



*Facultad de Ingeniería*



UNIVERSIDAD NACIONAL  
DE MAR DEL PLATA

**Proyecto Final**  
**Ingeniería en Materiales**

**Marcos N. Moliné**

**IMPLEMENTACION DE UN EQUIPO PARA EVALUAR LA  
DEGRADACION QUIMICA DE MATERIALES REFRACTARIOS  
POR LA ATMOSFERA A ALTA TEMPERATURA**

**Dirección**

**Dra. Analía G. Tomba Martínez, Dra. María Andrea Camerucci**

**División Cerámicos-INTEMA**

**Marzo 2015**



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

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

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



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

## **Agradecimientos**

*Esta tesis es la culminación de años de estudio, años en los cuales mucha gente me acompañó y me brindó fuerzas para continuar. Alcanzando el final, quisiera agradecerles a todas estas personas.*

*Por el apoyo incondicional de toda mi familia, impulsándome a seguir adelante en todo momento, porque gracias a ellos logré ser lo que soy. Agradecer especialmente a las dos mujeres que siempre me ayudaron a ver el camino, mi mamá, Carina, y mi hermana, Paz. A mi hermanito, Waltercito por la alegría y la descarga a tierra. Y a mi abuelo, amigo y compañero, gracias por todos los valores que me enseñaste, por enseñarme que siempre podemos superar los problemas.*

*A esos amigos que nunca dejan de sorprenderte, compartiendo alegrías y tristezas, que están cuando los necesitas y te ayudan en los momentos más difíciles. A Vani y Eze, que sin ellos hubiese sido difícil llegar. Y a mi teacher Martin, a Day y Lupe.*

*Al personal técnico del INTEMA, Martin Lere, Fernando Trabadelo, Héctor Asencio y Juan Asarou, por la ayuda profesional en ejecución de tareas experimentales y la resolución de cuestiones que surgieron durante el desarrollo del proyecto.*

*A los integrantes de la División Cerámicos, en especial a Sebastián Gass, Leandro Ramajo, Miriam Castro, Pablo Botta, Mariano Talou y Laura Sandoval, por su desinteresada colaboración y sus sugerencias, que resultaron muy útiles para mi trabajo.*

*Al Dr. Miguel Ponce, por facilitarme el acceso a elementos que aportaron significativamente a la implementación del equipo diseñado*

*Al Ing. Felipe Olivo, por la orientación en aspectos críticos del diseño del equipo.*

## INDICE

<b>INTRODUCCION .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

### **Capítulo 1 - ANTECEDENTES**

1- Materiales refractarios MgO-C .....	3
1.1- Características generales .....	3
1.2- Reacciones químicas que involucran gases .....	4
2- Revisión de estudios experimentales previos .....	5

### **Capítulo 2 – DISEÑO DE PARTIDA DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA**

1- Esquema de partida .....	9
2- Elementos disponibles .....	10
2.2- Horno .....	10
2.3- Cámara de reacción .....	11
2.4- Caudalímetros .....	11
2.4.1- Selección del caudalímetro .....	12
2.4.2- Funcionamiento del flotámetro .....	13
2.4.3- Características de los flotámetros disponibles .....	15
2.5- Analizadores de gases .....	16
2.5.1- Características y funcionamiento de los analizadores de gases disponibles .....	17
2.5.2- Condiciones de operación durante el ensayo .....	20
2.6- Suministro de gases: tubos y válvulas reguladoras .....	23
2.7- Elementos de seguridad personal .....	23
3- Elementos a incorporar .....	24
3.1- Balanza .....	24
3.1.1- Selección de la balanza .....	25
3.1.2- Sujeción de la probeta .....	26
3.2- Sistema de pre-calentamiento de los gases .....	26
3.3- Cierre de la cámara .....	27

### **Capítulo 3 - PUESTA A PUNTO DE COMPONENTES**

1- Sistema horno-cámara: condición inicial .....	28
1.1- Ensayos .....	28
1.1.1- Acondicionamiento del sistema horno-cámara .....	28
1.1.2- Condiciones de los ensayos y resultados .....	30
2- Sistema horno-cámara: modificación .....	33
2.1- Perforación del techo del horno .....	34
2.2- Impacto de la modificación del horno .....	35
2.2.1- Elementos calefactores .....	35
2.2.2- Temperatura en la cámara de reacción .....	36
3- Analizadores de gases .....	38
3.1- Puesta a punto de la sonda de oxígeno .....	38
3.1.2- Acondicionamiento del sistema de medición .....	38

3.1.3-Resultados .....	39
3.2-Puesta a punto del analizador de gases de combustión .....	40
3.2.1-Acondicionamiento del sistema de medición .....	41
3.2.2-Resultados .....	45
4-Sistemas de pre-calentamiento de gases .....	47
4.1-Cámara pre-calentadora .....	47
4.1.1-Ensayos de prueba .....	48
4.2-Serpentín de vidrio de cuarzo .....	50
4.2.1-Cálculos térmicos .....	51
4.2.2-Ensayos de prueba .....	53
5-Cierre de la cámara de reacción .....	56
5.1- Tipos de cierre evaluados .....	56
5.2-Ensayo de prueba del cierre definitivo .....	62
6-Balanza: sujeción de la probeta .....	65

#### **Capítulo 4 – DISEÑO FINAL DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA**

1- Diseño final propuesto .....	67
1.1-Diseño y construcción de la estructura soporte .....	68
1.2-Colocación de dispositivos .....	69
1.3-Condiciones de operación .....	70
2- Implementación del equipo: ensayos de prueba .....	70
2.1- Prueba del sistema de medida de peso .....	71
2.1.1- Condiciones experimentales del ensayo .....	71
2.1.2- Resultados y discusión .....	71
2.2-Ensayos con materiales refractarios de MgO-C .....	73
2.2.1- Materiales a ensayar .....	73
2.2.2- Acondicionamiento de las probetas .....	74
2.2.3- Condiciones experimentales de los ensayos .....	75
2.2.4- Resultados y discusión .....	77

#### **Capítulo 5 – MEJORAS PROPUESTAS**

1-Mejoras a corto plazo .....	81
2-Mejoras a largo plazo .....	84

#### **Anexos**

1- Anexo I .....	86
2- Anexo II .....	88
3- Anexo III .....	89
4- Anexo IV .....	91

<b>REFERENCIAS</b> .....	92
--------------------------	----

## INTRODUCCION

La corrosión de los materiales refractarios es una de las formas de degradación más severas, que en muchos casos limitan su vida útil. Este proceso ha recibido mucha atención por parte de los fabricantes y consumidores de estos materiales, que ha generado un tratamiento extenso en la literatura científico-técnica, existiendo una base teórica sólida sobre los principales procesos involucrados, sobre todo en lo concerniente al ataque por escorias líquidas. Sin embargo, la situación de la corrosión por gases es diferente, siendo el número de reportes disponibles significativamente más bajo y más limitado el conocimiento de los fundamentos teóricos.

Por otra parte, se ha reconocido que la corrosión de los materiales refractarios, ya sea líquida o gaseosa, es un proceso muy complejo, que combina no sólo degradación química sino también física y mecánica; esto da origen a la dificultad, también reconocida, de evaluar la corrosión a escala laboratorio por la elevada cantidad de variables que la determinan. De la mano de esta limitación, las bases teóricas y las herramientas termodinámicas son insuficientes para estimar el comportamiento a la corrosión de un dado material bajo condiciones específicas, por lo que no es posible prescindir de los ensayos experimentales. Este escenario revela la necesidad de elaborar una metodología experimental y analítica para abordar el problema en sus aspectos relevantes y de esta forma, poder establecer conclusiones claras sobre la degradación química que deriven en un mejor rendimiento del refractario (con el consecuente aumento de vida útil y disminución del impacto ambiental). Esta necesidad es aún más crítica para la degradación química de materiales refractarios por gases o vapores de la atmósfera circundante, dado lo limitado del volumen y el tipo de tratamiento de las investigaciones en la temática.

Dentro de la industria siderúrgica, la principal consumidora de materiales refractarios, los ladrillos de MgO-C ocupan una posición de relevancia en cuanto a su rendimiento en servicio y al nivel de consumo. La presencia de grafito, en combinación con los otros componentes que incluyen el óxido, un ligante orgánico y en muchos casos, un aditivo metálico, los hace susceptibles a los gases de la atmósfera circundante ya a temperaturas relativamente bajas (300°C). Los trabajos de investigación reportados sobre la degradación química por gases de este tipo de refractarios frecuentemente estudian la oxidación por oxígeno, atmosférico o puro; en algunos sólo se utilizan las medidas de los principales indicadores de oxidación sobre las probetas (pérdida de peso, área descarburizada) mientras que los que estudian la cinética de las reacciones suelen hacer uso del registro continuo de las variaciones de peso durante los tratamientos térmicos. Mucho menos común es la evaluación de otras composiciones gaseosas que prevalecen en el servicio de distintas instalaciones y localizaciones (CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vapores de óxidos y del metal fundido, etc.) y de la modificación de la composición de la fase gaseosa durante la corrosión, que completa la descripción de los productos de reacción.

Además de los indicadores que caracterizan la resistencia a la corrosión, el conocimiento de los mecanismos de reacción permite establecer los factores determinantes de la velocidad del proceso corrosivo, a partir de lo cual es posible elaborar recomendaciones sobre las características composicionales, microestructurales y texturales del material requeridas para mejorar su rendimiento e incluso, estrategias a implementar en planta para reducir el efecto de la corrosión.

Para formular mecanismos es necesario analizar los cambios mineralógicos y microestructurales que se producen en el refractario (por medio de técnicas como las microscopías óptica y SEM-EDS y la difracción de rayos X) y en el agente corrosivo. En sistemas que reaccionan con la atmósfera circundante, la dificultad asociada a la determinación de pequeñas cantidades de especies gaseosas a alta temperatura restringe la evaluación de la evolución de la fase no condensada. Es en relación a este enfoque experimental poco explorado que se desarrolló este Proyecto Final, orientado al estudio de la degradación química por gases calientes de refractarios de MgO-C de uso siderúrgico, mediante la implementación de un sistema superador de los ensayos actualmente disponibles en el laboratorio, el cual incluye el seguimiento de la degradación del material y de la composición de la fase gaseosa.

Este Proyecto Final forma parte del proyecto de investigación PICT2012 N°1215 “Degradación química de materiales refractarios de uso siderúrgico”, y es de relevancia tecnológica e impacto económico en la industria siderúrgica local, la cual ha manifestado sumo interés en el desarrollo de esta línea de trabajo, dada la posible aplicación de los resultados en la elaboración de estrategias en planta y en la selección y gestión de compra de materiales.

## **Objetivos**

Se planteó como objetivo general diseñar una metodología experimental y analítica a escala laboratorio mediante la cual abordar la evaluación del comportamiento de materiales refractarios de uso siderúrgico frente al ataque químico de gases calientes de diferente naturaleza. En particular, en este Proyecto Final se propuso diseñar, construir y poner a punto un equipo que supere en calidad y cantidad de información al equipamiento actualmente disponible en el laboratorio para llevar a cabo este tipo de evaluación en refractarios básicos conteniendo carbono (MgO-C), sensibles a gases oxidantes. En particular, se plantearon como mejoras la incorporación del seguimiento de la degradación del material y de la composición de la fase gaseosa durante los tratamientos térmicos. En el futuro, la información que se genere con este equipo, junto con el análisis post-ensayo del material y el uso de herramientas termodinámicas, permitirá elaborar mecanismos de reacción.

## Capítulo 1 - ANTECEDENTES

### 1- Materiales refractarios de MgO-C

#### 1.1- Características generales

Desde su aparición en el mercado a finales de los años '80, los refractarios de óxido-C se han consolidado como los principales materiales para el revestimiento de recipientes y piezas en contacto con acero líquido. Dentro de esta familia, los refractarios de MgO-C son los más usados en el revestimiento de trabajo de recipientes siderúrgicos como hornos de arco eléctrico, convertidores y cucharas. Estos han reemplazado a los ladrillos de dolomita (sin cocción) y los de magnesia (cocidos) empleados en este tipo de aplicaciones. El éxito que han tenido los refractarios de MgO-C radica en una especial combinación de propiedades: altas resistencias a la erosión, a la corrosión y al choque térmico, buena respuesta mecánica en caliente y moderada resistencia a la oxidación.

Los ladrillos de MgO-C son verdaderos compuestos, en los que cada constituyente contribuye a mejorar algún aspecto del comportamiento del conjunto. La magnesia (MgO, 50-90 % p/p) confiere resistencia a la oxidación, mientras que el carbono, generalmente presente como grafito (5-30 % p/p), mejora la resistencia al choque térmico al incrementar la conductividad térmica, y al ataque de la escoria al reducir la mojabilidad. A su vez, su morfología en escamas crea una estructura con alta porosidad y presencia de grietas, lo que favorece la tenacidad del compuesto. Para unir a los principales constituyentes se emplean ligantes orgánicos (3-7 % p/p): en principio se usó alquitrán y más tarde resinas fenólicas (novolaca ó resol). La unión la genera el enlace C-C derivado de la pirólisis de estas sustancias. Si bien las resinas presentan un menor impacto ambiental que el alquitrán, pueden producir efectos negativos sobre la rigidez y resistencia al choque térmico del refractario. Más recientemente, se han incorporado alquitranes modificados (conocidos comercialmente como Carbores), de menor toxicidad. Para reducir la oxidación del grafito, se agregan polvos metálicos como Al (el más usado), Si, Mg o aleaciones, que se oxidan preferencialmente frente al carbono generando fases como  $Al_4C_3$ , AlN,  $Al_2O_3$ , SiC, entre otras. Estos aditivos, además, aumentan la densidad y mejoran las propiedades mecánicas, principalmente a alta temperatura. El agregado de aditivos antioxidantes a la composición del ladrillo sólo se lleva a cabo cuando durante su servicio va a estar en contacto con la escoria (como es el caso del revestimiento de la 'línea escoria' en las cucharas).

Los ladrillos de MgO-C soportan un amplio rango de temperaturas durante el servicio, hasta 1600-1700°C, y severos ciclos térmicos. Las propiedades de estos materiales son variables y dependen no sólo del diseño original sino también de los cambios químicos y microestructurales producidos térmicamente, que además se ven severamente afectados por la atmósfera gaseosa: pirólisis del ligante orgánico, reacciones de los aditivos antioxidantes, reducción carbotermal de la magnesia, entre los más importantes. Varias de estas transformaciones degradan al material ya que involucran la pérdida de componentes y de cohesión de la estructura.



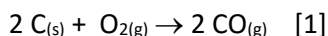
## 1.2-Reacciones químicas que involucran gases

A medida que aumenta la temperatura, los componentes de los refractarios MgO-C sufren transformaciones químicas, liberando gases a la atmósfera gaseosa, e incluso reaccionan con ella. A continuación se analizan las principales reacciones que involucran gases de diferente naturaleza para el caso de materiales MgO-C sin aditivos antioxidantes.

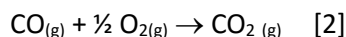
Cuando el ligante orgánico es sometido a temperaturas entre los 300 y 350°C, dependiendo de su naturaleza y la presión, comienza la *pirólisis* o escisión de la cadena hidrocarbonada (que, estrictamente hablando, es producto sólo del calor), con la consiguiente separación de las moléculas de agua, de las cadenas oligoméricas menos ligadas entre sí y del oligómero sin reaccionar. El proceso es muy complejo, incluyendo condensación, oxidación, deshidratación y reacciones de descomposición ocurriendo simultáneamente. El H<sub>2</sub>O se desprende durante todo el proceso hasta los 900°C, siendo el máximo entre 200 y 500°C. A temperaturas superiores a 400°C se forman CH<sub>4(g)</sub>, CO<sub>(g)</sub>, H<sub>2(g)</sub>, CO<sub>2(g)</sub>, derivados del benceno y fenol, y compuestos aromáticos policíclicos producto del colapso de la estructura polimérica. La presencia de oxígeno en la atmósfera modifica el mecanismo de reacción y la composición de los productos de escisión, además de catalizar la carbonización.

Como resultado del proceso de pirólisis se obtiene una estructura condensada C-C ('carbono residual'), cuyas características estructurales y propiedades dependen de la naturaleza del ligante orgánico. Las reacciones de condensación y volatilización que ocurren conllevan pérdidas de peso, contracción volumétrica e incremento de la porosidad. La contracción volumétrica que acompaña a estos cambios puede llegar al 50 % o más. Esta variación de volumen tan pronunciada puede ocasionar problemas de fisuración en materiales compuestos, dependiendo de la afinidad entre la fase orgánica y la otra fase.

Por encima de 700°C ocurre la oxidación directa de grafito por el oxígeno que esté presente en la atmósfera (reacción [1]):



Según el estudio de Li y col. (Li et al., 1995) en refractarios de MgO-C, el único producto de la oxidación de grafito a temperaturas superiores a 1000°C es CO<sub>2(g)</sub> formado por la combinación de CO<sub>(g)</sub> con O<sub>2</sub> a temperaturas < 900°C (reacción [2]):



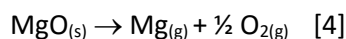
La oxidación de grafito es una de las principales causas de la degradación de los refractarios MgO-C, ya que implica la pérdida de uno de sus componentes claves y además genera porosidad, reduciendo la resistencia mecánica y química del ladrillo.

En contacto con carbono, la magnesia sufre una reacción conocida como 'reducción carbotermal' (reacción [3]), que se hace termodinámicamente favorable a temperaturas superiores a 1200°C,

dependiendo de las impurezas presentes y de las presiones parciales de los gases involucrados (Baudín y Álvarez, 1995; Baudín et al., 1999):



Esta reacción sólo se ha observado experimentalmente a temperaturas superiores a 1400°C debido a limitaciones cinéticas (Kashcheev y Serosa, 2006). Si bien no aparece explícitamente en la reacción [3], la presión de O<sub>2</sub> (P<sub>O<sub>2</sub></sub>) también tiene incidencia sobre su grado de avance, ya que interviene en la oxidación del grafito y la disociación del MgO (reacción [4]): una mayor P<sub>O<sub>2</sub></sub> inhibe la reducción carbotermal del MgO.



## 2-Revisión de estudios experimentales previos

Los trabajos que reportan estudios experimentales especialmente orientados a la reactividad de refractarios de MgO-C con gases, son escasos en número si se los compara con el volumen de artículos referidos a otros tópicos. Además, varios de ellos evalúan sólo el grado de reacción mediante el registro de indicadores de la degradación del material, como el área descarburizada o la pérdida de peso al final del tratamiento. Menos común es el registro de datos durante el propio tratamiento y el seguimiento de la atmósfera gaseosa (que es el tipo de evaluación en la que se pretende avanzar con el desarrollo de este Proyecto Final). Este tipo de trabajo ha servido de base para el diseño del equipo de corrosión gaseosa, y a continuación se revisan los principales artículos consultados. En todos los casos se analizan refractarios de MgO-C ligados con resinas fenólicas, sin antioxidantes, con el objetivo de evaluar aspectos de la oxidación de grafito.

En el reporte de Li y colaboradores (Li et al., 1994), los autores evalúan la oxidación por aire de refractarios MgO-C (15 % de grafito), utilizando una configuración de ensayo con la que buscan proveer al material de un entorno simétrico, para lo cual emplean probetas cilíndricas colocadas dentro de un horno tubular, con un flujo de gas, como se muestra en la Figura 1.1.

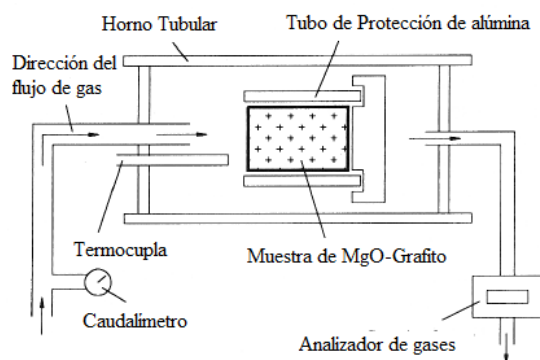


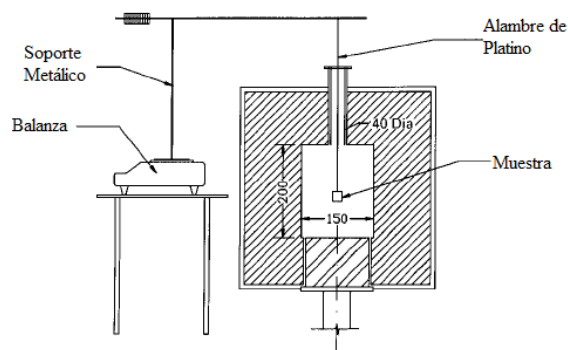
Figura 1.1. Esquema del equipo de Li y colaboradores (Fuente: Li et al., 1994).

Las probetas (44 mm de diámetro y 40 de longitud) fueron extraídas de ladrillos preparados en el laboratorio, y se carbonizaron a 1000°C por 10 horas en una atmósfera de CO para remover las especies volátiles. Dado que el objetivo del trabajo es el estudio de la oxidación del grafito, las probetas se trataron adicionalmente durante 50 horas a 400°C para eliminar el carbono secundario de la pirólisis de la resina fenólica.

Durante el ensayo se produce la oxidación unidireccional de la muestra refractaria, colocando un tubo protector para que sólo una de las caras quede expuesta al flujo directo del gas. Las muestras se trataron en aire entre 1000 y 1400°C por 20 horas, usando un flujo de 0,5 l/min; tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento se empleó un flujo de argón de alta pureza. Además, el equipo incorpora un analizador de gases CO y CO<sub>2</sub> (Figura 1.1), que registra en forma continua la concentración volumétrica de estas especies. Sin embargo, no se determina la pérdida de peso de la muestra en forma continua, sino al final de ensayos programados a ciertos tiempos (entre 2.5 y 15 horas).

El principal aporte del trabajo de Ghosh y colaboradores (Ghosh et al., 2000) es la incorporación de la medición de pérdida de peso en forma continua durante todo el ensayo; sin embargo, no se determina la composición de la atmósfera gaseosa. Los autores tienen como objetivo estudiar aspectos cinéticos de la oxidación de grafito en materiales (20 % de grafito) ligados con resina tipo resol. La oxidación de los refractarios se evaluó por medición de la pérdida de peso y además, se contempló el estudio posterior de la capa superficial descarburizada de las probetas. Las probetas utilizadas (cilindros de 25 mm de diámetro y 25 mm de altura) fueron preparadas en el laboratorio.

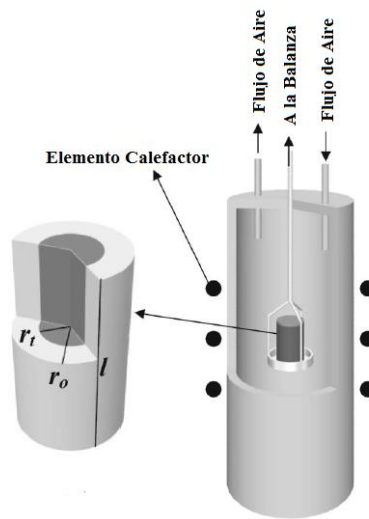
Para el registro continuo de peso fue necesario el posicionamiento vertical de la muestra, tal como muestra la Figura 1.2. Para esto se utiliza un horno eléctrico cilíndrico de ascenso, con una apertura para ingresar la muestra, y en cuyo centro se ubica la probeta suspendida mediante un hilo de Pt, que la asocia a una balanza electrónica exterior. El estudio se llevó a cabo en aire, a temperaturas entre 800° y 1600°C.



**Figura 1.2.** Esquema del equipo de Ghosh y colaboradores (Fuente: Ghosh et al., 2000).

En un equipo similar, Faghihi-Sani y Yamaguchi (Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002) estudiaron la cinética de oxidación por aire de materiales de MgO-C (10 % de grafito) preparados en el laboratorio.

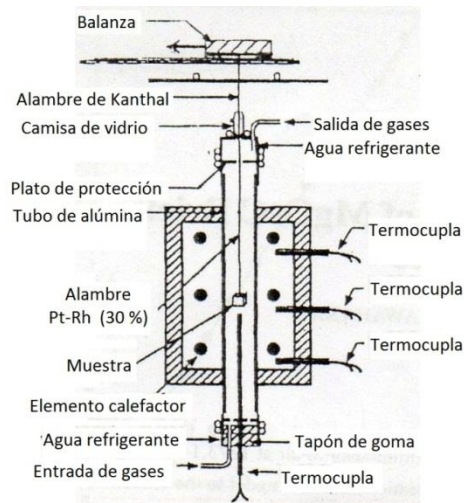
Previo a los ensayos, las probetas fueron tratadas a 400°C por 3 h en CO para remover especies volátiles provenientes del ligante orgánico, y posteriormente a 1300°C durante 3 h para estabilizar la estructura. En este trabajo, del cual se muestra un esquema en la Figura 1.3, se controla la atmósfera mediante la incorporación de un tubo de alúmina cerrado en uno de sus extremos, donde se hace incidir un flujo descendente de aire para que atraviese la muestra y vuelva a salir por la zona superior del tubo. La muestra cilíndrica se conecta a una balanza electrónica fuera del horno, con una configuración semejante al equipo anterior. Los autores evaluaron un rango de temperaturas hasta 1200°C, con el uso de mesetas a menores temperaturas que llegaron incluso a las 10 horas de permanencia.



**Figura 1.3.** Esquema del equipo de Faghihi-Sani y Yamaguchi (Fuente: Faghihi-Sani y Yamaguchi, 2002).

En los estudios de Sunayama y Kawahara (Sunayama y Kawahara, 2003), los autores utilizan una balanza para la medición de forma continua de la pérdida de peso en aire de ladrillos de magnesia-carbono (15 % de grafito) con liga resina fenólica, a 1000, 1200 y 1400°C. A diferencia de los otros reportes, los ladrillos estudiados fueron de origen industrial, siendo la geometría de probeta cúbica (2 cm de lado). Éstas fueron tratadas previamente en un crisol de grafito por 90 min a 1000°C para descomponer la resina fenólica.

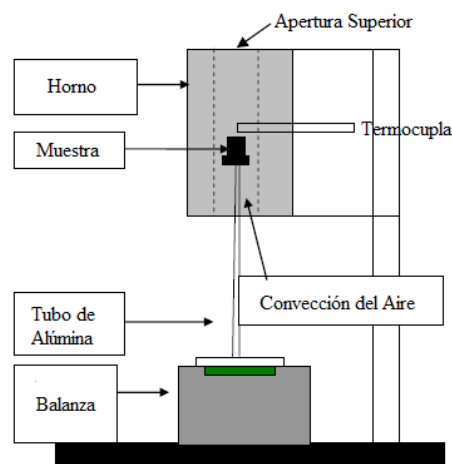
Un esquema del equipamiento utilizado se muestra en la Figura 1.4. La muestra es colocada dentro de un tubo de alúmina vertical abierto en los dos extremos, que se cierra con sellos enfriados por circulación de agua. El gas utilizado fue aire seco, a 3 l/min, el cual circula desde la entrada inferior del tubo hasta la salida ubicada en el extremo superior. El peso de la muestra es registrado mediante una balanza electrónica colocada por encima del horno. La probeta se sujeta a la balanza por medio de una cupla de alambres, tipo Kanthal en el exterior, mientras que en la zona de mayor temperatura (interior del horno) se utiliza Pt-Rh. El intervalo de muestreo utilizado en los estudios fue de 2 min durante los primeros 20 minutos de ensayo, y posteriormente se incrementó a 10 min.



**Figura 1.4.** Esquema del equipo de Sunayama y Kawahara (Fuente: Sunayama y Kawahara, 2003).

Además de obtener las curvas de pérdida de peso, los autores analizaron la microestructura final de las muestras mediante microscopía óptica.

En el trabajo de Sadrnezhaad y colaboradores (Sadrnezhaad et al., 2006) se utiliza un horno tubular, donde ambos extremos se encuentran abiertos a la atmósfera, en el que la convección natural del aire caliente genera la circulación necesaria. La probeta cilíndrica, cubierta en ambos extremos por placas de alúmina, tal de forzar una oxidación unidireccional, se coloca verticalmente sobre un tubo de alúmina que la liga a una balanza mediante la cual se registra el cambio de masa continua. En la Figura 1.5 se muestra un esquema del equipo. Los autores evaluaron probetas refractarias (14.3 % de grafito) de 30 mm de diámetro por 25 mm de altura, previamente tratadas a 600°C por 5 h en lecho de grafito. A la pérdida de peso durante los tratamientos, se sumó el análisis de las muestras tratadas por difracción de rayos X (DRX) al final del ensayo.

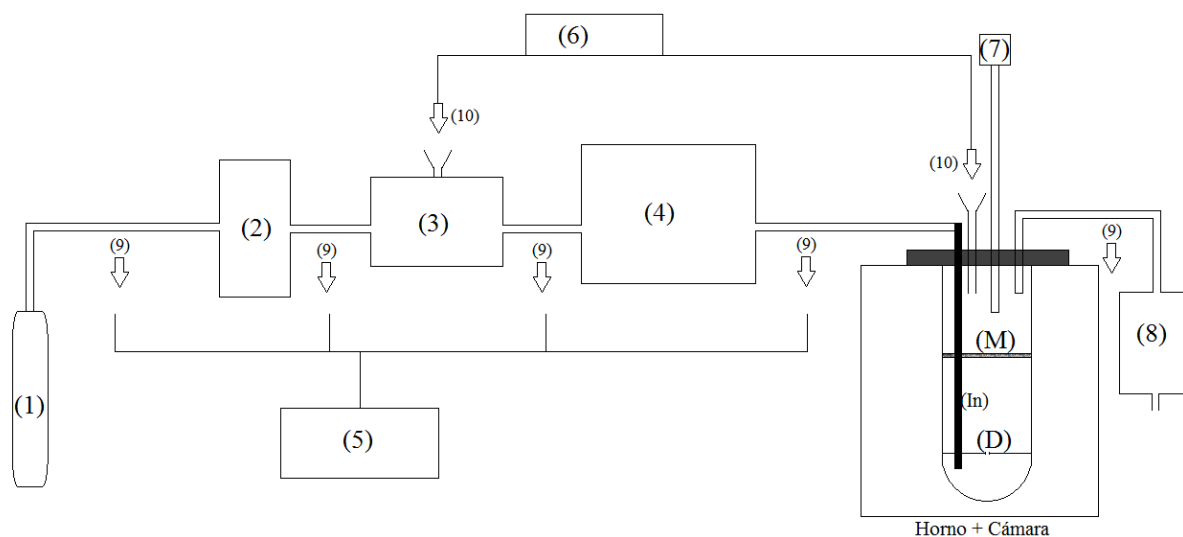


**Figura 1.5.** Esquema del equipo de Sadrnezhaad y colaboradores (Fuente: Sadrnezhaad et al., 2006).

## Capítulo 2 - DISEÑO DE PARTIDA DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA

### 1-Esquema de partida

Para el diseño del equipo de corrosión gaseosa de refractarios conteniendo carbono que se desea construir, objetivo de este Proyecto Final, se tomó como punto de partida un primer diseño llevado a cabo en el marco del proyecto PICT 2006 N°1887 “Degradación termoquímica y termomecánica de refractarios óxido-C de uso siderúrgico”. A partir del análisis crítico de este primer equipo se llegó al nuevo diseño que se describe en la Sección 1 del Capítulo 4. En la Figura 2.1 se muestra un esquema del diseño de partida.



