que las de los materiales originales. Comparando el efecto de los tratamientos a 500 y 1400 °C, los cuatro materiales exhibieron una reducción del aporte de los poros < 3 μm a mayor temperatura, lo cual se atribuye a la coalescencia de los espacios más pequeños formando poros de mayor tamaño (por fuga de volátiles y la oxidación del carbono), en sintonía con el aumento de la porosidad abierta y del grado de interconexión (π_a/π_v) entre estas dos condiciones. La distribución de tamaños de poros del material con mayor contenido de grafito (SB12-0 TT 1400) es la que más se

diferencia del resto, manteniendo la mayor proporción de poros < 1 μm, como ya se observó luego del tratamiento a 500 °C.

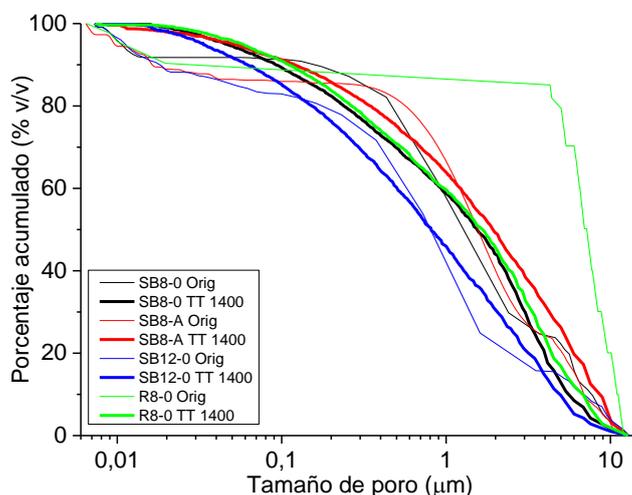


Figura 3.2.8 – Distribución acumulada de tamaños de poros de los ladrillos MgO-C originales (Orig) y TT 1400.

Tabla 3.2.5 – Distribución discretizada de tamaños de poros en materiales TT 1400.

Materiales	Porcentaje (% v/v)			
	< 0,02 μm	0,02 – 1 μm	1 – 3 μm	3 – 13 μm
SB8-0 TT 1400	0,9	40,4	28,8	29,9
SB8-A TT 1400	2,0	34,0	25,5	38,5
SB12-0 TT 1400	1,8	52,3	24,9	21,0
R8-0 TT 1400	0,8	39,7	26,5	33,0

La permeabilidad de los materiales refractarios tratados a 1400 °C, al igual que en los casos anteriores, puede ser relacionada con la proporción de poros abiertos < 1 μm (tamaño considerado crítico); el aporte de este rango de tamaño se reporta en la Tabla 3.2.6.

Tabla 3.2.6 – Contribución de poros abiertos menores a 1 μm en materiales TT 1400.

Materiales	< 1 μm	π_{ap}
SB8-0 TT1400	41	9,6
SB8-A TT1400	36	7,7
SB12-0 TT1400	54	11,2
R8-0 TT1400	41	10,4

Si se comparan estos valores con los correspondientes a los materiales TT 500 (Tabla 3.1.4), en SB8-0 y SB8-A se observa un aumento en la contribución de poros abiertos de tamaño inferior al crítico. Sin embargo, el aumento en la porosidad abierta y el grado de interconexión indicarían que los materiales tratados a 1400 °C son más permeables, como ha sido constatado en medidas de permeabilidad luego de someter a SB8-0 a 1000 °C en lecho de grafito (Gass, 2019). Si bien la incorporación de aluminio en el material refractario produjo menos poros < 1 μm que SB8-0 al ser tratados a 1400 °C, se estima que SB8-A TT 1400 podría presentar una permeabilidad más baja que SB8-0 TT 1400 por su menor porosidad abierta y un grado de interconexión ligeramente inferior ($\sim 0,78$ respecto a $\sim 0,80$).

Contrariamente, la proporción de poros con tamaños inferiores al crítico luego del tratamiento térmico a 1400 °C no mostró una diferencia significativa respecto al material TT 500 en el caso de SB12-0, pese al crecimiento de la porosidad aparente y el grado de interconexión (el más elevado de los cuatro refractarios, ~ 1). Algo similar ocurrió en el material refractario ligado sólo con resina fenólica (R8-0). Al igual que para los refractarios SB con 8 % de grafito se considera que, a pesar de lo que indicarían los datos de la Tabla 3.2.6, el tratamiento a 1400 °C aumentó la permeabilidad tanto de SB12-0 como de R8-0, como se constató para el primer caso luego de un tratamiento a 1000 °C en lecho de grafito (Gass, 2019). En el análisis de los materiales pirolizados a 500 °C, se consideró a SB12-0 y R8-0 TT 500 menos permeables que SB8-0, y con mayor cantidad de hollín depositado en los espacios vacíos. Considerando en conjunto lo mencionado hasta el momento, se estima que la diferencia entre la permeabilidad de SB8-0 y estos dos materiales luego del TT 1400 se redujo, aunque no resulta claro el orden relativo de los valores.

La aparente constancia en la proporción de poros de tamaño crítico podría sugerir que se produjo preferentemente la pérdida de hollín depositado en los poros más grandes (a 1 μm) durante el tratamiento a 1400 °C, más sensible a la oxidación que las otras fuentes de carbono y de mayor accesibilidad. Este proceso también puede contribuir al valor de C LECO para SB12-0, que representa un elevado porcentaje del C original. En el caso de R8-0, este efecto no se pone en evidencia porque es más probable que ocurra la oxidación parcial del carbono residual producido por la pirolisis del ligante, el cual es más susceptible a la oxidación que el formando en el refractario SB (por su mayor grado de desorden).

Los difractogramas obtenidos para SB8-0 y SB8-A tratados térmicamente a 1400 °C se muestran en la Figura 3.2.9. Se confirma la formación de carburo de aluminio (ICDD nro. 00-035-0799) y espinela $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (ICDD nro. 01-075-1800) en el material con antioxidante (SB8-A). En el resto de los materiales tratados, de los cuales se reporta el caso del material de referencia como ejemplo, no se observaron cambios significativos, a excepción de la disminución en la intensidad de los picos principales del grafito. Este hecho indica que este componente se pierde parcialmente por oxidación durante el tratamiento térmico en lecho de grafito.

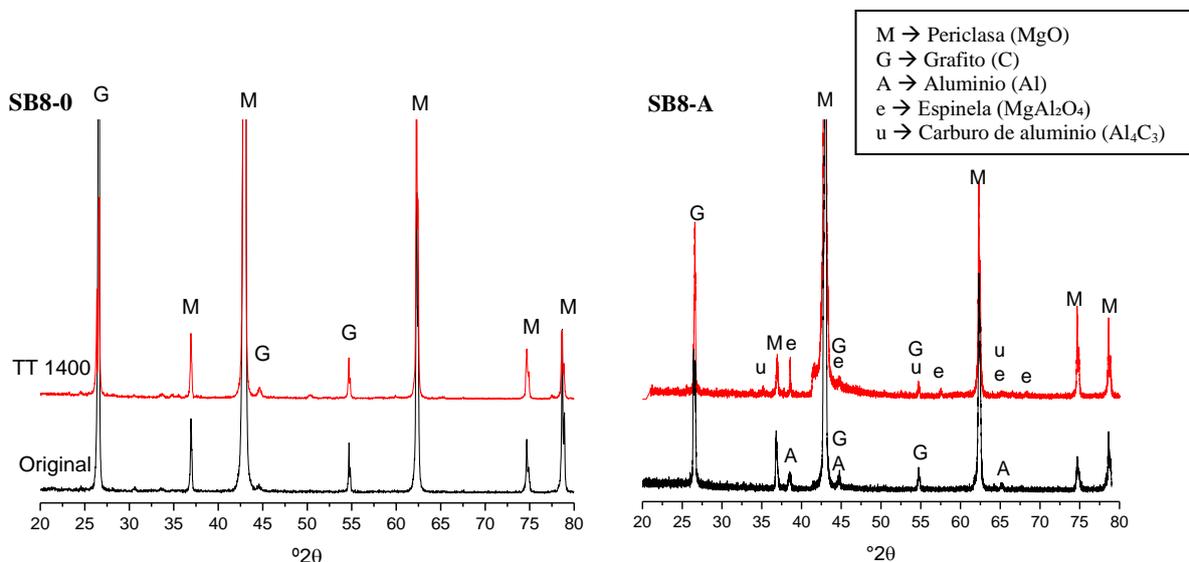


Figura 3.2.9 – Difractogramas de los refractarios MgO-C tratados a 1400 °C.

La escoria solidificada presentó, como se mencionó previamente, buena integridad y adherencia a la cara refractaria al finalizar el pretratamiento térmico a 1400 °C. Con el paso del tiempo, la capa de escoria mostró signos de degradación, como cambios de color y la presencia de material desprendido; sin embargo, en ninguno de los casos se observó el desprendimiento total de la capa antes de someter la probeta a los ensayos.

La Figura 3.2.10 muestra, a modo de ejemplo, la imagen obtenida por MEB de la interfase escoria-refractario para el caso de SB8-0, luego del TT 1400. El aspecto de la interfase y los análisis por ED, mostraron que se produjo interacción entre la escoria y el refractario. El anclaje de la escoria, que se ablanda a 1348 °C, se produjo por mecanismos físicos y químicos. Se determinó, por un lado, la penetración de la escoria al interior del refractario, como se observa en la imagen de la Figura 3.2.10, y por el otro lado, alteraciones de la composición química de ambos, la escoria y el material, en la zona de la interfase.

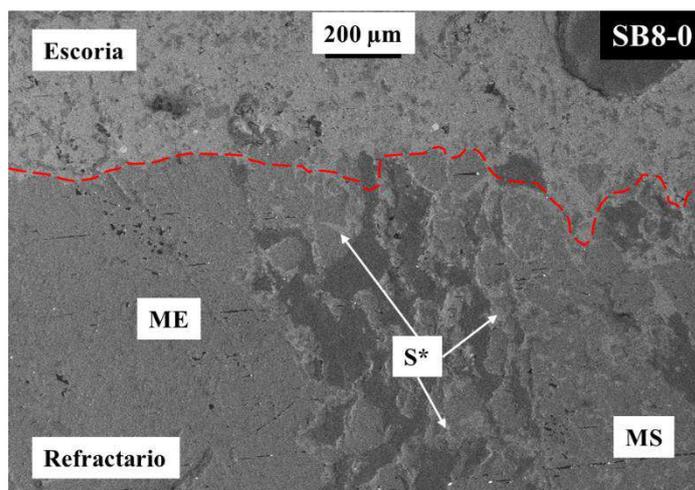


Figura 3.2.10 – Interfase refractario/escoria luego del TT 1400 (muestra SB8-0).

ME/MS: magnesia electrofundida/sinterizada; S*: Escoria infiltrada, alterada químicamente: MgO: 43 % m/m; CaO: 29 % m/m; SiO₂: 6 % m/m; Al₂O₃: 22 % m/m.

Los difractogramas realizados sobre la zona de la muestra refractaria SB8-A en contacto con la escoria, a los diferentes tiempos de estacionamiento (0, 14 y 60 días) se muestran en Figura 3.2.11. Además de detectar picos de espinela MgAl₂O₄ (ICDD nro. 01-075-1800) e indicios de la presencia de Al₄C₃ (ICDD nro. 00-035-0799), se constató la desaparición de los picos correspondientes al aluminio (ICDD nro. 00-004-0787) Por

otra parte, se identificaron picos correspondientes a los aluminatos cálcicos C_3A (ICDD nro. 00-001-1060) y $C_{12}A_7$ (ICDD nro. 00-048-1882) en la muestra PS0D, en consistencia con la composición mineralógica de la escoria (Capítulo 2, sección 2.2). La presencia de estos aluminatos se detectó hasta la segunda semana de estacionamiento (PS14D), pero no a los sesenta días (PS60D). La fase que se detectó en esta última muestra, acorde a lo establecido en la Sección 3.2.1, es la de katoita, que es el producto de la hidratación de los aluminatos cálcicos. Otras fases producidas por la degradación de la escoria para estos tiempos de estacionamiento, como las fases hidratadas y carbonatadas provenientes de CaO y MgO, no fueron claramente identificadas, posiblemente debido a la baja intensidad de sus picos, con excepción de $MgCO_3$, cuyos picos podrían estar solapados con los correspondientes a los aluminatos cálcicos.

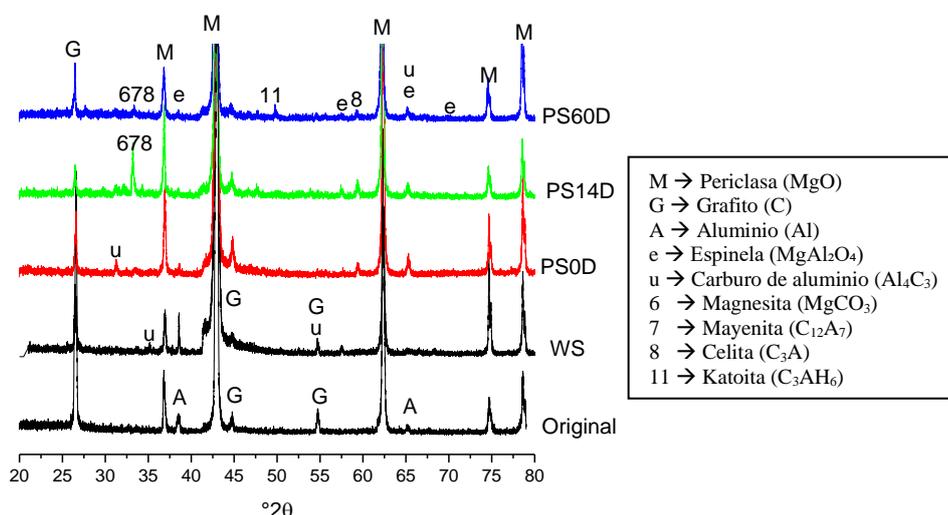


Figura 3.2.11 – Difractogramas de SB8-A- escoria a diferentes tiempos de estacionamiento.

❖ Ensayo de corrosión gaseosa con escoria

Las variaciones de masa detectadas durante los ensayos de oxidación se muestran en la Figura 3.2.12, agrupadas por material refractario; en la Tabla 3.2.7 se reporta la variación total promedio de todas las muestras ensayadas. Estos últimos resultaron muy cercanos a los determinados durante el propio ensayo (la máxima diferencia fue de 3 %), dando sustento al registro continuo de la masa. En los cuatro ladrillos refractarios estudiados se encontró una reducción en la pérdida de masa durante el ensayo cuando estuvo presente la capa de escoria (muestras PS0D), lo cual confirma su función como

barrera protectora a la oxidación. Los resultados obtenidos para los dos tiempos de estacionamiento (muestras PS14D y PS60D) permiten inferir que la degradación de la escoria resultó perjudicial para su función como barrera, pero que aun así la capa continuó siendo eficiente si se la comparara con los resultados del refractario “desnudo” (WS).

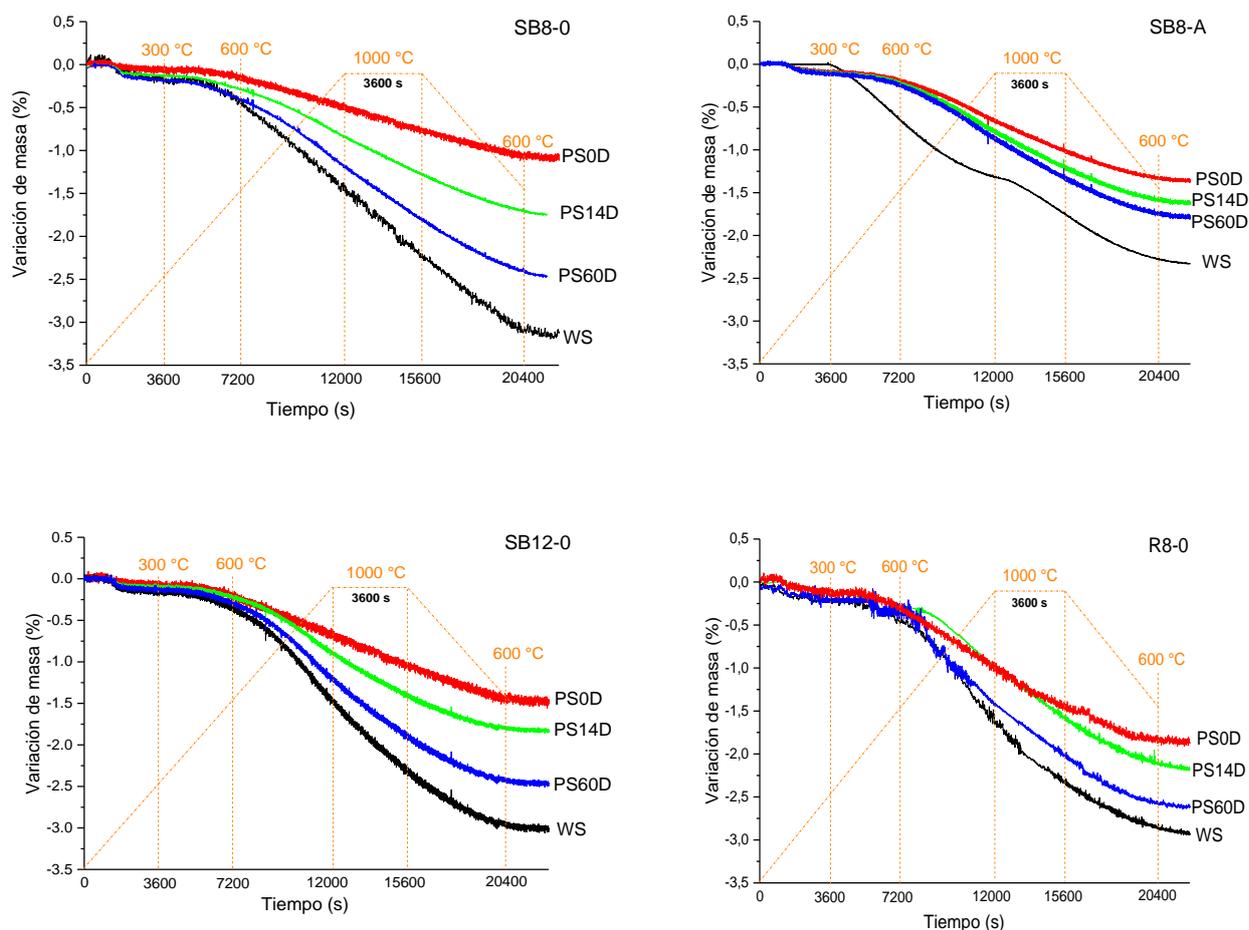


Figura 3.2.12 – Variación de la masa durante los ensayos de oxidación.