- |   |  |
|---|--|
| (1) Tubo de gas comprimido  | (7) Sonda de oxígeno                                       |
| (2) Trampa de impurezas y condensados   | (8) Cromatógrafo   |
| (3) Cámara de pre-mezclado (para mezcla de gases)   | (9) Salida y entrada al sistema de caudalímetros           |
| (4) Sistema de pre-calentamiento de gases   | (10) Entrada y salida del Analizador de CO/CO <sub>2</sub> |
| (5) Sistema de caudalímetros  | (M) Muestra (diámetro equivalente al de la cámara)         |
| (6) Analizador de CO/CO <sub>2</sub> (con entrada a la cámara de reacción ó a la de pre-mezclado) | (In) Inyección de gas                                      |
|   | (D) Sistema difusor de los gases                           |

**Figura 2.1.** Diseño de partida del equipo de corrosión gaseosa.

El equipo diseñado se completaba con equipo de seguridad personal, dado que durante los tratamientos térmicos de los materiales refractarios de interés pueden emitirse gases irritantes o perjudiciales para la salud (como el caso del CO).

## 2-Elementos disponibles

De los elementos básicos para construir el equipo de acuerdo al diseño original, ya se contaba con varios de ellos, algunos adquiridos especialmente:

- horno eléctrico de cámara ( $T_{\text{máx}}$ : 1400°C)
- tubo de alúmina con un extremo abierto y otro cerrado como cámara de reacción
- flotámetros para aire, oxígeno y argón
- analizador de gas  $O_2$  para alta temperatura
- analizador de otros gases como CO,  $CO_2$ , NO y  $NO_2$  para alta temperatura
- válvulas reguladoras para diversos gases, entre los que se incluyen Ar,  $N_2$ , aire y  $O_2$ .

A continuación se describen las características principales de estos elementos, en relación a su función en el equipo.

### 2.2-Horno

El horno de cámara eléctrico, de diseño y construcción propios (Figura 2.2), cuenta con seis elementos calefactores de SiC expuestos, llegando a una temperatura máxima de 1400°C. Los elementos calefactores son cilíndricos, de 16,0x5,0x0,5 in<sup>3</sup> y 1,04  $\Omega$  de resistencia, y constan de diferentes zonas definidas como 'zona caliente' y 'zona fría'; la primera se ubica dentro del horno y es la encargada de aportar al sistema la energía necesaria, mientras que la segunda se encuentra fuera de la cámara del horno, donde se une a los contactos. La zona fría no puede tener temperatura muy elevada, por lo que se contempla una refrigeración forzada por ventiladores externos.

El volumen interno de la cámara (Figura 2.2b; la lapicera representa un parámetro de comparación conocido) es de aproximadamente 16 cm de ancho, 25 cm de largo y 20 cm de alto. La zona útil de trabajo se ve reducida por la presencia de los elementos calefactores y la termocupla de control, dejando libre solamente 10 cm de ancho y 21 cm de largo.

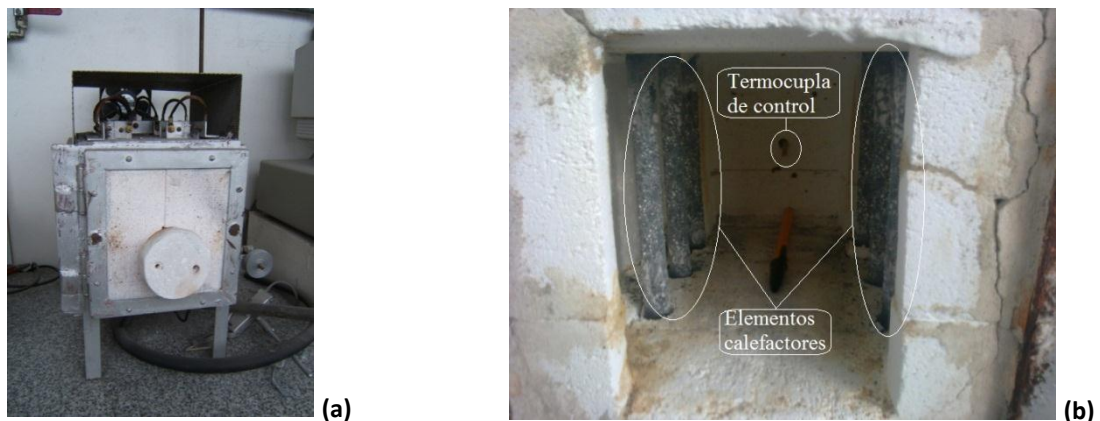


Figura 2.2. Horno eléctrico de cámara: (a) vista exterior; (b) vista de la cámara.

La puerta del horno dispone de un orificio central para el ingreso del tubo de alúmina horizontalmente (Figura 2.2a). El control del horno se lleva a cabo mediante un programa especialmente diseñado, que permite diseñar rampas con velocidad de calentamiento y enfriamiento constantes, además de mesetas de temperatura.

Dado que el horno no es un equipo comercial sino que fue construido en el laboratorio, adolece de ciertas falencias, en especial en el aislamiento térmico. Por este motivo, para su correcto funcionamiento se deben cubrir posibles fugas de calor. Para esto se emplea manta térmica de  $ZrO_2-Al_2O_3$ , que es fácilmente trabajable con este fin, con la precaución de usar barbijo y guantes para la protección personal.

### 2.3-Cámara de reacción

Como cámara de reacción en la que se pueda contener y controlar la atmósfera gaseosa se utiliza un tubo de alúmina ( $Al_2O_3$ ) densa, que es un material cerámico inerte, altamente refractario ( $T_{fusión}$ : 2072 °C,  $T_{máx}$  de trabajo recomendada: 1750 °C), resistente mecánicamente (aproximadamente 350-450 MPa hasta 1000°C; Munro, 1997) y con porosidad abierta prácticamente nula. Una de las precauciones a tener en cuenta cuando se emplea alúmina densa en calentamiento o enfriamiento es su sensibilidad al choque térmico, que en este caso podría afectar negativamente al sistema si aparecen fisuras de origen térmico que pueden constituirse como posibles fugas de gas.

Teniendo en cuenta las dimensiones de la cámara del horno y las dimensiones estándar disponibles, se adquirió un tubo cerrado en un extremo, de las siguientes características que se listan a continuación (McDanel, 2009).

- Composición:  $Al_2O_3$  99,82 %,  $SiO_2$  0,06 %,  $CaO$  0,04 % (en peso)
- Densidad: 3,91 g/cm<sup>3</sup>
- Porosidad abierta: 0 %
- Resistencia mecánica a 20 °C → 380 MPa en flexión, 2650 MPa en compresión.
- Resistencia mecánica a 1000 °C → 165 MPa en flexión
- Máxima temperatura de uso sin carga: 1750 °C
- Diámetro externo: 69,85 ± 2,79 mm
- Espesor de la pared: 6 mm
- Longitud del tubo: 400 mm
- Velocidad de calentamiento recomendada para evitar choque térmico: 2,5 °C/min.

### 2.4- Caudalímetros

Un *caudalímetro* es un dispositivo que se utiliza para medir la cantidad de fluido que circula por un ducto (cañería, tubería, ríos, etc.) por unidad de tiempo, denominada 'caudal'. Esto puede ser medido en función del volumen (*flujo volumétrico*) o la masa (*flujo másico*) que pasa por un área



definida en función del tiempo. Si bien se usan diversas tecnologías para medir caudales, el caudalímetro con *desplazamiento positivo* -que utiliza el movimiento mecánico de un dispositivo que separa el fluido en porciones, como el caso de tornillos, engranajes o pistones, y que luego las cuenta en función del tiempo- es un instrumento único porque mide directamente el volumen real de gas o líquido. Generalmente se lo denomina de acuerdo al sistema que utiliza, como caudalímetro de engranaje o de pistón. Todos los demás tipos, como por ejemplo el caudalímetro de diferencial de presión o el ultrasónico, infieren el caudal realizando otro tipo de medición; por ejemplo, el ultrasónico obtiene su resultado de comparar la velocidad de una señal dentro de un fluido en movimiento con la misma señal en un fluido estanco. Los caudalímetros se conocen también como 'flujómetros', 'indicadores de flujo', 'medidores de líquido', etc., según la industria en la que se aplique. No obstante, la función de medición de caudal es siempre la misma.

Dentro del conjunto de instrumentos que conforman el equipo de medición de la corrosión gaseosa, se requiere un dispositivo que asegure una atmósfera conocida y controlada dentro de la cámara de reacción incluida en el horno al iniciarse el tratamiento. En estos ensayos, los caudalímetros sirven como nexo entre la fuente de gases y el interior de la cámara. Con la información que genera este instrumento para el tipo de gas que circula, se puede determinar en forma bastante precisa la concentración del gas de interés en la atmósfera a la que estará sometida la muestra, permitiendo controlar esta variable.

#### **2.4.1- Selección del caudalímetro**

##### **Tipos de caudalímetros:**

Dependiendo de varios factores, los caudalímetros pueden ser divididos en diferentes clases. El criterio más utilizado es el que los diferencia en función de cómo realizan la medición de caudal. Acorde a esto último, las tres clases principales de caudalímetros son:

- *volúmetricos*, en donde la señal de salida está directamente relacionada con el volumen que pasa por el medidor, como por ejemplo, el movimiento rotacional de un engranaje; entre ellos se incluyen los caudalímetros mecánicos de tornillo, de engranaje y visuales (llamados 'flotámetros', 'rotámetros' o 'medidores de área variable'), y los de diferencial de presión,
- *másicos*, en los cuales la señal de salida está directamente relacionada con la masa que pasa por el medidor; la forma de medir de estos dispositivos se basa en el principio de Coriolis (\*), y la ventaja sobre el volúmetrico es que la medida no depende de variaciones de densidad o la presencia de burbujas, condiciones en las que el caudal volumétrico multiplicado por la densidad no será exactamente el caudal másico. Además, estos pueden ser utilizados en fluidos no-newtonianos. Pueden mencionarse en este grupo a los de diferencial de presión, como los medidores de Coriolis y V-Cone, y a los de diferencial de temperatura,
- *de velocidad*, en los cuales, como lo indica su nombre, la señal se informa en función a la velocidad que pasa por el sensor ubicado dentro del dispositivo; entre los instrumentos que funcionan de esta forma se encuentran los caudalímetros electromagnéticos, mecánicos de molino, electrónicos de turbina, magnéticos, etc.

(\*) Efecto Coriolis: se observa en un sistema de referencia en rotación, cuando un cuerpo se encuentra en movimiento respecto de dicho sistema. Este efecto consiste en la existencia de una aceleración relativa del cuerpo en el sistema en rotación. Esta aceleración es siempre perpendicular al eje de rotación del sistema y a la velocidad del cuerpo. Debido a que el objeto sufre una aceleración desde el punto de vista del observador en rotación, es como si para éste existiera una fuerza sobre el objeto que lo acelera. A esta fuerza se la llama 'fuerza de Coriolis', y no es una fuerza real, en el sentido de que no hay nada que la produzca, dado que sólo se trata de inercia.

#### **Criterios de selección:**

No existe un caudalímetro universal que sea adecuado para cualquier aplicación. Para determinar cuál tipo utilizar se deben tener en cuenta una serie de cuestiones que pueden determinar ventajas y desventajas en el uso de cada dispositivo: el tipo de gas o líquido a ser medido, los caudales mínimos y máximos, el tipo de señal de salida que se requiere, el grado de precisión, la temperatura y viscosidad del fluido, la compatibilidad del fluido con los materiales de construcción del instrumento, la presión máxima en el lugar, la reducción de presión permitida, la peligrosidad del lugar en el que se colocará el medidor, si el flujo es continuo o intermitente y el precio.

En nuestro caso, se requiere la medida de caudales relativamente bajos (inferiores a 1 l/min, teniendo en cuenta lo reportado en la bibliografía, Capítulo 1 - Sección 2) de gases como argón, oxígeno, nitrógeno, en principio, a la entrada del horno. Teniendo en cuenta que se espera poder llevar a cabo (a largo plazo) estudios de la cinética de las reacciones químicas que involucran a estos gases, lo ideal sería utilizar un caudalímetro másico. No se espera una reducción de presión durante la medida, y puede considerarse que las temperaturas y presiones de trabajo son prácticamente los valores ambiente, para lo cual, además, el instrumento se colocará lo más alejado del horno posible, para evitar que se vea afectado por el calor. Finalmente, en base a los tratamientos que se prevé realizar en el sistema, se tuvo en cuenta que se puedan efectuar medidas de la masa de cada gas tanto en continuo como intermitentes.

Sin embargo, debido al elevado precio de los caudalímetros másicos, se decidió por utilizar un instrumento de tipo volumétrico (flotámetro o rotámetro) ya que, de acuerdo a lo expresado por el proveedor, pueden usarse alternativamente con la precaución de que los gases puedan ser considerados como ideales. Habiendo determinado el volumen, la utilización de la ecuación de los gases ideales permite obtener la masa de cada gas incorporada. En nuestro caso, al tratarse sólo de gases, los problemas que infieren a errores de cálculo del flujo másico (burbujas, incrustaciones ó comportamiento de fluido no-newtoniano) no estarán presentes, siempre y cuando se mantenga el gas limpio.

#### **2.4.2- Funcionamiento del flotámetro**

Los flotámetros son utilizados principalmente en casos donde la presión se mantiene constante, al igual que el caudal. Se basan en la medición del desplazamiento vertical de un elemento sensible, que se encuentra dentro del caudal a medir. En su forma más simple, consta de un tubo de vidrio de baja conicidad, en cuyo interior se encuentra el elemento sensible al caudal que circula por el tubo, al cual

se denomina 'flotador'. Bajo la acción de la corriente de líquido o gas el flotador se desplaza verticalmente, e indica directamente el caudal circulante sobre una escala graduada, o una altura que sirve como dato de entrada para determinar el caudal en una curva de calibración, que debe obtenerse experimentalmente. El elemento sensible o *flotante*, se construye por lo general de forma cilíndrica, con un disco en su extremo, y provisto de orificios laterales por donde circula fluido que inducen una rotación alrededor de su eje para propósitos de estabilidad y centrado. Existen también elementos sensibles de forma esférica, utilizados por lo general para medición de bajos caudales que carecen de rotación.

Un flotámetro está formado por los siguientes elementos constituyentes:

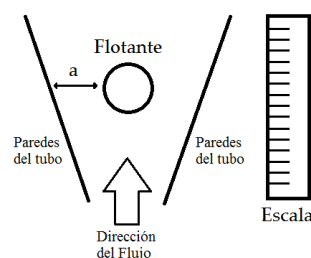
- *flotante*, del que hay disponible diversos diseños (picos, bolillas, bastones) en los cuales se minimiza la desviación de la linealidad;

- *tubo cónico* (o 'de medición'), que es un componente crítico del sistema, dado que la precisión del flotámetro depende de su calidad; la posición relativa del flotante con este tubo genera la medición de caudal deseada. Algunos de los tubos pueden poseer nervios para estabilizar el flujo, en particular en líquidos turbulentos. A su vez, estos pueden ser de material polimérico (acrílico), vidrio (de borosilicato) ó metal (acero inoxidable). Los dos primeros materiales sirven para fluidos transparentes, mientras que se utiliza metal para el caso de fluidos opacos, en donde el flotámetro viene con acoplamiento magnético, y la medición se realiza mediante un imán.

- *escala*, de lectura directa y en unidades volumétricas; en ella se tienen en cuenta datos de gravedad específica, viscosidad (en líquidos), presión de operación (gases), temperatura de operación y la unidad del caudal que informa.

El principio de funcionamiento de los flotámetros se basa en el equilibrio de fuerzas que actúan sobre el flotante. En efecto, la corriente de fluido que se dirige de abajo hacia arriba a través del tubo cónico del instrumento provoca la elevación del flotante hasta una altura en la que el área anular comprendida entre las paredes del tubo y el cuerpo del flotante adquiere una dimensión tal, que las fuerzas que actúan sobre el mismo se equilibran, y el flotante se mantiene estable (Figura 2.3). Las fuerzas que actúan sobre el flotante son tres, y de naturaleza distinta:

- de origen aerodinámico o resistencia aerodinámica  $D$ , actuando hacia arriba,
- de Arquímedes o empuje hidrostático  $E$ , también actuando hacia arriba,
- gravitatoria o peso  $W$ , actuando hacia abajo.



**Figura 2.3.** Elementos del flotámetro.

En condiciones de estabilidad, el flotante se mantiene a una altura constante, y el equilibrio de fuerzas es tal que la suma de  $D$  y  $E$  equilibran al peso, pudiendo plantearse la siguiente ecuación de equilibrio:

$$\sum F_{\text{flotante}} = D + E - W = 0 \rightarrow D + E = W \quad [\text{ec. 2.1}]$$

La conversión de la altura en la escala del flotámetro a valores de caudal se lleva a cabo mediante la *calibración* del instrumento. Usualmente, la curva de calibración es provista por el fabricante del caudalímetro; en el caso de no ser así, es necesario realizar dicha calibración. Si se van a medir líquidos, la calibración se realiza con agua, y en el caso de gases, se emplea aire. La conversión al fluido de trabajo, es decir aquél del que se necesita medir su caudal, se lleva a cabo usando una curva de calibración y la densidad del fluido a medir.

Recordando que los flotámetros deben ubicarse de forma que el tubo quede vertical, para su correcto funcionamiento se deben colocar filtros en su base para evitar atascamientos si el fluido contiene partículas sólidas.

#### **2.4.3- Características de los flotámetros disponibles**

En el equipo de corrosión gaseosa, y en base a los requerimientos establecidos anteriormente, ya se había definido la utilización de una serie de tres flotámetros (disponibles en el laboratorio al inicio del proyecto), constituida por instrumentos equivalentes, cada uno con las siguientes características (Bruno Schillig, 2008):

- Flotámetro para pequeño caudal marca Bruno Schillig, modelo UV-Rx/15
- tubo de medición cilíndrico con eje interior cónico, hecho de vidrio y fabricado por Brooks (Holanda)
- válvula de regulación (que sirve para ajustar el caudal cuando se desea controlar el flujo de gas)
- escala útil de 15 cm
- flotante tipo bolilla
- protección de acrílico
- rangos de medida: hasta 2 l/min de agua; hasta 60 l/min de aire (25°C y 1 bar)
- calibración (por normas IRAM 301 - ISO/IEC 17025) para aire (1 - 10 l/min), O<sub>2</sub> (0,5- 5 l/min) ó Ar (0,8 - 8 l/min)
- exactitud:  $\pm 2 \%$  a fondo de escala.

En la Figura 2.4 se muestran los tres flotámetros soportados en una estructura única de madera, construida con el objetivo de integrar el sistema al resto del equipo.



**Figura 2.4.** Sistema de flotámetros.

### **2.5- Analizadores de gases**

En general, un *sensor* es un dispositivo capaz de detectar magnitudes tanto físicas como químicas y transformarlas en una respuesta eléctrica. En el caso particular de un *sensor de gas*, el mismo sirve para detectar la cantidad de un dado gas presente en un sistema y registrar su presión parcial y cómo se modifican estas magnitudes en el tiempo.

El sensor de gas es el componente fundamental de lo que denominamos en adelante ‘analizadores de gases’. Existen diferentes clases de analizadores de este tipo, los cuales sirven para variadas aplicaciones. Pueden diferenciarse en función de varios parámetros, tales como: tipo y volumen de gas a medir, presión máxima requerida, características del gas que toma como referencia, modo en el que emplea la referencia, temperatura en servicio, capacidad y modo de registrar datos (con sensor interno o externo). Partiendo de estas diferencias se pueden encontrar diversas aplicaciones para dispositivos de este tipo, desde el uso doméstico hasta el industrial; ejemplos de estos casos son los pequeños detectores de gas natural en automóviles y aquéllos utilizados en la producción de centrales térmicas. Sin duda, uno de los sensores más difundidos en la actualidad es el responsable de detectar monóxido de carbono en el ambiente; este instrumento genera una respuesta eléctrica que generalmente está conectada con un dispositivo que alerta al grupo de personas presentes. Estos sensores pueden emplearse en hogares, automóviles, oficinas y comercios.

Teniendo en cuenta el tipo de estudio cinético que se desea llevar a cabo con el equipo en construcción, y que los gases son reactivos y/o productos de las reacciones que se desean analizar, los analizadores de gases son componentes esenciales. Se pretende que estos dispositivos, colocados dentro de la cámara de reacción, registren la evolución química de la atmósfera gaseosa. Por este motivo se necesitan analizadores para alta temperatura. En particular, y teniendo en cuenta el tipo de reacciones que se espera estudiar en refractarios conteniendo carbono, entre las cuales se encuentran la oxidación de este componente como una de las principales, se considera en principio la necesidad de determinar la cantidad de  $O_2$  presente y de otros gases como  $CO$  y  $CO_2$ .

### 2.5.1 Características y funcionamiento de los analizadores de gases disponibles

Previo al inicio de este proyecto, y en base a lo mencionado en el punto anterior, se contaba con dos analizadores de gases, ambos para alta temperatura:

- sonda de oxígeno de calidad de laboratorio (DS Probe de Australian Oxytrol System)
- analizador de gases, O<sub>2</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> (Sistema de análisis de productos de combustión Testo 350 – XL)

Ambos sensores son descriptos en mayor detalle a continuación.

#### Sonda de oxígeno de calidad de laboratorio DS Probe:

Este tipo de analizador (Figura 2.6) es utilizado únicamente para registrar la presencia y la concentración de oxígeno en la atmósfera gaseosa (Australian Oxytrol System, 2006). Su uso se restringe a pequeños volúmenes por lo cual es caracterizado como de uso en laboratorio.



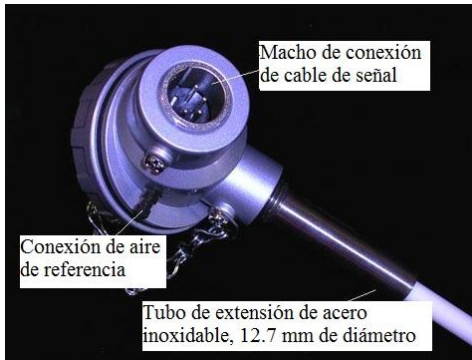
Figura 2.6. Sonda de oxígeno.

Consiste en un sensor a base de SIRO<sub>2</sub>, cuya composición está bajo licencia de empresas privadas, pero que se fundamenta en el uso de un electrolito de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) sólida, que es el elemento sensible a la concentración de O<sub>2</sub>. Además, el analizador tiene una cabeza pequeña con las salidas de la conexión eléctrica y la entrada para la instalación de una bomba como aire de referencia. El SIRO<sub>2</sub> se encuentra dentro de una vaina cerámica de 8 mm de diámetro, rodeada de un alambre que conecta el cabezal con la punta del sensor; este alambre (como cualquier otro cableado que fuera necesario) y los contactos son de Pt, para evitar roturas por temperaturas elevadas o por corrosión. La unión de la vaina cerámica con el cabezal es de acero inoxidable (12,7 mm de diámetro). El conjunto tiene una longitud de 1,2 m.

Dentro de la vaina cerámica también hay una termocupla tipo R, que permite informar la temperatura en la zona donde se esté registrando la concentración de oxígeno a través de una señal eléctrica de bajo voltaje.

El cabezal (Figura 2.7), del cual se obtienen las mediciones como señales eléctricas, no posee capacidad de informar por sí mismo los resultados registrados, por lo que es necesario la implementación de un dispositivo adicional que sea capaz de traducir magnitudes eléctricas activas (desde un multímetro, o Tester, hasta un conversor ADC que se conecta a una CPU). El cabezal consta de un enchufe de cable tipo cañón ('cannon') de 4-pines, que se corresponden a:

- Pin 1 → alambre Pt/Pt 13 % Rh de la termocupla tipo R
- Pin 2 → alambre Pt de la termocupla tipo R
- Pin 3 → conductor interno del sensor de oxígeno
- Pin 4 → conductor externo del sensor de oxígeno



**Figura 2.7.** Cabezal del analizador.

Se debe tener en cuenta que el cabezal informa una diferencia de voltaje por comparación con una referencia de aire limpio que debe ser suministrado por la conexión correspondiente. El proveedor recomienda que el aire tenga un flujo de 10 cm<sup>3</sup>/min (0,6 l/h), por lo cual se puede suministrar con una pequeña bomba de oxígeno (por ejemplo, la usada en peceras).

Acorde a los manuales del dispositivo, este analizador puede ser utilizado para medir desde oxígeno puro hasta una concentración de 10<sup>-24</sup> atm , en un rango de temperaturas que va desde los 700°C a 1700°C. Por debajo del límite inferior de temperatura, los resultados no son confiables. Para la instalación de la sonda en el lugar en el que se llevará a cabo el registro de la concentración de O<sub>2</sub> deben considerarse las siguientes pautas:

- ubicación vertical de la sonda; esto conserva su integridad mecánica, principalmente si la misma va a medir por encima de los 1100 °C, evitando los problemas de pandeo excesivo,
- de acuerdo al tamaño externo de la sonda, ésta debe ingresar por un orificio de 9,5 mm,
- durante las mediciones el cabezal debe encontrarse a menos de 60°C,
- la remoción de la sonda debe realizarse lentamente; si no es posible esperar a que el sistema se enfríe completamente, la sonda debe retirarse a 50 mm/min para evitar problemas de choque térmico,
- para una medición correcta de la atmósfera en el interior de un dispositivo, se recomienda sellar la entrada donde es colocado el sensor, evitando que el aire atmosférico interfiera en la señal.

### Sistema portátil de análisis de productos de combustión Testo 350 – XL:

Este instrumento posee la capacidad de medir diversas clases de gases en paralelo, ya que está equipado con celdas de medición de O<sub>2</sub>, CO, NO y NO<sub>2</sub> (Testo, 2008). Consiste en una unidad de control, el analizador de productos de la combustión y una sonda de muestreo (Figura 2.8).



**Figura 2.8.** Sistema de análisis de productos de combustión: (1) sonda de muestreo; (2) unidad de control; (3) analizador.

El dispositivo realiza la medición mediante la extracción de una muestra de gases de interés. Como se aprecia en la Figura 2.8, el sistema puede ser dividido en tres partes. La sonda de muestreo (1) es la que se inyecta en la cámara de gases, conectada mediante un extractor, y se comunica con el analizador (3). Finalmente la unidad de control (2) es el medio por el cual el usuario puede comunicarse con el sensor.

La *sonda de muestreo* puede ser considerada como una sección de la base del equipo; se fabrica a pedido, de acuerdo al ambiente donde se va a realizar la medición. Particularmente, la que fue solicitada para este equipo es una sonda de alúmina capaz de soportar hasta 1800°C en servicio. Debido a necesidades físicas, la misma posee 1 metro de largo, con un diámetro externo de 12 mm. Además, se le incorporó una termocupla, así como las conexiones correspondientes, para realizar las mediciones de temperatura durante el análisis. Dentro de esta sonda, las conexiones eléctricas poseen un adaptador de un material aislante térmico, aunque dichas conexiones no deberían exponerse a elevadas temperaturas, dado que el tubo colector tampoco es un buen conductor.

La *unidad de control* es la parte lógica de todo el sistema, mediante la cual el usuario puede tener acceso a la programación del dispositivo y a la recopilación de resultados. Los diferentes programas de medición que brinda el dispositivo son de larga duración ó de respuesta rápida. Para el primero, dicha unidad posee una impresora integrada donde registrar las mediciones realizadas, así como una memoria interna capaz de almacenar hasta 250000 lecturas. Para el segundo caso, posee la ventaja de ser extraíble de la base, con lo cual puede ser fácilmente manipulable.

El *analizador de gases* puede ser considerado como el corazón del sistema, dado que en éste se alojan los sensores, filtros y conexiones que hacen posible una medición segura. Una vez extraída la



muestra de gas mediante la sonda, se la hace pasar por una serie de filtros que aseguran no dañar los dispositivos internos, como los producidos por la termostatación de los gases, los cuales pueden producir condensados que son colectados en una trampa de líquidos. Además, se deben extraer las partículas sólidas, con lo cual posee un sistema de mallas capaz de aislarlas. Tanto los residuos líquidos como los sólidos son alojados en una cámara que posee una purga manual.

A los gases acondicionados se los hace pasar a través de las diferentes celdas de medición que registran la concentración del gas para la cual fue diseñada. En la Figura 2.9 se muestra la ubicación de dichas celdas en el analizador. La extracción de los datos se realiza mediante la conexión con la unidad de control, la cual puede ser colocada en conjunto con el analizador para alimentar de forma eléctrica ambos dispositivos (sin necesidad de usar baterías internas).

### 2.5.2-Condiciónes de operación durante un ensayo

A continuación se analizan en detalle las condiciones experimentales a las que podrían estar expuestos los analizadores en el funcionamiento durante un ensayo típico de refractarios conteniendo carbono, con el objetivo de determinar posibles limitaciones y/o precauciones en el uso de estos dispositivos.



Figura 2.9. Celdas del analizador.

#### Temperatura:

Las temperaturas a la que se llevarán a cabo los ensayos estarán en el rango de los 700 a los 1400°C. Los elementos de los analizadores que ingresan a la cámara deben soportar tales temperaturas, mientras que las partes que así lo requieran deben estar a temperatura ambiente (el cabezal de la sonda de oxígeno, por ejemplo). Para esto es necesario diseñar un soporte y una disposición adecuada, que además evite tensiones térmicas y rotura de elementos.

#### Volumen de la cámara:

Dado el tamaño de la cámara de reacción, la atmósfera gaseosa tendrá un volumen entre 0,5 y 1 l, aproximadamente. Si el dispositivo registra en forma directa (como es el caso de la sonda de

oxígeno), este pequeño volumen no impone restricciones sobre la medida. Sin embargo, si las mediciones que se deben efectuar implican la extracción de una porción de gases del interior (como ocurre con el analizador de gases de combustión), se debe contemplar el volumen o caudal de gases que requiere para realizar la medición.

#### **Gases presentes:**

Además de los gases que se desea determinar, debe considerarse la composición completa de la atmósfera gaseosa para saber si algunos componentes representan un 'veneno' para los analizadores, pudiendo adsorberse o reaccionar con dispositivos internos, lo cual puede interferir en la medida o perjudicar directamente el sensor, reduciendo su vida útil.

En el caso de los materiales refractarios a evaluar (ladrillos de MgO-C), durante un tratamiento térmico a alta temperatura pueden generarse gases provenientes de los principales componentes inorgánicos (MgO, grafito y aditivos antioxidantes) y también de la liga orgánica (resina ó alquitrán).


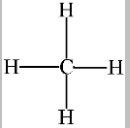


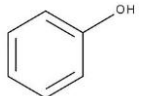
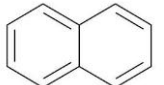
Considerando en principio los gases provenientes de los principales componentes de los materiales refractarios, MgO y C, estos gases serían CO, CO<sub>2</sub> y Mg, como ya se mencionó previamente en la Sección 1.2 del primer capítulo (reacciones [1] a [4]). Además, pueden estar presentes, aunque en muy baja concentración, otros óxidos gaseosos generados a partir de las impurezas (por oxidación o vaporización). Por ejemplo, la presencia de pirita (FeS) en el grafito puede llegar a ocasionar algún efecto negativo sobre los sensores, ya que a elevadas temperaturas se descompone en SO<sub>2(g)</sub> y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en presencia de oxígeno. Por este motivo, debe controlarse la calidad del grafito utilizado de modo de mantener el contenido de este tipo de impureza en un nivel mínimo.

Los gases provenientes de la pirólisis de la liga orgánica son más variados y pueden estar en mayor proporción. En la Tabla 2.1 se reportan el tipo de gases liberados cuando se usan ligantes como alquitranes o resinas fenólicas, así como una estimación de sus proporciones y temperaturas de evolución (Chen, 2001). El Grupo Benceno incluye sustancias como el propio benceno, tolueno, etilbenceno, xileno y trimetilbenceno mientras que fenol, 2-clorofenol, 2-metilfenol, 3-metilfenol y 4-metilfenol constituyen el Grupo Fenol. Finalmente, el Grupo PNA es el más numeroso, dado que incluye a los compuestos con doble anillo bencénico, como el naftaleno, acenaftileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzoantraceno, criseno, benzopireno, 2,3-benzofurano, 2-metilfurano, dibenzofurano.

Si bien todos los gases van a estar presentes durante la descomposición de cualquier ligante orgánico, dado que dependen del tipo de resina ó de alquitrán, de las impurezas y de las concentraciones utilizadas, se contemplaron todas las posibles sustancias gaseosas que pudieran afectar de alguna forma a los componentes de los analizadores. Para determinar en qué grado pueden afectar estos gases a los analizadores durante los tratamientos a elevada temperatura se realizó una consulta con los respectivos proveedores. En ambos casos se obtuvo una respuesta semejante, si bien los gases inorgánicos mencionados en la lista previa (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>(g)</sub>) no interfieren en las mediciones ni dañan los sensores, la sensibilidad de las celdas del analizador Testo y de la sonda hacia hidrocarburos insaturados es muy elevada, debiendo mantenerse en proporciones inferiores a 10 ppm. Como se puede apreciar en la Tabla 2.1, sin importar qué tipo de ligante se

utilice, se liberan hidrocarburos y las concentraciones pueden implicar un peligro para los sensores. En el caso del analizador Testo, el daño producido por el elevado contenido de estos gases implicaría el cambio de la celda y, en su defecto, del filtro que lo conecta, mientras que en el equipo DS implicaría cambiar prácticamente todo el equipo.

**Tabla 2.1.** Gases producidos en la pirólisis de un refractario MgO-C (95 N<sub>2</sub>/5 O<sub>2</sub>).

Gas desprendido	Rango <sup>(1)</sup> (°C)	T <sub>máx</sub> <sup>(2)</sup> (°C)	Proporción <sup>(3)</sup>	Estructura química
H <sub>2</sub> O	200-500	900	elevada	
H <sub>2</sub>	400-700	1000	muy elevado	H : H
CH <sub>4</sub> y otros hidrocarburos de bajo peso molecular	350-600	900	elevada	
CO <sub>2</sub>	400-600	900	muy baja	O=C=O
CO	400-600	900	elevada	
Grupo Benceno	480	700	resina: muy baja alquitrán: baja	
Grupo Fenol	300	700	resina: moderada alquitrán: baja	
Grupo PNA <sup>(4)</sup>	300-480	700	resina: muy bajo alquitrán: muy elevado	

<sup>(1)</sup> Rango de temperatura en el que se produce el gas

<sup>(3)</sup> muy elevado: > 4000 ppm  
elevado: 1000 ppm a 4000 ppm  
moderado: 100ppm a 1000ppm  
bajo: 10 ppm a 100 ppm  
muy bajo: 0 a 10 ppm

<sup>(2)</sup> Temperatura a la que la evolución es máxima

<sup>(4)</sup> PNA: Hidrocarburos aromáticos policíclicos

Teniendo en cuenta estas limitaciones, se estableció que para llevar a cabo tratamientos térmicos en los que es necesario emplear estos instrumentos, es necesario pirolizar previamente el ligante orgánico presente en los ladrillos de MgO-C, lo cual es una práctica común en el estudio de este tipo de materiales, como se describió en la Sección 1.2 del Capítulo 1.

## 2.6-Suministro de gases: tubos y válvulas reguladoras

En el diseño de partida, la composición de la atmósfera gaseosa se genera mediante el suministro de ciertos gases como aire sintético, oxígeno ó argón (en principio, ya que a más largo plazo se planea utilizar mezclas de gases) comprimidos en tubos de 2 a 11 m<sup>3</sup>. Los tubos de menos de 8 m<sup>3</sup> de volumen alcanzan una presión interna de 150 bares, mientras que los que poseen un volumen mayor llegan hasta 210 bares. Los tubos son suministrados por un proveedor local.

Las válvulas reguladoras (o 'reguladores') conectan los tubos de gases al sistema, permitiendo controlar la presión de salida de los mismos. Para un correcto funcionamiento de los flotámetros, se requiere que la presión de salida del gas del tubo sea de 1 bar, que es el valor en el que han sido calibrados, permitiendo una lectura directa de la escala (caso contrario, se requeriría una recalibración). Con el objetivo de ser usados en este equipo se adquirieron dos reguladores Airflow, cuyas características se describen a continuación.

- Fichas de conexión a los tubos de gas: uno macho y el otro hembra, utilizables en diversas clases de gases.
- Dos barómetros incorporados:
  - \*medidor de presión interna del tubo, de capacidad hasta 300 bares y precisión  $\pm 10$  bar,
  - \*medidor de salida de presión, de capacidad hasta 4 bar y precisión  $\pm 0,2$  bar,
- Ficha de salida, conexión para manguera de alimentación
- Válvula de regulación de salida de presión
- Doble válvula de seguridad:
  - \*alivio de presión, de resorte, retornable
  - \*tipo tapón, o retornable

## 2.7-Elementos de seguridad personal

Algunos de los gases involucrados en las reacciones que sufren los refractarios MgO-C (Sección 1.2 del Capítulo 1), como es el caso del CO, son tóxicos a partir de una cierta concentración. Por este motivo, los elementos de seguridad para proteger a la persona que esté ejecutando los ensayos, que no pueden ser completamente automatizados por el momento, se consideraron como parte integrante del diseño del equipo. Con esta finalidad se incorporó un sistema para protección respiratoria y facial (Fravida), que consta de un equipo de línea de aire para espacios confinados, combinado con una escafandra que consta de protección facial, auditiva y corporal (Figura 2.5).

El equipo de línea de aire está compuesto por un filtro de aire de 5000 cm<sup>3</sup>, que consta de 2 etapas con cilindros y tapas de acero inoxidable, una trampa de agua y mangueras de unión con llave para alimentación. Todas las conexiones se realizan mediante conectores rápidos tipo bayoneta. En su interior se alojan dos unidades filtrantes recambiables, conteniendo filtros construidos en material sintético cardado, tipo fieltro y lechos intercalados.

El equipo de seguridad no se encuentra aislado del ambiente. Funciona mediante diferencia de presión y caudal: al inyectar aire a presión dentro de la escafandra, se obliga a que los gases exteriores no ingresen. Por este motivo se necesita una alimentación de aire a presión de forma continua.



**Figura 2.5.** Elementos de protección personal.

### **3- Elementos a incorporar**

Con el fin de lograr mejorar la cantidad y calidad de la información que puede obtenerse actualmente en el laboratorio en relación a la degradación química de refractarios conteniendo carbono, y teniendo en cuenta el diseño inicial del equipo de corrosión gaseosa (Capítulo 2, Sección 1), los dispositivos ya disponibles y lo reportado en la literatura, se determinó la conveniencia de incorporar en el nuevo diseño los siguientes elementos:

- ♦una balanza,
- ♦un sistema de pre-calentamiento de los gases que entran a la cámara,
- ♦un cierre del tubo de alúmina que funcione como cámara de reacción.

A continuación se describen las características definidas para estos elementos, teniendo en cuenta su función en el equipo.

#### **3.1- Balanza**

La incorporación de una balanza al equipo de corrosión gaseosa se lleva a cabo con el objetivo de poder registrar la variación de peso que acompaña a las reacciones en las que intervienen gases durante el propio tratamiento térmico, tal como ha sido llevado a cabo en varios de los equipos similares (Sección 1.2 del Capítulo 1). La combinación entre el testeado de la atmósfera *in situ* y el registro de la variación de peso implica una mejora respecto a los ensayos que se venían haciendo hasta el momento en el laboratorio, ya que permite determinar en forma directa un indicador de la degradación del material durante el propio tratamiento térmico.

### 3.1.1- Selección de la balanza

La utilización de este dispositivo debe ajustarse a los requerimientos necesarios para la función global del sistema. Entre ellos, se debe tener en cuenta que los elementos electrónicos no pueden estar sometidos a las elevadas temperaturas a la cual debe registrar el peso. Para la solución de esto, y teniendo en cuenta que la cámara de alúmina se encontraría en posición vertical (dado el requerimiento de la sonda de oxígeno), se buscó que la balanza tuviera la posibilidad de pesaje inferior. En este modo de operación, la muestra se cuelga de un gancho inferior al que se accede por el piso de la balanza, mediante una conexión que posibilita que la misma ingrese por el tubo de alúmina al interior del horno y quede suspendida dentro de la cámara de reacción mientras que la balanza queda fuera, a temperatura ambiente.

El límite de peso de la balanza está definido por el peso de las muestras y el orden en el que varía durante los tratamientos térmicos. Por un lado, hay que tener en cuenta el volumen disponible de la cámara de reacción; el tubo de alúmina posee un diámetro de 70 mm y un largo de 350 mm, de los cuales aproximadamente sólo 200 mm podrían ser considerados como útiles para el ensayo, dado que el resto se encontraría fuera del horno. Esto define un volumen de cámara de reacción de 1350 cm<sup>3</sup> totales, con 800 cm<sup>3</sup> dentro del horno, aproximadamente. Por otra parte, teniendo en cuenta la elevada heterogeneidad del material, lo reportado en la literatura para este tipo de refractarios y el volumen disponible (en el que además deben ingresar otros elementos), se definió un volumen máximo de 3x3x3 cm<sup>3</sup> para las muestras refractarias, sin importar la figura geométrica que adopte, con un peso máximo de 50 gramos. Según estudios previos, la posibilidad de registrar variaciones de peso dentro del milésimo de gramo (0,001 g) sería suficiente para seguir los cambios que ocurren en este tipo de sistemas.

Contemplando estas características, y después de una búsqueda y análisis de las balanzas disponibles comercialmente a nivel local, se determinó por utilidad, precio y disponibilidad la adquisición del siguiente equipo (Figura 3.1; Ohaus, 2014):

- Balanza Serie Pioneer de OHAUS, modelo PA 153
- conexión habilitada Interfaz RS232 (capacidad de conexión a impresora SF42 OHAUS o a una PC)
- con gancho para pesaje inferior
- pesaje máximo de 150 g
- sensibilidad de 0,001 g.

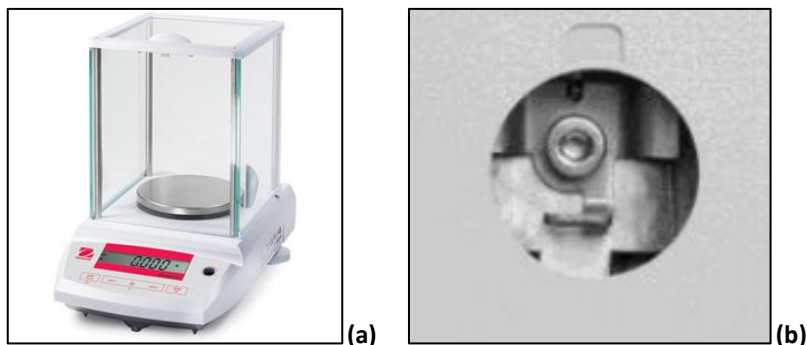


Figura 3.1. Balanza (a) y gancho para pesaje inferior (b).

### **3.1.2- Sujeción de la probeta**

Como se mencionó previamente, la probeta cuelga desde la zona inferior de la balanza, permitiendo su ingreso por la boca del tubo de alúmina y que quede suspendida dentro de la cámara de reacción. En base esto, es necesario evaluar cómo fabricar el sistema de sujeción de la probeta, teniendo en cuenta, además de las restricciones térmicas, el peso y volumen de la misma. Para pesar en este modo, la balanza posee un gancho conectado directamente a su sistema de registro de peso, como se aprecia en la Figura 3.1b; el propio proveedor recomienda la utilización de cuerda o alambre para sujetar la muestra. En este caso, el material usado para suspender la probeta debe soportar adecuadamente el peso de la probeta hasta 1400°C, en diferentes atmósferas gaseosas.

### **3.2-Sistema de pre-calentamiento de gases**

Teniendo en cuenta la sensibilidad del tubo de alúmina al choque térmico, se consideró la posibilidad de pre-calentar los gases que ingresan a la cámara de reacción, con el objetivo de minimizar la diferencia térmica con el entorno. Además, esto favorecería la minimización de gradientes térmicos en la probeta, al favorecer la homogeneización de la temperatura de la atmósfera gaseosa de su entorno. De acuerdo a lo reportado en la literatura (Tomba y Cavalieri, 2000), el enfriamiento por un chorro de aire desde aproximadamente 750°C hasta temperatura ambiente ya puede generar daño por choque térmico en un material de alúmina, el cual se va incrementando cuando la temperatura inicial va ascendiendo hasta 1200°C. Por este motivo, teniendo en cuenta las diferencias con las condiciones de los ensayos de corrosión, se consideró que los gases deberían ingresar a la cámara al menos a 700°C para minimizar daños por al tubo de alúmina.

En primera instancia, se consideró la posibilidad de usar una cámara de pre-calentamiento por la que ingresarán los gases previamente a ser conducidos a la cámara del horno. Para esto se empleó un dispositivo desarrollado como parte del Proyecto Final “Cámara para caracterización y prueba de sensores de gases” (Flavio Cativiela e Ignacio Käser, dirección: Dr. M. Ponce) de la carrera de Ingeniería Mecánica de esta Facultad. Esta cámara, de acero inoxidable refractario, se fabricó con el objetivo de mantener una temperatura entre 20 y 700°C en condiciones de vacío para la evaluación eléctrica de sensores de gases. De acuerdo a los resultados reportados (Cativiela y Käser, 2012), esta cámara podía resultar adecuada para pre-calentar los gases a ser inyectados en la cámara de reacción. Los resultados de las pruebas llevadas a cabo, que se presentan en la Sección 4.1 del Capítulo 3, llevaron a descartar el uso de este dispositivo.

Como segunda alternativa y teniendo en cuenta los resultados de ensayos preliminares para evaluar el gradiente térmico del sistema horno-cámara (Sección 1, Capítulo 3), se evaluó la incorporación de un serpentín en la sección más externa del tubo de alúmina, por la que atravesarían los gases antes de entrar en contacto con la probeta. Este sistema aprovecharía el calor de esa zona, garantizando además que no hubiera pérdidas de calor de los gases entre el sistema de pre-calentamiento y la cámara de reacción. Como material para la fabricación del serpentín se seleccionó vidrio de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y se llevaron a cabo varios ensayos de prueba que condujeron a descartar

también esta segunda alternativa. Los detalles de la fabricación, los ensayos de prueba y las conclusiones a las que se arribó se describen en la Sección 4.2 del Capítulo 3.

### **3.3-Cierre de la cámara de reacción**

La cámara donde se realizarán los ensayos debe poseer la capacidad de mantener los gases en su interior. Partiendo de la base de un tubo de alúmina cerrado en uno de sus extremos, se debe encontrar el modo de cerrar el extremo libre de forma hermética. Este cierre, además, debe permitir la entrada de los distintos dispositivos y se debe contemplar que los gases en el interior y las paredes del tubo de alúmina se encontrarán a temperaturas muy elevadas, desechando los materiales típicos para una tapa hermética como los derivados poliméricos y metales fácilmente mecanizables como el aluminio.

La fabricación del cierre del tubo de alúmina contempló varias alternativas, cada una llevada a cabo en orden cronológico, de acuerdo a los resultados previos. Entre ellas se evaluó el uso de una tapa de alúmina porosa, bridas, la modificación de la cámara y una tapa compuesta; el análisis de cada caso, incluyendo los ensayos llevados a cabo, se reporta en el Sección 5 del Capítulo 3. Como resultado del avance sobre este punto, que presentó serias dificultades experimentales y no está aún completamente resuelto, se ha resignado por el momento la condición de hermeticidad, teniendo en cuenta que el sistema no va a trabajar en vacío, y que la presión interna equilibra a la externa, trabajando incluso con una pequeña sobrepresión por el ingreso constante de gases, condiciones que no favorecen el ingreso ni la fuga de gases de la cámara de reacción.



## Capítulo 3 - PUESTA A PUNTO DE COMPONENTES

### 1. Sistema horno-cámara: condición inicial

Los primeros ensayos sobre el sistema horno-cámara, se llevaron a cabo con el objetivo de determinar el efecto de la presencia del tubo de alúmina (ubicado en el interior de la cámara del Horno) sobre la respuesta térmica del horno y el gradiente de temperatura generado en el tubo. A partir de esto, se pretendía determinar el rango de velocidades de calentamiento admisible para que el sistema pudiera ser calentado en forma programada y la distancia a la cual introducir el tubo de alúmina en el horno, teniendo en cuenta que cuanto mayor sea la porción del mismo fuera del horno, menor va a ser la temperatura en su extremo exterior, y en consecuencia, los requerimientos térmicos sobre el cierre serían también menos exigentes.

#### 1.1-Ensayos

En estos ensayos se utilizó el horno disponible (Sección 2.2 del Capítulo 2) y los siguientes elementos:

- ♦ un tubo de alúmina (70 mm de longitud; 68,5 mm de diámetro interno; 4 mm de espesor) usado como cámara de reacción, abierto en un extremo y cerrado con cemento refractario en el otro; éste reemplaza al tubo definitivo nuevo, que es originalmente cerrado en un extremo (Sección 2.3 del Capítulo 2),
- ♦ una tapa de alúmina porosa como cierre del tubo de alúmina,
- ♦ una termocupla tipo K (Omega), de 32 cm de longitud, utilizada para registrar la temperatura mediante un termómetro digital (YFE, modelo YF-162); la máxima temperatura que puede registrarse es de 1300°C.

Además se utilizó manta térmica de  $ZrO_2-Al_2O_3$ , para aislar las paredes y cerrar los orificios del horno, y los elementos de protección personal adecuados, entre los que se incluyen guantes y gafas térmicas.

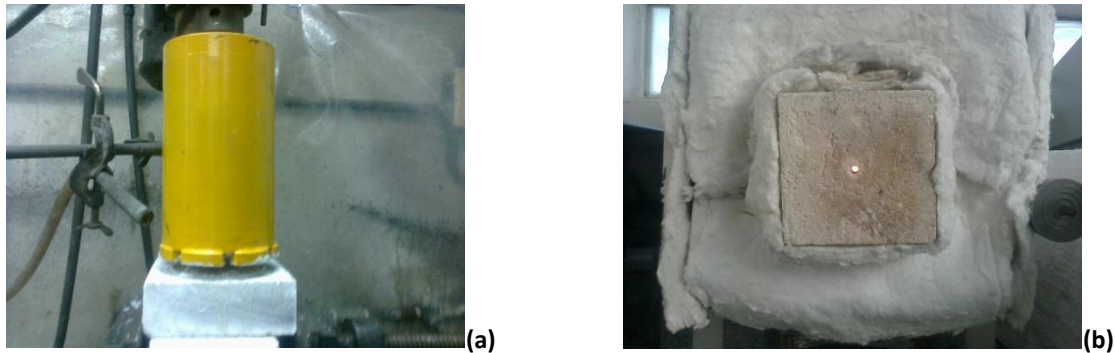
Previo a la realización de los ensayos, fue necesaria la construcción del cierre del tubo de alúmina y la mejora de la aislación térmica del horno.

#### 1.1.1-Acondicionamiento del sistema horno-cámara

##### Construcción del cierre:

El cierre del tubo de alúmina para estos ensayos debía ser construido de un material refractario, dado que podía estar expuesto a temperaturas superiores a los 1000°C, con buena capacidad aislante y que fuese fácilmente mecanizable. Por este motivo, se utilizó un ladrillo refractario de alúmina porosa disponible en el laboratorio, del cual se obtuvo por corte una tapa del tamaño adecuado ( $82 \times 82 \times 30 \text{ mm}^3$ ) para permitir cubrir todo el diámetro del tubo de alúmina. Sobre este prisma, se

procedió a realizar una ranura, en la cual se inserta el tubo, mediante un taladro (Figura 3.1a), empleando una broca diamantada de 62 mm de diámetro interno, con un espesor de 15 mm, y agua como refrigerante. Finalmente se realizó un orificio central de 4 mm de diámetro por el que se introduce la termocupla. La Figura 3.1b muestra una imagen de la tapa cerrando el tubo que sirve de cámara de reacción.

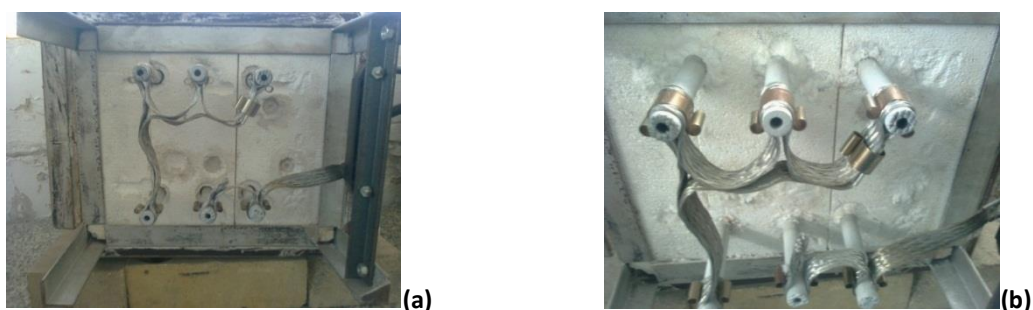


**Figura 3.1.** Cierre del tubo de alúmina: (a) sistema para hacer la perforación; (b) tapa colocada en el horno.

Para ensayos posteriores fue necesario modificar esta tapa, agregando un segundo orificio que se debía encontrar por la que se introduce la termocupla para verificar la temperatura de la pared de la cámara durante el ensayo.

#### **Mejora de la aislación del horno:**

Dado que en el uso previo se detectó que existía una gran pérdida de calor por los orificios de las paredes del horno por los que pasan los elementos calefactores, y que la transición entre las zonas caliente y fría de los elementos (zona 'gris') se encuentra expuesta por fuera de las paredes del horno (lo cual no es aconsejable para un buen funcionamiento de las mismas), se procedió a taparlos adecuadamente con manta térmica de  $ZrO_2-Al_2O_3$ . En las imágenes de la Figura 3.2, se muestran los orificios inferiores antes y después de la mejora de la aislación. Además fue necesario contemplar la degradación que habían sufrido los ladrillos, principalmente en la base del horno, a los cuales también se les colocó manta térmica.



**Figura 3.2.** Vista de los orificios inferiores: (a) estado original y (b) luego de taparlos con manta térmica.

### 1.1.2- Condiciones de los ensayos y resultados

Los ensayos consistieron en ciclos térmicos programados hasta la máxima temperatura a la que podía emplearse el horno, durante los cuales se llevaron a cabo mediciones de la temperatura en diferentes puntos del sistema. Los lugares seleccionados fueron los siguientes:

-la superficie exterior de la tapa de alúmina porosa, en las proximidades del orificio central (rotulado como 'exterior')

-0, 5, 10 y 15 cm, tomados desde la cara interior de la tapa,

-el fondo del tubo, correspondiendo a 20 cm desde la cara interior de la tapa.

La determinación de temperatura fue hecha en la mayoría de los casos con una precisión de 10°C, salvo en ciertos casos en los cuales la temperatura se estabilizó y la precisión se consideró de 5°C. Además, se registró la temperatura informada por el horno, que corresponde a la que tiene la cámara en el exterior del tubo de alúmina, que se rotula como 'control'.

En la Tabla 3.1 se reúnen las condiciones experimentales empleadas en los ensayos (1, 2 y 3), las cuales fueron seleccionadas sobre la base de datos previos y de los resultados que se fueron obteniendo en cada uno de ellos.

**Tabla 3.1.** Condiciones experimentales de los ensayos.

	<b>Ensayo 1</b>	<b>Ensayo 2</b>	<b>Ensayo 3</b>
<b>Velocidad de calentamiento</b>	5°C/min	5°C/min	5°C/min hasta 1000°C 3°C/min hasta 1400°C
<b>Temperatura máxima</b>	1400°C		
<b>Tiempo de estabilización</b>	60 min	90 min	30 min a 1000°C 30 min a 1400°C
<b>Velocidad de enfriamiento</b>	5°C/min		
<b>Longitud del tubo fuera de la cámara del horno</b>	10 cm	5 cm	5 cm
<b>Aislación<sup>(1)</sup></b>	frente, tubo <sup>(2)</sup> ,tapa	4 paredes <sup>(3)</sup> , tubo <sup>(2)</sup>	4 paredes <sup>(3)</sup> , tubo <sup>(2)</sup>

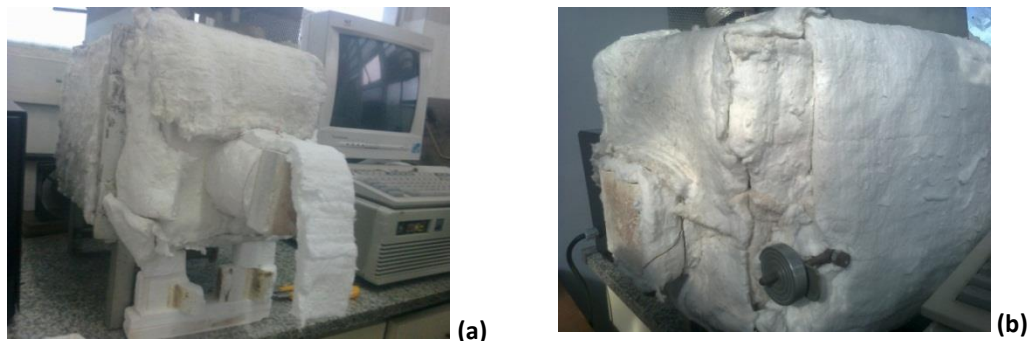
<sup>(1)</sup> Aislación con manta térmica de ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

<sup>(2)</sup> Porción del tubo de alúmina que queda fuera de la cámara.

<sup>(3)</sup> Sólo las paredes laterales se cubrieron con dos capas de manta térmica.

En la Figura 3.3a se muestra el sistema empleado para el Ensayo 1, durante el cual se determinó que se debía colocar una mayor cantidad de manta térmica para evitar las pérdidas de calor, así como también que debía reforzarse la aislación de las demás caras del horno (paredes laterales y fondo; Figura 3.3b). Además, dado que el horno no siguió el programa de calentamiento, lo cual se atribuye a problemas de aislación y a la inercia térmica que aporta el tubo cerámico, no se alcanzaron los

1400°C, estableciéndose la necesidad de aumentar el tiempo de permanencia a esta temperatura para permitir que el horno adquiriera esa condición térmica.



**Figura 3.3.** Sistemas para los ensayos: (a) Ensayo 1 y (b) Ensayos 2 y 3.

Durante el Ensayo 2, se logró alcanzar los 1400°C esperados, pero el horno no siguió el programa luego de los 1200°C. Producto de esta desviación, el horno continuó entregando potencia, alcanzando los 1450°C; por este motivo se detuvo el ensayo. Para solucionar este inconveniente, se decidió reducir la velocidad de calentamiento luego de los 1000°C durante el Ensayo 3. Sin embargo, en el mismo, el horno siguió el programa de control sólo hasta los 1300°C, luego de lo cual se retrasó, sin alcanzar los 1400°C.

En la Figura 3.4 se reportan gráficas de la temperatura registrada en cada punto indicado en función del tiempo para los tres ensayos, a partir de los 90 minutos de iniciado el programa de calentamiento. Los resultados obtenidos muestran que, aún durante períodos en los que la temperatura tiende a estabilizarse (independientemente de que ésta corresponda o no a la del programa de calentamiento), la temperatura dentro de la zona del tubo introducido en el horno resultó inferior a la de control, aunque la mejora en la aislación del horno redujo esta diferencia. Esto manifiesta la incidencia del tubo cerámico sobre la eficiencia del horno y la necesidad de hacer un registro de la temperatura en la zona cercana a la probeta durante el ensayo.

Seleccionando para una comparación los 1300°C en el programa de control, se puede apreciar que en el Ensayo 1, la temperatura de la zona de la cámara de reacción localizada justo al inicio de la cámara del horno, que considerando un espesor de pared de 5 cm corresponde a 15 cm, apenas superó los 1000 °C. Sin embargo, en los Ensayo 2 y 3, la temperatura en esa zona, que corresponde a 10 cm, fue ~ 100°C mayor. Por su parte, el fondo del tubo (20 cm) se encuentra por encima de los 1200°C en los ensayos segundo y tercero e incluso en éste último fue imposible medir la temperatura exacta, dado que se alcanzó más de 1300°C. Estos hechos muestran que las mejoras impuestas, cumplieron con su objetivo.

Por otra parte, el gradiente térmico dentro del tubo de alúmina en función de la distancia a la tapa resultó entre 200 y 400°C en todos los casos. Como era esperado, el gradiente disminuyó al

incrementarse la proporción del tubo que se encuentra dentro del horno y mejorar la aislación de este último.

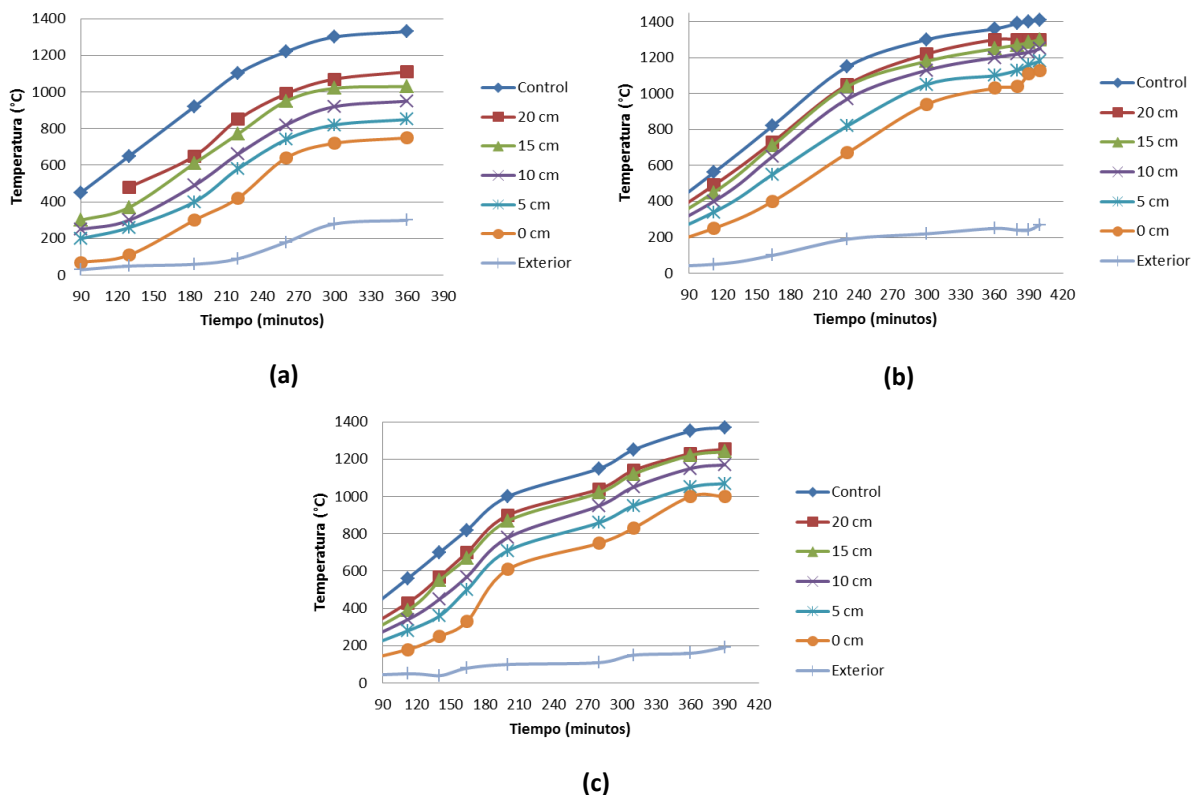


Figura 3.4. Registros de temperatura en función del tiempo: (a) Ensayo 1; (b) Ensayo 2; (c) Ensayo 3.