Tabla 3.2.7 – Pérdida de masa total (% m/m) en los ensayos de oxidación.

Muestra	WS	PS0D	PS14D	PS60D
SB8-0	3,14 ± 0,03	1,11 ± 0,01	1,80 ± 0,02 (1,71) ¹	2,46 ± 0,01 (2,36)
SB8-A	2,35 ± 0,01	1,37 ± 0,01	1,57 ± 0,03 (1,57)	1,75 ± 0,03 (1,66)
SB12-0	2,91 ± 0,06	1,44 ± 0,01	1,74 ± 0,06 (1,77)	2,44 ± 0,02 (2,37)
R8-0	2,91 ± 0,01	1,93 ± 0,05	2,14 ± 0,02 (2,11)	2,60 ± 0,01 (2,49)

¹ El valor entre paréntesis es la pérdida de masa total restando el aumento de masa registrado durante el estacionamiento (asociado a la degradación de la escoria).

Los valores de la profundidad descarburada se muestran en la Figura 3.2.13, junto a las imágenes empleadas para el cálculo. Éstos resultaron concordantes, a diferencia de lo observado en el Capítulo 3, sección 3.1, con los datos de pérdida de masa en todas las muestras, obteniéndose una muy buena correlación entre ambos, como se puede observar en la Figura 3.2.14 (este hecho da sustento a los valores de la profundidad descarburada, a pesar de las limitaciones experimentales para su determinación). La máxima profundidad a la que llegó la descarburación se registró en los cuatro materiales en la muestra sin escoria (WS), y la mínima correspondió a las muestras con escoria sin estacionar (PS0D). Con el paso de tiempo (PS14D y PS60D), la descarburación se extendió hacia el interior de las probetas, pero sin alcanzar el dato registrado en WS.

Muestra	Profundidad descarburada (%)			
	WS	PS0D	PS14D	PS60D
SB8-0	~25 %	~3 %	~10 %	~20 %
SB8-A	~20 %	~4 %	~9 %	~15 %
SB12-0	~25 %	~6 %	~12 %	~20 %
R8-0	~20 %	~5 %	~7 %	~15 %

Figura 3.2.13 – Corte transversal de las muestras ensayadas con y sin escoria luego de ensayo de oxidación

La línea continua amarilla indica el perímetro de la sección inicial de la muestra refractaria, y la línea punteada blanca indica hasta dónde se detecta decoloración; en algunos casos se perdió material de la superficie oxidada al retirarse la probeta del crisol.

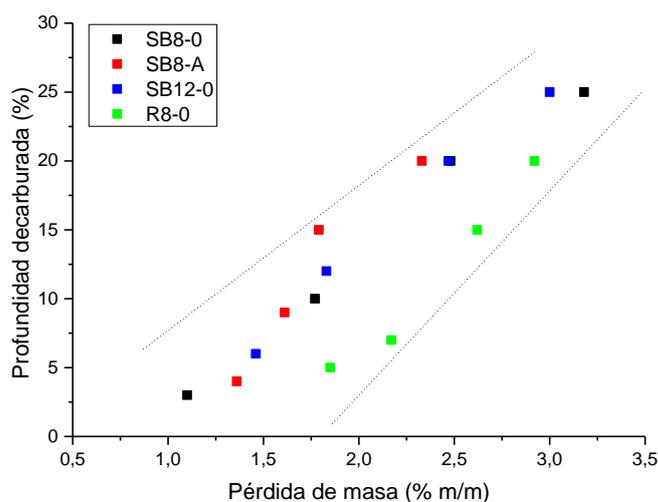


Figura 3.2.14 – Correlación de la pérdida de masa con la profundidad decarburada.

❖ Muestras sin escoria (WS)

Las variaciones de masa en las muestras de los cuatro materiales MgO-C sin escoria se muestran agrupadas en la Figura 3.2.13. Se observa que, durante la permanencia a 1000 °C, el comportamiento de los refractarios fue similar al determinado en los ensayos de oxidación en condiciones oxidantes (Q-ox, Sección 3.1.3), si bien las diferencias entre ellos fueron menores, en concordancia con las diferencias en los tratamientos térmicos previos (a 500 o 1400 °C).

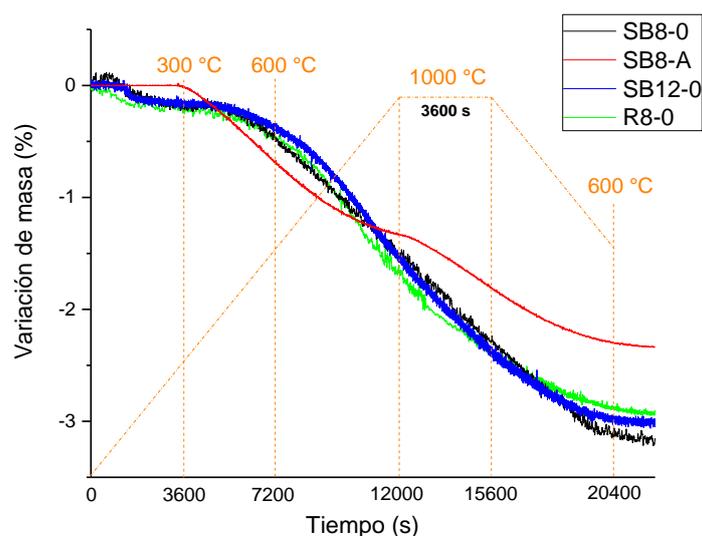


Figura 3.2.15 – Variación de la masa de las muestras de referencia, sin escoria (WS), durante los ensayos de oxidación.

El material con aluminio (SB8-A) es el que menor variación de masa total y profundidad descarburada presentó. No tuvo variación significativa de la masa hasta los 300 °C, mientras que el resto de las probetas exhibieron una pérdida promedio de 0,2 %. Contrariamente, en el rango entre 300 a 600 °C, la variación de masa en la muestra SB8-A fue el doble que en el resto (~ 0,6 % frente a ~ 0,3 % del SB8-0). Superando los 600 °C, la pérdida de masa sufrió una notable desaceleración, que continuó hasta promediar los 30 minutos del comienzo de la meseta térmica, luego de lo cual volvió a aumentar, aunque el ritmo se mantuvo por debajo del experimentado por los otros refractarios SB. Lo establecido en la caracterización de los materiales TT 1400 sugiere que parte del carbono presente en este material SB8-A es más difícil de oxidarse, posiblemente porque se combinó con el Al presente (de hecho, hay indicios de la presencia de Al_4C_3 en SB8-A TT 1400, Figura 3.2.9); de ser así, la fuente de carbono que reaccionó con el aluminio fue seguramente la más reactiva (Baudin y col., 1999a; b), como el carbono residual o el hollín. Sumado a la menor permeabilidad de este material SB8-A (frente a SB8-0), estos podrían ser los motivos de su baja reactividad al inicio del ensayo, cuando comienzan a perderse las fuentes de carbono más oxidable, que aún están presentes como tal en el resto de los materiales. Es posible que el C proveniente de las reacciones de formación de espinela (detectada también por DRX en SB8-A TT 1400) a partir del Al_4C_3 (R1.8, R1.9 y R1.10) se oxiden con mayor facilidad que el grafito, debido a su menor tamaño de partícula y cristalinidad, dando origen a la aceleración de la pérdida de masa hasta ~ 400 y 500 °C, rango térmico en el cual el resto de los materiales no sufre cambios, ya que no presenta este tipo de carbono. A mayor temperatura comenzarían a oxidarse el grafito y el carburo de aluminio remanente. La notable desaceleración de la variación de masa en SB8-A podría asociarse al hecho de que la oxidación del carburo (para formar Al_2O_3 y $C_{(s)}$) implica una ganancia de masa. Cuando el Al_4C_3 en la zona expuesta del refractario se consumió en su totalidad, la oxidación continuó a una menor velocidad, asociada principalmente a la oxidación del grafito. El comportamiento del refractario con Al está en acuerdo con lo reportado en el trabajo de Sadrnezhad y colaboradores (Sadrnezhad y col., 2007), según el cual el aditivo produce una disminución del grado de oxidación a temperaturas mayores a ~ 800 °C. Por otro lado, los resultados obtenidos confirman que el aluminio sigue jugando un rol importante en la resistencia a la oxidación del refractario posterior al primer calentamiento del material, lo cual se contrapone a lo expresado en estudios previos (Jansen, 2012).

El aumento en el contenido de grafito generó un comportamiento similar al registrado en SB8-0, tanto en la evolución de masa como en la profundidad descarburada, que se asocia a la mayor similitud en la condición que alcanzaron los materiales después del pretratamiento térmico a 1400 °C, especialmente en lo que respecta a la permeabilidad. Una diferencia menos marcada en este parámetro entre SB8-0 y SB12-0 tratados a 1400 °C también puede explicar el hecho de que la descarburación alcance una profundidad similar para ambos materiales (diferente a lo presentado en el Capítulo 3, sección 3.1). Por otra parte, la curva del material con mayor contenido de grafito presenta varios cambios de pendiente, a diferencia de SB8-0, que puede asociarse a la oxidación de diferentes tipos de carbono: hollín (cuya cantidad parece ser mayor en SB12-0), carbono residual y grafito. Finalmente, si se tiene en cuenta que la pérdida de masa se relaciona principalmente con la oxidación del carbono, el material SB12-0 presentó un menor consumo relativo de este componente; al final del ensayo SB8-0 habría perdido ~ 33 % del carbono presente luego del TT 1400 (3,18 % m/m/9,6 % C), mientras que en SB12-0 sólo ~ 23 % (3,00 % m/m/12,8 % C), lo cual representa otro dato a favor de la mayor resistencia a la oxidación de éste último una vez tratado a 1400 °C (en acuerdo a lo discutido en la sección 2.2, Capítulo 2).

El material R8-0, que sólo contiene resina fenólica, presentó una curva similar a la de SB12-0, debido a las mismas razones: la mayor proporción de hollín, carbono residual y grafito. Mientras que la profundidad descarburada y la masa total perdida durante el ensayo resultó menor que para el material ligado con resina y CarboRes® (SB8-0), el porcentaje de carbono oxidado fue algo mayor (38 %), en acuerdo con la tendencia evidenciada ya en el pretratamiento a 1400 °C.

❖ Muestras con escoria

Utilizando los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación de probetas con escoria, tanto de variación de masa como de profundidad descarburada, se determinó el grado de protección, que se muestra en la Figura 3.2.16 y la Figura 3.2.17, respectivamente. Como referencia se consideraron las muestras sin escoria (WS) para cada uno de los refractarios, y se utilizaron para el cálculo los valores promedio.

La aplicación de una capa de escoria funcionó como barrera al paso de oxígeno, tal y como se observa en las figuras, aumentando la resistencia a la oxidación en todos los

casos. El nivel de protección se redujo gradualmente cuando la capa de escoria se degradó por interacción con el medio ambiente durante 14 (PS14D) y 60 días (PS60D).

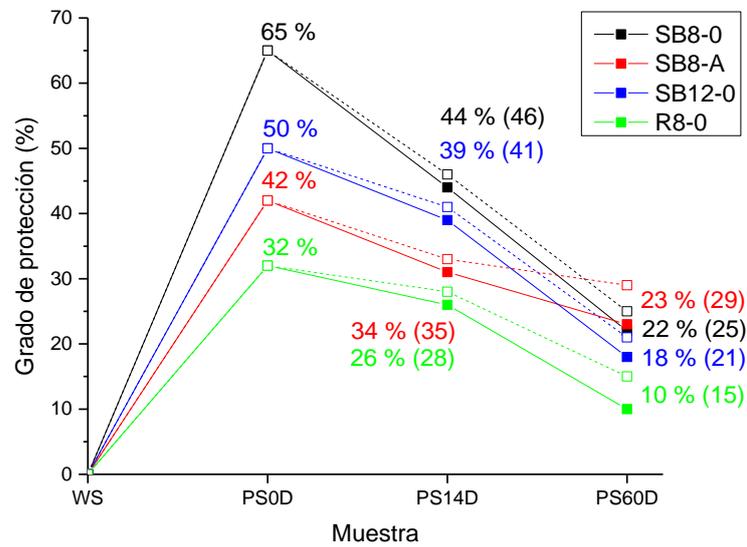


Figura 3.2.16 – Grado de protección considerando la pérdida de masa total.

La línea punteada es el valor corregido en función a la pérdida de masa de la escoria; el número entre paréntesis es el registro corregido.

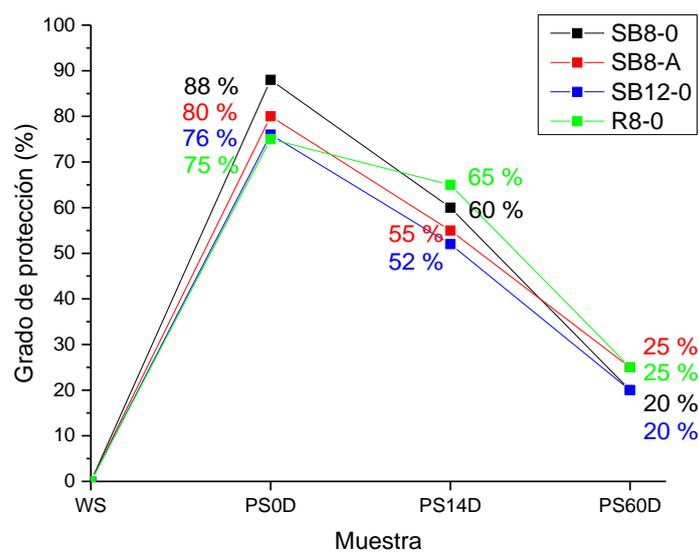


Figura 3.2.17 – Grado de protección considerando la profundidad descarburada.

○ Escoria sin degradación

La escoria apenas colocada sobre la muestra (PS0D) generó el mayor grado de protección a la oxidación del material refractario, manifestado tanto en la pérdida masa como en la profundidad descarburada. Teniendo en cuenta que durante el procedimiento de aplicación de la capa de escoria se eleva la temperatura hasta 1400 °C, lo cual revierte cualquier proceso de degradación previo (Moliné y col., 2021), y que el ensayo se realizó inmediatamente después, se considera que la escoria no contiene especies cuya masa pueda variar significativamente durante el ensayo de oxidación. El grado de protección dependió del refractario y del parámetro considerado; sin embargo, cualquiera sea el indicador que se considere, fue mayor en la condición PS0D para la muestra SB8-0 que para el resto de los materiales, y menor en R8-0. Las pérdidas de masa para las muestras en condición PS0D se muestran en conjunto para los cuatro refractarios en la Figura 3.2.18. El material SB8-0, en el que el grado de protección por la capa de escoria fue mayor, perdió menos masa que el resto de los materiales durante todo el ensayo. Asimismo, la profundidad descarburada para este material resultó ~ 3 %, el menor valor determinado en todos los ensayos. En el otro extremo, el refractario ligado sólo con resina perdió más masa que el resto del conjunto durante todo el tratamiento térmico.

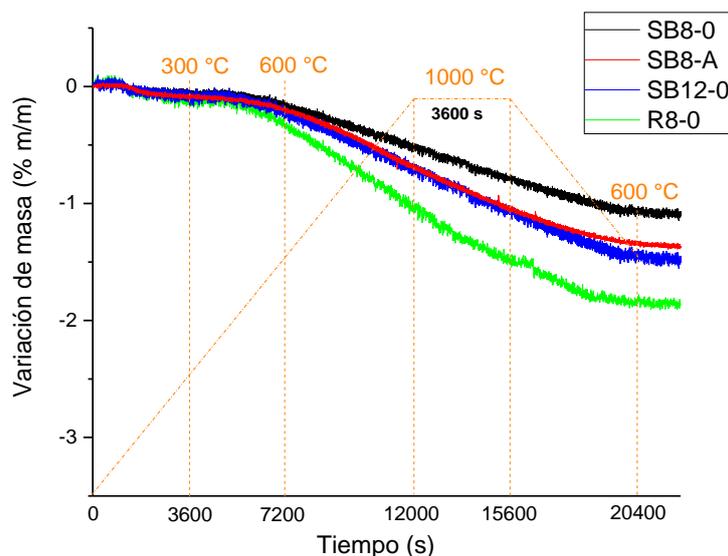


Figura 3.2.18 – Variación de masa de muestras refractarias con escoria sin estacionamiento (PS0D) durante el ensayo de oxidación.

Llama la atención que al adicionar aluminio (material SB8-A) se produjo una pérdida de masa mayor respecto a SB8-0, diferencia que también se manifiesta en la profundidad descarburada Figura 3.2.13.

El grado en el que la escoria protege al refractario que sirve de sustrato va a depender de varios factores, que tienen que ver con los procesos que ocurren en cada uno de ellos por separado, y en las características de la interfase formada. No obstante, a medida que transcurrió el tiempo de estacionamiento, el grado en que la capa de escoria protegió a los refractarios MgO-C evaluados del ataque de la atmósfera oxidante fue cada vez más parecido entre los cuatro materiales, reduciéndose el efecto de las variables composicionales. En la Figura 3.2.19 se grafican las principales características de los materiales TT 1400 en función del grado de protección estimado considerando la variación de masa y la profundidad descarburada, con el objetivo de establecer qué factores pueden haber incidido en las diferencias en el grado de protección de la escoria a la oxidación entre los cuatro refractarios. En el caso del contenido de C LECO para el material SB8-A, se consideró un valor estimativo algo mayor al valor de la Tabla 3.2.3, por las razones discutidas oportunamente.

No se observó una correlación con ninguno de los parámetros que caracterizan a los materiales refractarios que experimentaron el pretratamiento a 1400 °C que englobe a los cuatro materiales. Sin embargo, parece haber una cierta correlación entre los siguientes indicadores: a) el grado de protección considerando la masa y la pérdida de masa durante el TT 1400 (Tabla 3.2.7), y b) el grado de protección considerando la profundidad descarburada y el contenido de C (Tabla 3.2.3). En el primer caso, la correlación sugiere que una mayor pérdida de masa durante el proceso en el cual se forma la capa de escoria podría generar una superficie más rugosa, sobre la cual la escoria, una vez ablandada, podría anclarse mejor físicamente, mejorando su adherencia y su capacidad protectora. En el segundo caso, una mayor proporción de carbono, especialmente en forma de grafito, podría reducir el grado de mojabilidad de la escoria, lo cual iría en detrimento de su unión al sustrato, reduciendo su efecto protector.