La máxima temperatura en la zona exterior de la tapa de alúmina se registró en el Ensayo 1 y resultó de 270°C, siendo inferior a los 200°C en el Ensayo 3, mientras que la temperatura a 0 cm estuvo en el rango aproximado de 800 a 1100°C. Estos resultados indican que: 1) la tapa de alúmina funciona como un buen aislante térmico, b) para minimizar la temperatura en este extremo incide más la buena eficiencia térmica del horno que la posición del tubo de alúmina, y c) la manta térmica colocada sobre la tapa (Ensayo 1) puede perjudicar la pérdida de calor, generando mayores temperaturas en la superficie de la misma.

Las observaciones y resultados obtenidos en estos ensayos sobre el sistema horno-cámara permitieron establecer las siguientes pautas para la ejecución de los tratamientos térmicos de los materiales refractarios a estudiar:

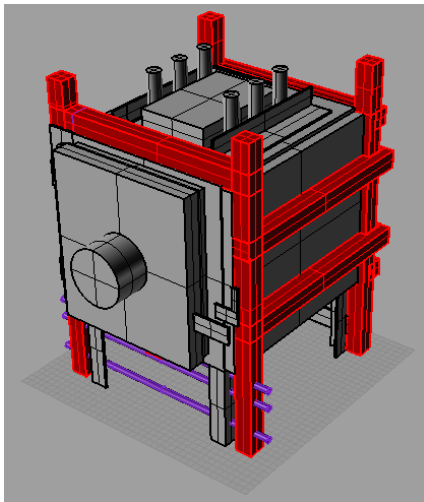
- el horno debe ser adecuadamente aislado, eliminando todas las posibles pérdidas de calor con manta cerámica,
- es conveniente que el tubo de alúmina que se usa como cámara de reacción tenga la mayor proporción posible dentro del horno y aislar adecuadamente la porción externa,

- debe reducirse la velocidad de calentamiento a partir de los 1000°C y aún más superando los 1300°C, para asegurar un control térmico a lo largo de todo el programa de calentamiento,
- para garantizar la temperatura del ensayo debe registrarse su valor dentro del tubo de alúmina, en una zona lo más cercana posible a la probeta,
- la tapa porosa de alúmina funciona como un buen aislante térmico, pero al ser permeable a los gases, tendría que trabajarse para modificar esta característica.

## 2. Sistema horno-cámara: modificación

La necesidad de colocar la cámara de reacción en posición vertical para el uso adecuado del analizador de oxígeno y la posibilidad de registrar el peso de la muestra durante el tratamiento térmico, impulsó la elaboración de alternativas para llevar a cabo esta modificación.

En un principio, se estudió la opción de incorporar un sistema que permitiera girar 90° la posición del horno, sin impedir su uso en posición normal. Se comenzó con el diseño de una estructura adicional fijada al horno, que permitiera su movimiento, sin afectar en gran medida sus componentes, principalmente los elementos calefactores, como se muestra en la Figura 3.5 (en rojo y violeta). La estructura sería simplemente un anclaje mecánico, sosteniendo la estructura principalmente sobre su base y fondo. El momento para girar el horno se aplicaría sobre las dobles vigas laterales, en donde se ubicaría un sistema de poleas que permitieran el giro en forma lenta.



**Figura 3.5.** Estructura adicional.

Una segunda alternativa consistía en realizar un orificio sobre el techo del horno por el cual ingresar el tubo de alúmina que sirve de cámara. Si bien esta modificación implicaba una operación riesgosa sobre las paredes del horno y entre los extremos de los elementos calefactores, fue la ruta seleccionada, previa consulta con personal del Laboratorio de Electrónica del INTEMA (Tco. Fernando Trabadelo), dado que el sistema de giro descrito anteriormente resultaba de compleja construcción

y ocupaba mucho espacio físico. Además, el estado de los elementos calefactores y su sistema de sujeción al horno generaban dudas respecto a su capacidad para mantenerse en su lugar, sin sufrir daño durante el giro. Por estos motivos, la primera opción no pasó de ser un modelo computacional, y se optó por implementar la perforación del techo del horno.

### **2.1- Perforación del techo del horno**

Para la perforación del techo del horno, se consideró previamente el riesgo que implicaba la operación sobre el resto de la estructura y qué precauciones había que tener en cuenta antes, durante y posterior a la modificación.

La evaluación del riesgo sobre la integridad del horno fue llevada a cabo mediante la búsqueda de antecedentes relativos a la etapa de su construcción, para verificar cómo era la estructura del techo. Se encontró que los ladrillos del techo estaban encastrados unos en otros, lo cual llevó a pensar que la estructura tenía la suficiente robustez como para soportar la perforación sin colapsar.

Como primera instancia de la operación de perforación, se verificó si el techo era fácilmente desmontable para poder operar con mayor tranquilidad sobre el mismo. Al corroborar que no era posible desacoplar el techo de las paredes, dado que también se encontraba encastrado en ellas, se procedió a identificar el grado de compromiso del resto de la estructura. La zona más sensible se detectó en los elementos calefactores, que sobresalen del techo al exterior, dado que, por el hecho de estar sometidos a vibraciones durante la perforación, podrían sufrir algún tipo de daño. Otro punto que se tuvo en cuenta fue la dureza del material que se pretendía trabajar, lo cual determinaba el tipo de herramienta a utilizar. Teniendo en consideración estas cuestiones, se llevó a cabo una prueba preliminar en la que se pretendía evaluar, mediante el uso de un taladro de mano, que tan complicado era perforar los ladrillos del techo y cuanta vibración se ejercía durante el proceso. Se pudo verificar que el material no presentó una resistencia significativa a ser perforado y que las vibraciones ocasionadas fueron prácticamente nulas.

De acuerdo a estos resultados, se consideró que era factible perforar el orificio directamente sobre el horno sin mayores riesgos sobre su integridad y la de sus componentes. El proceso se llevó a cabo utilizando primero una broca circular, operándola de forma manual para evitar vibraciones, de un diámetro inferior al requerido, luego se ajustó al diámetro final mediante limas. El agujero pasante final fue de 8 cm de diámetro, con la longitud correspondiente al espesor del techo de 6 cm.

Para que sea posible la utilización del horno en forma estándar (sin el tubo de alúmina) se fabricó un tapón de forma cónica del mismo material que el de las paredes del horno, que cierra por su propio peso. Además, es necesario utilizar manta térmica para cubrir los orificios que puedan quedar en el cierre y en la zona expuesta al aire.

## 2.2- Impacto de la modificación del horno

### 2.2.1- Elementos calefactores

Los componentes utilizados para brindar energía térmica al horno son los elementos de carburo de silicio (SiC), dispuestos de forma vertical. Si bien este material es capaz de soportar temperaturas superiores a los 3500°C, la zona de contacto eléctrico, denominada como 'zona fría', no puede superar los 350°C (Kanthal Globar<sup>®</sup> SD). Además, a mayor temperatura, mayor será la resistencia eléctrica entre el contacto y el elemento calefactor, reduciendo su eficiencia.

Una de las condiciones para el buen funcionamiento de los elementos calefactores es que la 'zona fría', que corresponde al extremo de la barra ubicado fuera del horno, esté bien refrigerada. Dado que el tubo que sirve de cámara es de un material cerámico (alúmina) de baja conductividad térmica y elevada capacidad calorífica, es posible que la parte del tubo que queda en el exterior de la cámara del horno, cercana a los elementos calefactores, pueda reducir la efectividad de la refrigeración. Por este motivo, se diseñaron algunos ensayos para evaluar los valores de temperaturas alcanzados en esta región durante tratamientos térmicos controlados usando el tubo de alúmina en posición vertical.

Para registrar adecuadamente la temperatura en la zona fría de los elementos calefactores, donde también se produce el contacto con las cintas metálicas (Sección 2.2 del Capítulo 2), se utilizó una cámara termográfica (provista por el Laboratorio de Electrónica del INTEMA), marca Fluke, modelo TI-32.

Para poder evaluar el efecto de la presencia del tubo de alúmina, se llevó a cabo en primer lugar un ensayo sin tubo, a una temperatura de 1000°C. En la Figura 3.6 se muestran imágenes obtenidas durante la termografía.

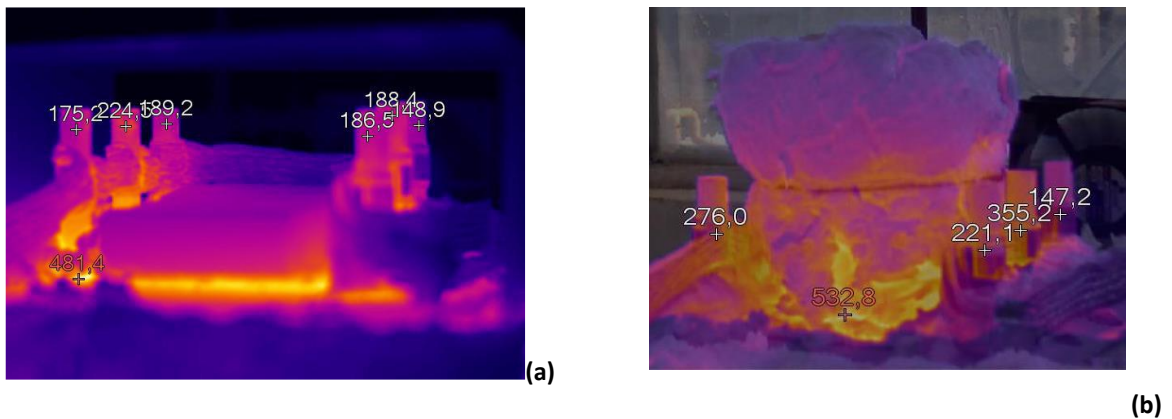


Figura 3.6. Termografías de los elementos calefactores.

Se puede apreciar que las temperaturas cerca de los contactos son menores a los 250°C, sin alcanzar en su mayoría los 200°C, que se considera como una temperatura admisible en este tipo de



elementos calefactores. Sin embargo, se cortó el ensayo a los 800°C debido a que la zona de transición de los elementos calefactores se encontraba desprotegida y estaban comenzando a calentarse en exceso. Se puede apreciar en la termografía (Figura 3.6a) que la temperatura alcanzada fue superior a los 450 °C. La solución para un próximo ensayo fue recubrir mediante manta térmica esta zona de transición, evitando que se transfiera el calor desde esta zona a la de la zona fría.

El tratamiento térmico incluyendo el tubo de alúmina, aislado con manta térmica, se llevó a cabo hasta 1350°C. Durante la termografía (Figura 3.6b), se constató que la temperatura en zona fría de los elementos calefactores se encontró en este caso por encima de 200°C, en parte debido a la mayor temperatura del ensayo. De todos modos, se determinó un máximo de 350°C en la zona más cercana al tubo. Teniendo en cuenta que se verificó que había cierta pérdida de calor por el orificio de ingreso del tubo (en donde la temperatura registrada ascendió a más de 500°C), y la elevada exigencia térmica del ensayo, se considera que el efecto de la presencia del tubo no es significativo, siempre y cuando se mantenga de forma controlada la ventilación de los elementos calefactores. Este resultado se confirmó con los datos obtenidos en la zona fría inferior de los elementos calefactores (donde no hay tubo) para un tratamiento térmico a 1350°C. En esta región, las temperaturas registradas resultaron semejantes a las determinadas en la zona fría superior de los elementos calefactores, cercanas al tubo de alúmina.

En base a estos resultados, se estableció que es posible la utilización del tubo de alúmina en forma vertical bajo las condiciones establecidas previamente, sin que afecte significativamente la eficiencia de los elementos calefactores que se encuentran cerca. Sin embargo, hay que tener en cuenta que se debe aislar adecuadamente el tubo, en particular alrededor del orificio por el que ingresa. Además, es conveniente optimizar la circulación de aire en la zona fría de los elementos calefactores.

### **2.2.2- Temperatura en la cámara de reacción**

El siguiente ensayo fue realizado con la finalidad de evaluar si la convección del aire dentro del tubo de alúmina que sirve de cámara de reacción influye en gran medida en la temperatura exterior del cierre. Adicionalmente, se evaluó si un cambio en la ventilación de los elementos calefactores puede reducir la temperatura en las zonas identificadas como más críticas en el estudio termográfico.

Para este ensayo se utilizó el tubo de alúmina y la tapa de alúmina porosa utilizados en los ensayos descritos en la Sección 1.1 de este Capítulo, termocuplas tipo K, y el siguiente programa de calentamiento:

- a 5°C/min hasta 1400 °C
- 1 h a 1400°C
- a 5°C/min hasta temperatura ambiente.

En la condición inicial de ventilación de los elementos calefactores, se colocaron los dos ventiladores con que se contaba en la zona superior (sobre el techo), suponiendo que los terminales inferiores podían funcionar adecuadamente sin ventilación forzada (Figura 3.7). Debido a las elevadas temperaturas alcanzadas en los extremos inferiores de los elementos calefactores (que sobresalen

del piso del horno), el ensayo fue interrumpido antes de alcanzar la meseta térmica de 1400°C, aproximadamente a los 1000°C. En este momento se registró una temperatura de 180°C en el exterior de la tapa de alúmina porosa, 220°C en el extremo superior de los elementos calefactores y 300°C en contactos inferiores.



**Figura 3.7.** Ubicación inicial de los ventiladores.

Cuando se utilizó uno de los ventiladores enfriando la zona inferior de los elementos calefactores, para el mismo programa de calentamiento, los resultados mejoraron: 200°C en el exterior de la tapa, 250°C en el extremo superior de los elementos calefactores y 200°C en los extremos inferiores. Siendo que durante el ensayo la temperatura alcanzada en el interior del horno fue prácticamente 1300°C, los resultados obtenidos se consideran aceptables.

Para posicionar los ventiladores, debe tenerse en cuenta que el ventilador superior esté direccionado hacia el tubo de alúmina para que el flujo de aire sea lo más homogéneo posible hacia ambos lados, considerando que este elemento debe encontrarse bien aislado para evitar cualquier posibilidad de choque térmico. Por último, se llevó a cabo un tercer ensayo con los ventiladores en posición óptima, durante el cual, las máximas temperaturas registradas fueron de 220°C en la zona exterior de la tapa de alúmina porosa, 280°C en los extremos superiores de los elementos de contacto, y sólo 210°C en la región inferior.

En esta condición, la zona fría de los elementos calefactores no supera los 300°, que es inferior a la temperatura crítica establecida previamente de 350°C. En el caso de la temperatura de la tapa, las temperaturas registradas en estos ensayos resultó superior a la obtenida en las primeras pruebas con el tubo en posición horizontal (Sección 1 de este Capítulo): mientras que en el primer caso se llegó a un valor mínimo de 150°C (en la mejor condición de aislación térmica del horno), en la posición actual (vertical), se midieron temperaturas entre 180 y 220°C. Aún así, esta temperatura se mantiene en niveles razonablemente bajos (< 300°C).

### 3. Analizadores de gases

El correcto funcionamiento de estos instrumentos es de vital importancia, dado que de ellos dependen los principales resultados del proceso. Estos analizadores no habían sido probados con anterioridad, por lo cual fue necesario efectuar el estudio de los mismos de forma separada al sistema y verificar la correcta respuesta de cada uno. Ambos analizadores, la sonda de oxígeno y el analizador de gases de combustión (Sección 2.5 del Capítulo 2), fueron estudiados en ensayos individuales. Los estudios fueron efectuados en un horno tubular horizontal marca Lindberg con elementos calefactores de carburo de silicio, 1400°C de temperatura máxima y termocupla de control tipo S. El mismo es capaz de alcanzar 1000°C de forma controlada dentro de una cámara de reacción, que consiste en un tubo de alúmina abierto en los dos extremos, que se cierran mediante tapas de aluminio las cuales permiten la incorporación de varios elementos. Entre los elementos que se pueden colocar, se encuentran los analizadores, la entrada y la salida de gases y las termocuplas. La desventaja que posee es justamente la posición de la cámara, que se encuentra en posición horizontal, de modo que la sonda de oxígeno debió colocarse en esta posición, no recomendada por el proveedor.

#### 3.1. Puesta a punto de la sonda de oxígeno

El dispositivo es adecuado para medir la concentración de oxígeno dentro de una cámara a temperaturas superiores a los 700°C, y además posee incorporada una termocupla tipo R que también debe evaluarse. Cabe recordar que la forma de medir de este dispositivo es mediante diferencia de potencial, entre el gas de referencia (aire) y el registrado en el interior de la cámara a temperatura. La lectura se realiza mediante un traductor de magnitudes eléctricas activas, como un multímetro o un tester. Para realizar la conversión del valor leído en el instrumento en presión parcial de oxígeno es necesario conocer además la presión total y la temperatura de la atmósfera y utilizar la siguiente relación:

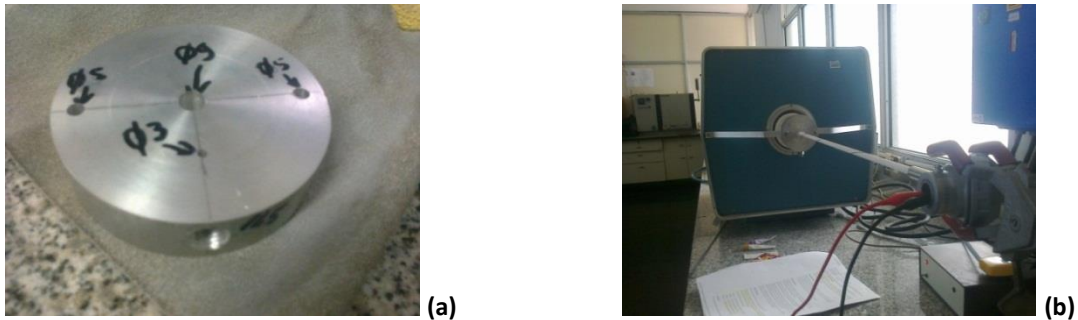
$$P_{O_2} = 0,209 \exp\left(\frac{-46,42 \text{ Pot}}{T}\right) \quad [\text{ec. 3.1}]$$

donde,  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno (en atm), Pot es la diferencia de potencial (en mV), T es la temperatura de la cámara (en K). Para obtener la concentración relativa de oxígeno (como fracción molar), la presión parcial se divide por la presión total; este valor se multiplica por un factor de 100 para informar los datos en forma de porcentaje.

#### 3.1.2. Acondicionamiento del sistema de medición

La incorporación de la sonda al horno implicó la construcción previa de una nueva tapa de aluminio para el cierre hermético de la cámara (Figura 3.5). Luego del mecanizado del cierre (disco de 91 mm de diámetro y 21 mm de altura) se perforaron dos entradas laterales ( $\phi 5$ ) para la fijación de la

tapa al horno, una entrada central ( $\phi 5$ ) para la introducción de la sonda y un orificio inferior, conectado con el orificio más pequeño ( $\phi 3$ ) por donde salen los gases.



**Figura 3.5.** Sistema de medida con horno tubular: (a) tapa de aluminio; (b) sonda de  $O_2$  y horno.

Para decodificar la señal de la sonda de oxígeno se realizó la conexión a un multímetro (o 'tester) Sinometer, modelo M890G. Se utilizó el siguiente programa de calentamiento, que permite superar los  $700^\circ C$ , sin someter al horno a demasiada exigencia:

- calentamiento a  $5^\circ C/min$  hasta  $800^\circ C$
- isoterma a  $800^\circ C$  durante 15 minutos
- enfriamiento a  $5^\circ C/min$  hasta  $30^\circ C$

Teniendo como objetivo la evaluación de la termocupla R y del sensor que componen la sonda, se incorporó durante el calentamiento un flujo constante de aire comprimido grado analítico (21 % de  $O_2$ ) a 1 l/min, y alcanzada la meseta se cambió el gas por nitrógeno, considerado para este estudio con un contenido nulo de oxígeno (descartando cualquier impureza que se encuentre por debajo de los 10 ppm).

### 3.1.3. Resultados

Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.2, en donde se puede apreciar la temperatura de control del horno como referencia, la temperatura registrada por la sonda y la potencia registrada en el multímetro. Considerando una presión total igual a la atmosférica (1 atm), se calculó la concentración de oxígeno usando la ecuación 3.1, que también se reporta en la tabla.

El analizador de oxígeno sensó adecuadamente la temperatura, que fue muy cercana a la que registró la termocupla de control del horno, teniendo en cuenta la diferencia en sus respectivas posiciones y el error de  $10^\circ C$  que tiene la sonda, por la forma en que se extraen los datos. Además, a temperaturas inferiores a  $700^\circ C$  la lectura del analizador resultó errónea, mientras que superando este umbral la lectura se volvió consistente, registrándose valores del orden del contenido de oxígeno presente en el aire. El resultado para la lectura en nitrógeno fue muy bueno, reduciendo notablemente la concentración de oxígeno. Además, se debe tener en cuenta que los errores en la

medición puede tener origen en el aire de referencia, dado que en estos ensayos de prueba no se empleó la bomba de aire recomendada por el fabricante.

**Tabla 3.2.** Datos del ensayo de prueba de la sonda de oxígeno.

T de control (K)	T sonda (K)	potencial (mV)	Concentración de O <sub>2</sub> (%)	atmósfera
526	520	19,5	3,74	aire
565	560	74,1	0,05	aire
625	620	140	0,01	aire
684	680	115	0,01	aire
701	700	92	0,05	aire
985	980	-2	22,97	aire
1000	1000	-2,2	23,15	aire
1053	1050	-2,2	23,03	aire
1053	1050	161	0,02	nitrógeno

Tomando como segunda evaluación la respuesta del mismo ante un cambio en la atmósfera, se puede mencionar que fue prácticamente instantánea, tomando menos de 15 segundos para estabilizarse. Esto incluso puede estar asociado al tiempo que le llevó a la cámara del horno purgar todo el aire presente.

### 3.2-Puesta a punto del analizador de gases de combustión

El analizador de gases Testo, como se mencionó durante su descripción (Sección 2.5 del Capítulo 2), posee varias celdas y funciones. En esta etapa de prueba, los ensayos se centraron en las funciones más importantes y útiles al sistema final.

Determinar el funcionamiento de una celda de medición implica la utilización de un medio donde se genere de forma controlada y conocida el gas que ésta puede medir. De las celdas que dispone el instrumento, para los estudios que se pretende llevar a cabo, las destacadas son la de oxígeno y la de monóxido de carbono (CO). Para la primera se planeó un estudio semejante al que se utilizó para la sonda de oxígeno, mientras que para la segunda debió buscarse una fuente de CO controlada. Sin embargo, durante las primeras pruebas del instrumento se constató que la celda de O<sub>2</sub> estaba gastada, y dado que para este gas se usa un dispositivo específico (la sonda DS), los ensayos se centraron en probar la celda de CO.

La producción de CO debe tener en cuenta normas de seguridad, dado que en concentraciones bajas (> 10 ppm durante 8 horas) puede implicar un riesgo para la salud. Por este motivo, los ensayos se realizaron con un detector portátil de monóxido de carbono y en un ambiente correctamente

ventilado a fin de minimizar la incidencia de cualquier fuga. Se utilizó un dispositivo Riken Keiki (provisto por el Dr. M. Ponce; Figura 3.6), de bolsillo, que se emplea como seguridad personal en las plantas donde se puede producir CO, con el cual se realiza la medición de dicho gas de forma constante. Posee un sistema de alarma que alerta ante una concentración elevada, pero la medición no se interrumpe por más que se haya activado.



**Figura 3.6.** Analizador portátil de CO.

Durante los ensayos de prueba también se llevó a cabo la verificación del funcionamiento y confiabilidad de la termocupla incorporada en el instrumento, dado que el analizador utiliza dicha medida para realizar correcciones en cuanto a la presión parcial de los gases al bajar su temperatura y por lo tanto su concentración. Para determinar esto se utilizó como parámetro de comparación la temperatura informada por la termocupla de control del horno, colocada dentro de la cámara de gases.

### **3.2.1-Acondicionamiento del sistema de medición**

Para la evaluación del analizador Testo fue necesario plantear en forma ordenada una serie de etapas que permitan llegar al objetivo:

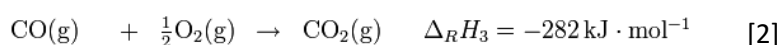
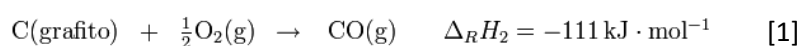
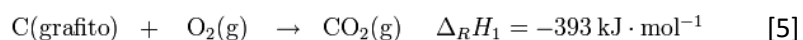
1. Selección de sistema para producir CO.
2. Selección de horno para el ensayo.
3. Selección de un analizador de contraste para CO.
4. Armado del equipo.
5. Seteo de los componentes.
6. Mediciones de temperaturas.
7. Mediciones de concentraciones de gas.
8. Análisis de resultados

A continuación se describen el desarrollo experimental de cada una de estas etapas.

#### **1. Selección del sistema para producir CO**

El CO se genera por la combustión incompleta de cualquier materia carbonada, es decir, cuando se quema en presencia de una cantidad de oxígeno insuficiente para que se complete la reacción produciendo CO<sub>2(g)</sub>. Esta reacción puede emplearse como fuente de este gas. La materia prima que se se utilice debe garantizar una producción continua de monóxido de carbono en el rango térmico en el cual será ensayado el analizador, para lo cual debe poseer una elevada concentración de carbono como base.

El grafito es el material con el máximo contenido de carbono y garantiza que no producirá gases secundarios (que podrían afectar al sensor) cuando posee una elevada pureza. El mismo en ciertas condiciones puede producir CO, como muestran las siguientes reacciones (Barrow, 1975):



Con suficiente cantidad de O<sub>2</sub> y energía adecuada, todo el grafito debería transformarse finalmente en CO<sub>2</sub>. Sin embargo, si el suministro de oxígeno es controlado, puede mantenerse cierto nivel de CO sin transformar completamente en CO<sub>2</sub>.

En base a este análisis, el grafito es una buena opción como fuente de gas CO. Dado que en el Laboratorio se contaba con una pieza de descarte de grafito, se consideró su utilización para la generación controlada de CO. Dado que esta pieza puede estar ligada con algún material orgánico que podría generar gases que contaminen a los sensores (Sección 2.5 del Capítulo 2), se verificó su composición mediante análisis termogravimétrico (ATG; Anexo I), por comparación con el termograma de una muestra de grafito laminar de elevada pureza (sin ligantes), también disponible en el laboratorio, y que se consideró como segunda alternativa. El ATG se llevó a cabo sobre muestras en polvo, empleando un equipo Shimadzu TG-50, en aire, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C. En la Figura 3.7 se grafican los termogramas de ambos tipos de grafito.

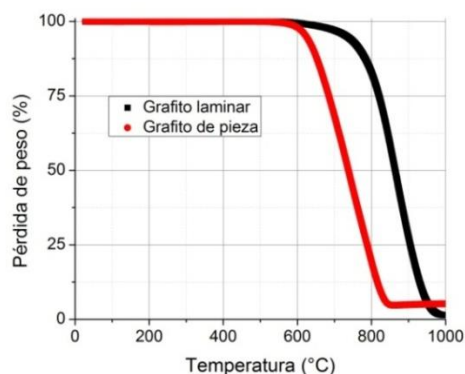


Figura 3.7. Termogramas de muestras de grafito.

Ambos tipos de grafito presentaron curvas semejantes, con un único salto de temperatura en un rango térmico similar, entre 600 y 900°C en grafito laminar y entre 600 y 800°C en el grafito de la pieza, que corresponde a la oxidación del C con el O<sub>2</sub> del aire. Esta similitud podría indicar que el grafito de la pieza no tiene otros componentes que se quemen a menor temperatura, pudiendo generar gases dañinos. Sin embargo, aunque el grafito laminar se oxidó completamente, cuando se analizó el procedente de la pieza quedó un pequeño residuo, que podría indicar un segundo componente de naturaleza desconocida. En base a estos resultados, se decidió utilizar grafito laminar, priorizando el cuidado del analizador.

La producción de CO mediante el calentamiento de una muestra de grafito, también incluye la elección de una atmósfera adecuada, que debe contener un porcentaje de oxígeno tal que logre la oxidación del C favoreciendo la presencia de CO. Se optó por aire sintético comprimido, que presenta la ventaja frente al aire atmosférico de un mayor control sobre el nivel de impurezas y la posibilidad de utilizarlo en flujo.

## *2. Selección de horno*

Las características principales que debe poseer el horno en cuestión son similares a las requeridas en la evaluación de la sonda de oxígeno, por lo cual se empleó el mismo equipo.

## *3. Selección del sensor de contraste*

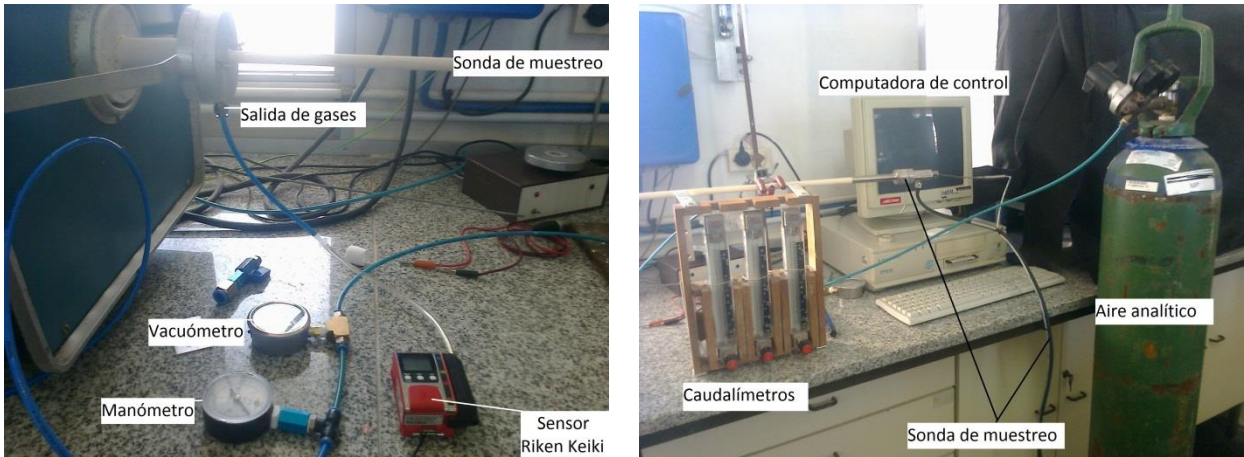
Dado que, a diferencia de la prueba de la sonda de oxígeno, no se cuenta con un valor de concentración de CO de referencia, es necesario incorporar un sensor independiente de este gas, que funcione como comparación de las mediciones realizadas. Se utilizó el analizador portátil Riken Keiki, descrito previamente.

## *4. Armado del equipo*

Teniendo todos los dispositivos necesarios para el ensayo, se procedió con el ensamble del equipo. Con el horno en posición horizontal, se colocó primero la muestra de grafito en el centro del tubo cerámico que sirve de cámara, que es la zona de máxima temperatura. La entrada y la salida de gases se ubicaron en extremos opuestos del tubo. La termocupla de control del horno se colocó en el extremo de entrada de gases, mientras la sonda de muestreo del analizador, con la termocupla incorporada, se colocó en el extremo opuesto. De este modo se permite el paso del gas seleccionado por la muestra antes de que llegue al sensor.

En la incorporación de aire analítico, y para asegurar que no se genere una sobre- o baja presión dentro del tubo, se colocaron sensores de alta (Cimpa, capacidad 2 bar) y de baja presión (Gasli, capacidad -1 bar), además del flotámetro calibrado con aire para controlar el flujo (Sección 2.4 del Capítulo 2). En la Figura 3.8 se muestran imágenes del ensamblado de los componentes del equipo usado. Teniendo en cuenta que se iba a generar un gas tóxico, se tomaron las siguientes precauciones: a) trabajar en un ambiente bien ventilado, b) emplear una masa de grafito pequeña y c) utilizar el analizador portátil durante todo el ensayo, que posee una alarma incorporada, dado que las mediciones de CO en la cámara se realizaban de forma intermitente. Dado que las mediciones de CO en ambos analizadores, Testo y portátil son a temperatura ambiente, se controló que los gases no excedieran esta temperatura mediante el uso de un termómetro.





**Figura 3.8.** Elementos del equipo para evaluar el analizador Testo.

### 5. Seteo de los componentes del equipo

Varios de los elementos utilizados para este ensayo tienen diferentes formas de uso, y en algunos casos es necesaria una correcta calibración para obtener resultados confiables:

- ♦analizador portátil de CO; este dispositivo requiere una calibración cada vez que vaya a ser utilizado, que se lleva a cabo mediante una función interna del mismo instrumento. Se coloca el equipo en un ambiente libre de contaminantes y la medición que se realiza la utiliza como blanco de medición.
- ♦analizador Testo; como este equipo posee varias celdas de gases, es necesario que se programe qué gases son los que se quieren registrar. Además, acorde a cada ensayo, es necesario informar qué tipo de horno se utiliza, eléctrico, de inducción o por quema de combustible, qué caudal es el que se va a utilizar, la temperatura ambiente, el área de la sección del horno, el tiempo de medición (dado que realiza mediciones por intervalos de tiempo), si el encendido será manual o automático (en este caso fue manual) y el tiempo de purga de las celdas de medición (para la limpieza de las cámaras internas haciendo circular aire exterior). Además, el analizador posee un programa de 'auto-setting' que automáticamente registra el aire de referencia, el nivel de CO<sub>2</sub> máximo y la presión en el ambiente.
- ♦horno, para el que se requiere establecer las curvas de calentamiento y enfriamiento; en este caso el horno se programó para calentar a 5°C/min hasta 800°C (sin meseta), y luego enfriar a la misma velocidad. La máxima temperatura se seleccionó teniendo en cuenta los resultados de ATG (Figura 3.6).

### 6. Mediciones de temperatura

Un parámetro adicional a verificar fue la temperatura registrada por la termocupla anexada al analizador Testo (Cr-Ni/Ni), para lo cual se comparó la temperatura que informa este instrumento con la temperatura de control del horno. Previo a la incorporación en el horno, se registró el valor indicado por el instrumento y se lo comparó con la temperatura ambiente.

## 7. Mediciones de concentración de CO

Para llevar a cabo esta medida, los dos analizadores (Testo y portátil) debieron ser colocados en contacto con la atmósfera gaseosa. Sin embargo, no fue posible realizar las mediciones en simultáneo para la comparación directa, debido al modo de medición de cada instrumento. Por un lado, el analizador portátil requería un caudal de salida del horno<sub>2</sub> que transportara una porción de la atmósfera gaseosa de la cámara hacia el exterior, a temperatura inferior a los 30°C. El analizador Testo, por su parte, requería introducir la sonda de muestreo dentro de la cámara para recoger la muestra gaseosa que traslada hasta las celdas.

La solución inmediata fue colocar la sonda del muestreo Testo dentro de la cámara, mientras que el analizador de comparación se colocaba en el escape del horno. El problema que se presentó al llevar a cabo las primeras mediciones, fue que el analizador Testo consumía un caudal muy grande, provocando que se consumiera prácticamente todo el volumen de gas, incluso comenzando a generar vacío. De esta manera, no quedaba suficiente gas para inyectar en la cámara del analizador portátil (Figura 3.6).

La solución por la que se optó fue realizar las mediciones consecutivamente, de la siguiente forma:

- ➔ se registraba la concentración en el analizador portátil colocado en la salida de gases
- ➔ se obstruía la salida de gases de la cámara (cerrando la llave de paso)
- ➔ se encendía el equipo Testo y se registraba los valores informados en el primer equilibrio.
- ➔ se apagaba el analizador Testo cuando la concentración comenzaba a bajar drásticamente y el vacuómetro comenzaba a indicar la generación de vacío
- ➔ se re-calibraba el analizador Riken Keiki para la próxima evaluación

Los valores fueron comparativos en la rampa de calentamiento, dado que el tiempo intermedio entre las medidas de cada sensor fue menor al minuto.

### 3.2.2- Resultados

Los datos que se registran y que se buscan compararar, de acuerdo a lo ya mencionado, son la temperatura y la concentración de CO, medidos por el analizador testo y por las referencias seleccionadas. En la Tabla 3.3 se muestran los valores obtenidos de los diferentes dispositivos.

Respecto al registro térmico, de los datos de la tabla se puede apreciar que la diferencia entre las lecturas de las dos termocuplas (la del horno y la del analizador Testo) disminuye cuando se superan los 400°C (aunque hasta los 200°C también son bajos). También debe considerarse que la ubicación de ambas termocuplas fue diferente, ya que la del horno se encontraba fuera de la cámara de reacción, mientras que la del sensor Testo se encontraba adentro, por sobre la muestra de grafito. Teniendo en cuenta estos hechos, se considera que la termocupla interna del analizador Testo parece responder adecuadamente (considerando solamente el rango de temperaturas donde ambos sensores responden en forma confiable).

**Tabla 3.3.** Datos de temperatura y concentración de CO.

CO Testo (ppm)	CO portátil (ppm)	error (%)	T Testo (°C)	T horno (°C)	error (%)
S/D <sup>(1)</sup>	S/D	-	21,4	20 <sup>(2)</sup>	6,5
S/D	S/D	-	114	120	5,3
S/D	S/D	-	140	150	7,1
S/D	S/D	-	175	185	5,7
S/D	S/D	-	194	209	7,7
S/D	S/D	-	230	254	10,4
S/D	S/D	-	260	287	10,4
S/D	S/D	-	290	322	11,0
S/D	S/D	-	318	354	11,3
8	S/D	-	350	390	11,4
8	9	12,5	375	417	11,2
9	10	11,1	410	459	9,8
15	15	0,0	461	500	8,5
35	35	0,0	521	550	5,6
40	40	0,0	572	600	4,9
45	45	0,0	606	650	7,3
48	45	6,2	697	720	3,3
10	7	30,0	730	770	5,5
3	3	0,0	750	800	6,0

<sup>(1)</sup>S/D: Sin datos, porque no se producía la oxidación del grafito en este rango de temperatura.

<sup>(2)</sup>Temperatura ambiente registrada con termómetro.

El primer valor de la concentración de CO no se pudo llevar a cabo con el analizador portátil por una falla operacional (la calibración fue inadecuada). El análisis del resto de los estos datos muestra una primer etapa en que aumenta la concentración de CO apreciablemente, y donde el error fue algo mayor al 10%. Posteriormente, la concentración del gas se estabilizó, y en este caso el error fue prácticamente nulo. Al disminuir nuevamente la cantidad de CO en la atmósfera la diferencia en la lectura de ambos analizadores se incrementó, llegando a 30 %. Teniendo en cuenta estos resultados, las diferencias en los registros de los analizadores se atribuye a la forma en la que se llevaron a cabo las mediciones, que no fueron simultáneas. En base a esto, puede afirmarse que el analizador Testo mide adecuadamente la concentración de CO a temperaturas superiores a 400°C.

A pesar del resultado positivo de la evaluación del funcionamiento del analizador Testo, su implementación en el equipo de corrosión gaseosa para ser utilizado en forma directa en el interior de la cámara de reacción (de 1 litro aproximadamente) se vio inhibida por el inconveniente relacionado al elevado caudal que necesita para el muestreo. De acuerdo a lo informado por el proveedor, a quien se consultó por este inconveniente, el caudal que requiere el analizador es de 1 l/min, siendo el mismo invariable. De esta forma, se decidió descartar el empleo de este dispositivo por el momento, y estudiar posibles formas de incorporarlo en el futuro.

#### 4-Sistemas de pre-calentamiento de gases

A continuación se describen las alternativas evaluadas como sistemas para elevar la temperatura de los gases que ingresan a la cámara de reacción, de forma de minimizar el riesgo de choque térmico y favorecer la rápida homogeneización de la temperatura en el entorno de la probeta. Teniendo en cuenta la disposición de los elementos y las propiedades de los mismos, se estima que la temperatura de ingreso de los gases debería ser entre  $\sim 500$  y  $700^{\circ}\text{C}$  (a temperaturas de  $\sim 1200^{\circ}\text{C}$  en el interior de la cámara).

##### 4.1-Cámara pre-calentadora

Como primera alternativa se consideró la utilización de una cámara anterior al horno por la que pasaran los gases antes de su ingreso a la cámara de reacción, en la cual debería ser posible elevar la temperatura a la requerida en poco tiempo. La posibilidad de estudiar esta alternativa se vio favorecida por la disponibilidad de una cámara ya fabricada en el marco del Proyecto Final “Cámara para caracterización y prueba de sensores de gases” (Cativiela y Käser, 2012), que se muestra en la Figura 3.9. La cámara es de acero inoxidable refractario, con base cromo-níquel (Acero austenítico, AISI 310) y tiene un diámetro externo de 150 mm, mientras que el interno es de 100 mm.

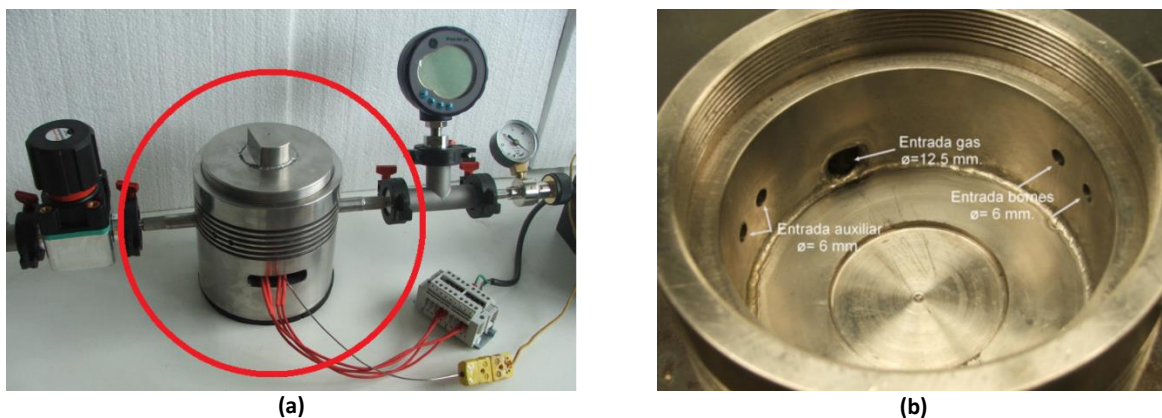
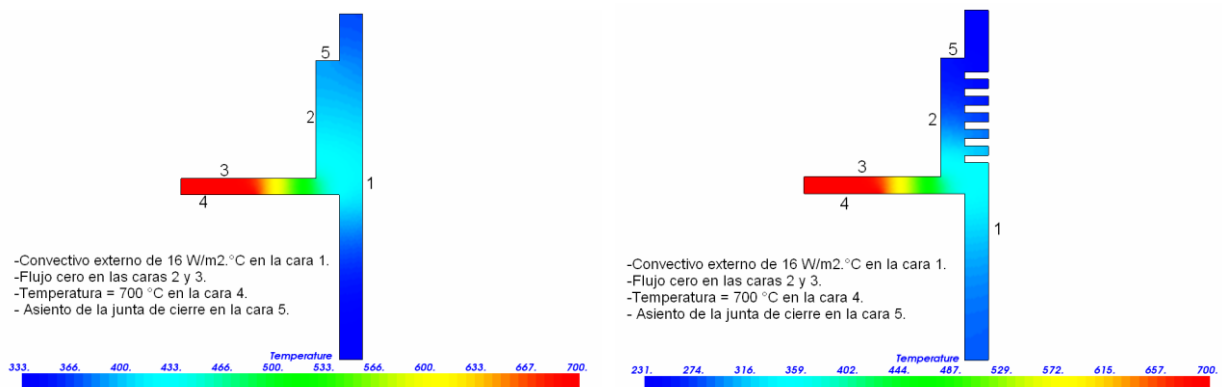


Figura 3.9. Cámara calefactora: (a) en el sistema original; (b) vista interior (Fuente: Cativiela y Käser, 2012).

La salida de gases posee el mismo diámetro que la entrada, y la altura del volumen que pueden ocupar los gases corresponde a 30 mm aproximadamente, dado que por encima se coloca la tapa, ajustada mediante una rosca (Figura 3.9b). La construcción original de este dispositivo contempló el calentamiento de diversos gases, entre los que se incluyen oxígeno, nitrógeno y argón, que son los que se pretende utilizar en ensayos futuros.

El sistema de calefacción, se encuentra fuera de la cámara donde se calientan los gases. Se realiza mediante la incorporación de un doble cartucho térmico, debajo de la base de la cámara principal, protegido y aislado completamente por manta térmica comprimida. Estos cartuchos generan calor, mediante el paso de corriente eléctrica por resistencias que posee en su interior.

Para evaluar la posibilidad de usar esta cámara se consideraron simulaciones realizadas sobre la cámara para verificar qué temperatura podía alcanzar en su interior (Cativiela y Käser, 2012). Los resultados fueron positivos, alcanzando temperaturas de 700°C inclusive, como se observa en la Figura 3.10, que a modo de ejemplo muestra imágenes de la distribución de temperatura obtenida con el programa de elementos finitos ELMER 6.0, que permite una buena aproximación térmica.



**Figura 3.10.** Simulación térmica (Fuente:Cativiela y Käser, 2012).

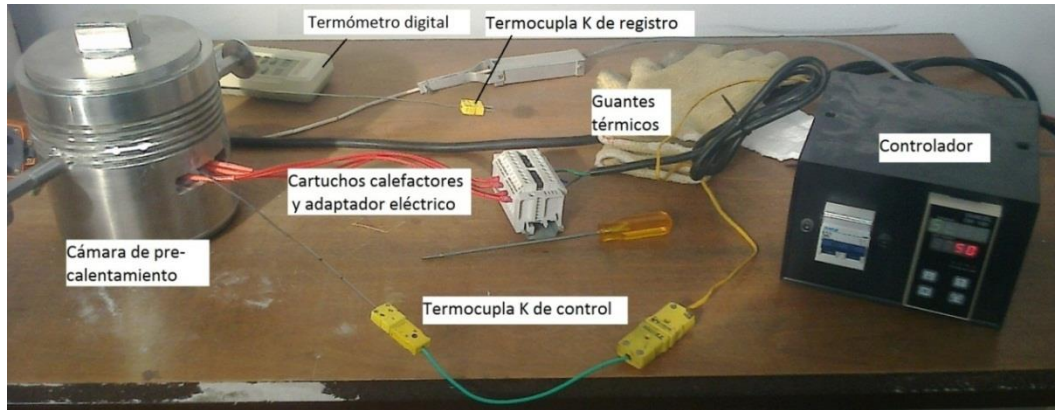
#### 4.1.1- Ensayos de prueba

Se efectuaron diversos ensayos para comprobar la utilidad de la cámara para pre-calentar gases. Estos ensayos fueron llevados a cabo consecutivamente, en base a los resultados del anterior e implementando mejoras para el que lo continúa. El equipamiento básico utilizado se muestra en la Figura 3.11: la cámara, los 2 cartuchos calentadores, el controlador por el que se programa el calentamiento, la termocupla de control y aquella para sensar la temperatura de la atmósfera gaseosa dentro de la cámara, ambas tipo K. Esta última se conecta al termómetro digital usado en ensayos anteriores (Sección 1 de este Capítulo).

A continuación se detallan los resultados obtenidos en los diferentes ensayos, presentado cada uno en forma cronológica.

### Ensayo I

En la primera evaluación se utilizó la cámara sin reforzar externamente la aislación, buscando verificar las condiciones establecidas por la simulación térmica, y en qué tiempo podía lograrse, con un programa pre-establecido por el controlador para alcanzar 700°C, sin mesetas ni rampa de calentamiento.



**Figura 3.11.** Elementos básicos usados en los ensayos de la cámara.

La máxima temperatura alcanzada fue de 200°C en el interior de la cámara a las tres horas de iniciado el calentamiento, con lo que el sistema no resultó efectivo ni en el valor de temperatura que debía alcanzar ni en el tiempo. Además, la temperatura exterior de la cámara era muy elevada, prácticamente alcanzando los 100°C con una temperatura interior de 120°C. Se estimó que el problema podía estar ocasionado por un aislamiento ineficiente, por lo que se consideró colocar manta térmica sobre la cámara para mejorar la excesiva pérdida de calor.

### Ensayo II

En este ensayo se colocó una capa de manta térmica  $ZrO_2-Al_2O_3$  sobre las paredes de la cámara, y una capa extra en el fondo, colocada entre la base del equipo y la manta comprimida de los elementos calefactores, como muestra la Figura 3.12. Se usó el mismo tipo de calentamiento anterior.



**Figura 3.12.** Aislación térmica de la cámara (Ensayo II).

A 4 horas de iniciado el ensayo sólo se alcanzaron 230°C en el interior de la cámara. El problema no parece provenir de la aislación térmica, si bien no se colocó aislante sobre el techo, y la temperatura sobre la manta resultó mayor que la ambiente (50°C) cuando habían transcurrido 3 horas. Para descartar la incidencia de la aislación térmica, se consideró mejorarla aún más, tal que el exterior de la misma se encuentre prácticamente a temperatura ambiente.

#### *Ensayos III y IV*

El objetivo de estos ensayos fue mejorar considerablemente la aislación térmica impuesta previamente, lo cual se llevó a cabo mediante una construcción de ladrillos de alúmina porosa (del mismo material que el horno) y capas y retazos de manta térmica, dentro de la cual se colocó la cámara (Ensayo III). En el Ensayo IV, se colocó una capa gruesa adicional (mayor a 50 mm) de manta térmica en la parte superior de la estructura.

La temperatura alcanzada en ambos ensayos fue prácticamente la misma, con una leve mejoría en el Ensayo IV, en el que la temperatura alcanzada en el interior de la cámara fue de ~200°C en 1 hora. Sin embargo, el resultado siguió considerándose negativo, dado que en estas condiciones no se alcanzaban ni la mínima temperatura admisible de ~500 °C en pocos minutos, como se esperaba.

Estos ensayos permitieron descartar el problema de la aislación. Buscando otra causa a la baja eficiencia térmica del sistema, se encontró que el controlador estaba seteado para trabajar a un 20 % de su potencia máxima, por lo cual se procedió a mejorar esta condición.

#### *Ensayos V y VI*

Conservando la cámara con la aislación térmica anterior, se elevó la potencia del controlador al 60 % de su capacidad máxima (Ensayo V). La mejora encontrada con respecto a los casos anteriores fue notoria, ya que al cabo de una hora, el interior de la cámara superó los 400°C. Si bien este resultado fue positivo en cuanto a la temperatura alcanzada, no lo fue en cuanto al tiempo de calentamiento, más aún teniendo en cuenta que si se trabajara con un caudal de gases del orden de 1 l/min, los mismos tendrían un tiempo de residencia en la cámara mucho menor a 1 hora.

Como última modificación (Ensayo VI), se quitó la restricción para la entrega de potencia a los sistemas calefactores, aunque los resultados fueron semejantes a los del Ensayo V.

En el Anexo II se reportan los registros térmicos llevados a cabo en cada uno de los ensayos descriptos. Desafortunadamente, los resultados obtenidos llevaron a descartar esta cámara como sistema eficiente para el pre-calentamiento de los gases que ingresan a la cámara de reacción del equipo de corrosión gaseosa.

### **4.2-Serpetín de vidrio de cuarzo**

Como alternativa a la cámara de pre-calentamiento, se evaluó la incorporación de un serpentín en la sección más externa del tubo de alúmina, por el que atravesarían los gases antes de entrar en contacto con la probeta. Este sistema aprovecharía el calor de esa zona, garantizando además que no hubiera pérdidas de calor de los gases entre el sistema de pre-calentamiento y la cámara de reacción.

De acuerdo a los resultados de los Ensayos 1 a 3 de la Sección 1 de este Capítulo, la temperatura máxima alcanzada entre la tapa y el ingreso de la cámara al horno (zona a 10 cm), es de alrededor de 1000°C. Teniendo en cuenta la exigencia térmica, la posibilidad de mecanizar un serpentín y la disponibilidad de material, se consideró que el vidrio de cuarzo era un buen candidato para esta aplicación.

El vidrio de cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) está constituido por sílice en estado vítreo, con lo cual es posible mecanizarlo (o conformarlo) con cierta facilidad, aunque más difícilmente que el vidrio sodocálcico (por ej., vidrio común), dado que se requiere superar su temperatura de ablandamiento, superior a 1700 °C (Mari, 1982), lo que exige el uso de equipamiento especial. Las propiedades mecánicas de este material no son tenidas en cuenta, dado que no requieren estar sometido a carga, exceptuando su propio peso y los gases en su interior. En cambio las propiedades térmicas son de vital importancia para su uso, siendo la máxima temperatura de uso 1300°C cuando la exposición se hace en periodos cortos, aconsejando no exponerlo a más de 1100°C cuando dichos plazos se convierten en horas de uso, como es el caso de nuestro estudio. Además, es excelente para aplicaciones térmicas, dado que posee baja expansión térmica ( $0,54 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ ) y una excelente resistencia al choque térmico. Las consideraciones recién mencionadas, sumando su excelente resistencia a la corrosión y su disponibilidad en el mercado local, lo hacen un material viable para esta aplicación

En base a las dimensiones del tubo de alúmina, y que se busca que el espiral quede contiguo a la paredes del mismo (por el espacio central ingresarían la probeta y demás sensores), y a algunas pruebas preliminares con un vidrio de menor calidad, se decidió utilizar un tubo de 6 mm de diámetro externo, para fabricar un serpentín de 5,6 mm de diámetro interno con 5,5 vueltas (Figura 3.13). Se utilizó un tubo de vidrio de cuarzo de 1 m, siendo el espiral 3/4 cuartas partes de su longitud. El resto del tubo se dejó recto, con el objetivo de que salga fuera del tubo de alúmina y pueda ser inyectado el gas a través de él. El tubo fue moldeado en caliente (Taller de Vitroplastía del INTEMA) hasta adquirir la geometría requerida.



**Figura 3.13.** Serpentín de vidrio de cuarzo.

#### **4.2.1- Cálculos térmicos**

Estos cálculos se realizaron para estimar a qué temperatura saldrían los gases del serpentín de cuarzo, considerando aire, y teniendo en cuenta que entran a temperatura ambiente y que la temperatura exterior (al tubo de vidrio de cuarzo) es alrededor de 1000°C. Estos gases deberían salir por encima de los 700 °C para evitar el choque térmico del tubo de alúmina (Sección 3.2 del Capítulo



2). Para realizar los cálculos se tomaron varias consideraciones, incluyendo: a) que la temperatura de ingreso de los gases es de 298 K, b) que todo el calor suministrado por la cámara de alúmina es empleado en calentar los gases dentro del tubo de vidrio de cuarzo y que no se pierde en el calentamiento del material, y c) que la longitud del tubo de vidrio de cuarzo solamente posee ¾ partes en el interior de la cámara, y por lo tanto sólo 750 mm están disponibles para calentar los gases. Como se contempló que la temperatura es de 1000°C en toda la longitud, las propiedades térmicas fueron consideradas a esa temperatura y se asume que no hay expansión térmica. Todas las propiedades utilizadas son reportadas en el Anexo III.

Fue necesario contemplar las tres formas de transferencia de calor para realizar la aproximación, dado que acorde a qué sección del tubo de vidrio de cuarzo se considera, una forma de transferencia de calor es predominante sobre otra: en el exterior lo es la radiación y la convección frente a la conducción, mientras que en el espesor del mismo es la conducción y en el interior de éste la convección es por el medio del cual se transfiere mayormente el calor. Las ecuaciones utilizadas fueron las siguientes:

- Calor empleado en calentar el gas

$$Q = \omega C_p (T_{\text{fluido a la entrada}} - T_{\text{fluido a la salida}}) \quad [\text{ec. 3.2}]$$

- Calor transferido por convección en el interior del tubo

$$Q = h_{\text{fluido interior}} A_{\text{int}} (T_{\text{media del fluido interior}} - T_{\text{interior de la pared}}) \quad [\text{ec. 3.3}]$$

- Calor transferido por conducción en la pared del tubo

$$Q = \frac{2\pi l k (T_{\text{interior de la pared}} - T_{\text{exterior de la pared}})}{\ln(r_{\text{exterior}}/r_{\text{interior}})} \quad [\text{ec. 3.4}]$$

- Calor transferido por convección y radiación en la pared exterior del tubo

$$Q = h_{\text{fluido exterior}} A_{\text{ext}} (T_{\text{exterior de la pared}} - T_{\text{media del fluido exterior}}) + \sigma A_{\text{ext}} \varepsilon (T_{\text{exterior de la pared}}^4 - T_{\text{media del fluido exterior}}^4) \quad [\text{ec. 3.5}]$$

En la Tabla 3.4 se indican las referencias de los símbolos usados en las ecuaciones. Dado que se asumió que no existen pérdidas de calor provenientes de calentar el vidrio de cuarzo y no se genera ni se pierde en ninguna etapa intermedia, los valores de  $Q_i$  son iguales para todas las ecuaciones.

El desarrollo de los cálculos se describe en el Anexo III. Cuando la temperatura del exterior es de 1000°C, la temperatura de salida de aire del tubo de vidrio de cuarzo es 850°C. En base a estos resultados, puede decirse que el serpentín de vidrio de cuarzo cumpliría con la función prevista, en la medida que los gases que se insuflan a la cámara de reacción salen a una temperatura sólo 150°C por debajo de la temperatura del entorno, con lo cual se reduciría la posibilidad de dañar el tubo de alúmina por choque térmico y favorecer la uniformidad de la temperatura alrededor de la probeta.

**Tabla 3.4.** Referencia de los símbolos y unidades.

Q	Flujo de calor	W
w	Caudal de gases	Kg/s
Cp	Calor específico del fluido.	J/kg. K = W/s.kg.K
T	Temperatura	K
T media	Temperatura promedio del fluido	K
h	Coefficiente de convección o de película	W/m <sup>2</sup> k
A <sub>x</sub>	Área total del tubo de vidrio de cuarzo (Interior o exterior), como 2πrL	m <sup>2</sup>
L	Largo del tubo de vidrio de cuarzo	M
r <sub>x</sub>	Radio del tubo de vidrio de cuarzo (Interior o exterior)	M
d <sub>x</sub>	Diámetro del tubo de vidrio de cuarzo (interior o exterior)	M
K	Coefficiente de conductividad	W/m.K
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>
ε	Emisividad	Adimensional

#### 4.2.2- Ensayos de prueba

Teniendo en cuenta que los cálculos térmicos dieron resultados promisorios, se procedió a probar la efectividad del uso del serpentín de vidrio de cuarzo en la práctica. Con el fin de reproducir la condición de los tratamientos térmicos sobre los materiales, y de los cálculos térmicos, se incorporó un tubo de gas nitrógeno para que exista un flujo de gas dentro del tubo de vidrio de cuarzo, y el sistema de caudalímetros. Para los ensayos de prueba se utilizó el horno correctamente aislado, el tubo de alúmina en posición horizontal como cámara de reacción y una termocupla K para registrar la temperatura conectada al termómetro digital.

##### **Acondicionamiento del sistema:**

La colocación del tubo de vidrio de cuarzo dentro del tubo de alúmina requirió de algunas modificaciones. Fue necesario agregar un tercer orificio, a 90° con respecto al que fue utilizado en la introducción de la termocupla para analizar la temperatura en la pared de dicha cámara. Este último se utiliza en este ensayo para sensar la temperatura de salida de los gases, mientras que por el agujero central se introduce la termocupla para analizar la temperatura de la cámara en la misma zona donde ingresan dichos gases. Para dar soporte al tubo de vidrio de cuarzo dentro del tubo de alúmina a elevada temperatura se colocó una barra de material refractario blando, en la cual se mecanizó una ranura para que el tubo calce en toda su longitud (Figura 3.14).



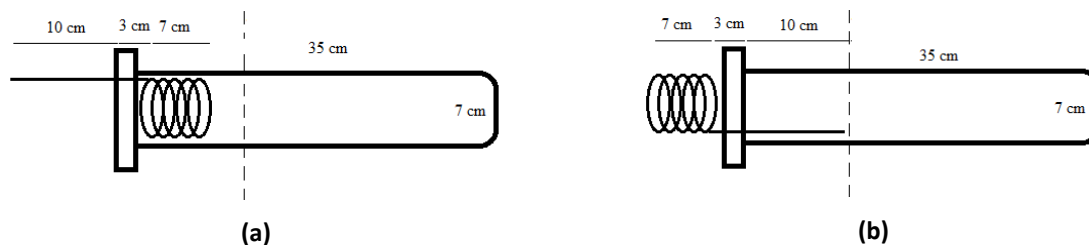
**Figura 3.14.** Soporte para el serpentín de vidrio de cuarzo.

Se realizaron dos ensayos en los cuales se modificó la posición del tubo de vidrio de cuarzo. En ambos casos se empleó el siguiente programa de calentamiento:

- Calentamiento a 5°C/min hasta 700 °C,
- Meseta de 30 minutos a 700°C
- Calentamiento a 5°C/min hasta 1000°C
- Meseta de 30 minutos a 1000°C
- Calentamiento a 2,5 °C/min hasta 1200°C
- Meseta de 30 minutos a 1200°C
- Calentamiento a 1°C/min hasta 1400°C
- Meseta 30 min de ensayo a 1400°C
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente a 5°C/min

Sólo durante las mesetas de temperatura se inyectó N<sub>2</sub> con un caudal de 0,5 l/min y 1 bar de presión de salida durante 15 minutos. Se registró la temperatura en el extremo del tubo de vidrio de cuarzo por el que sale el gas y la que hay en esa misma zona sin insuflado, en función del tiempo.

En el primer ensayo, el serpentín se colocó como se muestra en la Figura 3.15a. De acuerdo al perfil térmico determinado en la cámara de reacción durante los ensayos de prueba (Sección 1 de este Capítulo), y teniendo en cuenta la máxima temperatura de uso del vidrio de cuarzo (1100°C), el tubo no debía ingresar a la cámara del horno, y de acuerdo a este límite se estableció su posición (Figura 3.15a).



**Figura 3.15.** Configuración de los elementos durante los ensayos; la línea punteada representa el comienzo del horno.

En la Tabla 3.5 se reporta la variación de la temperatura determinada a la salida del serpentín de vidrio de cuarzo antes de insuflar el gas (0 min) y luego de 15 min de iniciado el flujo de N<sub>2</sub>, para las diferentes temperaturas de estabilización.

**Tabla 3.5.** Variación de la temperatura a la salida del serpentín de vidrio de cuarzo.

T de control del horno (°C)	T a 0 min (°C)	T a 15 min (°C)
<b>700</b>	360	360
<b>1000</b>	660	650
<b>1200</b>	830	830
<b>1280<sup>(1)</sup></b>	860	860
<b>1370<sup>(2)</sup></b>	990	990
<b>1400</b>	1030	1025

<sup>(1)</sup>Corresponde a 1300°C por programa.