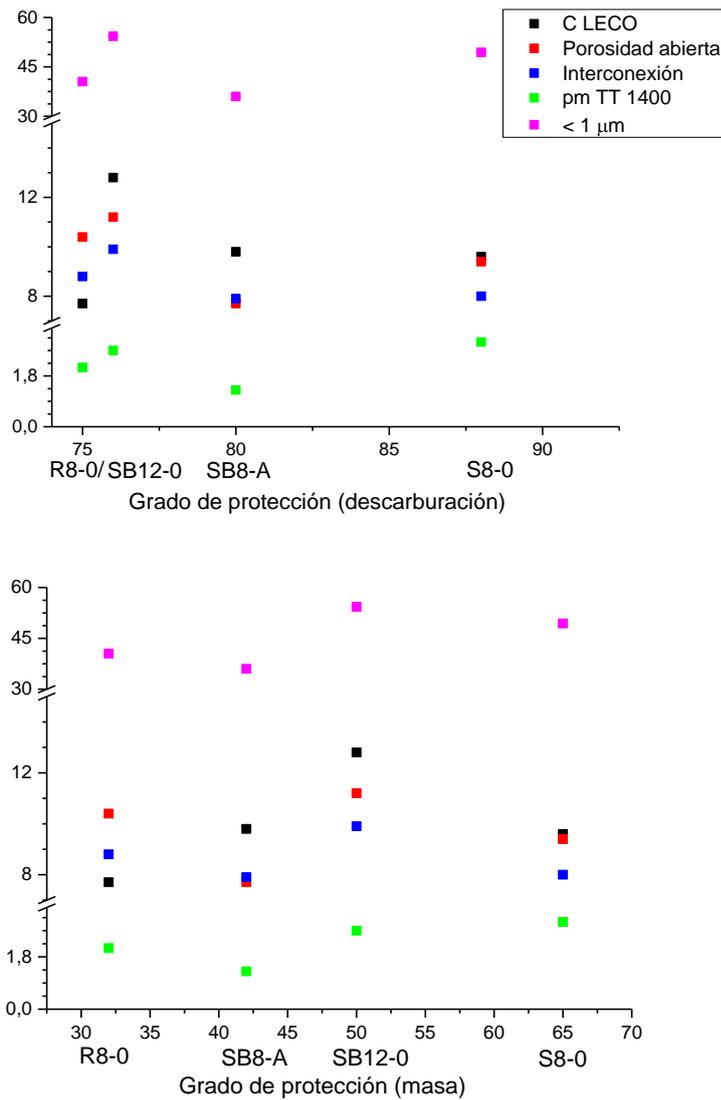


Figura 3.2.19 – Principales características¹ de los materiales TT 1400 en función del grado de protección estimado.

¹ C LECO, grado de interconexión $\times 10^{-1}$, pérdida de masa en el TT 1400, porosidad abierta, porcentaje de poros < 1 μm.

Por otra parte, el material en el que la barrera generada por la escoria al paso de oxígeno al refractario fue más efectiva, es posiblemente el más permeable, según lo discutido previamente. De ser así, la escoria podría ingresar más fácilmente al interior de la muestra, favoreciendo el anclaje físico, lo cual abona la hipótesis formulada anteriormente respecto al efecto de la calidad de la interfase escoria-refractario sobre el grado de protección. Teniendo en cuenta que se consideró que SB8-A TT 1400 resultó

menos permeable que el material de referencia, esto justificaría el menor grado de protección exhibido por este refractario. No se descarta que también haya un efecto de la formación de segundas fases, que puedan haber generado además una alteración química en la escoria y/o una variación volumétrica, especialmente durante el enfriamiento (desde 1400 °C), que favorezca el agrietamiento de la capa de escoria, reduciendo su efecto protector.

Si bien se consideró que la diferencia entre la permeabilidad de los refractarios SB12-0 y R8-0, por un lado, y SB8-0, por el otro, se redujo con el TT 1400, el efecto que parece tener el anclaje físico de la capa de escoria, que se favorece cuando puede ingresar más fácilmente al interior del material, sugiere que los primeros siguen siendo menos permeables que el ladrillo de referencia. En el caso de SB12-0, su mayor contenido de grafito podría contribuir negativamente a la adherencia de la escoria. En R8-0, la mayor pérdida de masa durante el ensayo y el menor grado de protección por parte de la escoria indicarían que prevalece la inherente susceptibilidad del refractario a la oxidación por aire en el comportamiento de este material, incluso con un menor consumo de oxígeno, como fue discutido en el Capítulo 3, sección 3.1.

○ Efecto de la degradación de la escoria

Las diferencias de masa que se registraron en las muestras PS14D y PS60D a lo largo del tiempo de estacionamiento, que se asociaron a cambios en la escoria (por lo determinado en los blancos de medición, tal como fue explicado previamente) se reportan en Tabla 3.2.8. Los datos manifiestan que ocurrió su degradación por interacción con el medioambiente, la cual avanzó con el tiempo de estacionamiento; sin embargo, no se detectaron pérdidas de masa asociadas a su pulverización en la observación a ojo desnudo de ninguna de las probetas. El aumento de la masa también mostró algunas diferencias de grado dependientes del material en el que fue adherida la escoria. Las muestras refractarias utilizadas como “blancos de medición”, tal y como se mencionó previamente, no mostraron variaciones de masa significativas, por lo que fue desestimado su aporte al valor global; la muestra SB8-A fue la que mayor variación de masa presentó en ambas condiciones (0,01 % luego de 14 días y 0,025 % en 60 días), lo cual puede atribuirse a la presencia de Al_4C_3 , que tiende a descomponerse en contacto con el medioambiente (Zhang y col., 2001).

Tabla 3.2.8 – Variación de la masa de escoria durante el tiempo de estacionamiento.

Muestra	PS14D	PS60D
SB8-0	+ 0,8 %	+ 1,7 %
SB8-A	+ 0,7 %	+ 1,8 %
SB12-0	+ 0,9 %	+ 1,6 %
R8-0	+ 0,9 %	+ 1,8 %

Las variaciones de masa globales, asociadas a la degradación de la escoria, resultaron ~ 0,8 % al cabo de 14 días y cerca del doble (~ 1,7 %) en un lapso mayor (60 días). La mayor tasa inicial de degradación es consistente con los resultados de la sección 3.2.1, y fue asociado con la rápida hidratación de cal libre (fase mayoritaria) para formar portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), junto a los primeros dos pasos de la hidratación de los aluminatos cálcicos (CAH_{10} y C_2AH_8), con formación de gibbsita (AH_3) y estructuras tipo gel. Pasados los 60 días de estacionamiento, se esperaría que todas las fases relacionadas a la interacción de la escoria con el medio ambiente estén presentes (Tabla 3.2.1), entre las que están incluidas calcita y magnesita (CaCO_3 y MgCO_3), junto con katoita (C_3AH_6).

La degradación de la escoria debido a la hidratación y carbonatación resultan procesos reversibles térmicamente hasta temperaturas de ~ 700 °C, de acuerdo con lo discutido en la sección 3.2.1. Considerando que los ensayos fueron efectuados a 1000 °C, estos procesos pueden haber contribuido a la variación de masa registrada durante el ensayo. Por esta razón se efectuó una corrección en la pérdida de masa total considerando que se pierde toda la masa adicional incorporada en el estacionamiento; de esta forma se estimó la masa que se elimina por la oxidación del carbono del refractario, reportada en la Tabla 3.2.7 junto con los datos originales. Con estos resultados se recalculó el grado de protección considerando la variación de masa, mostrado en la Figura 3.2.15 con línea punteada.

Las correcciones no alteraron el orden relativo de las muestras con relación al grado de protección y resultaron concordantes con el avance de la degradación de la escoria con el tiempo de estacionamiento. La protección luego de 14 días de aplicada la capa de escoria (condición PS14D), considerada como la diferencia entre PS0D respecto a WS y PS14D respecto a WS, produjo una disminución del ~ 20 % en la pérdida de masa y ~

30 % en la profundidad descarburada en el material SB8-0 (con un aumento de masa de escoria de 0,8 %); luego de 60 días de estacionamiento, los valores resultaron aproximadamente el doble, con una disminución del ~ 40 % en la variación de la masa y del ~ 70 % en profundidad descarburada (con 1,7 % de aumento de masa en la escoria).

Las variaciones de masa y profundidad descarburada al aumentar el tiempo de estacionamiento (de la condición PS14D a la PS60D) siguieron la misma tendencia que el material de referencia con la incorporación de las variables composicionales evaluadas, como puede verse en Figura 3.2.20.

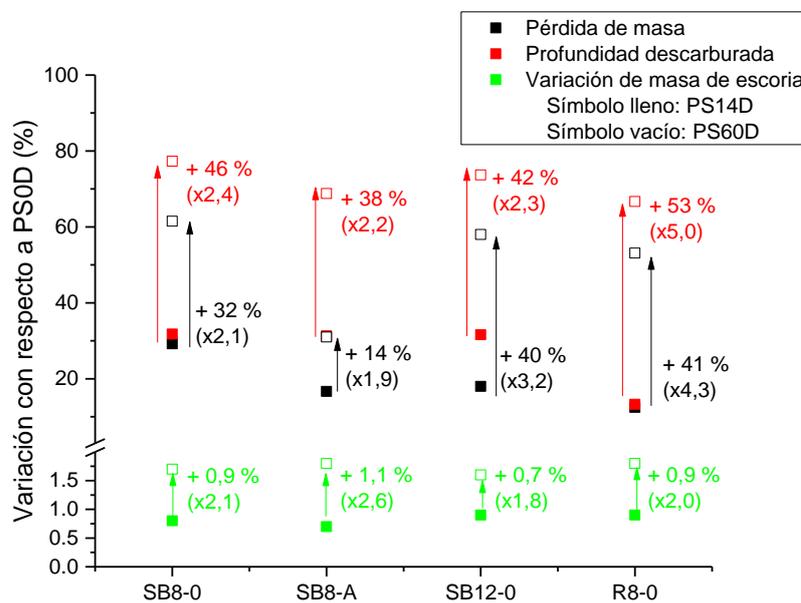


Figura 3.2.20 – Alteración de los parámetros medidos en el refractario con escoria estacionada a 14 o 60 días en comparación con los valores de las muestras PS0D.

Las diferencias en el grado de protección entre el material de referencia (SB8-0) y aquél obtenido al adicionar aluminio en la composición, indican que la contribución de la escoria como barrera al acceso del oxígeno fue más constante en el tiempo para este último material, especialmente considerando la variación de masa. La menor degradación de la escoria aplicada sobre la muestra refractaria con antioxidante al cabo de 14 días puede ser la razón por la cual el grado de protección se reduce menos en SB8-A que en SB8-0. Pasados los 60 días, sin embargo, ocurre lo contrario: la degradación de la escoria fue mayor en SB8-A que en el refractario de referencia, pero

la disminución del grado de protección no resultó muy diferente, como revelan los datos de la Figura 3.2.20. De hecho, las pérdidas de masa y la profundidad descarburada al cabo de 14 y 60 días resultaron menores que las registradas en el material de referencia (en valor absoluto). Estos resultados sugieren que el grado de protección podría ser incluso mayor para el refractario con Al que para SB8-0 luego de los 60 días de estacionamiento.

Una posible explicación para esta diferencia de comportamientos en presencia de Al puede estar asociada al hecho de que la mejor adherencia que hace que la escoria proteja mejor al refractario SB8-0 en la condición PS0D, puede a su vez restringir los cambios de volumen asociados a la inversión de las reacciones que llevan a la degradación (deshidrataciones y descomposiciones) durante el ensayo de oxidación. Esto favorecería la fragmentación de la capa de escoria, generando más y mayores canales al pasaje de O₂ y disminuyendo su capacidad como barrera.

Un razonamiento similar llevaría a explicar las diferencias en el grado de protección de la escoria estacionada sobre el material con mayor contenido de grafito, respecto al que produce la capa que recubre a SB8-0. Tanto la profundidad descarburada, como la pérdida de masa total, resultaron similares en ambos materiales a lo largo del tiempo de estacionado evaluado, aunque en SB12-0 se registró un aumento más pronunciado en la pérdida de masa entre la condición PS14D y PS60 días que en caso de SB8-0. Aun así, la eliminación de carbono fue siempre menor para el material SB12-0.

La evolución del grado de protección de R8-0, refuerza la hipótesis respecto a los factores puestos en juego en el rol de la capa de escoria y cómo la afecta su interacción con el medioambiente. A pesar de que la escoria colocada sobre este material resultó más degradada que la capa adherida a las muestras de SB8-0, tanto a las primeras dos semanas como luego de dos meses, la diferencia en el grado de protección entre los dos refractarios se redujo significativamente, sobre todo en la condición PS14D, para la cual resultó incluso mayor en R8-0 si se considera la profundidad descarburada. De hecho, aun cuando las pérdidas de masa registradas en los ensayos de oxidación fueron siempre mayores para R8-0 que para SB8-0, la profundidad descarburada mostró el orden inverso (incluso en las muestras WS). Entre las condiciones PS0D y PS14D, el refractario ligado sólo con resina fenólica mostró una variación bastante menor que el resto de los materiales en el avance de la descarburización. Esta desaceleración en el avance del área descarburada se ha reportado en materiales óxido-C (Al₂O₃-MgO-C)

ligados con resina fenólica en ensayos de oxidación en aire entre 700 y 1000°C (Muñoz y col., 2015). El anclaje más pobre por el que la capa de escoria estaría unida a la superficie de R8-0, considerado como la causa del bajo grado de protección a la oxidación que se registró en este refractario respecto a los otros materiales (PS0D), podría ser la razón gracias a la cual puede tolerar mejor a los cambios volumétricos que ocurren a medida que aumenta la temperatura del ensayo. Como consecuencia, el daño resultante en la capa de escoria será menor y mejor será la protección a la oxidación que otorgue al sustrato refractario.

3.2.6 Conclusiones

En los ensayos de oxidación unidireccionales, especialmente diseñados y realizados en un equipo adaptado a los requerimientos del estudio, se simuló exitosamente la condición de los revestimientos refractarios luego de finalizar el ciclo de la cuchara, cuando quedan expuestos al ambiente cubiertos con una capa de escoria. Se generaron datos sobre el grado de protección que puede brindar la escoria sobre los ladrillos refractarios, y cuánto se altera en función de la degradación que sufre la capa formada en contacto con el medioambiente. Adicionalmente, se estableció el efecto de las diferentes variables composicionales evaluadas sobre el grado de protección de la escoria.

Las principales conclusiones que se pueden extraer de los ensayos a 1000 °C llevados a cabo sobre muestras con escoria adherida (en pretratamientos a 1400 °C), son las siguientes:

- Los tratamientos térmicos a 1400 °C produjeron alteraciones en la textura de los refractarios MgO-C que suavizaron las diferencias observadas en su estado original; se determinó un aumento en la porosidad abierta y el porcentaje de poros abiertos menores a 3 μm , producto de la eliminación de volátiles y los procesos de oxidación.
- La información obtenida sobre el contenido de carbono indica que el hollín que pudo haberse formado a menores temperaturas, se habría oxidado luego durante el propio tratamiento, a lo que se atribuye que en los materiales en los que se formaría en mayor proporción se retuvo una proporción mayor del C original; la

- excepción a este comportamiento fue el refractario con Al, lo cual se relacionó a la ‘fijación’ del C en formas menos oxidables (como el carburo de aluminio).
- La presencia de una capa de escoria sobre la cara expuesta al aire a 1000 °C, sin degradación previa, contribuyó a mejorar la resistencia del material a la oxidación en todos los casos, en comparación con los materiales sin ningún tipo de protección; los resultados obtenidos sugieren que el grado de protección se vio favorecido por un mejor anclaje de la escoria al sustrato refractario, el cual se produjo por mecanismos físicos y químicos.
 - La degradación de la escoria, producida por su interacción con el medioambiente (durante el cual ocurren reacciones de hidratación y carbonatación) a lo largo de dos meses, redujo su efecto protector en todas las muestras refractarias, siendo la pérdida de efectividad más acelerada en las primeras dos semanas; la disminución en el grado de protección a medida que la escoria sufrió degradación fue más pronunciada para los materiales en los que se estimó un mejor anclaje a la superficie del refractario al momento de ser aplicada la capa de escoria.
 - En el material refractario con aluminio como antioxidante, se determinó un menor grado de protección por parte de la escoria adherida en comparación con el material de referencia (SB8-0), asociado a una menor permeabilidad que habría perjudicado el anclaje, sin descartarse algún efecto de las nuevas fases detectadas ($MgAl_2O_4$ y Al_4C_3); a lo largo del tiempo de estacionamiento, sin embargo, la barrera de escoria fue menos perjudicada por su degradación que en el caso de SB8-0.
 - El aumento en el contenido de grafito en la composición del refractario (de 8 a 12 % m/m) llevó a que la capa de escoria brindara una menor protección al momento de ser colocada, que se asoció a la reducción de la mojabilidad (contribuyendo negativamente a la adherencia); durante las primeras dos semanas de exposición al ambiente, el efecto negativo fue menos severo que en el material de referencia, luego de lo cual se aceleró, alcanzando grado similares de protección al finalizar el tiempo de estacionamiento.
 - La protección a la oxidación brindada por escoria al material ligado sólo con resina fenólica (R8-0), al momento de ser aplicada, fue menos efectiva en comparación con SB8-0, lo cual sugiere que la permeabilidad de R8-0 luego del tratamiento a 1400 °C se mantuvo por debajo de la del material de referencia, y

la incidencia de su mayor susceptibilidad a la oxidación por aire; a medida que avanzó la degradación de la escoria, la diferencia con el grado de protección de SB8-0 se redujo significativamente (pese a que la escoria sufrió un mayor incremento de masa), sobre todo durante las primeras dos semanas y considerando el avance de la descarburización al interior del material.

3.3 Corrosión líquida

El estudio del impacto de la interacción con la escoria líquida de cuchara a alta temperatura sobre los ladrillos refractarios de MgO-C, fue llevado a cabo mediante ensayos estáticos de crisol (Capítulo 1), a 1600 °C en aire, usando la escoria sobrenadante (EscS). El tipo de ensayo fue seleccionado por su simplicidad y el paralelismo que presenta respecto a la configuración de los ensayos de oxidación sobre las muestras refractarias con escoria (Capítulo 3, sección 3.2). Para la elección de la temperatura a la que se efectuó el estudio se consideraron las condiciones de servicio de este tipo de refractarios, que nunca es inferior a los 1530 °C cuando la escoria líquida está en contacto con el refractario en la cuchara, y el hecho de que a 1400 °C (Capítulo 3, sección 3.2) no se vieron efectos evidentes del ataque químico al material por parte de la escoria (si bien se detectó cierto grado de interacción). La evaluación del material R8-0 se llevó a cabo en el marco de una tesis doctoral previamente defendida (Calvo, 2019).

3.3.1 Metodología

Los ensayos para evaluar la corrosión química de los refractarios MgO-C por parte de la escoria EscS (Capítulo 2, sección 2.2) en estado líquido se llevaron a cabo en crisoles de 60 x 60 x 50 mm³, obtenidos por corte de los ladrillos originales, usando el mismo equipamiento utilizado en la etapa de caracterización (Capítulo 2, sección 2.1.1; cortadora sensitiva con disco de corte diamantado, \varnothing : 300 mm). Sobre una de las caras mayores se perforó un orificio central de 35 mm de diámetro y ~ 25 mm de profundidad, utilizando brocas diamantadas. En este hueco se colocaron 50 g de polvo de EscS, cubriendo aproximadamente la mitad de la altura del orificio.

El conjunto del crisol y la escoria se llevó hasta la temperatura del ensayo, 1600 °C, a 10 °C/min, en aire, utilizando un horno eléctrico de cámara Carbolite HTF 1700. Se mantuvo en esa condición durante 2 horas, luego de lo cual se efectuó el enfriamiento libre dentro del horno. Como indicador de la corrosión del refractario por parte de la escoria líquida se determinó el *desgaste*, y además se evaluó la alteración química local en la interfase refractario/escoria. Para esto, el crisol ensayado a 1600 °C fue embutido en resina poliéster y seccionado transversalmente por el centro del orificio. El desgaste, definido como la pérdida de material por interacción con la escoria, se

determinó sobre la cara de corte (Figura 3.3.1); este índice corresponde a la razón porcentual entre el área desgastada (S_d), determinada por análisis de imagen usando el programa Image-ProPlus 6.0, y el área original (S_c), calculada con las dimensiones del crisol medidas previamente al ensayo.

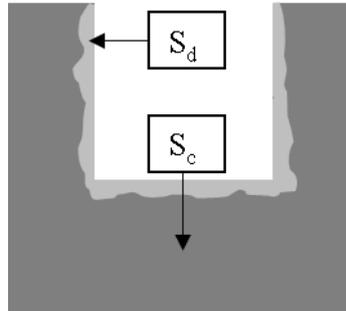


Figura 3.3.1 – Esquema del corte transversal de un crisol ensayado.

El análisis de la interfase refractario/escoria se llevó a cabo por MEB acoplada con EED (equipo Jeol-6460), con el objetivo de determinar la alteración química en esa región. Para su observación, la superficie fue desbastada y pulida usando la misma metodología descrita para los materiales originales (Capítulo 2, sección 2.1.1).

La naturaleza de las posibles fases presentes en la interfase refractario/escoria en los puntos de análisis por MEB/EED, se asignó contemplando los resultados de las *simulaciones termodinámicas* realizadas en un trabajo doctoral previo (Calvo, 2019) sobre ladrillos de la misma procedencia que los estudiados en esta tesis, aunque con algunas diferencias en la composición (ligados sólo con la resina fenólica, con 8 % m/m o 12 % m/m de grafito, y sólo en esta última variante, con y sin adición de 2 % m/m de Al). Los cálculos termodinámicos se llevaron a cabo con el programa comercial FactSage (Versión 7.1), que se basa en la minimización de la energía libre de Gibbs del sistema, obteniendo como resultados la naturaleza y proporción de los sólidos, líquidos y gases en el estado de equilibrio, a la temperatura y presión de interés. Particularmente, la simulación de la interacción escoria/refractario se realizó utilizando un modelo iterativo propuesto por Luz y col. (Luz y col., 2011), que considera el cambio en la composición química de la escoria líquida a medida que interactúa con el refractario, disolviendo alguno de sus componentes y produciendo la formación de fases sólidas cuando llega a la condición de saturación. Para los cálculos

se desestimaron los componentes minoritarios ($< 1\%$ m/m) y el ligante orgánico (Calvo, 2019).

3.3.2 Resultados y discusión

El crisol original y el ensayado a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ con EscS se muestran en Figura 3.3.2, a modo de ejemplo, para el refractario de referencia SB8-0; los crisoles de los materiales restantes presentaron un aspecto similar. La superficie externa de los crisoles ensayados exhibió decoloración debido a la pérdida de grafito por interacción con el oxígeno atmosférico, y en el orificio se observó una cantidad reducida de escoria remanente.

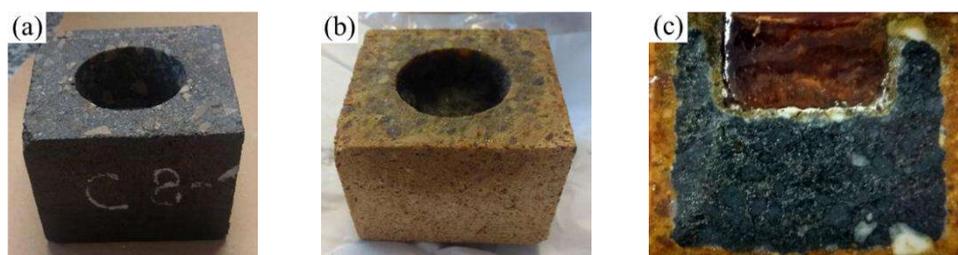


Figura 3.3.2 – Crisol SB8-0: original (a) y ensayado a $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2h, en aire (b y c).

Adicionalmente, en la Figura 3.3.2 se muestra, como ejemplo, una imagen de la sección transversal del crisol SB8-0 luego del ensayo de corrosión; los otros tres materiales exhibieron características similares. En los cortes de los crisoles se confirmó, como se aprecia en la Figura 3.3.2, que la cantidad de escoria remanente fue muy reducida, siendo sólo una delgada capa en la pared del orificio del crisol. Los valores de desgaste se reportan en la Tabla 3.3.1 para los cuatro refractarios ensayados, siendo menor al 6% en todos los casos; el desgaste resultó inferior al de otros refractarios óxido-C ensayados en las mismas condiciones experimentales (Muñoz y col., 2017; Andrés y col., 2020). La baja agresividad de la escoria sobre estos refractarios es asociada a su elevada basicidad ($\sim 1,8$, Capítulo 2, sección 2.2), siendo un factor determinante en esta característica (Liu y col., 2002), ya que determina, junto a otros parámetros, el grado de saturación del líquido en MgO. Este hecho resulta avalado por los resultados de la simulación termodinámica para alguno

de los refractarios ensayados, según la cual se determinó un bajo grado de disolución del MgO en la EscS (< 10 %) para contenidos de 8 y 12 % m/m de grafito (en este caso, también para el agregado de 2 % m/m de Al). Además del factor termodinámico, el hecho de que los ladrillos estudiados estén formulados con un porcentaje elevado de partículas de magnesita electrofundida de tamaño superior a 4000 micras, comparada con la sinterizada, contribuye a la resistencia al ataque químico del conjunto (Benavidez y col., 2015).

Tabla 3.3.1 – Valores de desgaste de los materiales refractarios MgO-C (ensayo de crisol) y de la viscosidad de las composiciones promedio determinadas por EED (Figura 3.3.4).

Materiales	SB8-0	SB8-A	SB12-0	R8-0
Desgaste (%) ¹	2,9	5,7	1,9	3,0
Viscosidad ²	0,194	0,261	0,190	0,235

¹Desviación estándar: ± 0,1.

²Estimada por el modelo de Urbain; viscosidad estimada para EscS: 0,216.

El desgaste del material refractario debido a la interacción con la escoria líquida fue mayormente dependiente de la presencia de Al como antioxidante (SB8-A) y del incremento del contenido de grafito (SB12-0). En el primer caso se determinó un aumento en el indicador respecto al registrado en el material de referencia SB8-0, mostrando que la incorporación del aluminio resultó perjudicial. Por el contrario, al elevarse la cantidad de grafito se redujo el deterioro por corrosión. La modificación en el tipo de ligante, por el contrario, no presentó alteraciones significativas en el grado de desgaste del refractario (comparando el material R8-0 con el SB8-0).

En la Figura 3.3.3 se muestran imágenes obtenidas por MEB de la zona del refractario atacada por la escoria líquida.

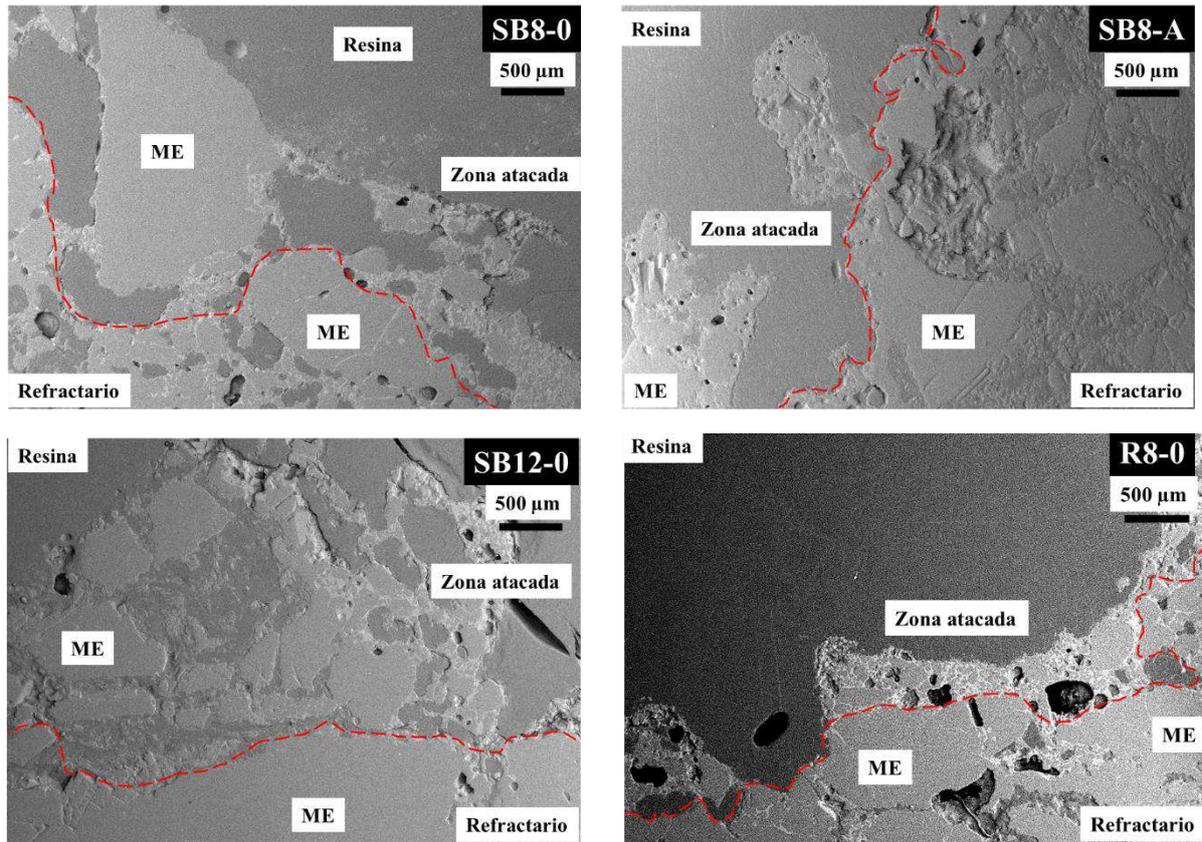


Figura 3.3.3 – Imágenes de MEB de la interfase escoria-refractario luego de los ensayos de corrosión de los refractarios MgO-C (1600°C, 2h, aire).

ME: magnesia electrofundida; “Resina” indica la usada en el embutido.

La zona atacada por la escoria puede ser claramente observada en las cuatro muestras refractarias, donde se identifican las características reportadas para los ladrillos MgO-C en general (Pierard y col., 1998; Lee y Zhang, 1999; Zhang y Lee, 2001; Brandaleze y col., 2005; Guo y col., 2007; Kasimagwa y col., 2014), descritas en el Capítulo 2, sección 2.1), y para esta familia de refractarios en particular (pero ligados sólo con la resina fenólica; Calvo, 2019). Las mismas son el producto del mecanismo por el que ocurre el ataque de la escoria, que incluye, principalmente:

- en primera instancia, el ataque del fundido a la matriz, considerada como la parte más débil del refractario, a través de la porosidad abierta;
- la pérdida de las partículas por:
 - *descarburación,*

- *disolución*, en el caso de la magnesia y de la espinela (en el refractario que contiene aluminio como antioxidante), siendo las partículas más reactivas las más pequeñas (presentes en la matriz), de mayor área expuesta, y las de menor pureza,

- *penetración* por los bordes de grano de las partículas de MgO (Zhang y Lee, 2001; Guo y col., 2007),

- *desprendimiento* de partículas (en el caso en que haya movimiento relativo entre el material y el fundido, se produce erosión).

Como consecuencia, el proceso de corrosión resultante es predominantemente *directo*. De hecho, en las imágenes obtenidas se observa claramente: a) la penetración de la escoria en el material refractario, b) la pérdida de la matriz en la zona atacada, c) el redondeado de las partículas de magnesia, producido por su disolución superficial (Zhang y Lee, 2001), y c) su separación del refractario, quedando dispersas en la zona de reacción, separadas de una fase más clara correspondiente a la escoria alterada químicamente que infiltró al material. El tamaño de las partículas de periclase detectadas en la zona atacada sugiere que otras más pequeñas se disolvieron totalmente en la escoria líquida; este también sería el caso de la espinela formada por reacción del aluminio atomizado a temperaturas superiores a los 1000 °C en SB8-A. Se considera que el Al_4C_3 , de haberse formado durante el calentamiento, ya no estaría presente como tal, sino que habría reaccionado con los gases presentes o la magnesia (Zhang y Lee, 2001; Luz y Pandolfelli, 2007; Gokce y col., 2008; Jansen, 2012), según las reacciones mostradas en el Capítulo 1 (R1.4, R1.6 y R1.8 a R1.10).

Además de la disolución superficial, el ataque a las partículas de magnesia, tanto sinterizadas como electrofundidas, e independientemente de su tamaño, ocurre porque la escoria fundida ingresa por los bordes de grano (Brandaleze y col., 2005; Guo y col., 2007; Kasimagwa y col., 2014), debido a que las segunda fases (CMS o $\text{C}_3\text{MS}_2/\text{C}_2\text{S}$, de acuerdo a lo establecido en el caso de los refractarios evaluados en el Capítulo 2, sección 2.1) son más reactivas. Esto provoca la separación y/o fragmentación de las partículas o granos, favoreciendo su disolución.

Las escamas de grafito no fueron identificadas en la zona atacada. La pérdida de carbono (grafito y residual), como anticipa la simulación termodinámica (Calvo, 2019), no ocurre por disolución directa, sino que se produce por procesos oxidativos, incluyendo: a) reacción con el oxígeno del aire (oxidación directa, R1.1), b) reducción carbotermal de la MgO (oxidación indirecta, R1.2) y c) reacción con algunos

componentes de la escoria (R1.15, R1.16, R1.19 y R3.3.1 a R3.3.3) (Liu y col., 2019, 2020).



Sin embargo, debido a que la interacción entre el refractario y el aire durante el ensayo de corrosión fue restringida por la interposición de la escoria, se considera que la contribución de la oxidación directa a la pérdida de carbono fue limitada. Tampoco se identificaron claramente fases metálicas en la interfase refractario/escoria, que podrían ser originadas por la alternativa c), por lo cual su aporte se considera poco significativo. Finalmente, la reducción carbotermal de la MgO queda como alternativa para justificar la ausencia de grafito en la interfase refractario/escoria. La ocurrencia de este proceso en ensayos de corrosión por escorias en condiciones similares a las de este estudio, así como de la re-oxidación Mg(g) producto de la reducción carbotermal, han sido previamente reportadas por algunos autores (Guo y col., 2007; Zhang y Lee, 2001). Sin embargo, debido a que se trataría de una capa delgada y fácilmente removible, no habría tenido un efecto positivo en la resistencia a la corrosión de los materiales evaluados (Lee y Zhang, 1999; Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002; Ewais, 2004; Schacht, 2004; Hashemi y col., 2006).

En las imágenes de la zona atacada de los cuatro materiales ensayados se observó una mayor cantidad de poros, en comparación a la región del refractario que no entró en contacto directo con la escoria. Esta característica puede asociarse a la formación de burbujas en la escoria líquida, debido a la evolución de gases, principalmente CO y CO₂, producto de las reacciones que ocurren en el refractario.

En la Figura 3.3.4 se muestran imágenes obtenidas por MEB de la zona atacada por la escoria para todos los refractarios MgO-C ensayados, en las que señalan algunas de las fases identificadas por EED. Para la identificación se tuvo en cuenta la información bibliográfica disponible y los resultados de la simulación termodinámica llevada a cabo para refractarios de similar composición frente a la escoria EscS (Calvo, 2019). En la Tabla 3.3.2 se reúnen todas las fases identificadas para cada uno de los materiales refractarios en los varios análisis por EED realizados sobre las imágenes

obtenidas por MEB. A excepción de la presencia de espinela MA en el refractarios con Al como antioxidante (SB8-A), no se determinaron diferencias significativas en la naturaleza de las fases detectadas en la zona de ataque de la escoria EscS a los materiales evaluados.