<sup>(2)</sup>Corresponde a 1400°C por programa.

Claramente se puede observar que la temperatura en la salida del tubo de vidrio de cuarzo fue prácticamente la misma que la temperatura a la cual se encontraba el gas dentro del tubo de alúmina previo al insuflado del nitrógeno. Esto puede indicar dos cosas: que la eficiencia del serpentín es mayor a lo que se esperaba por los cálculos, dado que se contemplaba una diferencia térmica de aproximadamente 300°C menos cuando se alcanzaran los 1000°C dentro de la cámara, o que, debido al bajo caudal utilizado, el gas ingresado no genera un cambio significativo del entorno y no es necesaria la utilización del pre-calentador.

La justificación para que la eficiencia del serpentín estimada por cálculo sea menor que la verificada experimentalmente puede hallarse en que el vidrio de cuarzo ya se encuentra a la temperatura exterior, y por lo tanto no es necesario contemplar la etapa de radiación hacia el mismo ni la conducción de éste, además de que ya existen gases en su interior a la temperatura de la cámara, brindando un pre-mezclado con los gases calientes antes de salir de dicho tubo.

Para confirmar cuál de las hipótesis es la correcta, se modificó la configuración del ensayo, usando un tubo simple en lugar del serpentín para insuflar los gases. Buscando simplificar la búsqueda de un segundo material para cumplir con esta función y para que el resultado sea fácil de comparar, se invirtió el sentido de ingreso del tubo de vidrio cuarzo a la cámara de reacción, de modo que una longitud de sólo 10 cm del mismo, sin espiral, quedara dentro del tubo de alúmina, según se muestra en la Figura 3.15b. En este caso, la utilización del soporte de material refractario no fue necesaria.

Durante este segundo ensayo se registró la temperatura en varios momentos: antes de incorporar el gas, inmediatamente a la apertura del paso de gas, luego de un tiempo promedio de 1 minuto de insuflado del gas y un instante antes del cierre del gas (15 min). Con este último registro se buscaba evaluar si la eficiencia proviene de un pre-mezclado con gases calientes, asumiendo que luego de 15 minutos el mismo caudal evita el ingreso de los gases de la cámara al tubo de vidrio de cuarzo. Los

datos registrados (que se reportan en el Anexo IV) resultaron similares a los obtenidos usando un serpentín de 7 cm de largo, y muestran que en todos los valores de temperatura de estabilización, la apertura del flujo de gas no alteró prácticamente la temperatura del medio. Además, la existencia de un caudal prolongado no afectó en gran medida a las lecturas registradas. Teniendo en cuenta esta información puede concluirse que a los bajos caudales de ingreso de gas no es necesario precalentarlos.

A pesar de los resultados obtenidos en estos ensayos, se debe tener en cuenta que el caudal utilizado en las evaluaciones de los materiales será 2 o 3 veces mayor, es decir, 1 a 1,5 l/min, además de que por condiciones de ensayo el gas debe introducirse por debajo de la muestra. Por esto es aconsejable la utilización de un tubo de inyección, permitiendo generar una pre-mezcla antes de ingresar a la cámara y evitando el estancamiento de los gases en la zona superior de la cámara.

## **5-Cierre de la cámara de reacción**

### **5.1- Tipos de cierre evaluados**

En este apartado se describen las diferentes alternativas que se evaluaron para el cierre del tubo de alúmina que sirve de cámara de reacción, teniendo en cuenta las elevadas temperaturas de los ensayos, que debe maximizarse la hermeticidad del sistema y que deben ingresar, en principio, los siguientes dispositivos:

- el analizador de oxígeno, de 9 mm de diámetro,
- el tubo por el que ingresan los gases, de 6 mm de diámetro,
- el hilo de Pt del que se sujeta la probeta a la balanza.

Otra limitación para resolver la cuestión del cierre del tubo de alúmina fue la restricción de la posibilidad de adquirir dispositivos comerciales, por disponibilidad, tiempo y costo, dado lo particular de este elemento. Por este motivo, se evaluaron alternativas que pudieran resolverse con materiales y procedimientos disponibles localmente, de relativo bajo costo.

A continuación se describen los posibles tipos de cierre considerados, cronológicamente.

#### **Tapa de alúmina porosa:**

La primera opción fue la incorporación de una tapa de alúmina porosa, fácilmente disponible y mecanizable, en donde la aislación térmica cumplía un rol muy importante. Este tipo de cierre fue el utilizado en los primeros ensayos para evaluar el gradiente térmico en el sistema horno-cámara (Sección 1 de este Capítulo). Si bien se sabía que este material no era el adecuado para reducir el flujo no controlado de gases desde dentro y hacia afuera de la cámara, su uso sirvió para evaluar las temperaturas a las cuales debía estar expuesto el material a utilizar. La temperatura más baja encontrada, con el tubo de alúmina en posición horizontal, sobresalido 10 cm de la pared exterior del horno, fue de 700°C. Teniendo en cuenta que en el nuevo diseño la cámara está en posición vertical y el cierre se encontrará más lejos aún (13-15 cm), esta temperatura se consideró válida como referencia.

### Bridas:

Evaluada y descartada la opción anterior, se buscó mejorar la tapa en cuanto al tipo de material, menos poroso pero manteniendo la mecanizabilidad, y al contacto con el tubo de alúmina (que garantice un buen cierre). El material considerado apto para este fin fue el acero inoxidable austenítico, tal como el 153 MA, el 253 MA (Outokumpu, 2013) o el 310 (Sandmayer Steel Company), soportando en trabajo 900°C el primero y 1100°C los otros dos.

La dificultad que origina el uso de cualquiera de estos materiales es la unión directa con la alúmina del tubo, dado que poseen diferentes coeficiente de expansión térmica, y en el caso de ser ajustados perfectamente a bajas temperaturas, en calentamiento se perdería la hermeticidad; caso contrario, a bajas temperaturas generaría la rotura del tubo de alúmina. El diseño de una tapa que permite superar este inconveniente mediante el uso de bridas se muestra en la Figura 3.16 (McDanel); la solución está en la colocación de O-rings que deben soportar una temperatura elevada. Con el objetivo de encontrar un sello de estas características se realizó una búsqueda en diversos proveedores y los resultados se detallan a continuación.



Figura 3.16. Cierre de acero inoxidable austenítico (Fuente: McDanel).

### •O-ring de silicona:

$T_{m\acute{a}x}^{(1)}$	Característica	Proveedor
232°C	uso estático	MN Productos industriales (Buenos Aires, Argentina)
180°C	exposiciones largas	AR – Po (Buenos Aires, Argentina)
250°C	exposiciones cortas	
232°C	uso estático	Marco Rubber and Plastic products (Texas, USA)
232°C	uso en gases secos	Scientific Instrument Services (New Jersey, USA)

<sup>(1)</sup>Temperatura máxima de uso.

•O-ring de Viton:

$T_{m\acute{a}x}^{(1)}$	Característica	Proveedor
300°C	buena resistencia al oxígeno y al ozono	AR – Po (Buenos Aires, Argentina)
222°C	buena resistencia química a alta temperatura	Marco Rubber and Plastic products (Texas, USA)
300°C	buen sellado a altas temperaturas	MC- Danel (Pensilvania, USA)

<sup>(1)</sup>Temperatura máxima de uso.

Este último material presenta mejores propiedades que el de silicona, permitiendo mayor temperatura y resistencia química a los gases. Sin embargo, ninguno de los dos tipos de O-rings permite cumplir con las necesidades impuestas previamente, que exigen cumplir su función a 700°C. Sumado a esto, las opciones con mayores temperaturas de uso son comercializadas en el exterior, lo cual no es una alternativa práctica ni económica, considerando que el O-ring es un elemento que se reemplazaría con frecuencia.

Como alternativa a este diseño, se consideró la posibilidad de instalar bridas refrigeradas, las cuales son fabricadas con acero inoxidable en forma de tapas huecas por donde circula agua, como un tubo refrigerante (Figura 3.17).



**Figura 3.17.** Brida refrigerada (Fuente: MTI Corporation, 2013).

Estas bridas, para un correcto funcionamiento, requieren el uso de doble O-ring (uno a continuación del otro sobre la cara interior), que si bien al ser refrigeradas son capaces de evacuar más eficientemente el calor generado sobre los selladores, los mismos estarían expuestos a temperaturas superiores a las de descomposición. Además, la complejidad en la construcción de este dispositivo llevaría, o bien a un elevado costo debido a que se requiere un producto no-estándar en el caso de poder adquirir uno comercial, o bien a serias dificultades en el caso de intentar fabricarlo localmente.

### **Modificación de la cámara de reacción:**

Como alternativa a los cierres anteriores, se analizó la posibilidad de extender la cámara de reacción, con el objetivo de bajar la temperatura a la que debe estar el cierre, para reducir la exigencia de los materiales necesarios para su confección. La opción más simple habría sido usar un tubo de alúmina más largo, pero fue descartada por dos motivos. En primer lugar, para reducir significativamente la temperatura, la longitud del tubo resultaría muy elevada, teniendo en cuenta de no introducir un gradiente térmico muy agudo que pudiera poner en riesgo la integridad del tubo por choque térmico. Segundo, la adquisición de otro tubo, que debía hacerse en el exterior, iba a insumir un tiempo considerable.

La segunda opción que se estudió fue la extensión mediante un tubo de acero inoxidable refractario abierto en los dos extremos, conectado en la salida de la cámara, fácil de refrigerar dado que su resistencia al choque térmico es elevada. Sin embargo, esta opción tampoco fue viable debido a que la unión entre la extensión metálica y el tubo de alúmina tiene varios problemas asociados, semejantes al uso de bridas, debido a la diferencia de coeficientes de expansión térmica entre ambos materiales. Como solución se consideró utilizar una unión de cemento refractario, pero la baja afinidad de este material con el metal y su propia naturaleza no garantizaban una porosidad lo suficientemente baja.

### **Tapa compuesta:**

Finalmente se analizó la incorporación de una tapa compuesta, es decir, un cierre formado por un componente base y una cubierta. La idea de este conjunto es que la base, más porosa, funcione como aislante térmico, mientras que la segunda favorezca la hermeticidad deseada.

Acorde a los resultados anteriores, y teniendo en cuenta su disponibilidad y facilidad de mecanizado, se tomó como base la tapa de alúmina porosa presentada en primer lugar. Con este material se redujo en  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  la temperatura en el exterior del tubo de alúmina, donde se determinaron  $\sim 200^{\circ}\text{C}$  cuando en su interior se registraban  $\sim 700^{\circ}\text{C}$  (Sección 1 de este Capítulo). Más aún, un espesor mayor de la tapa podría implicar una mejor aislación térmica en esa región. Por el método de Arquímedes en agua (Anexo I) se determinó un valor de 76 % de porosidad aparente para el material poroso de alúmina.

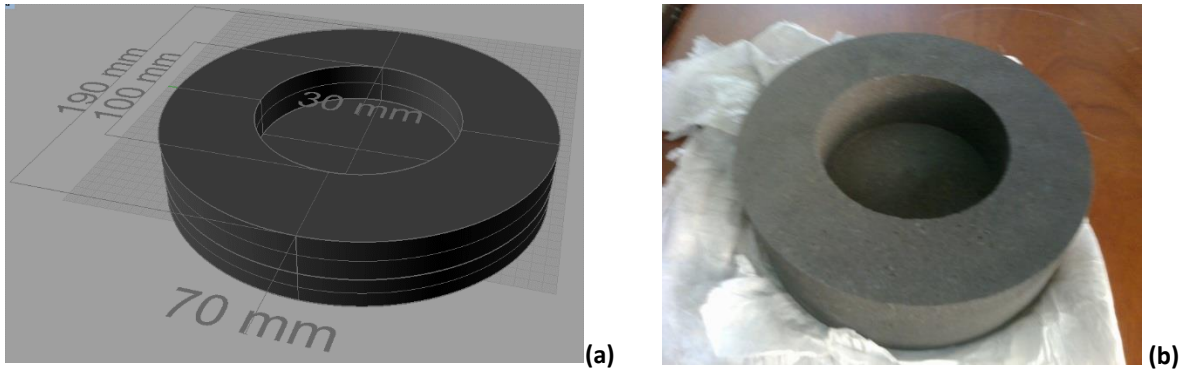
Como material para la cubierta se analizaron dos opciones, que se describen a continuación:

#### **•Opción 1 – Cubierta de grafito**

Dado que se disponía de una pieza de descarte de grafito, el cual es fácilmente mecanizable y buen conductor térmico, se estudió la fabricación de la cubierta con este material. Se determinó una porosidad aparente (método de Arquímedes en agua) de 18,5 %, significativamente menor que la del material de alúmina, mostrando que podría reducir la permeabilidad de la tapa porosa.

En la Figura 3.18a se muestra el diseño de la cubierta de grafito efectuado usando el programa Rhinoceros 4.0 para una mejor apreciación.





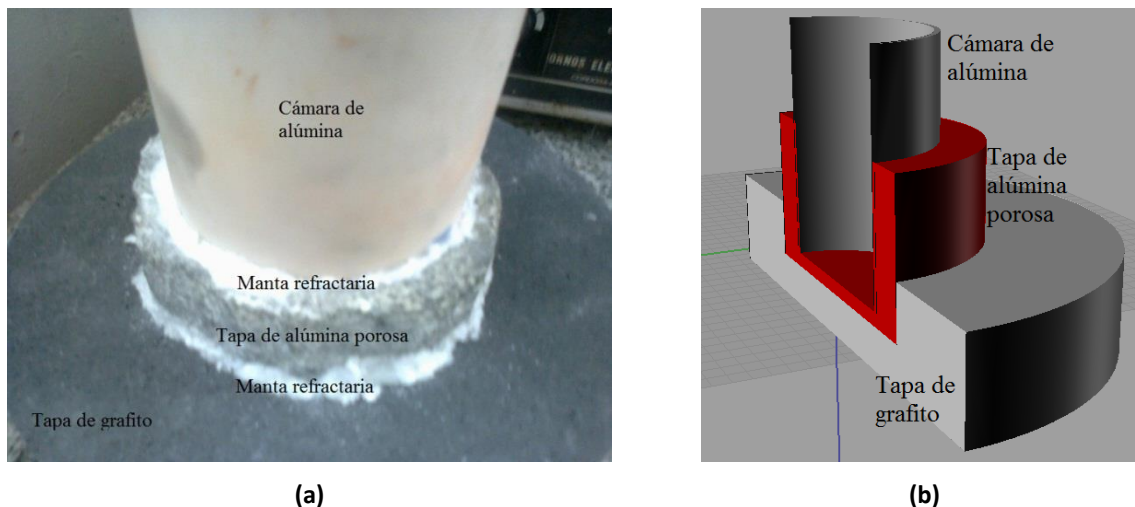
**Figura 1.18.** Cubierta de grafito.

Para la producción de la cubierta se seccionó una porción del electrodo, con el diámetro original (entre 190 y 200 mm) y una altura de 100 mm para facilitar su manipulación. La pieza, que se muestra en la Figura 3.18b, fue mecanizada en un torno (Taller Mecánico del INTEMA).

La base de alúmina porosa se fabricó de modo similar al detallado en la Sección 1 de este Capítulo, a partir de una porción de 120 mm x 120 mm x 60 mm extraída por corte de un ladrillo. La perforación por la cual calza con el tubo de alúmina se realizó con una broca con un diámetro aproximado al final (75 mm), luego fue llevado manualmente a este valor mediante uso de sierras y limas. La superficie exterior de la tapa se mecanizó directamente en forma manual, empleando sierras y limas, para un encastre ajustado con la cubierta de grafito. La Figura 3.19a muestra todo el conjunto ensamblado con el tubo de alúmina. Cabe destacar que para aumentar la tortuosidad del camino que debería recorrer los gases para ingresar o salir de la cámara de reacción, el tubo de alúmina encaja dentro de la cubierta de grafito (con la tapa porosa de por medio), como muestra la Figura 3.19b.

Finalmente, para comenzar con los estudios de prueba, se hizo un orificio central (6 mm de diámetro) en ambos componentes de la tapa, por el cual se insertaría el tubo para inyectar los gases. Las pruebas se planificaron con el objetivo de evaluar el grado en el que la tapa compuesta impedía el pasaje de gases. Como primera condición, se seleccionó la capacidad de generar y mantener cierto nivel de vacío, para lo cual se armó el sistema tubo de alúmina-tapa compuesta (Figura 3.19a) y se conectó a una bomba de vacío, registrando el resultado mediante un barómetro.

Desafortunadamente, la cantidad de gas que ingresaba al sistema era tal que no se logró siquiera reducir la presión en ningún grado. En base a este resultado se decidió evaluar solamente la cubierta de grafito, usando una plancha de goma (en lugar de la base de alúmina porosa y el tubo de alúmina) para lograr un mejor cierre, sin lograrse resultados positivos. Estos resultados mostraron que la reducción de la porosidad que otorgaba la cubierta de grafito no lograba ser suficiente, teniendo además en cuenta que las zonas de contacto entre ambos componentes de la tapa compuesta también era deficiente en este sentido.



**Figura 3.19.** Tapa compuesta de alúmina porosa y grafito.

• *Opción 2 – Recubrimiento con cemento refractario y alúmina sinterizada*

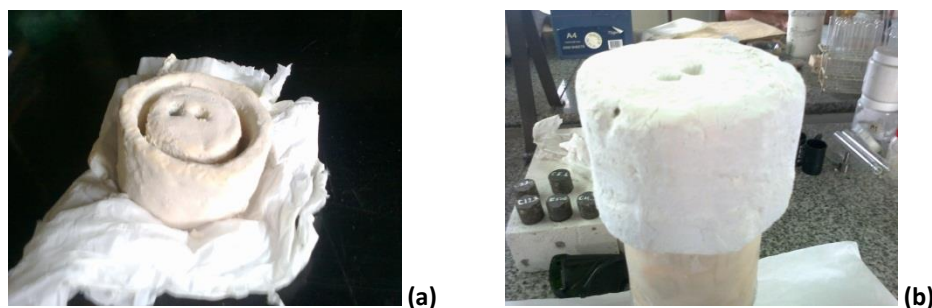
A partir de los resultados alcanzados, y viendo la dificultad práctica de lograr un sistema hermético, se optó por sacrificar este requisito para utilizar simplemente una tapa con porosidad reducida. Dichos poros servirían como purga para la inyección de gases, evitando de este modo la utilización de otro dispositivo que ocupe lugar en la tapa.

Respecto a la anterior versión, se buscó además reducir el volumen y peso de la cubierta, optando por un recubrimiento de cemento refractario y una segunda capa de alúmina sinterizada, principalmente sobre las superficies de la tapa que dan al exterior. Con esto lo que se buscó fue obtener una tapa de tres capas: a) la primera de alúmina porosa como aislante térmico, b) en segundo lugar, cemento refractario para reducir la porosidad de mayor tamaño, y c) finalmente, con la idea de cubrir los poros abiertos y fisuras que hayan quedado (producto del curado y calcinación del cemento refractario) y tener una mayor calidad superficial, alúmina sinterizada.

El proceso fue llevado a cabo en varias etapas. La primera consistió en una puesta a punto de la superficie de alúmina, eliminando partículas finas y humedad. Se llevó a cabo una limpieza con cepillo y una posterior mediante aire comprimido, buscando sacar la mayor cantidad de partículas sólidas; luego, la tapa se lavó con agua y posteriormente, se secó en estufa (60°C) durante 24 horas.

Luego de acondicionar la superficie, se preparó la mezcla de un cemento refractario a base de alúmina hidratable, con una cantidad de agua suficiente para lograr una fluidez adecuada para poder ser aplicada en la tapa. Al terminar de recubrir toda la superficie, se dejó secar y curar durante 24 horas al aire. Posteriormente, el recubrimiento de cemento refractario se calcinó a 1400°C durante 2 horas (velocidad de calentamiento lenta: 1°C/min hasta 300°C y 3°C/min hasta 1400°C) para alcanzar la cohesión necesaria. Se empleó un horno eléctrico (Carbolite 1600) con elementos calefactores de SiC, de 1600°C de temperatura máxima. Al retirar la pieza del horno, se procedió a la limpieza mediante cepillo de las escamas generadas. El proceso fue llevado con éxito, dado que se logró cubrir

gran parte de la superficie (sólo quedaron sin cubrir las paredes interiores de los orificios), lográndose una superficie que a la vista resultaba significativamente menos porosa que la original (Figura 3.20).



**Figura 3.20.** Tapa recubierta con cemento refractario luego: (a) del secado y curado; (b) de la calcinación.

Para la cobertura extra de alúmina sinterizada, se planeó llevar a cabo una impregnación de la pieza con una suspensión de alúmina, que luego sería tratada a 1580°C para su sinterización (Ramajo et al., 2014). En base a la superficie a ser recubierta, se prepararon 752 g de una suspensión acuosa de polvo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (66,75 % de sólidos), estabilizada con 3,5 ml de HCl concentrado (pH ~4), que fue desaglomerada durante 3 h en molino de bolas en un recipiente de plástico con cilindros de alúmina. El recubrimiento de la tapa se llevó a cabo por impregnación en vacío para forzar a la suspensión a que penetrara en los poros. Lamentablemente, pese a que se logró generar una capa homogénea, densa y dura sobre la superficie de la tapa, luego se notó que la misma se encontraba totalmente despegada de la superficie, no resultando efectivo el proceso. A partir de estos resultados, se decidió eliminar esta capa por completo, dejando solamente la cobertura de cemento mencionada. Es posible que la baja rugosidad y porosidad dejada por el cemento hayan sido insuficientes para generar unión entre la superficie de la tapa y la capa de alúmina.

## 5.2- Ensayo de prueba del cierre definitivo

Una vez establecido el tipo de cierre a emplearse en esta etapa de la construcción del equipo, que no es hermético y tiene puntos de fuga conocidos, se estableció la necesidad de trabajar con un flujo continuo de gases durante los ensayos. Además, se procedió a determinar si la cubierta de cemento refractario es suficiente para evitar una pérdida significativa de los gases de la cámara de reacción.

Se diseñó un ensayo utilizando el sistema horno-cámara (vertical)-cierre, la sonda de oxígeno (vertical) y el sistema de flotámetros, en conjunto con el tubo de vidrio de cuarzo para la inyección de gases. Los elementos se montaron en la estructura soporte construida para colocar los diferentes dispositivos que constituyen el equipo (que será descrita en la Sección 1.1, Capítulo 4). Acorde a los estudios anteriores, y para garantizar un dato confiable, la punta de la sonda de oxígeno dentro del tubo de alúmina debería ingresar por lo menos hasta donde comienza el horno, dado que en estudios previos de los gradientes térmicos se encontró que esta región se encontraba a ~700°C cuando la temperatura de control del horno era de ~1000°C. Tal como recomienda el fabricante, se conectó al

cabezal de la sonda una bomba de aire y el multímetro usado en ensayos anteriores para permitir la lectura de datos. La bomba de aire, o aireador, se adquirió especialmente para usarse en esta función; es marca RS Electrical, modelo 248A, de 50 Hz y 3 W de potencia. El caudal máximo es de 2,5 l/min, pero mediante una válvula a la salida se puede regular a menores caudales, siendo el utilizado entre 0,5 y 1 l/min.

Para la selección del gas a inyectar se consideró el estudio previo de puesta a punto del sensor (Sección 1 de este Capítulo), de modo de tener como referencia una medida llevada a cabo en un sistema de mayor hermeticidad, como el que fue usado en la puesta a punto del mismo. Por esto se verificó la medida de la sonda en presencia del aire atmosférico y de un flujo de nitrógeno gaseoso (> 99,9 % N<sub>2</sub>); cantidad máxima de oxígeno: 10 ppm), de 1-2 l/min (a 1 bar de presión de salida), a temperaturas superiores a los 700°C.

En base a las condiciones adecuadas para el funcionamiento del tubo de alúmina, tendientes a evitar el choque térmico, y la sonda, que mide confiablemente por encima de los 700°C se llevó a cabo el siguiente programa de calentamiento:

- 5 °C/min hasta 500°C
- 2,5 °C/min hasta 1000°C
- 1000°C, 75 minutos
- 3°C/min hasta RT

Si bien se preveía el uso de la termocupla K ligada al termómetro digital empleada en ensayos anteriores para sensar la temperatura de la cámara, no se pudo instalar durante este ensayo por impedimento físico.

Una vez conectados todos los dispositivos y establecido el programa de calentamiento del horno se llevaron a cabo las siguientes etapas y medidas:

1. En atmósfera de aire:
  - Registro de la concentración de O<sub>2</sub> a bajas temperaturas
  - Registro de la concentración de O<sub>2</sub> alcanzada la meseta térmica (1000°C)
  - Análisis del efecto de uso de la bomba de aire en la sonda
2. En la inyección del flujo de N<sub>2</sub> (a 1000°C)
  - Determinación del tiempo de estabilización de la nueva concentración de O<sub>2</sub>
  - Registro de la concentración de O<sub>2</sub> durante la inyección continua de nitrógeno
3. Al cierre del flujo de N<sub>2</sub> (a 1000°C)
  - Determinación del tiempo de restablecimiento de la atmósfera de aire

La primera etapa tuvo como objetivo evaluar el correcto funcionamiento del sensor dado que debería registrar la concentración de oxígeno en el ambiente (considerada como su valor promedio para el aire, de 21 %). En la tercera etapa se busca determinar la estanqueidad del sistema, que se efectúa evaluando a qué velocidad se pierde el control impuesto en la atmósfera, cuando comienzan a entrar

gases atmosféricos, perdiendo el nitrógeno interior. Para contemplar la temperatura a la cual debía encontrarse la sonda de oxígeno, de acuerdo a la posición que se ubicara la punta del analizador, fueron considerados datos previos de gradientes térmicos, asociando la temperatura de control con la posición interior en la cámara de reacción.

El registro del analizador de oxígeno correspondió a la diferencia de voltaje (leída en el tester) que se asocia con la concentración de oxígeno (Sección 2 de este Capítulo). Para 21 % de O<sub>2</sub> el valor de voltaje debería ser de ~0 mV (dependiendo de la temperatura). El registro de valores a bajas temperaturas, que resultó < 10 %, no logró informar correctamente la concentración de oxígeno, como era de esperar. Sin embargo, a medida que la temperatura del sistema aumentó el registro se fue aproximando al valor esperado.

Cuando la temperatura de control del horno alcanzó los 700°C, se procedió a probar el efecto del uso de la bomba de oxígeno. Considerando que el sensor todavía se encuentra por debajo de la temperatura confiable, sólo se pretendió registrar el cambio en la medición tomada. Si bien la modificación en la lectura del analizador con o sin bomba de aire se encontró dentro del error de medida (2 mV), el cambio ocurrió de forma inmediata, denotando que el sensor es sensible a la utilización de la bomba.

Alcanzada la meseta térmica (~ 700°C en la zona donde estaba la punta de la sonda), y dejando estabilizar durante los primeros 15 minutos, se registró el valor informado por el analizador antes de encender el flujo de nitrógeno. Los datos arrojados no variaron considerablemente con los registrados previamente, siendo de 9 mV equivalentes a 14 % (posiblemente por no encontrarse a la temperatura adecuada para una lectura confiable). Luego se comenzó con el insuflado de nitrógeno, siendo la respuesta del analizador al cambio de concentración prácticamente inmediata, ocupando menos de 1 minuto. Los valores registrados durante el insuflado se mantuvieron aproximadamente constantes, entre 140 y 155 mV, asociados a una concentración de 0,07 a 0,13 % de oxígeno. Teniendo en cuenta el análisis realizado en la puesta a punto del sensor (Sección 1 de este Capítulo), en donde el máximo nivel en un horno con mayor control de la atmósfera fue de 160 mV (0,04 % de O<sub>2</sub>) a 800°C, se estima que la diferencia con el valor registrado en este ensayo se debe fundamentalmente a diferencias de temperatura.

Complementando el anterior ensayo, se realizó una evaluación de la recuperación de la composición dentro de la cámara de reacción cuando se desconecta el nitrógeno comprimido. La gráfica de la Figura 3.21 muestra la tendencia observada, donde se puede apreciar que la mayor recuperación se obtiene al cabo de los 10 minutos, en donde se registra 10 % de oxígeno. Sin embargo, recién a la hora se logra el valor registrado previo al encendido del nitrógeno (14 %).

De acuerdo a estos resultados se puede afirmar que para el caso de emplear en flujo constante de gases, imponiendo dentro de la cámara una presión positiva, el cierre disponible funciona correctamente, permitiendo el control de la atmósfera interior sin ser necesario un ambiente perfectamente hermético ni la incorporación de una purga. Además, se verificó que la sonda de oxígeno responde rápidamente a cambios en la concentración de O<sub>2</sub>.

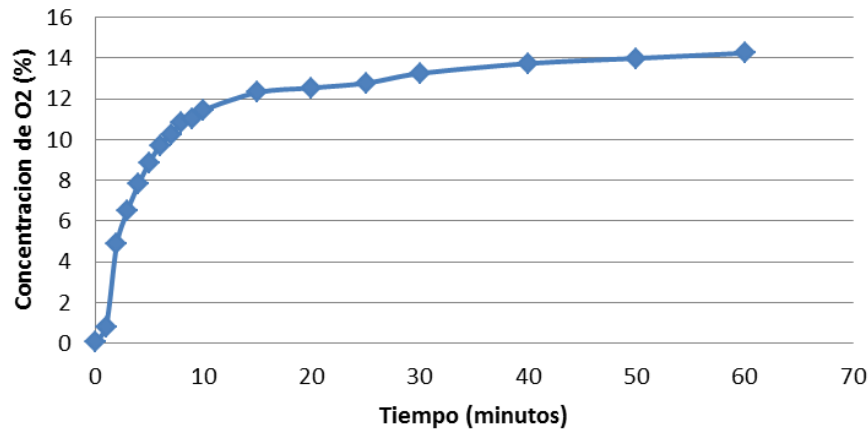


Figura 3.21. Variación de la concentración de O<sub>2</sub> luego de cesar el insuflado de N<sub>2</sub>.

### 6-Balanza: sujeción de la probeta

En relación al empleo de la balanza como parte del equipo de corrosión gaseosa de refractarios conteniendo carbono, quedaba por resolver el modo en el cual vincular a este instrumento la probeta, que debe encontrarse dentro de la cámara de reacción. Debido al problema térmico, y teniendo en cuenta lo reportado en la literatura para equipos similares, se consideró utilizar un alambre de platino (Pt). El Pt es un metal inerte, resistente mecánicamente (aproximadamente 30 MPa de tensión de fluencia a 1000°C), con un elevado punto de fusión (1769°C), apto para soportar las sollicitaciones térmicas y mecánicas de esta función. Una vez que el alambre de Pt sale del horno, es posible continuar la conexión hasta la balanza en la zona exterior del horno con un material menos refractario como Kanthal (aleación de 49,5 % p/p Fe - 20,5 % p/p Cr - 5,3 % p/p Al; T<sub>fus</sub> de 1500°C; Kanthal, 2013) o AluChrome (aleación de 75 % p/p Fe - 25 % p/p Cr - 5 % p/p Al; T<sub>fus</sub> de 1520°C; Goodfellow).