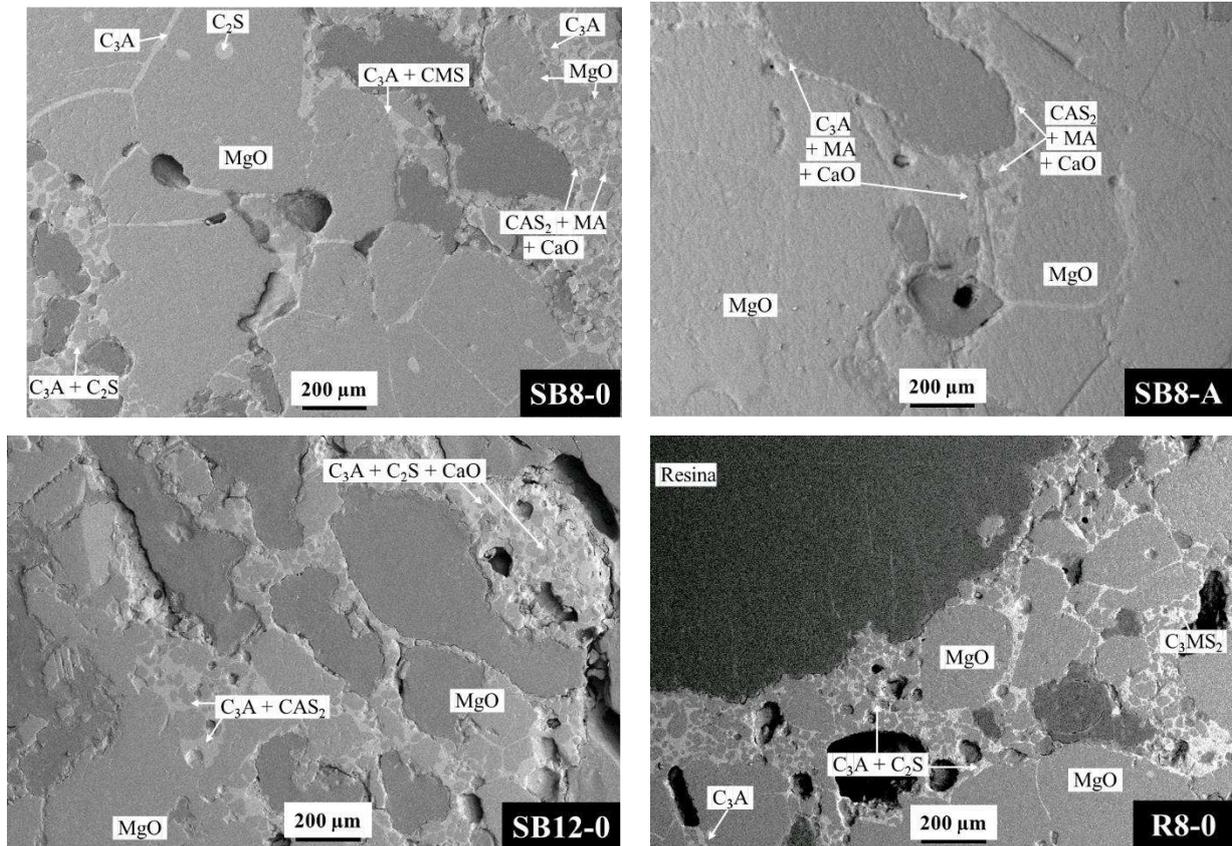


Figura 3.3.4 – Fases identificadas por MEB/EED en la zona atacada por la escoria luego de los ensayos de corrosión de los refractarios MgO-C (1600°C, 2h, aire).

“Resina” indica la usada en el embutido.

Con la excepción de las fases ternarias C-A-S, el resto de sólidos identificados corresponden a fases en equilibrio termodinámico de alguna o varias de las siguientes simulaciones (Calvo, 2019): a) enfriamiento de escoria original (entre 1600 y 700 °C), b) enfriamiento del líquido formado en el sistema refractario/escoria al momento de cesar la corrosión (entre 1600 y 700 °C) o c) sólido de composición CMS o C_5MS_2 (que corresponden a la composición de las segundas fases presentes en los bordes de grano de las partículas de periclasa) en contacto con la escoria a 1600 °C. El hecho de que una fase esté presente en la condición de equilibrio en algunos de estos sistemas

simulados da indicios sobre cuáles pueden ser los procesos que dieron origen a su formación:

- durante el propio ensayo, en especial por la penetración de la escoria por los bordes de grano de las partículas de magnesia; este es el caso de C_2S , CaO y MgO ,
- en el enfriamiento del sistema, en regiones en las que la escoria no reaccionó con el refractario; además de los anteriores, es el caso de C_3A ,
- durante el enfriamiento del sistema, en zonas donde hubo interacción y alteración de la composición del fundido; a los cuatro ejemplos anteriores se suma la espinela MA , identificada como tal sólo en $SB8-A$.

Tabla 3.3.2 – Fases identificadas por MEB/EED en la interfase escoria/refractario para los materiales $MgO-C$ ensayados.

<i>Fase</i>	SB8-0	SB8-A	SB12-0	R8-0
CaO	■	■	■	■
MgO	■	■	■	■
C_3A	■	■	■	■
C_2S	■	■	■	■
MA	■	■		
CMS	■			
C_3MS_2				■
CAS_2/C_2AS	■	■	■	■

Finalmente, cabe mencionar que en varios de los puntos de análisis por EED se detectaron altos contenido de hierro. Con excepción de algún caso en el que podría estar presente como Fe o en estado oxidado (FeO/Fe_2O_3 o carburo), se considera que en general se encuentra en solución sólida, integrando las fases antes mencionadas, como lo predice la simulación termodinámica (Calvo, 2019).

La naturaleza de las fases identificadas y su posible origen, confirman la baja reactividad de los refractarios $MgO-C$ ensayados frente a la escoria de cuchara EscS, de naturaleza básica, así como el mecanismo de corrosión, principalmente directo, dado que no se detectó la formación de nuevas fases que actúen como barrera al ataque

del fundido. Adicionalmente, considerando los puntos de análisis por EED registrados en la región de la interfase refractario/escoria, en la Figura 3.3.5 se muestran los rangos de las concentraciones de los óxidos mayoritarios (CaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂) como valores promedios y desviación estándar, para los cuatro refractarios MgO-C, incluida la composición original de la escoria (EscS, Capítulo 2, sección 2.2).

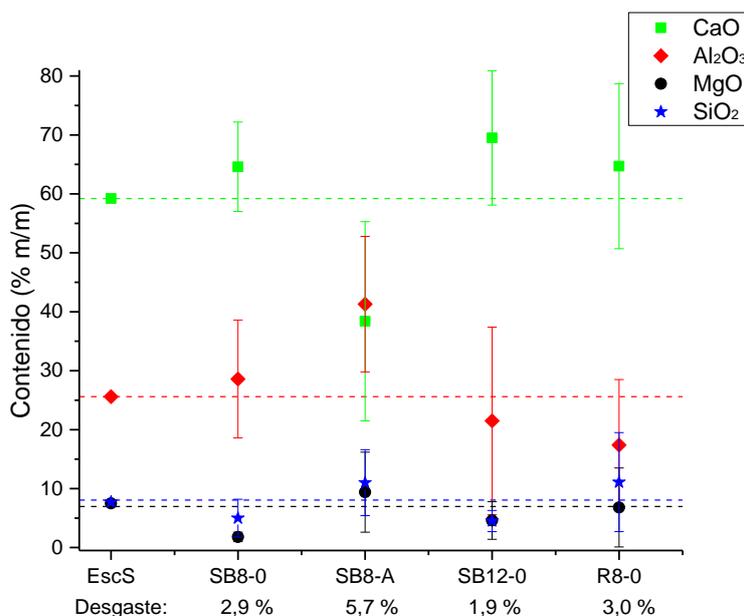


Figura 3.3.5 – Rango de valores de los componentes mayoritarios (CaO, Al₂O₃, MgO, SiO₂) en los puntos de análisis por EED de los materiales MgO-C después de los ensayos de corrosión (1600 °C, 2 h).

Las líneas punteadas corresponden a la composición química de la EscS original.

Acorde a los resultados de la Figura 3.3.5, el porcentaje de CaO aumentó en general respecto a su contenido en la escoria original, con excepción del material SB8-A. Este incremento se puede relacionar, por un lado, con el aporte de este óxido que produciría la penetración de la escoria líquida por los bordes de grano de las partículas de periclasa, que contienen fases secundarias con CaO. Cabe recordar (Capítulo 2, sección 2.1) que las impurezas detectadas entre los granos de la magnesia sinterizada que compone a los refractarios evaluados, más susceptible a la corrosión que la electrofundida, tienen una composición más rica en este óxido (5CaO:MgO:2SiO₂) que este segundo tipo de partículas (CaO:MgO:SiO₂). Por otro lado, el porcentaje de

CaO en la escoria corresponde a un valor global, mientras que el dato que surge del análisis por EED tienen carácter local (en este caso se llevó a cabo seleccionando pequeñas regiones donde están presentes una única o unas pocas fases sólidas). Coincidentemente, el refractario en el cual se detectaron las mayores proporciones de CaO corresponde al que presentó el menor desgaste, SB12-0. En general, en aquellos puntos de análisis donde se determinaron los porcentajes más elevados de este óxido, se consideró factible la presencia de cal libre.

En el caso del material SB8-A, con el mayor desgaste, la disminución de CaO respecto al presente en la escoria original se produjo como consecuencia del significativo incremento en el contenido de Al_2O_3 , acompañado también de un aumento en la proporción de MgO. Estas diferencias con el resto de los materiales sin antioxidante sugieren, por un lado, la disolución de las partículas de espinela (que aportan tanto alúmina como magnesia al fundido), y son consistentes con el hecho de que la presencia de Al en el sistema aumenta la solubilidad del MgO en la escoria (vía el aporte Al_2O_3 al líquido), tal como ha sido previamente reportado (Calvo, 2019).

El contenido de SiO_2 , por otro lado, se determinó en mayor proporción respecto al contenido en la escoria original sólo en el caso de SB8-A y R8-0, que exhibieron los valores más elevados del desgaste. Este aumento podría tener el mismo origen que el del CaO (disolución de las segundas fases en bordes de grano de partículas de magnesia). Por otra parte, un porcentaje más elevado de sílice puede asociarse a la presencia de fases ternarias de menor punto de fusión, lo que sugiere que puedan contribuir al mayor grado de deterioro de los materiales.

El contenido de MgO registrado por EED, del mismo modo, aumentó respecto al porcentaje presente en EscS únicamente en el material con el mayor grado de desgaste (material SB8-A), disminuyendo en general en los materiales sin antioxidante. Las razones de este comportamiento son las mencionadas previamente: el aporte de la disolución de las partículas finas de espinela y/o un mayor grado de disolución de las partículas de magnesia (favorecido por el mayor porcentaje de Al_2O_3 en el fundido).

❖ Efecto de las variables composicionales

La incorporación de aluminio (material SB8-A) produjo un mayor desgaste en las condiciones ensayadas (5,7 %, comparado con 2,9 % en SB8-0). Tanto el mayor grado

de desgaste, como la formación de espinela MA, han sido adecuadamente anticipados por la simulación termodinámica de refractarios con 12 % m/m de grafito, sin agregado de Al y con 2 % m/m del metal (Calvo, 2019), frente a EscS. De acuerdo con estos resultados, la incorporación de aluminio como antioxidante produce: a) un incremento de la fase líquida presente en el equilibrio, b) la disolución completa de la espinela MA presente en el ladrillo al iniciarse la corrosión y c) una mayor concentración de Al_2O_3 y MgO en el fundido. Estas diferencias con el sistema sin Al hacen que la corrosión sea más agresiva y pueden justificar de por sí el mayor desgaste del refractario con 2 % m/m del antioxidante.

En estas simulaciones, la viscosidad de los líquidos formados a medida que se modela la penetración del fundido, lo cual es un factor que afecta el comportamiento a la corrosión, resultó siempre más elevado para el sistema con Al (Calvo, 2019). Esto también fue confirmado a partir del cálculo estimativo de la viscosidad que tendría un fundido con la composición correspondiente a los valores promedio de CaO, Al_2O_3 , MgO y SiO_2 de la Figura 3.3.5, usando el modelo de Urbain (Urbain y col., 1981, 1982; Muñoz, 2013; Cao y col., 2022), reportada en la Tabla 3.3.1. De acuerdo con los resultados obtenidos, este factor no resultó determinante del comportamiento del refractario SB8-A en comparación con SB8-0.

Los resultados de la Figura 3.3.5 parecen confirmar lo que anticipa la simulación termodinámica, ya que sugieren la disolución de las partículas de espinela (favorecida porque al formarse *in situ* son finas, e incluso pueden ser porosas), y el aumento en la solubilidad del MgO en el líquido, lo cual puede promover también el ataque a la periclasa. Sin embargo, a diferencia de lo reportado por otros autores (Guo y col., 2007), en el material con antioxidante no se formó una capa continua de espinela MA en la interfase refractario/escoria, que podría servir de protección al posterior ataque del fundido (y cambiaría el mecanismo de corrosión de directo a indirecto).

Otras características del refractario SB8-A también podrían contribuir a su menor resistencia a la corrosión en comparación a SB8-0. Por un lado, se determinó que el material SB8-A original tiene, en general, partículas de magnesia más gruesas que SB8-0 (Capítulo 2, sección 2.1.2), lo cual sugiere que en este caso habría resultado más determinante la formación de espinela fina durante el calentamiento (previo al ablandamiento de la escoria), que habría favorecido su disolución, con las

consecuencias antes mencionadas sobre el contenido de Al_2O_3 y MgO en el líquido presente.

Se estimó, por otra parte, que el material con aluminio (SB8-A) tendría menor permeabilidad que SB8-0 luego de un tratamiento térmico en lecho de grafito a 1400 °C (Capítulo 3, sección 3.2.5). Sin embargo, esta diferencia se relacionó con la formación de las segundas fases, como el carburo y la espinela, que por sus características serían muy susceptibles al ataque de la escoria, anulando, al menos parcialmente, el efecto positivo de una menor permeabilidad en el material SB8-A (en el caso de que se mantuviera la diferencia con SB8-0 entre 1400 y 1600 °C).

Respecto al efecto de superposición de la oxidación sobre el comportamiento a la corrosión del material, los datos reportados en el Capítulo 3, sección 3.2.5, mostraron que en la condición PS0D (muestra refractaria con una capa de escoria aplicada sobre su superficie, sin degradación por acción del medioambiente), la escoria ofreció una menor protección al refractario en el caso de SB8-A comparado con SB8-0. De mantenerse esta situación al aumentar la temperatura por encima de los 1000°C, la mayor pérdida de los componentes del refractario, en particular el grafito que reduce la mojabilidad de la escoria, contribuiría a disminuir la resistencia a la corrosión de SB8-A respecto al refractario de referencia.

El incremento del contenido de grafito (material SB12-0) produjo un menor grado de desgaste en las condiciones ensayadas (1,9 %, comparando con 2,9 % en SB8-0), contrario a lo reportado en materiales del mismo origen, pero ligados sólo con la resina fenólica (Calvo, 2019). La simulación termodinámica de los refractarios con 8 o 12 % m/m de grafito (sin Al) frente a la EscS (Calvo, 2019) arrojó diferencias muy poco significativas entre los dos materiales. La simulación muestra que la composición química del líquido en equilibrio en las diferentes etapas de cálculo es semejante a la de la escoria original en los dos casos (con 8 o 12 % m/m de grafito), lo que implica un bajo grado de interacción. Consecuentemente, la viscosidad de los fundidos tampoco presentó variaciones importantes entre los dos materiales (SB8-0 y SB12-0) a lo largo de las etapas de cálculo, lo cual es consistente con los datos de la Tabla 3.3.1. Sin embargo, los resultados de la Figura 3.3.5 muestran que hay alguna diferencia en la composición de la zona atacada entre los materiales con diferente contenido de grafito.

Teniendo en cuenta los resultados de la simulación termodinámica, la mayor resistencia en el material SB12-0, comparado con SB8-0, tendría su origen en otras características distintivas de estos refractarios, diferentes de la composición química (que es lo que se evalúa en el cálculo termodinámico).

Acorde con lo establecido en la caracterización de los ladrillos originales (Capítulo 2, sección 2.1.2), el material con mayor contenido de grafito presentó menos cantidad de partículas de MgO finas ($< 100 \mu\text{m}$), las cuales son más susceptibles al ataque por la escoria líquida, lo cual contribuiría a su mayor resistencia a la corrosión. Por otra parte, de seguir la tendencia observada luego del tratamiento a 1400°C en lecho de grafito, según la cual las diferencias en la permeabilidad de los materiales SB8-0 y SB12-0 tiende a reducirse, no se espera que este factor haya tenido una influencia determinante en la diferencia entre el comportamiento a la corrosión de estos refractarios.

La mojabilidad de la escoria al refractario, por otra parte, es un factor importante para que la corrosión líquida tenga lugar; en este sentido, la adición de más grafito en la composición del refractario SB12-0, una de cuyas funciones es reducir esta propiedad, favorecería la resistencia al ataque de la escoria líquida de este ladrillo respecto al material de referencia. Adicionalmente, según lo expuesto previamente, diversas reacciones de la escoria con el carbono (R1.15, R1.16, R1.19 y R3.3.1 a R3.3.3) producen productos gaseosos, principalmente CO, ocasionando una presión positiva en el interior del material refractario; un incremento en el contenido de grafito podría incrementar el volumen de los productos gaseosos en la interfase, reduciendo el grado de penetración de la escoria y el desgaste.

Los resultados reportados en el Capítulo 3, sección 3.2.5, sin embargo, indican que la protección de la escoria a la oxidación del refractario en la condición PSOD sería inferior en el material SB12-0 que en el SB8-0, asociado a un anclaje más pobre de la capa superficial sobre el primero; de ser así, esta diferencia no estaría determinado el comportamiento a la corrosión frente a EscS. Además, de continuar la tendencia observada durante la oxidación a 1000°C , el contenido de carbono seguiría siendo más elevado en el refractario SB12-0 que en el material de referencia.

El desgaste en el material ligado sólo con resina fenólica (R8-0) resultó similar al que exhibió el refractario en el que se incorpora además CarboRes[®] (3,0 % comparado con

2,9 % en SB8-0). La diferencia entre estos dos tipos de refractarios no fue contemplada en la simulación termodinámica.

De la comparación entre las características que mayor injerencia pueden tener en la corrosión líquida, se destaca que el material R8-0 presenta una granulometría más fina que SB8-0 (Capítulo 2, sección 2.1.2) Esta podría ser la razón por la cual la composición de la zona atacada determinada por EDS abarca contenidos similares de CaO para ambos materiales, pero R8-0 presenta en promedio mayores proporciones de SiO₂ y MgO. Por otra parte, los resultados expuestos en el Capítulo 3, sección 3.2.5 con relación a los resultados obtenidos en los ensayos de oxidación en la condición PS0D, indican que el efecto de la presencia de la escoria no altera la mayor susceptibilidad de R8-0 a la pérdida de carbono en comparación al material de referencia. De estas diferencias entre R8-0 y SB8-0 se esperaría que el valor del desgaste fuera aún menor para el primero, lo cual sugiere la intervención de algún otro factor que esté compensado el efecto de la disolución de las partículas más finas de periclase en el refractario R8-0.

La viscosidad estimada para el fundido que estuvo presente en la zona atacada, reportada en la Tabla 3.3.1, resultó mayor para el material R8-0 en comparación a SB8-0, siendo incluso superior al valor de la escoria original; la mayor viscosidad del fundido desalienta la penetración al interior del refractario. De ser así, esta característica podría compensar el efecto de la mayor susceptibilidad a la disolución de las partículas de magnesia y a la oxidación del carbono, reduciendo la diferencia con el desgaste determinado para SB8-0 y R8-0. Por otra parte, las características texturales luego del TT 1400 sugieren que las diferencias entre la permeabilidad de SB8-0 y R8-0 se redujeron lo cual, de seguir la misma tendencia, contribuiría a la similitud de la resistencia a la corrosión que indican los valores del desgaste.

3.3.3 Conclusiones

La evaluación del desgaste de los cuatro materiales MgO-C estudiados que difieren algunas de sus variables composicionales críticas, debido al ataque de una escoria de cuchara siderúrgica (básica) a elevadas temperaturas se llevó a cabo utilizando un

ensayo estático y datos obtenidos de la caracterización post-ensayo. El análisis de los resultados permitió arribar a las siguientes conclusiones:

- El desgaste en condiciones estáticas resultó inferior al 6 % en todos los casos. Asimismo, sólo se encontró una capa delgada de escoria remanente sobre la zona atacada del crisol.
- Se constató que el mecanismo por el cual se perdió material durante la interacción de los refractarios MgO-C con la escoria fue directo, con penetración por borde de grano y disolución de las partículas de periclasa, que además se desprendieron del material.
- Las fases formadas en la interfase resultaron similares para todos los materiales MgO-C, con algunas diferencias en el material con el mayor contenido de aluminio (SB8-A); respecto de la composición química de la escoria original, se apreció, en general, un incremento en el contenido de CaO en la zona atacada, con excepción de SB8-A, en el que se incrementó mayormente el Al_2O_3 .
- La incorporación de aluminio (material SB8-A) generó un mayor desgaste en el refractario debido a la interacción con la escoria siderúrgica. La mayor reactividad de las fases formadas en los tratamientos térmicos del material con aluminio frente a la escoria se consideró como un factor determinante de su comportamiento a la corrosión, que llevó a un mayor grado de desgaste en comparación con el material SB8-0, a pesar de la menor permeabilidad y la mayor viscosidad del fundido presente durante el proceso estimados, y las características granulométricas de las partículas presentes en el ladrillo original. La menor resistencia a la oxidación cuando la escoria está interponiéndose con el aire atmosférico, también puede contribuir a favorecer la corrosión a mayor temperatura del material SB8-A.
- El incremento del carbono (material SB12-0) resultó beneficioso en estas condiciones, reduciendo el grado de desgaste producido por corrosión. La menor mojabilidad de la escoria al refractario con mayor proporción de grafito en su composición, así como la evolución de un mayor volumen de productos gaseosos, serían los factores con mayor incidencia en la resistencia a la corrosión líquida, reduciendo el grado de interacción química y la penetración de la escoria. Las características granulométricas, la permeabilidad y la menor

protección a la oxidación de la escoria en contacto con la superficie del material no serían determinantes en las diferencias de comportamiento entre el material SB12-0 y SB8-0.

- El uso de sólo resina fenólica como material ligante (R8-0) presentó un desgaste similar al del material que contiene además CarboRes[®] (SB8-0). Se considera que la disolución más rápida de las partículas de periclase más fina de R8-0 habría contribuido a incrementar la viscosidad del fundido y desalentar su penetración al interior del refractario. De ser así, esta particularidad habría limitado eficientemente la corrosión, a pesar de que el propio refractario puede haber sufrido un mayor grado de oxidación que el material SB8-0.

4

Consideraciones finales

Capítulo 4. Consideraciones finales

Este trabajo de tesis contribuye a dilucidar aspectos relacionados al impacto de algunas variables composicionales críticas sobre el comportamiento de los ladrillos refractarios MgO-C en diferentes condiciones que pueden encontrarse durante el servicio, en particular en cucharas siderúrgicas. Asimismo, para desarrollar este trabajo se implementaron metodologías experimentales y equipos *ad-hoc* que representan un aporte a las técnicas de evaluación y análisis del desgaste de ladrillos refractarios óxido-C a escala laboratorio. En particular:

- se implementó una metodología experimental y analítica que permite evaluar el comportamiento de los refractarios frente al ataque químico de gases calientes, con el seguimiento continuo tanto de la masa de la probeta como de la concentración del gas reactivo (oxígeno), con la posibilidad de seleccionar el tipo de atmósfera en la que se lleva a cabo el tratamiento;
- se desarrolló un ensayo que permite cuantificar el efecto protector de la escoria adherida sobre los refractarios en condiciones de oxidación unidireccional, a partir del seguimiento de la variación de peso de las probetas durante el tratamiento térmico, junto con el impacto de la degradación del recubrimiento por la interacción con el medioambiente.

El trabajo experimental realizado y el análisis exhaustivo de los datos obtenidos aportan a la generación de conocimiento básico sobre ladrillos refractarios de MgO-C y las escorias siderúrgicas con las que interactúan. A su vez, se espera que los resultados de este trabajo de tesis resulten útiles para interpretar en mayor profundidad lo que ocurre en la aplicación industrial de estos materiales, y a partir de ello optimizar la toma de decisiones en la selección y/o diseño de materiales, como será discutido a continuación en relación con los diferentes comportamientos evaluados.

❖ Corrosión en atmósferas oxidantes

En la Tabla 4.1 se reporta la diferencia porcentual de los indicadores de la oxidación gaseosa entre las dos condiciones atmosféricas ensayadas, Q-Red (3 % v/v O₂) y Q-Ox (20 % v/v O₂) para cada material; se toman como referencia los resultados en Q-Ox.

Tabla 4.1 – Diferencia porcentual de los indicadores de la corrosión gaseosa de los refractarios MgO-C (Q-Red respecto a Q-Ox).

	π_a	Pérdida de carbono		Consumo O ₂ (mol)	Área descarburada
		1000°C, 1h	Total		
SB8-0	-33 %	-88 %	-56 %	38 %	-59 %
SB8-A	-33 %	-88 %	-70 %	-52 %	-45 %
SB12-0	-34 %	-82 %	-55 %	21 %	-46 %
R8-0	-22 %	-83 %	-55 %	96 %	-48 %

El análisis comparativo de estos datos para los materiales SB8-0 y SB8-A muestra que el agregado de antioxidante fue la única variable composicional que produjo una reducción en la pérdida de carbono durante ambas condiciones atmosféricas, más notoria en la condición menos oxidante. Asimismo, se produjo una menor cantidad de porosidad abierta y se consumió menos oxígeno durante los ensayos. Por otro lado, de la comparación entre Q-Red y Q-Ox (Tabla 4.1, Capítulo 3, sección 3.1), se infiere que, si bien en el material SB8-A la reducción en la pérdida total de carbono fue menor al reducir la concentración de oxígeno (70 %, con respecto a 56 % de SB8-0), el consumo relativo de oxígeno fue más elevado (siendo el único material donde aumenta el consumo de oxígeno relativo al reducir su concentración en el medio circundante).

Se espera, por lo tanto, que el efecto y la mejoría que produce la adición de aluminio sean más notorios en el interior de la pared refractaria durante los precalentamientos de la cuchara, que en la superficie. Esta situación también favorecería la preservación del efecto antioxidante hacia el interior de la pared a lo largo de la campaña. Además, dado que la cara caliente se va desgastando en cada ciclo o colada, es importante que la cara expuesta posteriormente al precalentamiento de la cuchara vacía aún pueda contar con cierta protección otorgada por el Al o sus productos de reacción.

El incremento en el contenido de grafito produjo un crecimiento en el consumo de carbono en ambas condiciones ambientales, pero no se tradujo en un aumento en el área descarburada; además, el incremento en la porosidad abierta fue menor al que se esperaría, especialmente en condiciones oxidantes. Los resultados de Tabla 4.1 (Capítulo 3, sección 3.1) muestran que los materiales SB8-0 y SB12-0 evolucionaron de manera similar al reducir el contenido de oxígeno en la atmósfera circundante.

Dado que, cuanto menor sea el área descarburada y el incremento de la porosidad, menos material se va a ir perdiendo durante las subsecuentes coladas por ataque del acero y la escoria, el contar con más grafito en la composición del ladrillo tiene un impacto significativo en la etapa de precalentamiento, en la que el efecto es además más notorio. Pese a que se consume más C por reacción con el oxígeno, el mayor volumen de los productos gaseosos (CO), retrasa el avance la oxidación al interior del ladrillo refractario.

El material R8-0, ligado solamente con resina fenólica, exhibió un comportamiento más pobre que el material SB8-0 para ambas composiciones de la atmósfera gaseosa, con mayor área descarburada e incremento de la porosidad abierta, en simultáneo con un menor consumo de oxígeno. Además, acorde a la Tabla 4.1 (Capítulo 3, sección 3.1), la diferencia en el volumen de poros abiertos producidos en Q-Red respecto a Q-Ox, así como en el área descarburada, fue menor que en los materiales SB; sin embargo, la reducción en el consumo de oxígeno al disminuir la presión de O₂ en la atmósfera circundante fue significativamente más elevada en el refractario tipo R.

Comparativamente con el ladrillo que contiene CarboRes[®], la baja resistencia a la oxidación de R8-0 va a reducir su vida útil, no sólo durante el primer calentamiento, sino a lo largo de toda la campaña del revestimiento debido a que las zonas más internas de la pared, en las que cae la presión de oxígeno, sufren un deterioro aún mayor.

Finalmente, los resultados de los estudios sugieren que la deposición de un subproducto (hollín) por reacción del CO generado por la oxidación del carbono presente en los propios ladrillos en el régimen de bajas temperaturas (< 700 °C), podría resultar beneficioso para disminuir la porosidad abierta y reducir el posterior consumo del grafito, teniendo en cuenta la importancia de minimizar su eliminación en virtud del rol que juega este componente a mayores temperaturas. Esto indicaría la conveniencia de tener en cuenta este proceso en el diseño del ciclo térmico de precalentamiento, dado que, llevado a cabo por la oxidación inicial controlada, podría contribuir a mejorar el comportamiento posterior del revestimiento.

❖ Oxidación en presencia de escoria adherida

Los estudios efectuados con relación al rol de la capa de escoria adherida como protección a la oxidación de los ladrillos MgO-C por aire sugieren que una mayor permeabilidad del material que sirve de sustrato, así como una mayor incompatibilidad

química con la escoria, promueven la mayor interacción entre ellos, aumentando el grado de penetración y anclaje físico, mecánico y químico. Los resultados obtenidos abonan la hipótesis según la cual la incidencia de la degradación de la escoria (cuyo grado de avance se vio afectado parcialmente por las características del refractario) sobre la disminución de la efectividad como barrera es mayor cuanto más fuerte es el anclaje al sustrato. Si bien se determinó la incidencia de la composición de los ladrillos MgO-C sobre el grado de protección que produce la escoria y su deterioro con el paso del tiempo, las diferencias tienden a reducirse a medida que avanza la degradación de la capa de escoria.

Dado que las temperaturas a las que la escoria se adhiere al revestimiento en servicio son más elevadas que las evaluadas en este estudio, y seguramente el grado de interacción entre el refractario y la escoria va a resultar en un anclaje más fuerte aún que el simulado en el ensayo, se estima que el efecto negativo de la degradación ambiental de la capa de escoria puede ser más severa o veloz en la práctica real, perdiendo rápidamente su efecto protector. De ahí que resulte importante la elaboración de estrategias que permitan desacelerar los procesos de degradación y conservar la escoria lo menos alterada posible en el tiempo (Moliné y col., 2021). La información generada en esta parte del trabajo de tesis puede ser útil en la búsqueda de estrategias que permitan extender el tiempo durante el cual la protección a la oxidación que la escoria adherida brinda al material refractario es más efectiva.

En relación con esto, el estudio de la evolución de la escoria en contacto con el ambiente, indica que reacciona tanto con la humedad ambiental como con el dióxido de carbono, siendo más sensible al primero, dado que la interacción con el CO₂ se da principalmente sobre el material ya hidratado. Partiendo de estos resultados, se ha constatado experimentalmente que la degradación sucede a menores velocidades en ambientes secos (Moliné y col., 2021).

Los datos obtenidos son por lo tanto de utilidad para entender en profundidad lo que ocurre en el sistema refractario MgO-C + recubrimiento de escoria durante una interrupción prolongada de la campaña de una cuchara (para reparación o por paradas de producción programadas o no programadas) que mantenga al recipiente fuera de servicio y a temperatura ambiente por un período prolongados. La fuerte disminución del grado de protección de la capa de escoria al cabo de pocos días es un dato de interés a la hora de definir estrategias de operación o reparación y criterios de fin de campaña.

Por otra parte, los resultados obtenidos sugieren que podrían acelerarse los procesos de degradación de la escoria con el aumento de la humedad en el ambiente, como se ha confirmado experimentalmente (Moliné y col., 2021), pudiendo ser una interesante alternativa para minimizar la etapa de molienda necesaria para la utilización de la escoria como materia prima en otras industrias (como por ejemplo, la cementera) facilitando el reciclaje de este residuo industrial. Con relación a este aspecto, el estudio llevado a cabo a escala de laboratorio, pero usando materiales de origen industrial, constituyen una primera etapa hacia la búsqueda de nuevas alternativas para el reciclaje, o reúso, de la escoria dentro o fuera de la misma industria siderúrgica.

La posibilidad de controlar la degradación de la escoria tendría un doble impacto positivo sobre el medioambiente. La disminución de la velocidad del proceso reduciría la generación de desechos industriales refractarios, al aumentar su resistencia a la oxidación y su vida útil, y reducir la frecuencia de los recambios. Por otro lado, el aumento de la velocidad de degradación involucraría un menor costo energético durante la reutilización de la escoria para otros usos, tales como acondicionador de suelos, materia prima, entre otras, y una disminución en el tiempo de almacenaje previo.

❖ Corrosión por escoria líquida

El análisis del comportamiento a la corrosión de los materiales MgO-C frente a una escoria de cuchara líquida, en condiciones estáticas, confirmó la buena resistencia química de los refractarios evaluados. Si bien el primer contacto entre la escoria fundida y el revestimiento de trabajo de la cuchara siderúrgica difícilmente se produce como en el ensayo de crisol, en el cual la escoria (sólida) y el material se calientan en conjunto, esta condición podría simular parcialmente el contacto luego de la primera colada, debido a la capa que queda adherida al revestimiento.

A pesar de que los valores del desgaste por corrosión fueron reducidos, se registró una dependencia con las variables composicionales consideradas en el estudio. En este sentido, se confirmó una mejora en la resistencia a la corrosión al aumentar el contenido de grafito de 8 a 12 % m/m, mientras que lo contrario se determinó al agregar 2 % m/m de aluminio. Por otra parte, la combinación de CarboRes® con la resina fenólica no produjo diferencias muy marcadas en el comportamiento a la corrosión por la escoria evaluada. Del análisis de los resultados no surgió un único factor que permita explicar las diferencias entre la resistencia química de los cuatro refractarios evaluados; por el

contrario, el comportamiento observado en cada material parece originarse en la combinación de varios efectos, tanto físicos como químicos.

Asimismo, el bajo nivel de interacción produjo poca alteración en la composición de la escoria siderúrgica, reflejada en una composición química final en la zona atacada (posterior a los ensayos de 1600 °C) semejante a la composición de EscS original (Capítulo 2, sección 2.2). Los datos obtenidos sugieren que en esta región se forman compuestos que reaccionan con la humedad y el CO₂ ambientales, como CaO y aluminatos cálcicos, haciendo que el fundido solidificado sobre el revestimiento sea susceptible a la degradación del medio ambiente, a pesar de haber interactuado con el refractario. En este sentido, el ensayo de corrosión llevado a cabo en este estudio también podría representar la situación que se produce cuando la escoria adherida sobre la pared ha sufrido un elevado grado de degradación, después de haberse interrumpido la campaña de la cuchara por el término de varios días o incluso semanas.

❖ Consideraciones generales

En la Tabla 4.2 se presenta un análisis comparativo de las variaciones composicionales estudiadas, comparadas con el material de referencia (SB8-0). El desempeño del ladrillo en condiciones de corrosión gaseosa se consideró mejor (+) que el del material de referencia cuando fueron menores la pérdida de masa en conjunto con la profundidad descarburada; de ocurrir lo contrario, el desempeño se consideró peor (-).

Tabla 4.2 – Alteración en el comportamiento del material refractario (SB8-0) según la modificación en la variable composicional.

			+ Aluminio	+ Grafito	≠ Ligante
Corrosión gaseosa	s/escoria	Desempeño	+	+	-
	c/escoria	Protección ¹	<	≈	<
	s/degradación	Desempeño	+	+	-
	c/escoria c/degradación	Protección ¹ Desempeño	< +	< +	< -
Corrosión líquida		Desgaste	>	<	≈

¹ Grado de protección aportado por la escoria adherida.

Adicionar aluminio en el ladrillo MgO-C de referencia (con 8 % m/m de grafito y ‘soft-bonding’), de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, contribuye a la mayor resistencia al desgaste por ataque químico de gases oxidantes como el O₂. Sin embargo, la presencia de Al hace a estos materiales más susceptibles a la degradación por el ataque de la escoria de cuchara fundida y a la oxidación cuando hay presente una capa de escoria solidificada que se alteró por el contacto con la atmósfera a temperatura ambiente.

Por otra parte, el aumento en el contenido de grafito de 8 a 12 % m/m (en el caso de un refractario sin Al y con ‘soft-bonding’), resultaría efectiva para mejorar la resistencia al desgaste en cualquiera de las condiciones evaluadas, ya que esta variación produjo una mayor resistencia al ataque del oxígeno gaseoso y un menor desgaste por corrosión en presencia de escoria líquida; a esto se suma el hecho de cuanto más grafito hay en el ladrillo, se pierde menos carbono por oxidación y menos marcada es la pérdida de la protección de la capa de escoria solidificada sobre el refractario. Sin embargo, se debe tener en cuenta que al incrementar más aún el contenido de grafito (por encima de 12 % m/m) hay mayor riesgo de alterar el contenido de carbono en los aceros líquidos, especialmente en los aceros de ultra bajo contenido de carbono.