Para determinar el diámetro adecuado para la fabricación del alambre de Pt, que se llevó a cabo mediante trefilado en una industria metalúrgica (Vega y Camji), se calculó el diámetro mínimo necesario para soportar el peso aproximado de la probeta (considerada en exceso en 100 g, equivalentes aproximadamente a 1 N) a 1000°C, según las siguientes ecuaciones:

$$A = P/\sigma \quad [\text{ec. 3.6}]$$

$$D = \left( \frac{4A}{\pi} \right)^{(1/2)} \quad [\text{ec. 3.7}]$$

siendo D y A el diámetro y el área transversal del alambre de Pt, respectivamente, P la fuerza aplicada por parte de la probeta al alambre y  $\sigma$  la tensión generada por esta fuerza. Utilizando el valor de la tensión de fluencia como condición crítica, el diámetro del alambre resultó de 0,2 mm. Dado que el menor diámetro que se puede lograr por trefilado es de 1mm (en cuyo caso podría soportar 20 N,

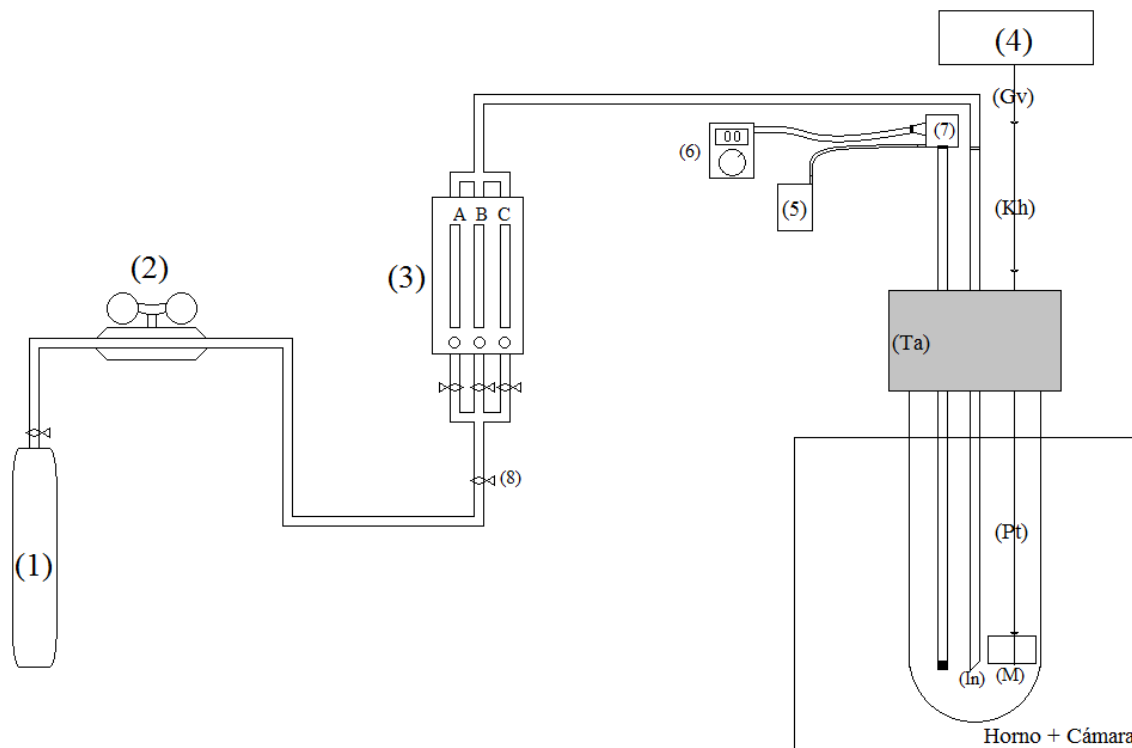
teóricamente), se garantiza un amplio margen de seguridad, y que el alambre resista las condiciones de uso.

En base a las dimensiones de la cámara y tratando de minimizar costos, se adquirió un alambre de 1 mm de diámetro y 400 mm de longitud. Ya fuera del horno, este alambre se acoplaría a otros disponibles en el laboratorio de: Kanthal (1,5 mm de diámetro) ó Aluchrome (0,2 mm de diámetro). De ser necesario, se utilizaría alambre galvanizado para la última unión a la balanza. El ensamble final se describe en el Capítulo 4 (Sección 2.1), junto con algunos resultados obtenidos sobre este sistema con el equipo armado según el diseño final.

## Capítulo 4 - DISEÑO FINAL DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA

### 1- Diseño final propuesto

En base a los resultados obtenidos en la puesta a punto de los diferentes dispositivos, y sobre el esquema de partida, se propone el equipo cuyo diagrama se presenta en la Figura 4.1, que se completa con el equipo de seguridad personal.



- (1) Tubo de gas comprimido
- (2) Válvula reguladora
- (3) Sistema de caudalímetros
- (4) Balanza
- (5) Bomba de aire
- (6) Multímetros
- (7) Sonda de oxígeno
- (8) Válvulas de cierre

- (Ta) Tapa compuesta
- (In) Tubo delgado de alúmina
- (M) Probeta
- (Pt) Alambre de platino
- (Kh) Alambre de Kanthal
- (Gv) Alambre galvanizado

Figura 4.1. Esquema del diseño propuesto.

Si bien este diseño requiere de varias mejoras para poder llevar a cabo estudios cinéticos sobre los materiales refractarios de interés, que es una meta prevista a largo plazo, alcanza los objetivos buscados en el desarrollo de este Proyecto Final, ya que permite el registro confiable y continuo del



peso de la probeta refractaria y de la concentración de oxígeno en la atmósfera circundante durante el tratamiento térmico, que no era posible hasta el momento con el equipamiento implementado en el laboratorio.

### **1.1- Diseño y construcción de la estructura soporte**

Dado que el equipo de corrosión gaseosa requiere del ensamble de varios dispositivos, con restricciones de espacio y posición, fue necesario diseñar y construir una estructura que sea capaz de sostenerlos en forma segura y con posibilidad de manipularlos, durante la ejecución de los ensayos. Los dispositivos que conforman el equipo son varios, entre los que se incluyen el sistema de horno-cámara-cierre, el sistema de flotámetros, la balanza y la sonda de oxígeno. Para el ensamble de los mismos, fue necesario contemplar las características físicas de cada una de las partes.

En un principio se contaba con una estructura construida para el diseño inicial, basada en un enrejado de caño de acero de sección cuadrada ( $6,25 \text{ cm}^2$  de área transversal) con una altura de 1 m, por la necesidad de colocar la sonda de oxígeno en posición vertical, y una superficie ocupada de aproximadamente  $3,5 \times 1,2 \text{ m}^2$ . Como tal, esta estructura fue descartada debido a que resultaba demasiado voluminosa para el diseño actual del equipo.

Ante la necesidad de incorporar la balanza en la zona superior del horno, además de la que impone colocar el analizador de oxígeno a 1,2 m por encima de la base del horno, se contempló la construcción de una nueva estructura soporte. Se plantearon dos diseños para la sujeción de los equipos: una estructura fija y una estructura anexada. La estructura fija consistía en estantes amurados sobre la pared en la que se encuentra la mesada de laboratorio sobre la cual se apoya el horno. La estructura anexa sería semejante a la ya disponible, con un enrejado superior que iría apoyado sobre la mesada de laboratorio, en el que se sujetarían de forma más o menos fija, los elementos necesarios. Como ventaja, la estructura fija brindaría una mayor seguridad en el posicionamiento de los elementos. Como contraparte, una estructura de este tipo tendría poca flexibilidad, lo cual es una desventaja si se consideran las posibles mejoras que se implementarán a corto plazo en el equipo (Capítulo 5).

Considerando la ventaja en cuanto a versatilidad asociada a la estructura anexada, se decidió utilizar este diseño. Como espacio necesario para colocar los elementos necesarios se determinó una superficie de  $1,8 \times 0,6 \text{ m}^2$  de base, que corresponde al tamaño de la mesada de laboratorio. En cuanto a la altura, se requería de al menos 1,2 m para la colocación de la sonda de oxígeno. Sobre esta estructura se previó la ubicación de la balanza, cuya posición final respecto del piso resultó de 2,1 m, la cual resulta algo elevada, y se prevé modificar a la brevedad.

A partir de este diseño, se construyó un enrejado superior con 11 barras (Taller Mecánico de INTEMA), suspendidas a 1,2 m de la base de la mesada mediante cuatro patas, unidas en su base para mayor estabilidad alrededor de todo el perímetro ocupado, exceptuando el frente, como se puede apreciar en la Figura 4.2. Como material se utilizó una combinación de barras de acero nuevas con

aportes de material reciclado de la anterior estructura. El enrejado se sujeta a la mesada mediante el uso de abrazaderas.



**Figura 4.2.** Estructura soporte.

## **1.2. Colocación de dispositivos**

Respecto a este punto, vale aclarar que en varios casos la forma en la que se colocaron los dispositivos fue transitoria, a la espera de concretar algunas mejoras a corto plazo para darles una ubicación definitiva. Se utilizaron maderas para la colocación de dispositivos sobre la estructura, además de pies universales y diferentes agarres (tornillos, alambres, precintos, etc.).

Para la conexión de los componentes se tuvo en cuenta que era necesario que la balanza, la sonda de oxígeno y la entrada de gases se colocaran en un mismo espacio, arriba de la cámara de reacción del horno a la que ingresan. Luego, dispositivos como caudalímetros, aireador auxiliar del analizador de  $O_2$  o el tubo de alimentación de gases, no necesitaban encontrarse en una ubicación definida, pero sí de modo tal de economizar el uso de mangueras y agarres.

Para la balanza se construyó una mesa de apoyo de madera gruesa (42 mm de espesor), de baja altura (300 mm), con una superficie de  $500 \times 300 \text{ mm}^2$ , y un orificio central de 80 mm de diámetro, aproximadamente, por el que pasa el alambre que sujeta la probeta. Sobre ésta se colocaron dos fajas anti-vibrante de 150 mm de ancho y 350 mm de largo, con el fin de reducir las vibraciones en las mediciones de la balanza. El agujero central también sirve para permitir el posicionamiento de la sonda de oxígeno en cada ensayo, sin necesidad de sacar la balanza de la base. Para la inyección de gases se seleccionó un tubo delgado de alúmina densa, de 3 mm de diámetro interno y 6 mm de diámetro externo, que puede ser usado hasta  $1400^\circ\text{C}$ . Éste tiene una longitud de 1 m aproximadamente, con lo cual se coloca del mismo modo que la sonda. Finalmente, todas las conexiones entre dispositivos, incluyendo mangueras y cables, son sujetados mediante el uso de precintos de 130 mm de largo a la estructura metálica.

Para sensar la temperatura en el entorno de la probeta, se descartó el uso de una termocupla adicional, por el momento, para no sumar un elemento que deba ser ingresado a la cámara de reacción de dimensiones relativamente pequeñas. Por este motivo, esta magnitud se registró mediante la termocupla con la que cuenta la sonda de oxígeno.

### **1.3- Condiciones de operación**

En base a las recomendaciones y restricciones de uso de los diferentes elementos que integran el equipo, deben tenerse en cuenta las siguientes pautas que garantizan la confiabilidad de los datos obtenidos y la preservación de la integridad de los componentes.

- Velocidad de calentamiento y enfriamiento: 2,5°C/min para temperaturas superiores a 500°C
- Control de la atmósfera: debe trabajarse en flujo de gas, con caudales entre 1 y 2 l/min y 1 bar de presión de salida.
- Temperatura de ensayo: debe programarse el horno a una temperatura superior que la que se pretende evaluar, que debe ser previamente ajustada, y sensar la temperatura en el entorno de la probeta de forma independiente.
- Acondicionamiento del horno: el aislamiento térmico con manta térmica, así como el estado de los contactos de los elementos calefactores con las cintas de conexión deben chequearse y acondicionarse con frecuencia.
- Acondicionamiento del sistema cámara-cierre: debe aislarse térmicamente la porción del tubo que sale del horno, así como la tapa que sirve de cierre, con manta térmica. Los orificios por los que ingresan los dispositivos a la tapa también tienen que ser sellados; para ensayos de hasta 1000°C puede usarse Poxipol, dado que la tapa en su zona exterior no supera los 150 °C.
- Sujeción de la probeta: la probeta debe sujetarse firmemente con el hilo de Pt.
- Acondicionamiento del sistema de inyección de gases: previo a cualquier ensayo es necesario verificar las conexiones de las mangueras y reguladores que serán utilizadas en la inyección de gases a la cámara de reacción.
- Verificación del equipo de seguridad: es necesario mantener los elementos de seguridad en condiciones adecuadas, asegurando las conexiones de aire, los filtros y que no existan pérdidas dentro del mismo traje.

## **2- Implementación del equipo: ensayos de prueba**

Para constatar que el equipo propuesto funciona adecuadamente, se diseñaron algunos ensayos a 1000°C y diferentes atmósferas. Se definió esta temperatura, ya que en esta condición pueden ocurrir reacciones en los materiales de MgO-C que involucran los gases circundantes, sin requerir ensayos demasiado largos. Se llevaron a cabo dos series de ensayos, que se describen a continuación.

## **2.1- Prueba del sistema de medida de peso**

Como etapa previa a los ensayos sobre los materiales de interés, se llevó a cabo una prueba preliminar para evaluar simultáneamente el sistema de medida de peso (balanza-sujeción de la probeta) y el analizador de oxígeno, y determinar la temperatura a la que debe programarse el horno para alcanzar la temperatura deseada dentro de la cámara de reacción. Este ensayo se llevó a cabo en atmósfera de Ar, con permanencia de 1 hora a 1000°C.

### **2.1.1- Condiciones experimentales del ensayo**

Para este ensayo se utilizó un flujo de argón, con cantidades muy reducidas de oxígeno (< 0,5 ppm), y una probeta de alúmina porosa, con un peso de 12 g aproximadamente, que se consideró inerte en las condiciones de ensayo. La misma fue suspendida dentro de la cámara con el alambre de Pt, sin anudar (para evitar la fatiga del metal), considerándolo suficientemente rígido, con el que se conecta a la balanza por medio de dos alambres exteriores (Kanthal y galvanizado). El tubo delgado de alúmina para la entrada de gases se ubicó en el centro de la cámara de reacción, liberando los gases por debajo de la probeta. Por su parte, la punta de la sonda de oxígeno se ubicó en la zona donde el tubo de alúmina ingresa a la cámara del horno. Con este instrumento se registró la concentración de O<sub>2</sub> y la temperatura en el interior de la cámara de reacción usando el mismo multímetro empleado en los ensayos de puesta a punto y uno adicional (UNI-T, modelo UT33D)

Se estimó una diferencia de 200°C entre el interior de la cámara de reacción y la termocupla de control del horno, por lo cual se programó una temperatura máxima de 1200°C. La velocidad de calentamiento fue de 5°C/min hasta 500°C y 2,5°C/min hasta alcanzar la meseta de 1200°C, con un tiempo de permanencia de 75 min.

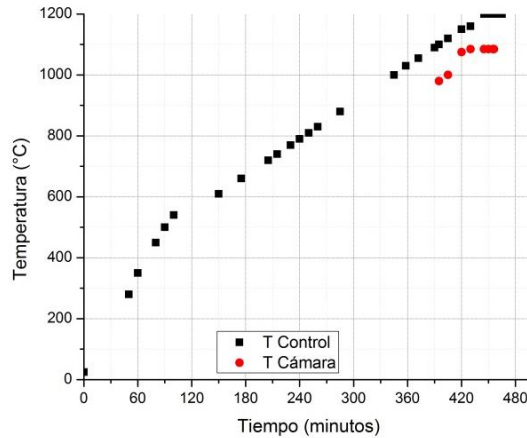
Cuando se alcanzó la meseta térmica se evaluó la respuesta del sistema frente a un flujo de caudal constante de gas de Ar, con muy baja concentración de oxígeno (O<sub>2</sub> < 0,5 ppm), entre 1 y 1,5 l/min y una presión de salida de 1 bar. Además, se registró el tiempo que tarda el sistema en restablecer la señal original cuando se interrumpe el flujo de gas.

Las lecturas de todos los instrumentos se registraron en forma manual, a intervalos de 5 min.

### **2.1.2- Resultados y discusión**

Previo a comenzar con el ensayo, se realizó el pesaje de todos los elementos que irían conectados a la balanza, por separado. La combinación de los tres alambres resultó en 18,025 g. La concentración de oxígeno se midió a partir de los 700°C de temperatura dentro de la cámara de reacción.

El registro de la temperatura en la cámara de reacción se hizo solamente a temperaturas > 700°C y se observó un apartamiento de 100°C del programa de calentamiento menor al previsto de 200°C (Figura 4.3). Luego, para lograr 1000°C en la zona donde se encuentre la probeta debe programarse el horno para que llegue a 1100°C.



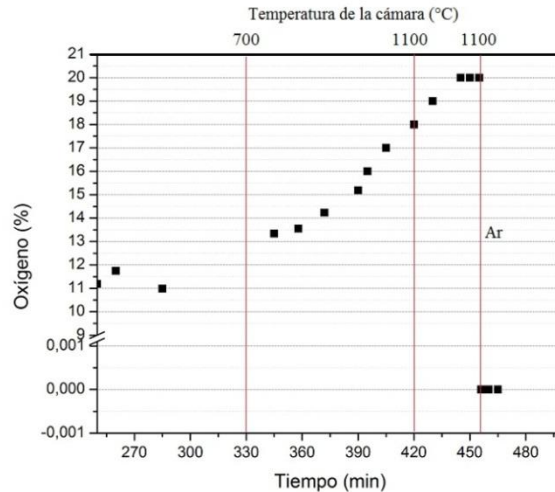
**Figura 4.3.** Registro térmico en función del tiempo.

El registro de peso se llevó a cabo durante todo el ensayo, observándose una variación significativa del primer decimal del gramo. Si bien al comienzo del tratamiento se registraron valores alrededor de los 30 g esperados (18 g de alambre más 12 g de la probeta), al superar las primeras 2 horas de ensayo, llegando a una temperatura de  $\sim 500^{\circ}\text{C}$  en la termocupla de control, se registró una inesperada caída de peso (dado que la probeta es inerte en el rango térmico ensayado). Al finalizar el ensayo se verificó que la probeta se había soltado, debido posiblemente a un ablandamiento del alambre. Este hecho puso de manifiesto la necesidad de mejorar la sujeción, posiblemente mediante un nudo que evite el deslizamiento de la probeta.

En la Figura 4.4 se grafica la concentración de  $\text{O}_2$  en función del tiempo, que mostró el comportamiento esperado: el valor alcanzó el equilibrio durante la meseta térmica, dado que no se espera reacción de la probeta con el  $\text{O}_2$  del aire, reduciéndose a cero cuando se inyectó el argón. Resulta algo inesperado el tiempo que tardó la sonda en informar un valor consistente de la concentración de  $\text{O}_2$  en aire (antes de insuflar Ar), que correspondería al 20-21 %. Esto se atribuye a que durante este ensayo, al ser de los primeros, pudo haber deficiencias de distinta naturaleza, sumado a que se operó sobre los diferentes dispositivos en forma continua durante el ensayo, para adquirir experiencia en su manipulación y asegurar la adecuación de los contactos eléctricos y uniones de diferentes elementos del sistema.

Como resultado de este ensayo, y pese a las dificultades presentadas, se logró verificar que tanto la balanza como la sonda de  $\text{O}_2$  permiten registrar adecuadamente los cambios que pueden ocurrir en el sistema a estudiar durante un tratamiento térmico. Por otra parte, se identificaron modificaciones a realizar para un ensayo futuro exitoso a  $1000^{\circ}\text{C}$ :

- La temperatura de control debe ser de  $1100^{\circ}\text{C}$ , dado que la diferencia térmica con el interior de la cámara de reacción es de sólo  $100^{\circ}\text{C}$ .
- Es necesario mejorar el agarre de la probeta, para lo cual se sugiere anudar el alambre de Pt en forma cuidadosa para evitar que se fatigue.



**Figura 4.4.** Registro de la concentración de O<sub>2</sub> en función del tiempo (Ar: indica el momento en que se inició el insuflado del gas).

## 2.2- Ensayos con materiales refractarios de MgO-C

Establecida la capacidad del equipo para registrar los datos de interés (variación de peso y concentración de oxígeno) en tratamientos a alta temperatura bajo un flujo controlado de gas, se llevaron a cabo algunos ensayos sobre materiales refractarios de MgO-C, que son el objeto de estudio de esta línea de trabajo.

Se realizaron los siguientes ensayos, sobre materiales refractarios MgO-C, denominados C12-2 y C8-2, que varían en la cantidad de grafito:

- un ensayo del material C12-2 (12 % p/p de C) en atmósfera de argón (< 5 ppm de O<sub>2</sub>), 1 h a 1000°C,
- dos ensayos del material C12-2 (12 % p/p de C) en atmósfera de aire sintético (21 % de O<sub>2</sub>), 1 h a 1000°C,
- dos ensayos del material C8-2 (8 % p/p de C) en atmósfera de aire sintético, 1 h a 1000°C.

Con estos tratamientos se pretendió evaluar la respuesta de los dispositivos durante las reacciones químicas que ocurren en los materiales de interés bajo diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> y de grafito presente en el material original, así como también, la reproducibilidad de los resultados.

En particular, para los refractarios ensayados (pre-pirolizados) y la temperatura seleccionada, se espera que durante los tratamientos térmicos ocurra principalmente la oxidación de C (reacciones [1] y [2], Sección 1.2 del Capítulo 1), en una extensión que dependerá principalmente de la concentración de oxígeno en el flujo de gas y la cantidad de C presente en el material.

### 2.2.1- Materiales a ensayar

Se seleccionaron dos tipos de ladrillos de MgO-C, C12-2 y C8-2, sin antioxidantes, ligados con alquitrán químicamente modificado (~ 3 % p/p), y con diferencias en el contenido de grafito. Estos

ladrillos fueron preparados a pedido por un fabricante local. En la Tabla 4.1 se reúne la información disponible de cada refractario (Bellandi et al., 2014).

**Tabla 4.1.** Datos de los ladrillos de MgO-C.

	<b>C12-2</b>	<b>C8-2</b>
<i>Magnesia<sup>(1)</sup> (% p/p)</i>	82	86
<i>Contenido de grafito (% p/p)</i>	12	8
<i>Contenido total de C (% p/p)</i>	13,0	10,2
<i>Densidad global (g/cm<sup>3</sup>)</i>	2,94±0,05	3,05±0,05
<i>Porosidad aparente (%)</i>	4,1±0,1	3,4±0,1

<sup>(1)</sup>70 % p/p de magnesia electrofundida y 30 % p/p de magnesia sinterizada

Las probetas a ensayar, cuya geometría fue previamente definida (cilindros de 25 mm de diámetro por 20 mm de altura), se obtuvieron por corte de los ladrillos con disco y broca diamantada, usando lubricantes solubles en agua.

### 2.2.2- Acondicionamiento de las probetas

De acuerdo a lo establecido en la Sección 2.5.2 del Capítulo 2, es necesario pre-tratar térmicamente las probetas para evitar la contaminación de la sonda de oxígeno por gases producidos por la descomposición del ligante orgánico utilizado en los ladrillos refractarios durante el ensayo de corrosión gaseosa.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales reportadas en la literatura en las que se lleva a cabo este tratamiento (Sección 2 del Capítulo 1), y datos obtenidos previamente en el laboratorio sobre estos materiales (Bellandi et al., 2014), se seleccionó el siguiente tratamiento con el objetivo de pirolizar al ligante orgánico en forma completa: en mufla (Indef, modelo 330,  $T_{\text{máx}}$ : 1250°C), en lecho de grafito, a 1000°C durante 10 horas. La pirólisis fue llevada a cabo sobre un total de 6 probetas, 3 de cada tipo de refractario.

Para evaluar la pérdida de masa (producto de la eliminación de volátiles) de las probetas, se registró el peso antes y después del tratamiento. Se obtuvo una variación de peso promedio de 2,6±0,3 % para el material C12-2 y de 2,8±0,2 % para C8-2. De acuerdo a la literatura (Buchebner et al., 2001), la eliminación de volátiles durante la pirólisis del alquitrán químicamente modificado corresponde a un 20 % del peso inicial. Teniendo en cuenta el contenido de ligante de los refractarios estudiados, se espera una pérdida de peso por pirólisis de ~0,6 %, luego de lo cual comenzaría a perderse el carbono residual, posiblemente antes que el grafito dado que es más reactivo. Los valores de pérdida de peso indican que durante el tratamiento térmico se eliminaron completamente las especies gaseosas que se generan durante la pirólisis (y que son las que pueden resultar dañinas) e incluso se oxidó algo de C (~2,0 % p/p en C12-2 y ~2,2 % p/p en C8-2).

### 2.2.3. Condiciones experimentales de los ensayos

En la Tabla 4.2 se detallan las condiciones experimentales usadas en los ensayos sobre los materiales de MgO-C.

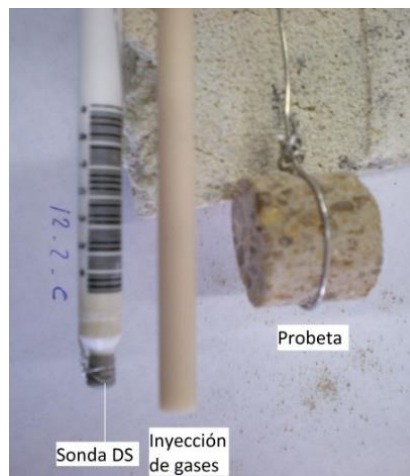
**Tabla 4.2.** Condiciones experimentales de los ensayos.

	Ensayo A	Ensayo B	Ensayo C	Ensayo D	Ensayo E
Velocidad de calentamiento	5°C/min hasta 500°C 2,5°C/min hasta 1100°C				
Temperatura máxima <sup>(2)</sup>	1100°C				
Tiempo de estabilización	60 min				
Velocidad de enfriamiento	3°C/min				
Material de MgO-C	C12-2			C8-2	
Atmósfera gaseosa	Ar	Aire sintético			
Flujo del gas <sup>(1)</sup>	1,00-1,25 l/min				

<sup>(1)</sup>Para 1 bar de presión de salida

<sup>(2)</sup>De control del horno

En la etapa de enfriamiento se continuó insuflando argón en el Ensayo A, y para los demás ensayos, el enfriamiento se realizó sin flujo de gas. Para la sujeción de la probeta, y teniendo en cuenta la necesidad de mejorar el ajuste del alambre de Pt para evitar que se caiga durante el ensayo, se agregó un nudo, reforzado con un segundo alambre de Pt, como se muestra en la Figura 4.4.



**Figura 4.4.** Sujeción de la probeta.



Durante los ensayos de corrosión gaseosa, se siguió la siguiente secuencia de operación:

*1. Acondicionamiento de la probeta*

- Generación de muesca sobre la superficie lateral con sierra
- Pesaje

*2. Acondicionamiento del sistema de alimentación de gases*

- Disposición y chequeo de las conexiones adecuadas entre regulador, tubo de gas comprimido y flotámetro correspondiente

*3. Acondicionamiento de los dispositivos de medición*

- Balanza: chequeo del balance
- Sonda DS: preparación de la ficha de extracción de datos y los cables que la conectan a dos multímetros (uno de los cuales registra la temperatura y el otro, la concentración de oxígeno) y conexión de la bomba de aire

*4. Ensamble del sistema*

- Colocación en los orificios de la tapa de alúmina porosa de: el alambre de Pt con la probeta (sujeta mediante un nudo y un refuerzo de un segundo alambre de Pt), la sonda de oxígeno y el tubo delgado de alúmina
- Colocación de la tapa (con los elementos incorporados) en la boca del tubo de alúmina que sirve de cámara de reacción, previo colocado en el horno y correctamente aislado
- Conexión del tubo de inyección de gases con el sistema de alimentación y de la sonda de oxígeno a los multímetros y a la bomba de aire
- Colocación de los alambres (Kanthal y galvanizado) que sirven de puente entre el alambre de Pt y la balanza y pesaje inicial

*5. Programación del horno*

*6. Ensayo*

- Encendido del horno
- Inyección del flujo de gas (a partir de los 300°C en el interior de la cámara de reacción)
- Toma de datos (durante todo el ensayo): temperatura de control del horno, peso (balanza), voltaje 1 (sonda de oxígeno, conexión a termocupla) y voltaje 2 (sonda de oxígeno, conexión a sensor); dado que se hace manualmente, se establece un intervalo de 5 min entre cada registro

*7. Finalización del ensayo*

- Desarmado del sistema de cierre de la cámara de reacción y extracción de la probeta
- Pesaje de la probeta

Durante el desarrollo de los ensayos se utilizó el equipo de seguridad personal y se mantuvo el ambiente correctamente ventilado. Además, en el primero de los tratamientos en aire sintético, se controló la cantidad de CO empleando un analizador de bolsillo, marca RKI Instrument, modelo CO-01, calibrado. El dispositivo se colocó en la cercanía al horno, en una zona de temperatura baja (<30 °C) pero próximo a la salida de los gases.

#### 2.2.4. Resultados y discusión

En la Figura 4.5 se muestra, a modo de ejemplo, la variación de la temperatura de control del horno y la de la cámara de reacción en función del tiempo en uno de los ensayos, dado que en todos ellos la evolución térmica fue similar. A los 340 minutos de comenzado el ensayo (señalizado en la gráfica) se alcanzó la meseta térmica en el interior de la cámara.

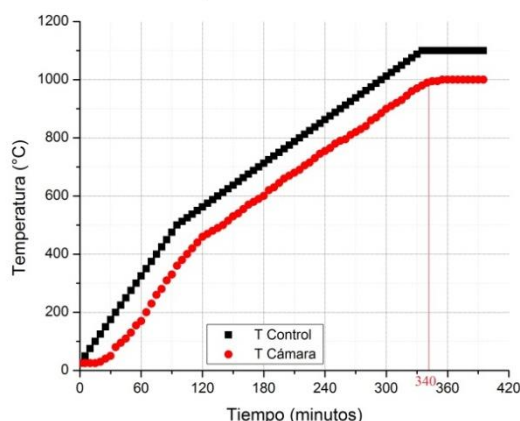


Figura 4.5. Temperatura en función del tiempo.

La variación del peso de la probeta en función del tiempo y de la temperatura de la cámara se muestra en la Figura 4.6a para cuatro de los cinco ensayos llevados a cabo. No se reporta el duplicado del ensayo del material C12-2 en aire sintético, que se discute posteriormente, debido a que no se obtuvieron los resultados esperados. La línea señalizada en la figura como 'Gases', indica el momento en el cual se comienza a insuflar el gas correspondiente (argón en el primer ensayo y aire sintético super-seco en el resto). Por la repetitividad que se obtuvo en la temperatura de la cámara, en todas las muestras la inyección se inició a los 90 minutos de comenzado el ensayo, tiempo en el cual la temperatura resultó ~ 300°C.

El registro de la pérdida de peso manifestó una oscilación significativa en todos los ensayos, que tiene su fuente en el propio proceso que ocurre en el material y la sensibilidad de la balanza a perturbaciones de la estructura soporte, que se favorecieron por el registro manual de los datos y el hecho de que la temperatura fue variando durante gran parte del tratamiento térmico. Aun así, se observó una reducción de la dispersión de los datos del peso a medida que se fue adquiriendo

experiencia en el manejo de los diferentes elementos que componen el sistema, lo cual permitió lograr una buena reproducibilidad en los ensayos del refractario C8-2 llevados a cabo en las mismas condiciones.