La adición de CarboRes[®] a la resina fenólica (para un material con 8 % m/m de grafito, sin antioxidante) resulta en un mejor desempeño del ladrillo en las condiciones evaluadas, en especial frente al ataque del oxígeno presente en el ambiente, incluso en presencia de escoria solidificada, en la medida que la degradación del recubrimiento no haya avanzado significativamente. Sin embargo, en contacto con la escoria líquida, la combinación de resina con el alquitrán químicamente modificado no produce una mejora significativa en la resistencia del ladrillo.

A

Anexo

Anexo – 2.2 Escoria siderúrgica

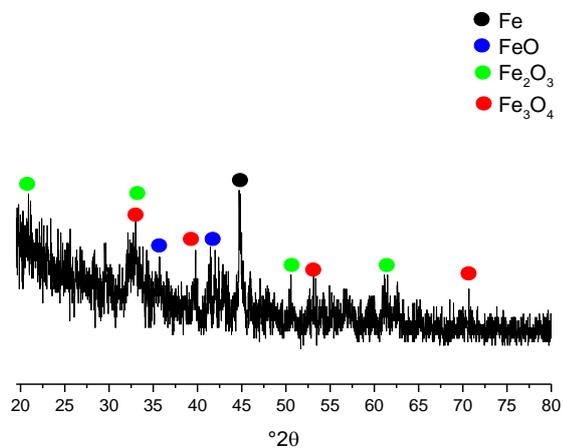
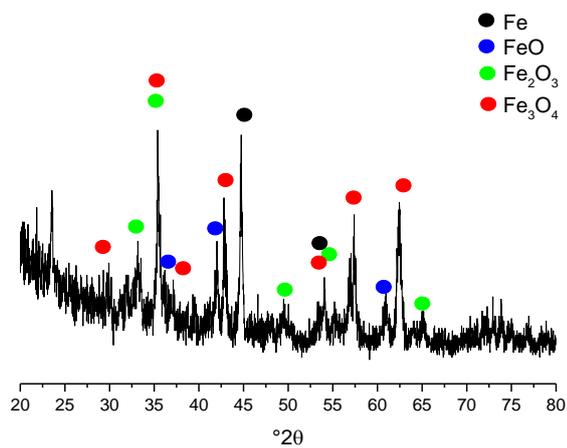
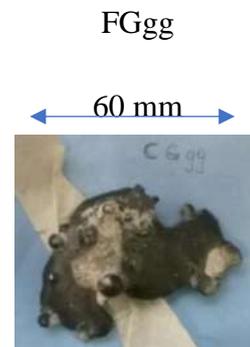
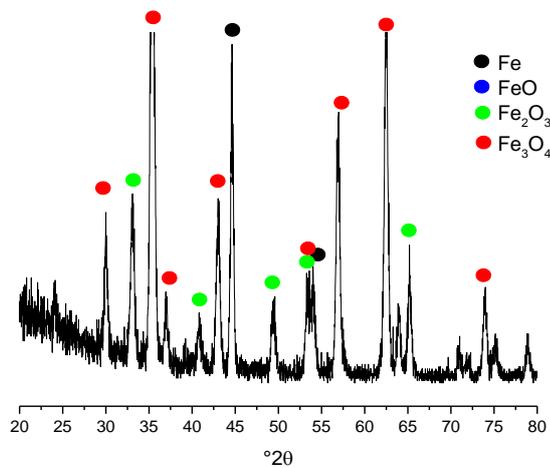


Figura Anexo 2.2.1 – Impurezas metálicas extraídas de la EscFC.

Fichas FeO: 01-074-1883; Fe₂O₃ 00-032-0469.

A large, white, serif capital letter 'B' is centered within a gray, trapezoidal shape that tapers towards the top. The background of the entire page is white, with a dark gray trapezoidal shape at the bottom right.

Bibliografía

Bibliografía

- Adolf Z, Suchánek P, y Husar I. 2008. The influence of carbon content on the corrosion of MgO-C refractory material caused by acid and alkaline ladle slag. *Materiali in Tehnologije* 42:3. 131-133.
- Adolfsson D, Robinson R, Engström F, y Björkman B. 2011. Influence of mineralogy on the hydraulic properties of ladle slag. *Cement and Concrete Research* 41:8. 865-871.
- Alvarez C, Criado E, y Baudin C. 1992. Refractarios de magnesia-grafito. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 31:5. 397-405.
- Andrés CW, Moliné MN, Camelli S, y Tomba Martinez AG. 2020. Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks by different approaches. *Ceramics International* 46:15. 24495-24503.
- Aneziris CG, Borzov D, Ulbricht J, Suren J, y Dern H. 2004. Phenolic resins with carbo-resin additions for improved MgO-C refractories. *Key Engineering Materials* 264-268:III. 1767-1770.
- Argensold. 2021. O-rings Argensold (www.o-ring.com.ar).
- Arregui-Mena JD, Worth RN, Tunes MA, y Edmondson PD. 2021. Observations of crystal strains in filler and QI particles through TEM examination – Effect of processing and grain size. *Materials and Design* 204. 109673.
- ASTM-C577-07. 2014. Standard Test Method for Permeability of Refractories.
- Australian Oxytrol System. Actualizado a 2021. Gas-tight Oxygen Probe DS. 6.
- Avalos M, Risso P, Tartalini V, y Brandaleze E. 2016. EBSD identification of wear mechanisms during corrosion of refractories. *Alafar* 2016.
- Bahtli T, Hopa DY, Bostanci VM, y YalcinYasti S. 2018a. Thermal conductivity of MgO-C refractory ceramics: Effects of pyrolytic liquid and pyrolytic carbon black obtained from waste tire. *Ceramics International* 44:12. 13848-13851.

- Bahtli T, Hopa DY, Bostanci VM, y Yasti SY. 2018b. Investigation of thermal shock behaviour of MgO–C refractories by incorporation of pyrolytic liquid as a binder. *Materials Chemistry and Physics* 213. 14-22.
- Bakhtiari M, Emadi R, y Monshi A. 2017. Archive of SID Effects of Ferrosilicon Addition and Formation of Insitu SiC Nano-whiskers on MgO-C Refractories. 14:1. 38-43.
- Baudin C. 2001. High temperature mechanical behavior of magnesia-graphite refractories Carmen. *The American Ceramic Society* 125. 73-92.
- Baudin C, y Alvarez C. 1995a. Thermal history and mechanical behaviour for MgO-C refractories. *UNITECR'95*. 84-91.
- Baudin C, y Alvarez C. 1995b. Influence of graphite-flake orientation on textural modifications of graphite-based refractories at high temperature. *UNITECR'95*. 108-115.
- Baudin C, Alvarez C, y Moore RE. 1999a. Influence of Chemical Reactions in Magnesia – Graphite Refractories : I , Effects on Texture and High-Temperature Mechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society* 38:12. 3529-3538.
- Baudin C, Alvarez C, y Moore RE. 1999b. Influence of chemical reactions in magnesia-graphite refractories: II, Effects of aluminum and graphite contents in generic products. *Journal of the American Ceramic Society* 82:12. 3539-3548.
- Bellandi N, Galliano P, Gass S, y Tomba Martinez AG. 2016. Refractarios de MgO-C. *Alafar* 2016:1.
- Bellandi N, Vanola A, y Zambohi L. 2004. Technological evolution of magnesia- carbon bricks for steel ladles in Argentina. *CWL Publishing Enterprises, Inc., Madison* 1. 42-47.
- Benavidez E, Brandaleze E, Musante L, y Galliano P. 2015. Corrosion Study of MgO-C Bricks in Contact with a Steelmaking Slag. *Procedia Materials Science* 8. 228-235.
- Benavidez E, Lagorio Y, Brandaleze E, Vernilli F, Nogueira L, Amoedo A, y Cardillo E. 2016. Degradación química de ladrillos de MgO-C con distintas calidades de

- magnesia. Alafar 2016.
- Berjonneau J, Pringent P, y Poirier J. 2009. The development of a thermodynamic model for Al₂O₃-MgO refractory castable corrosion by secondary metallurgy steel ladle slags. *Ceramics International* 35:2. 623-635.
- Biswas S, y Sarkar D. 2020. *Introduction to Refractories for Iron- and Steelmaking*. (Springer, editor.).
- Boenigk W, Jacob C, Schnitzler D, Stiegert J, Ag R, y Vft D. 2004. MgO-C-Bricks produced in a cold-mixing process using a graphitic bindersystem. 124. 1-6.
- Bougara A, Lynsdale C, y Milestone NB. 2010. Reactivity and performance of blastfurnace slags of differing origin. *Cement and Concrete Composites* 32:4. 319-324.
- Brandaleze E. 2002. Mediciones del porcentaje de cristalinidad y determinación del comportamiento de polvos coladores en el rango entre 1000 °C y 1200 °C. SAM-CONAMET-Simposio Materia. 6.
- Brandaleze E, Benavidez E, y Santini L. 2019. Treatments and Recycling of Metallurgical Slags. *Recovery and Utilization of Metallurgical Solid Waste*. 1-18.
- Brandaleze E, Martín A, Donayo R, Jorgelina P, y Gomez A. 2005. Identificación de los Mecanismos de Desgaste de la Línea de Escoria de Cuchara de Siderar. En: 15o Conferencia de Acería del IAS. p 10-15.
- Brezny B, Vezza TF, y Leitzel TA. 1989. Selected Refractory Advances in Steel-Handling Systems. *MRS Bulletin* 14:11. 38-44.
- Buchebner G, y Grassegger S. 2000. Carbores – A carbon speciality to improve the performance of Refractories bound with phenolic resins. :July. 1-2.
- Buchebner G, Neuboeck R, y Grassegger S. 2001. Carbon-Bonding – a New Milestone on Low Emission Magnesia- Carbon Bricks. *Proceedings of the Unified International Technical Conference on Refractories UNITECR*:1.
- Camerucci MA, Cavalieri AL, Galliano PG, y Tomba Martinez AG. 2012. Chemical wear

- of commercial magnesiicarbon refractory bricks in air. *International Ceramic Review* 61:4. 198-204.
- Calvo WA. 2019. *Corrosión de Materiales Refractarios Conteniendo Carbono: Aspectos Metodológicos y Comportamiento de los Materiales*.
- Calvo WA, Ortega P, Velasco MJ, Muñoz V, Pena P, y Martínez AGT. 2018. Characterization of alumina-magnesia-carbon refractory bricks containing aluminium and silicon. *Ceramics International* 44:8. 8842-8855.
- Cao G, Deng C, Chen Y, Wang X, Yu C, Ding J, Zhu H, y Peng N. 2020. Influence of sintering process and interfacial bonding mechanism on the mechanical properties of MgO–C refractories. *Ceramics International* 46:10. 16860-16866.
- Cao X, Kong L, Bai J, Ge Z, Li W, y Yu G. 2022. Measurement and simulation of viscosity characteristics of coal ash slag under water vapor condition in coal gasification. *Fuel* 308:June 2021. 121882.
- Chan CJ, y Young F. 1992. Physical Stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation in Dicalcium Silicate. *Journal of America Ceramic Society*:46.
- Chen J, Li N, Hubálková J, y Aneziris CG. 2018. Elucidating the role of Ti₃AlC₂ in low carbon MgO-C refractories: Antioxidant or alternative carbon source? *Journal of the European Ceramic Society* 38:9. 3387-3394.
- Chen M, Gao S, Xu L, y Wang N. 2019. High temperature mechanical and corrosion resistance of Fe-containing MgO-C refractory in oxidizing atmosphere. *Ceramics International* 45:16. 21023-21028.
- Cheng Y, Zhu T, Li Y, y Sang S. 2021. Microstructure and properties of MgO–C refractory with different carbon contents. *Ceramics International* 47:2. 2538-2546.
- Collett GW, y Rand B. 1980. Thermogravimetric investigation of the pyrolysis of pitch materials. A compensation effect and variation in kinetic parameters with heating rate. *Thermochimica Acta* 41:2. 153-165.
- De Aza AH, Pena P, Caballero A, y De Aza S. 2011. Los diagramas de equilibrio de fases como una herramienta para el diseño y comprensión del comportamiento en servicio

- de los materiales refractarios. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 50:6. 279-290.
- DIN EN 993-1. 1995. DIN 51056 - Method of test for dense shaped refractory products. Determination of bulk density, apparent porosity and true porosity.
- Ding D, Chong X, Xiao G, Lv L, Lei C, Luo J, y Zang Y. 2019. Combustion synthesis of B₄C/Al₂O₃/C composite powders and their effects on properties of low carbon MgO-C refractories. *Ceramics International* 45:13. 16433-16441.
- Ding D, Lv L, Xiao G, Luo J, Lei C, Ren Y, Yang S, Yang P, y Hou X. 2020. Improved properties of low-carbon MgO-C refractories with the addition of multilayer graphene/MgAl₂O₄ composite powders. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 17:2. 645-656.
- Dippenaar R. 2005. Industrial uses of slag (the use and re-use of iron and steelmaking slags). *Ironmaking & Steelmaking* 32:1. 35-46.
- Dutta KS, y Chokshi YB. 2020. *Basic Concepts of Iron and Steel Making*. (Springer, editor.). Gujarat, India.
- Enriquez Berciano JL, Tremps Guerra E, de Elío de Bengy S, y Fernández Segovia D. 2009. Colada del acero. *Monografías sobre Tecnología del Acero. Parte II*. 79.
- Ewais EMM. 2004. Carbon based refractories. *Journal of the Ceramic Society of Japan* 112:1310. 517-532.
- Faghihi-Sani MA, y Yamaguchi A. 2002. Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks. *Ceramics International* 28:8. 835-839.
- Festo Automation S.A.U. 2019. Racores rápidos roscados QS. 04. 79.
- Fischer B, Behrends A, Freund D, Lupton DF, y Merker J. 1999. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals. *Platinum Metals Review* 43:1. 18-20.
- Fitchett AM, y Wilshire B. 1984a. Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia I. Pitch-Bonded Magnesia. *British Ceramic Transactions* 83. 54-59

- Fitchett AM, y Wilshire B. 1984b. Mechanical properties of carbon-bearing magnesia-II. Pitch- bonded magnesia graphite. *British Ceramic Transactions* 83. 59-62
- Fitchett AM, y Wilshire B. 1984c. Mechanical properties of carbon-bearing magnesia-III. Resin-bonded magnesia and magnesia- graphite. *British Ceramic Transactions* 83. 73-76
- Galliano P, Martorello L, Musante L, Simaro T, Rossi M, Ernst H, y Johnson D. 2014. Modeling and In-Plant Evaluation of Thermal Stresses in Steelmaking Ladles. *Advances in Science and Technology* 92. 310-318.
- Galliano P, y Cicutti C. 2018. The Impacts of Corrosion Damage - Effect of Ladle Lining Refractory on Steel Quality. En: *Corrosion of Refractories: The Impacts of Corrosion*. Germany: Göller Verlag GmbH. p 343-374. 343-374.
- Gass S. 2019. Efecto de las variables composicionales críticas en el comportamiento termomecánico de refractarios MgO-C.
- Gass SE, Galliano PG, y Tomba Martinez AG. 2021. Impact of preheating on the mechanical performance of different MgO-C bricks—Intermediate temperature range. *Journal of the European Ceramic Society* 41:October 2020. 3769-3781.
- Gencil O, Karadag O, Oren OH, y Bilir T. 2021. Steel slag and its applications in cement and concrete technology: A review. *Construction and Building Materials* 283. 122783.
- Ghosh NK, Ghosh DN, y Jagannathan KP. 2000. Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures. *British Ceramic Transactions* 99:3. 124-128.
- Gimenez A, Musante L, Zurzolo M, Capurro C, Cicutti CE, y Galliano P. 2016. Impacto de las condiciones térmicas de las cucharas durante paradas largas en la performance del revestimiento refractario. En: *21o Steel Conference IAS*. . p 563-569. 563-569.
- Gokce AS, Gurcan C, Ozgen S, y Aydın S. 2008. The effect of antioxidants on the oxidation behavior of magnesia – carbon refractory bricks. 34. 323-330.
- Goto K, Argent BB, y Lee WE. 1997. Corrosion of MgO-MgAl₂O₄ spinel refractory bricks by calcium aluminosilicate slag. *Journal of the American Ceramic Society*

80:2. 461-471.

Gu Q, Ma T, Zhao F, Jia Q, Liu X, Liu G, y Li H. 2020. Enhancement of the thermal shock resistance of MgO–C slide plate materials with the addition of nano-ZrO₂ modified magnesia aggregates. *Journal of Alloys and Compounds* 847. 156339.

Guo M, Parada S, Jones PT, Van Dyck J, Boydens E, Durinck D, Blanpain B, y Wollants P. 2007. Degradation mechanisms of magnesia-carbon refractories by high-alumina stainless steel slags under vacuum. *Ceramics International* 33:6. 1007-1018.

Hashemi B, Nemati ZA, y Faghihi-Sani MA. 2006. Effects of resin and graphite content on density and oxidation behavior of MgO-C refractory bricks. *Ceramics International* 32:3. 313-319.

Herrero Vázquez T. 2015. Estudio del efecto de la hidratación de la escoria blanca de acería de HEA: aplicación en pastas y morteros de cemento. 2015:c. 252.

Hu S, Zhu R, Liu R, y Dong K. 2018. Decarburisation behaviour of high-carbon MgO-C refractories in O₂-CO₂ oxidising atmospheres. *Ceramics International* 44:17. 20641-20647.

Iguchi Y, Narushima T, y Izumi C. 2001. Calorimetric study on hydration of CaO-based oxides. *Journal of Alloys and Compounds* 321:2. 276-281

Innocentini MDM, y Pandolfelli VC. 2001. Permeable Porosity of Refractory Castables Evaluated by the Water-Expulsion Porosimetry Technique. *Journal of the American Ceramic Society* 84:1. 236-238.

Jansen H. 2012. Carbon-Containing Refractories with Antioxidants in Laboratory and Practical Application. *Refractories worldforum*. 87-93.

Jiang H, Wang J, Wu S, Yuan Z, Hu Z, Wu R, y Liu Q. 2012. The pyrolysis mechanism of phenol formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability* 97:8. 1527-1533.

Jiang Y, Ling TC, Shi C, y Pan SY. 2018. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete—A review. *Resources, Conservation and Recycling* 136:April. 187-197.

- Juckes LM. 2003. The volume stability of modern steelmaking slags. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)* 112:3. 177-197.
- Jun L, y Fenghaixia L. 2015. Influence of carbones binder on the strength of Magnesia-Carbon materials. *:Ic3me*. 1815-1820.
- Kanthal. 2021. KANTHAL[®] AF - DATASHEET. Resistance heating wire and resistance wire. 1-3.
- Kasimagwa I, Brabie V, y Jönsson PG. 2014. Slag corrosion of MgO–C refractories during secondary steel refining. *Ironmaking & Steelmaking* 41:2. 121-131.
- Khanna R, Spink J, y Sahajwalla V. 2007. Role of ash impurities in the depletion of carbon from alumina-graphite mixtures in to liquid iron. *ISIJ International* 47:2. 282-288.
- Kundu R, y Sarkar R. 2021. MgO-C Refractories: A Detailed Review of These Irreplaceable Refractories in Steelmaking. 46-55.
- Lagoy PK. 1992. Toxic Equivalency Factors (TEFs) for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). 290-300.
- Lasquibar JI, y Ribera C. 1989. Refractarios de magnesia-carbono para cucharas. 28. 385-393.
- Lee WE, y Moore RE. 1998. Evolution of in Situ Refractories in the 20th Century. *410:190553*. 1385-1410.
- Lee WE, y Rainforth WM. 1994. Ch. 8 - Refractories.pdf. 453-507.
- Lee WE, y Zhang S. 1999. Melt corrosion of oxide and oxide-carbon refractories. *Intenational Materials Reviews* 44:3. 77-104.
- Lee WE, y Zhang S. 2004. Direct and indirect slag corrosion of oxide and oxide-c refractories, product refractory reaction product refractory reaction product. 309-320.
- Li X, Rigaud M, y Palco S. 1995. Oxidation Kinetics of Graphite Phase in Magnesia-Carbon Refractories. *Journal of the American Ceramic Society* 78:4. 965-971.

- Li X, Zhu B, y Wang T. 2012. Effect of electromagnetic field on slag corrosion resistance of low carbon MgO–C refractories. *Ceramics International* 38:3. 2105-2109.
- Liu Q-C, Chen D-F, Xu Y, y Newkirk JW. 2002. Corrosion resistance of MgO–C refractory to smelting reduction slag containing titania. *British Corrosion Journal* 37:3. 231-234.
- Liu D, y Cherns D. 2018. Nano-cracks in a synthetic graphite composite for nuclear applications. *Philosophical Magazine* 98:14. 1272-1283.
- Liu Y, Wang Q, Li G, Zhang J, Yan W, y Huang A. 2020. Role of graphite on the corrosion resistance improvement of MgO–C bricks to MnO-rich slag. *Ceramics International* 46:6. 7517-7522
- Liu Z, Yu J, Yue S, Jia D, Jin E, Ma B, y Yuan L. 2020. Effect of carbon content on the oxidation resistance and kinetics of MgO-C refractory with the addition of Al powder. *Ceramics International* 46:3. 3091-3098.
- Liu Z, Yuan L, Jin E, Yang X, y Yu J. 2019. Wetting, spreading and corrosion behavior of molten slag on dense MgO and MgO-C refractory. *Ceramics International* 45:1. 718-724.
- Louhenkilpi S. 2014. *Continuous Casting of Steel*. Elsevier Ltd.
- Lu TH, Chen YL, Shih PH, y Chang JE. 2018. Use of basic oxygen furnace slag fines in the production of cementitious mortars and the effects on mortar expansion. *Construction and Building Materials* 167. 768-774.
- Luz AP, Braulio MAL, Martinez AGT, y Pandolfelli VC. 2011. Thermodynamic simulation models for predicting Al₂O₃–MgO castable chemical corrosion. *Ceramics International* 37:8. 3109-3116.
- Luz AP, Leite FC, Brito MAM, y Pandolfelli VC. 2013. Slag conditioning effects on MgO-C refractory corrosion performance. *Ceramics International* 39:7. 7507-7515.
- Luz AP, y Pandolfelli VC. 2007. Review Article: Performance of the antioxidants in carbon containing refractories. *Cerâmica* 53:328. 334-344.

- Luz AP, Salomão R, Bitencourt CS, Renda CG, Lucas AA, Aneziris CG, y Pandolfelli VC. 2020. Thermosetting resins for carbon-containing refractories: Theoretical basis and novel insights. *Open Ceramics* 3:August. 100025.
- Luz AP, Souza TM, Pagliosa C, Brito MAM, y Pandolfelli VC. 2016. In situ hot elastic modulus evolution of MgO-C refractories containing Al, Si or Al-Mg antioxidants. *Ceramics International* 42:8. 9836-9843.
- Mahato S, y Behera SK. 2015. Oxidation resistance and microstructural evolution in MgO-C refractories with expanded graphite. *Ceramics International*. 1-9.
- Mahato S, Pratihari SK, y Behera SK. 2014. Fabrication and properties of MgO-C refractories improved with expanded graphite. *Ceramics International* 40:PB. 16535-16542.
- Manso JM, Losañez M, Polanco JA, y Gonzalez JJ. 2005. Ladle Furnace Slag in Construction. *Journal of Materials in Civil Engineering* 17:5. 513-518.
- Martín Y, García R, Solé RA, y Moineiro SR. 1996. Structural characterization of coal tar pitches obtained by heat treatment under different conditions. *Energy and Fuels* 10:2. 436-442.
- Matsui T, Ikemoto T, y Nakagawa Z. 2008. Effect of pore structure on slag penetration into sintered alumina body. *Journal of the Technical Association of Refractories* 28:3. 185-190.
- Matthews S, y Brown IWM. 2020. High temperature oxidation of Al₄C₃. *Corrosion Science* 173:June. 108793.
- Moliné MN. 2015. Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmósfera a alta temperatura. Proyecto final.
- Moliné MN. 2016. Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de refractarios MgO-C por la atmósfera a alta temperatura. *Avances en Ciencias e Ingeniería* 7:3. 1-10.
- Moliné MN, Martínez AAGT, y Galliano PG. 2021. Effect of Humidity on Steelmaking White Slag Weathering. *Metallurgical and Materials Transactions B*.

- Montenegro-Cooper JM, Celemín-Matachana M, Cañizal J, y González JJ. 2019. Study of the expansive behavior of ladle furnace slag and its mixture with low quality natural soils. *Construction and Building Materials* 203. 201-209.
- Mukherjee S, Pramanik S, y Mukherjee S. 2014. A comprehensive review of recent advances in magnesia carbon refractories. *InterCeram: International Ceramic Review* 63:3. 90-98.
- Muñoz V, y Tomba Martinez AG. 2013. Degradación Química y Mecánica de Materiales Refractarios Al₂O₃-MgO-C de Uso Siderúrgico.
- Muñoz V, Camelli S, y Tomba Martinez AG. 2017. Slag corrosion of alumina-magnesia-carbon refractory bricks: Experimental data and thermodynamic simulation. *Ceramics International* 43:5. 4562-4569.
- Muñoz V, Galliano PG, Brandaleze E, y Tomba Martinez AG. 2015. Chemical wear of Al₂O₃-MgO-C bricks by air and basic slag. *Journal of the European Ceramic Society* 35:5. 1621-1635.
- Murphy JN, Meadowcroft TR, y Barr P V. 1997. Enhancement of the Cementitious Properties of Steelmaking Slag. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36:5. 315-331.
- Musante L, Martorello LF, Galliano PG, Cavalieri AL, y Tomba Martinez AG. 2012. Mechanical behaviour of MgO-C refractory bricks evaluated by stress-strain curves. *Ceramics International* 38:5. 4035-4047.
- Nair SS, Saha T, Dey P, y Bhadra S. 2021. Thermal oxidation of graphite as the first step for graphene preparation: effect of heating temperature and time. *Journal of Materials Science* 56:5. 3675-3691.
- Najm O, El-Hassan H, y El-Dieb A. 2021. Ladle slag characteristics and use in mortar and concrete: A comprehensive review. *Journal of Cleaner Production* 288. 125584.
- Nishiyama N, y Yokoyama T. 2017. Permeability of porous media: Role of the critical pore size. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 122:9. 6955-6971,
- Oluwasola EA, Hainin MR, y Aziz MMA. 2014. Characteristics and utilization of steel slag in road construction. *Jurnal Teknologi* 70:7. 117-123.

- Ortega-López V, Manso JM, Cuesta II, y González JJ. 2014. The long-term accelerated expansion of various ladle-furnace basic slags and their soil-stabilization applications. *Construction and Building Materials* 68. 455-464.
- Papayianni I, y Anastasiou E. 2012. Effect of granulometry on cementitious properties of ladle furnace slag. *Cement and Concrete Composites* 34:3. 400-407.
- Pássera CL, Manfredi LB, y Tomba Martinez AG. 2021. Study of the Thermal Behavior of Organic Binders Used in Oxide-Carbon Refractory Bricks. *Metallurgical and Materials Transactions B* 52:June 2021. 1681–1694.
- Pássera CL, Tomba Martinez AG, y Manfredi LB. 2018. Estudio del comportamiento térmico y de ladrillos refractarios óxido-C.
- Peret C, Gregolin J, Faria L, y Pandolfelli V. 2007. Patent generation and the technological development of refractories and steelmaking. *Refractories Applications & News* 12:1. 10–14.
- Posch W, Presslinger H, y Hiebler H. 2002. Mineralogical evaluation of ladle slags at voestalpine Stahl GmbH. *Ironmaking & Steelmaking* 29:4. 308-312.
- Rand B, y McEnaney B. 1985. Carbon binder from polymeric resins and pitch. Part I- Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. *British Ceramic Transactions* 84:5. 157-165.
- Rastegar H, Bavand-vandchali M, Nemati A, y Golestani-Fard F. 2019. Phase and microstructural evolution of low carbon MgO-C refractories with addition of Fe-catalyzed phenolic resin. *Ceramics International* 45:3. 3390-3406.
- Redecker L, Sax A, Quirnbach P, y Jansen H. 2016. Reactions of Secondary Phases with Carbon in Magnesia-Carbon Bricks. *Journal of the American Ceramic Society* 99:11. 3761-3769.
- Ren X ming, Ma B yue, Li S ming, Li H xia, Liu G qi, Yang W gang, Qian F, Zhao S xian, y Yu J kun. 2021. Comparison study of slag corrosion resistance of MgO–MgAl₂O₄, MgO–CaO and MgO–C refractories under electromagnetic field. *Journal of Iron and Steel Research International* 28:1. 38-45.

- Reynaert C, y Szczerba J. 2020. Corrosion tests for refractory materials intended for the steel industry – a review. 64:3. 278-288.
- Rivas Mercury JM, De Aza AH, Turrillas X, y Pena P. 2003. Hidratación de los cementos de aluminatos de calcio. Parte II: Efecto de las adiciones de sílice y alúmina. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio 42:6. 361-368.
- Robin JM, Berthaud Y, Schmitt N, Poirier J, y Themines D. 1998. Thermomechanical behaviour of magnesia-carbon refractories. British Ceramic Transactions 97. 1-10.
- Sadrnezhaad SK, Mahshid S, Hashemi B, y Nemati ZA. 2006. Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks. Journal of the American Ceramic Society 89:4. 1308-1316.
- Sadrnezhaad SK, Nemati ZA, Mahshid S, Hosseini S, y Hashemi B. 2007. Effect of Al antioxidant on the rate of oxidation of carbon in MgO-C refractory. Journal of the American Ceramic Society 90:2. 509-515.
- Santamaría-Vicario I, Rodríguez A, Junco C, Gutiérrez-González S, y Calderón V. 2016. Durability behavior of steelmaking slag masonry mortars. Materials and Design 97. 307-315.
- Santamaria A, Faleschini F, Giacomello G, Brunelli K, San José JT, Pellegrino C, y Pasetto M. 2018. Dimensional stability of electric arc furnace slag in civil engineering applications. Journal of Cleaner Production 205. 599-609.
- Schacht CA. 2004. Refractories handbook. Refractories Handbook. 1-501.
- Schmitt N, Hernandez Î, Lamour V, Berthaud Y, Meunier P, y Poirier J. 2000. Coupling between kinetics of dehydration , physical and mechanical behaviour for high alumina castable. Cement and Concrete Research 30. 1597-1607.
- Senneca O. 2017. Oxidation of Carbon: What We Know and What We Still Need to Know. Energy Procedia 120. 62-74.
- Setién J, Hernández D, y González JJ. 2009. Characterization of ladle furnace basic slag for use as a construction material. Construction and Building Materials 23:5. 1788-

1794.

Shaobai S, Bo R, Yibio X, y Yawei L. 2016. Improvement of gaseous corrosion resistance of refractories by pore structure design according to the seepage flow model. *WorldForum* 8:3. 111-117.

Shen K, Cao X, Huang ZH, Shen W, y Kang F. 2021. Microstructure and thermal expansion behavior of natural microcrystalline graphite. *Carbon* 177. 90-96.

Shi C. 2002. Characteristics and cementitious properties of ladle slag fines from steel production. *Cement and Concrete Research* 32:3. 459-462.

Shi C. 2004. Steel Slag - Its Production, Processing, Characteristics, and Cementitious Properties. *Journal of materials in civil engineering* 16:3. 230-236.

Shi T, Zhu L, Yin Z, Shen X, Lv Z, Wu X, Min X, Liu YG, Fang M, et al. 2019. Preparation and Properties of MgO-C Refractories Using Sucrose as Binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 678:1.

Shigeki U, y Ichikawa K. 1998. High-Temperature Properties of Unburned MgO – C Bricks Containing. 16. 2910-2916.

Snead LL, Hoelzer DT, Rieth M, y Nemith AAN. 2019. Chapter 13 - Refractory Alloys: Vanadium, Niobium, Molybdenum, Tungsten. Elsevier Inc.

Sudha PN, Sangeetha K, Kumari AVJ, Vanisri N, y Rani K. 2018. Corrosion of ceramic materials. Elsevier Ltd.

Sunayama H, y Kawahara M. 2003. Measurement of the oxidation rate of Mg-O brick with a thermobalance. *Journal of the Technical Association of Refractories* 23. 152-155.

Tossavainen M, Engstrom F, Yang Q, Menad N, Lidstrom Larsson M, y Bjorkman B. 2007. Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste Management* 27:10. 1335-1344.

Toyo Tanso. 2016. Producto de grafito de carbono. Guanajuato, México.

UNESID. 2011. Ficha técnica - Escorias de acería de horno de arco eléctrico. Madrid -

España.

Urbain G, Ambier F, Deletter M, y Anseau MR. 1981. Viscosity of Silicate Melts. *British Ceramic Society* 80:4. 139-141.

Urbain G, Bottinga Y, y Richet P. 1982. Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46:6. 1061-1072.

Waligora J, Bulteel D, Degrugilliers P, Damidot D, Potdevin JL, y Measson M. 2010. Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach. *Materials Characterization* 61:1. 39-48.

Wang G, Wang Y, y Gao Z. 2010. Use of steel slag as a granular material: Volume expansion prediction and usability criteria. *Journal of Hazardous Materials* 184:1-3. 555-560.

Wang Q, Qi F, He Z, Li Y, y Li G. 2018. Effect of graphite content and heating temperature on carbon pick-up of ultra-low-carbon steel from magnesia-carbon refractory using CFD modelling. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 120. 86-94.

Wen K, Marrow J, y Marsden B. 2008. Microcracks in nuclear graphite and highly oriented pyrolytic graphite (HOPG). *Journal of Nuclear Materials* 381:1-2. 199-203.

Xiao J, Chen J, Wei Y, Zhang Y, Zhang S, y Li N. 2019. Oxidation behaviors of MgO-C refractories with different Si/SiC ratio in the 1100–1500 °C range. *Ceramics International* 45:17. 21099-21107.

Xu Y, Sang S, Li Y, Ren B, Zhao L, Li Y, y Li S. 2014. Pore structure, permeability, and alkali attack resistance of Al₂O₃-C Refractories. *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science* 45:6. 2885-2893.

Yang Y, Raipala K, y Holappa L. 2014. *Ironmaking*. Elsevier Ltd.

Yang Y, Yu J, Zhao H, Zhang H, Zhao P, Li Y, Wang X, y Li G. 2020. Cr₇C₃: A potential antioxidant for low carbon MgO–C refractories. *Ceramics International* 46:12. 19743-19751.

- Yi H, Xu G, Cheng H, Wang J, Wan Y, y Chen H. 2012. An Overview of Utilization of Steel Slag. *Procedia Environmental Sciences* 16. 791-801.
- Yi YR, Lin Y, Du YC, Bai S qi, Ma Z le, y Chen Y guang. 2021. Accelerated carbonation of ladle furnace slag and characterization of its mineral phase. *Construction and Building Materials* 276. 122235.
- Yildirim IZ, y Prezzi M. 2011. Chemical, Mineralogical, and Morphological Properties of Steel Slag. *Advances in Civil Engineering* 2011. 463638.
- Yüksel İ. 2017. A review of steel slag usage in construction industry for sustainable development. *Environment, Development and Sustainability* 19:2. 369-384.
- Zhang S, y Lee WE. 2001. Influence of additives on corrosion resistance and corroded microstructures of MgO–C refractories. *Journal of the European Ceramic Society* 21:13. 2393-2405.
- Zhang S, y Lee WE. 2003. Improving the water-wettability and oxidation resistance of graphite using Al₂O₃/SiO₂ sol-gel coatings. *Journal of the European Ceramic Society* 23:8. 1215-1221.
- Zhang S, Marriott NJ, y Lee WE. 2001. Thermochemistry and microstructures of MgO–C refractories containing various antioxidants. *Journal of the European Ceramic Society* 21:8. 1037-1047.
- Zhao J, Liu Q, y Fang K. 2020. Optimization of f-MgO/f-CaO phase in ladle furnace slag by air rapidly cooling. *Materials Letters* 280. 128528.
- Zhu T, Li Y, y Sang S. 2019. Heightening mechanical properties and thermal shock resistance of low-carbon magnesia-graphite refractories through the catalytic formation of nanocarbons and ceramic bonding phases. *Journal of Alloys and Compounds* 783. 990-1000.
- Zhu T, Li Y, Sang S, Jin S, y Wang H. 2014. Formation of hollow MgO-rich spinel whiskers in low carbon MgO-C refractories with Al additives. *Journal of the European Ceramic Society* 34:16. 4425-4432.