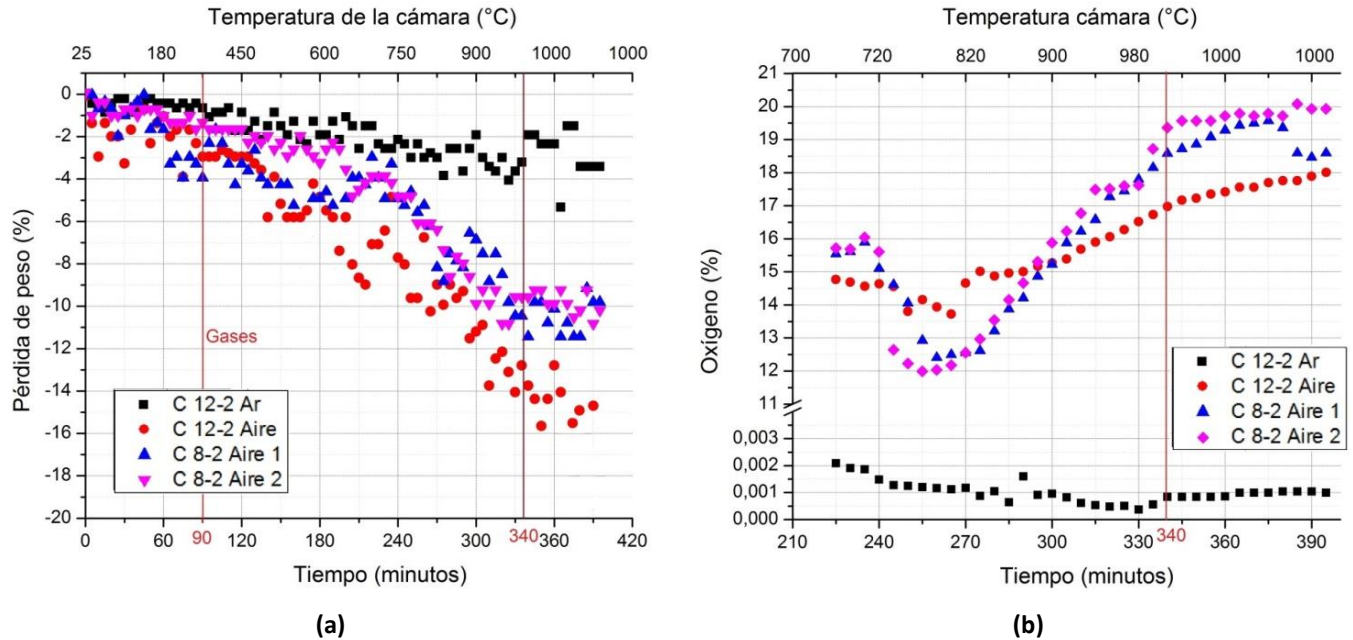


Figura 4.6. Variación de peso y de concentración de oxígeno.

El pesaje de la probeta luego de finalizado cada ensayo, reportado en la Tabla 4.3, corroboró los datos obtenidos durante el ensayo.

Tabla 4.3. Variación del peso.

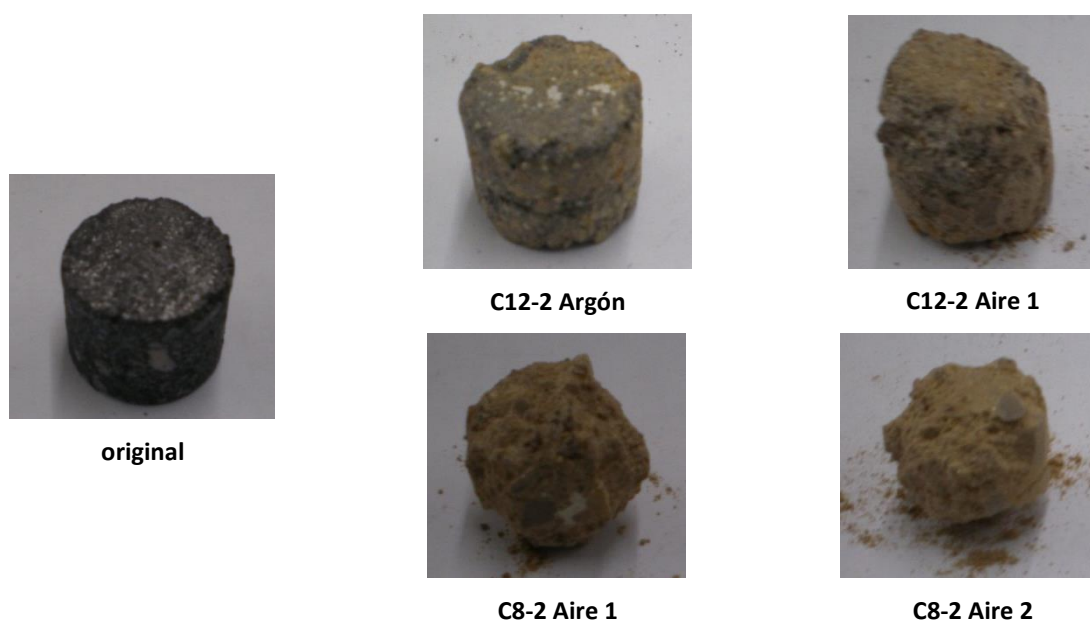
Probeta	Peso Inicial	Peso Final	Pérdida de peso	Pérdida de peso según registro del ensayo
C12-2 Argón	28,323	27,341	3,47 %	3,4 %
C12-2 Aire 1	31,632	27,813	12,07 %	16,0 %
C12-2 Aire 2 <sup>(1)</sup>	28,609	25,376	11,30 %	80,0 %
C8-2 Aire 1	30,679	27,790	9,42 %	10,0 %
C8-2 Aire 2	31,592	28,243	10,60 %	10,0 %

<sup>(1)</sup>Ensayo con problemas.

Excepto para el ensayo fallido (C12-2 Aire 2), la pérdida de peso determinada a partir del registro de la balanza del equipo resultó muy cercana a la obtenida a partir del peso final de la probeta luego de extraída del sistema. Además, las pérdidas de masa en flujo de aire resultaron en acuerdo con el

contenido total de C (Tabla 4.1). En apariencia, se habría consumido todo el C presente en ambos ensayos del refractario C8-2, en acuerdo con la queda en la variación de peso. Por su parte, en C12-2 la oxidación no parece haber sido completa, con un descenso de peso que se mantuvo siempre creciente. Pese a que el contenido de O<sub>2</sub> en Ar es muy bajo, fue suficiente para producir cierto grado de oxidación del C, registrándose una pequeña pérdida de peso.

Los resultados de la pérdida de peso resultaron coherentes con el aspecto de las probetas al sacarlas del horno, que se muestran en la Figura 4.7. Se observó sólo una delgada capa superficial decolorada (o descarburizada) en el refractario C12-2 ensayado en argón, que se desprendía con facilidad, mientras que la decoloración fue completa en los otros casos, con una degradación severa del refractario.



**Figura 4.7.** Aspecto de las probetas antes (original) y después de los ensayos.

En la Figura 4.6b se reportan los datos de la variación en la concentración de oxígeno en función del tiempo, sólo en el rango de validez de la medición, por encima de los 700°C. Del análisis de estas gráficas surgen que,

- en la probeta colocada en argón (C12-2) puede apreciarse una caída en la concentración de oxígeno por encima de los 900°C, temperatura en la cual se produce la mayor variación en la pérdida de peso,
- en los ensayos en flujo de aire sintético:
  - la concentración de oxígeno no resultó inicialmente del 21 % debido a que la reacción de oxidación de C comienza a temperaturas menores, entre los 400 y 500°C, como se manifiesta también en las gráficas de pérdida de peso,

-de acuerdo a la variación en la cantidad de O<sub>2</sub>, entre 720°C y 770°C, aproximadamente, la oxidación de C alcanzó su máximo desarrollo, para luego desacelerarse a temperaturas superiores, en las cuales la concentración de oxígeno se incrementó; sólo en el material C8-2 (menor contenido de C), debido a que se consumió todo el carbono presente en el material, la concentración de O<sub>2</sub> parece estabilizarse muy cerca de su valor en aire (21 %).

Respecto al segundo ensayo de la muestra C12-2 en aire, se registró una disminución inusitada del peso durante todo el tratamiento térmico, que generó una pérdida de peso del 80 % de acuerdo a los datos registrados por la balanza. Este valor no condice con lo que luego se determinó a partir de la diferencia entre el peso inicial y luego de extraída la probeta del sistema (Tabla 4.3), que además resultó muy cercano al obtenido en el primer ensayo (C12-2 Aire 1). Posteriormente se encontró la razón para este inconveniente: el tubo delgado de alúmina por el que ingresa el flujo gaseoso principalmente, contiguo a la muestra y posicionado rígidamente, contactaba ligeramente con la probeta alterando el valor del peso. Este hecho puso en evidencia la necesidad de modificar el ajuste del tubo, de modo de asegurar que no interfiera en la medida de peso.

En relación a la emisión de CO en estos ensayos, la concentración de este gas se mantuvo de forma invariante en 0 ppm durante todas las medidas efectuadas. Este resultado es relevante en relación al bajo impacto ambiental de los ensayos, involucrando un riesgo despreciable para el operador y el resto del personal que habita el laboratorio.

En resumen, estos ensayos muestran que el equipo diseñado es apto para llevar a cabo tratamientos a temperatura y atmósfera controladas. Así mismo, permite el seguimiento de la variación de peso y de la concentración de oxígeno en materiales refractarios de MgO-C, con lo cual se considera que este Proyecto Final ha logrado el principal objetivo planteado.

## Capítulo 5 – MEJORAS PROPUESTAS

Durante el desarrollo del Proyecto Final se identificaron varios aspectos que requieren introducir modificaciones y mejoras, tendientes a: a) lograr sensar la concentración de otros gases de interés (como el CO y el CO<sub>2</sub>), b) aumentar la autonomía del funcionamiento de los diferentes dispositivos de medida, c) automatizar el control de variables del ensayo y el registro de datos, d) reducir el grado de complejidad del ensamble de los distintos dispositivos y e) extender las condiciones térmicas y atmosféricas a ensayar. A continuación se mencionan aspectos que ya han sido identificados, y las modificaciones que se han planteado por el momento, a corto (próximos meses) y largo plazo (próximos años).

### 1-Mejoras a corto plazo

#### Reemplazo del control del horno:

El sistema actual de control del horno utiliza una computadora con sistema operativo DOS, el cual es obsoleto, y los datos de la evolución de la temperatura dentro del horno sólo pueden ser extraídos con discos de 3 ½ pulgadas, que las computadoras modernas no leen. Además, el horno no dispone actualmente de un sistema que corte la potencia cuando la temperatura excede el valor límite de 1400°C, lo cual pone en riesgo a los elementos calefactores y reduce significativamente la autonomía del horno.

Por este motivo, ya se han adquirido dos controladores (Figura 5.1) para reemplazar el sistema actual, uno de los cuales será conectado a una segunda termocupla que actuará como alarma, y permitirá cortar la entrega de potencia en el caso de sobrecalentamiento. Los dispositivos son marca Dhacel, DH 101 VFP, cuyas características técnicas principales son (Dhacel, 2011):

- Capacidad de incorporar cualquier tipo de termocupla, permitiendo una salida de escala (capacidad del visor) de -1999 hasta +9999; con precisión de 0,5 % del alcance\* de la termocupla.
- Salida de control:
  - o límite máximo y mínimo del 'set point' y de la potencia de salida ajustables
  - o acción de salida: calentamiento y enfriamiento
- Salidas auxiliares: modo 'on-off' o proporcional, permitiendo usos de alarmas, salida de registros y mediciones externas
- Salida serie: RS232 o RS485, permitiendo conexión a computadora remota
- Código para bloqueo de acceso a los parámetros
- Dimensiones : 48x96x94 mm<sup>3</sup>

\*Alcance: diferencia entre la temperatura máxima y mínima de un termómetro.



Figura 5.1. Controladores.

### Sistema de adquisición automática de datos:

Varios de los dispositivos de adquisición de datos del equipo de corrosión gaseosa tienen la ventaja que contar con salida de RS232, mediante la cual se pueden conectar a una computadora para automatizar y digitalizar el proceso. Los instrumentos que permiten dicha conexión, son la balanza y los controladores a instalar. Además, los analizadores de gases se pueden adaptar para que informen tanto la concentración de gases como la temperatura que registra la termocupla que tienen acoplada. La ventaja adicional a la automatización de los ensayos, es que la adquisición mediante una computadora permite extraer mayor cantidad de datos en forma coordinada, brindando información más detallada y confiable de la evolución del sistema.

Para llevar a cabo esta modificación está prevista la adquisición de una computadora con un sistema operativo Windows, en lo posible superior a XP, para poder procesar de forma más eficiente cualquier dato que se extraiga y con mayor capacidad de almacenamiento.

### Incorporación sensor de CO/CO<sub>2</sub>:

Como estaba previsto originalmente, en base a las reacciones químicas que ocurren en los materiales óxido-C y al tipo de estudios que se quiere llevar a cabo, es necesario incorporar la medición de los gases CO/CO<sub>2</sub>. Como primera opción, se pretende incorporar el Sistema de análisis de productos de combustión Testo XL 350, que de acuerdo a los resultados de la puesta a punto (Sección 3.2 del Capítulo 3), no podía instalarse directamente en la cámara de reacción. En principio, para esto se ha pensado en la posibilidad de introducir en la cámara de reacción una salida única de gases, que podría ser conectada a una segunda cámara de mayor volumen, en la cual se encontraría ubicada la sonda de muestreo del analizador Testo.

Una opción en el caso de que no sea posible concretar la incorporación del analizador Testo, es utilizar un sensor de CO como el que utiliza el dispositivo portátil utilizado en los ensayos descritos en otros capítulos (Sección 3.2 del Capítulo 3 y Sección 2.2 del Capítulo 4), que pueden adquirirse comercialmente, aunque también son fabricados en el INTEMA (División Catálisis y Superficie). En este caso, también se requeriría un flujo de gases desde la cámara de reacción hacia el exterior (<< 1 l/min) y armar las conexiones electrónicas para poder realizar la lectura de la señal, además de un

software para analizar los resultados. La ventaja de esta opción es que puede adaptarse a las necesidades del sistema, por ejemplo, la salida con lectura RS 232.

#### **Incorporación de un deshidratador:**

Los gases que se insuflan a la cámara de reacción pueden presentar un grado de humedad, en general muy bajo ( $< 3$  ppm) que a elevada temperatura forma vapor de agua que puede reaccionar con los componentes del ladrillo (formando  $Mg(OH)$  si reacciona con la  $MgO$  u oxidando al C), solapándose a las reacciones que se desea estudiar. Para reducir al mínimo esta posibilidad, la humedad presente puede ser eliminada antes de que los gases ingresen a la cámara de reacción mediante el uso de un deshidratador.

Este dispositivo ya ha sido adquirido, pero no se consideró su incorporación en el diseño propuesto, dado que se limitó el trabajo desarrollado en este Proyecto Final a los dispositivos esenciales. El deshidratador es un equipo HME-1 de Cabesti S.R.L. (Figura 5.2; Cabesti, 2008), que funciona mediante el método de adsorción. Existen dos tipos principales de deshidratador, por reducción de temperatura o por el método de adsorción de una sustancia. El primero se basa en que el equipo alcance el punto de rocío, mientras que el segundo utiliza un proceso físico-químico propio de una sustancia desecante. Si bien el método más común es el del punto de rocío, no es conveniente reducir la temperatura en el equipo de corrosión gaseosa, y por lo tanto se seleccionó un dispositivo que funcionara con el segundo método.



**Figura 5.2.** Deshidratador.

El equipo es relativamente pequeño, con dimensiones de  $380 \times 180 \times 580$  mm<sup>3</sup> y un peso de 15 Kg. Consiste en dos torres llenas de partículas de alúmina activa, de forma esferoidal, tamaño pequeño y elevada porosidad (grado A,  $300$  m<sup>2</sup>/g de superficie específica, inerte, no tóxica y con capacidad regenerativa) como desecante, mediante la que se retiene la fase vapor, a la presión de trabajo. Luego libera el agua en la fase de regeneración, a presión atmosférica, para lo que utiliza válvulas de inversión de ciclo. Posee cierre frontal de la válvula con asientos de PTFE, que en el caso de realizar un proceso continuo puede alargar la vida útil del equipo.



Dentro de las columnas posee filtros AISI 304 para evitar el arrastre de partículas sólidas al interior del desecador. El equipo permite una alimentación de 110 o 220 V, acorde a las necesidades, y un caudal de alimentación de 10 Nm<sup>3</sup>/h. Para mejorar la calidad en el funcionamiento, posee silenciador en la línea de descompresión, indicador de eficiencia, dos manómetros y dos válvulas de seguridad.

#### **Incorporación de un detector de CO externo:**

La utilización de materiales que puedan producir gases tóxicos implica controles estrictos sobre el ambiente donde se encuentren. Hasta el momento se utilizó un analizador portátil (Sección 2.2 del Capítulo 4), que sensa adecuadamente en el lugar en el que se encuentra, pero no puede garantizar la seguridad en todo el laboratorio de forma continua.

Se analizará la posibilidad de colocar medidores externos fijos, instalados en las proximidades de la cámara de reacción y en los ambientes contiguos. El primero debe garantizar la seguridad de la persona que opera el equipo (que además se protege con los elementos de seguridad), mientras que el segundo permite que el equipo de corrosión gaseosa esté integrado a un laboratorio, sin la exigencia de implementarse en un ambiente completamente aislado. Ambos analizadores de CO deben poseer lectura continua, informar mediante pantalla la concentración actual del monóxido de carbono y tener una alarma incorporada, que se activa al superar el umbral considerado como seguro, siendo la concentración máxima permitida 10 ppm de CO durante 8 horas, acorde al Real Decreto 1073/2002 (Gobierno de España, 2002).

## **2-Mejoras a largo plazo**

#### **Reemplazo del sistema horno-cámara-cierre:**

El diseño propuesto para el equipo de corrosión gaseosa se planteó sobre la base del equipamiento existente. Sin embargo, otros diseños del sistema horno-cámara-cierre pueden funcionar mucho mejor, ampliando las condiciones experimentales de tratamiento y reduciendo la complejidad de operación. En primera instancia, sería conveniente contar con un horno que permita un control térmico más estricto, que alcance cómodamente los 1400°C, e incluso pueda llegar hasta 1600°C-1700°C, que es la temperatura de operación de los materiales que se desea analizar.

Respecto a la cámara de reacción, sería muy conveniente ampliar la capacidad volumétrica. El aumento de diámetro es necesario para acomodar con mayor libertad los dispositivos actuales y los que se prevé incorporar. Por otra parte, la longitud de la cámara también se podría incrementar tendiendo a poder generar un cierre hermético.

Los cambios en la cámara de reacción también tienen relación con el tipo de horno, dado que se planea evaluar la conveniencia de seguir utilizando un horno de cámara, o su reemplazo por uno tubular. También se considerará la forma en que se produce el calor: podría reemplazarse el horno eléctrico por uno de inducción, por ejemplo.

### **Sistema integrado de adquisición de datos:**

Se planea generar un programa de computación que permita realizar todas las acciones desde una computadora. En primera instancia, se prevé mejorar la adquisición de datos, tomando la información de los diferentes sistemas de medición (balanza y analizadores) en paralelo y procesando los resultados directamente en el programa. En una segunda etapa, se podría diseñar un sistema de respuesta, que sería utilizado para varias funciones del equipo, entre ellas:

- dosificación de gases dentro de la cámara, permitiendo mantener un mayor control sobre uno o varios gases inyectados en paralelo; esto se podría llevar a cabo mediante un sistema de respuesta de válvulas, al cual se le puede adicionar un control sobre los flotámetros, generando un flujo más preciso y controlado al interior de la cámara,

- lectura de la balanza, podría informar con mayor precisión el dato de peso eliminando el ruido generado durante ensayos,

- conexión a los controladores del horno, que permita generar el programa de calentamiento y enfriamiento, además de recoger los datos de temperatura.

## ANEXOS

### ANEXO I - Técnicas experimentales

#### 1. Análisis termogravimétrico (ATG)

A partir de la técnica de análisis termogravimétrico (ATG), se evalúan las transformaciones que sufre un material sometido a un tratamiento térmico específico, que estén acompañadas de variaciones de peso, como descomposiciones, volatilización o reacciones con la atmósfera. En el ensayo, la muestra se coloca en una cápsula de platino y se registra el peso durante el calentamiento, el enfriamiento o bajo condiciones isotérmicas (West, 1990). La atmósfera puede ser estática o dinámica con un caudal determinado (también se emplean condiciones de presión reducida) y los gases más habituales son  $N_2$ , aire, Ar,  $CO_2$ . También se usan  $H_2$ ,  $Cl_2$ , o  $SO_2$  (Universidad politécnica de Cartagena, 2013)

#### 2. Determinación de porosidad abierta: método de Arquímedes en agua

El método de Arquímedes se basa en el principio físico según el cual un cuerpo total o parcialmente sumergido en un fluido en reposo, recibe un empuje de abajo hacia arriba igual al peso del volumen del fluido que desalojó. Mediante el peso de la muestra en aire y en un líquido de densidad conocida, en este caso agua, puede determinarse su porosidad abierta. A continuación se describen el método aplicado para las medidas llevadas a cabo a la muestra de grafito y de alúmina porosa.

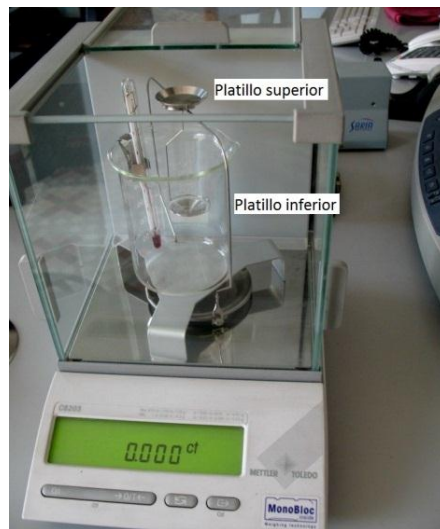
Previamente, se limpiaron las probetas y se colocaron en estufa durante 24 horas a temperaturas superiores a los 100 °C, para eliminar la humedad. Posteriormente se las dejó enfriar durante dos horas en un desecador y luego se realizó el primer registro de peso (masa inicial –  $m_{1a}$ ).

A continuación se colocaron las muestras a hervir en agua durante 2 horas, con el objetivo de impregnar los poros abiertos con vapor de agua, lo cual impedirá el acceso de la misma cuando se lleve a cabo la medición del peso de la probeta sumergida en agua. Posteriormente se determinó la masa aparente ( $m_2$ ) de la probeta en agua. Esto se llevó a cabo mediante el uso de una balanza hidrostática, que cuenta con un dispositivo especial para este tipo de medida (Figura 1.I), con la probeta completamente cubierta de agua sobre el platillo inferior.

Luego, se retiró la probeta del agua y se secó superficialmente con un paño que no absorba mucha agua, para determinar la masa completamente húmeda o 'masa impregnada' ( $m_3$ ) sobre el platillo superior (Figura 1.I). Al finalizar, la probeta se colocó nuevamente en estufa durante 24 horas a más de 100°C. Posteriormente, se registró el peso nuevamente ( $m_{1b}$ ); con este valor y el inicial ( $m_{1a}$ ) se determina la 'masa seca'  $m_1$ , como el promedio entre ambos.

La porosidad abierta o aparente se calcula de acuerdo a:

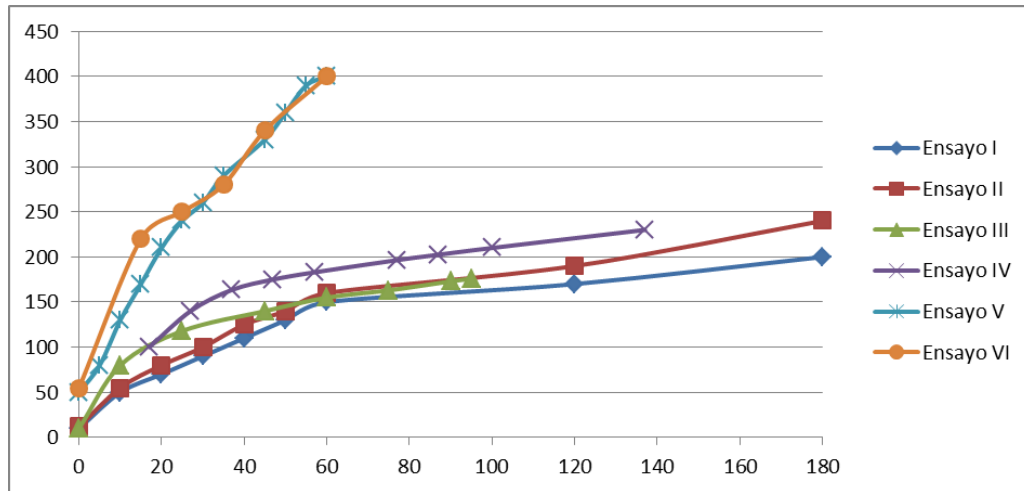
$$\text{Porosidad abierta} = \frac{m_3 + m_1}{m_3 + m_2} * 100 \quad [\text{ec. I.1}]$$



**Figura 1.I.** Balanza hidrostática.

## ANEXO II - Registros térmicos en la cámara pre-calentadora

En la Figura II.1 se reportan todos los resultados obtenidos de los ensayos I a VI llevados a cabo en la etapa de prueba de la cámara pre-calentadora de gases (Sección 4.4.1 del Capítulo 3).



**Figura II.1.** Registros de temperatura durante los ensayos de prueba de la cámara pre-calentadora de gases.

### ANEXO III - Cálculos térmicos para el serpentín de vidrio de cuarzo

Los cálculos se basaron en un método iterativo, utilizando el Excel como herramienta de trabajo. Se ingresaron todas las ecuaciones y manualmente se buscó ajustar el valor final. La variable a iterar es la temperatura exterior de la pared del tubo de vidrio de cuarzo que se encuentra en la ecuación 3.5.

Primero se ingresa con el valor a la ecuación 3.5, de donde se obtiene el calor que se transferiría del horno a la pared del tubo de vidrio de cuarzo. Este valor se ingresa en la ecuación 3.4 para determinar la temperatura interior de la pared. Finalmente, estos dos parámetros se ingresan a la ecuación 3.3, en donde se define la temperatura de media del fluido interior. Como este último valor está definido como el promedio de la temperatura ambiente y la temperatura de salida del gas, se puede obtener la temperatura a la cual el gas ingresa a la cámara (o sale del tubo de vidrio de cuarzo).

Para determinar si la solución es correcta, se utiliza la ecuación 3.2, ingresando con los dos valores de temperatura de los fluidos (el de temperatura ambiente y el hallado según los cálculos anteriores) y se determina el calor (Q). Si el calor obtenido con la ecuación 3.2 es igual al calor encontrado mediante la ecuación 3.5, el valor hallado de incremento de temperatura por el pre-calentador es correcto.

En la Tabla III.1 se reportan los datos utilizados para los cálculos térmicos. Si bien los valores de densidad, viscosidad, Re (número de Reynolds) y Pr (número de Prandtl) no se muestran expresamente en las ecuaciones 3.2 a 3.5, las mismas fueron utilizadas para el cálculo de coeficiente de convección en los gases interiores ( $h_{int}$ ):

$$h_{int} = \frac{0,023 * k * Re^{0,8} * Pr^{0,4}}{d_{int}} \quad [\text{ec. III.1}]$$

Los valores de los números Re y Pr son determinados de acuerdo a:

$$Re = \frac{\text{densidad} * \text{Vel. del fluido} * \text{Diámetro interno de la tubería}}{\text{Viscosidad}} \quad [\text{ec. III.2}]$$

$$Pr = \frac{\text{Capacidad calorífica} * \text{viscosidad}}{\text{Conductividad térmica}} \quad [\text{ec. III.3}]$$

**Tabla III.1.** Datos utilizados para los cálculos térmicos.

<b>Dato</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>	<b>Dato</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidad</b>
$r_{int}$	0,0028	m	k	0,0803	W/mK
$r_{ext}$	0,0030	m	densidad	0,27	Kg/m <sup>3</sup>
$d_{int}$	0,0056	m	viscosidad	17,9	m <sup>2</sup> /s
$d_{ext}$	0,0060	m	Re	$1,9 \times 10^{-11}$	adimensional
$A_{int}$	0,0176	m <sup>2</sup>	Pr	0,722	adimensional
$A_{ext}$	0,0189	m <sup>2</sup>	$T_{fluido \text{ a la entrada}}$	300	K
W	$2,25 \times 10^{-7}$	Kg/s	$T_{fluido \text{ exterior}}$	1273	K
$C_p$	1196,6	J/KgK	$\sigma$	$5,67 \times 10^{-8}$	W/m <sup>2</sup> K <sup>4</sup>
$h_{int}$	$7,67 \times 10^{-10}$	W/m <sup>2</sup> K	$\epsilon$	0,8	adimensional
$h_{ext}$	$4,54 \times 10^{-4}$	W/m <sup>2</sup> K			

## ANEXO IV - Resultados del segundo ensayo con serpentín de vidrio de cuarzo

En la Tabla 1.IV se muestran los datos obtenidos durante el segundo ensayo llevado a cabo con el serpentín de cuarzo, en el cual se ingresó a la cámara del horno la porción recta del mismo (Sección 4.2.2 del Capítulo 3). Se indica como referencia el tiempo en que se mantuvo el flujo de gas, registrando la temperatura antes de iniciar el insuflado (0 min), la que corresponde al instante posterior de iniciado el insuflado de gas (0+) y dos momentos posteriores (1 minuto y 15 minutos).

**Tabla 1.IV.** Valore experimentales del segundo ensayo del tubo de vidrio de cuarzo.

T de control del horno (°C)	T en la cámara (°C)	T en la salida del gas (°C)	Tiempo de insuflado del gas (min)
705	440	440	0
705	440	440	0+
700	440	440	1
700	480	475	15
1000	690	690	0
1000	690	690	0+
1000	700	695	1
1000	740	735	15
1200	885	885	0
1200	885	885	0+
1200	890	885	1
1200	920	920	15
1300	1030	1025	0
1300	1030	1025	0+
1300	1030	1030	1
1300	1060	1060	15



## REFERENCIAS

### Capítulo 1 – ANTECEDENTES

#### Sección 1.1

Alvarez, C.; Criado, E.; Baudín, C. (1992). Refractarios de magnesia-grafito, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 31, 397-405.

Baudín, C. (2001). High temperature mechanical behaviour of magnesia graphite refractories, in: J. Bennett and J.D. Smith (Eds), Fundamentals of Refractory Technology, Ceramic Transactions (Vol 125), The American Ceramic Society, Westerville, pp. 73-92.

Ewais, E. M. M. (2004). Carbon based refractories, Journal of Ceramic Japanese Society, 112, 517-532.

Jhunjhunwala, R.; Sahu, M.M.; Padhi, P.C.; Idicula S.P. (1993). Advances in magnesia-carbon brick applications, Proceedings UNITECR'93 (São Paulo-Brazil), 391-400.

Moore, R. E. (1997). The role of key components in the service life of magnesia-carbon-metal composite, Refractories Applications, March, 8-9.

Rigaud, M.; Bombard, P.; Li, X.; Guérout, B. (1993). Phase evolution in various carbon-bonded basic refractories, Proceedings UNITECR'93 (São Paulo-Brazil), 360-71.

Zamboni, L.A.; Caligaris, R.E. (1997). Different composition of MgO-C Bricks used in ladle slag line, Proceeding UNITECR'97, 765-774.

#### Sección 1.2

Baudín, C.; Álvarez, C. (1995). Thermal history and mechanical behaviour of MgO-C based refractories. Proceedings of the UNITECR'95, 84-91.

Costa, L.; Rossi di Montelera, L.; Camino, G.; Weil, E.D.; Pearce, E.M. (1997). Structure-charring relationship in phenol-formaldehyde type resins. Polymer Degradation and Stability, 56, 23-35.

Gardziella, A.; Suren, J.; Belsue, M. (1992). Carbon form phenolic resins: carbon yield and volatile components - recent studies. Interceram, 41, 461-467.

Li, X.; Rigaud, M.; Palco, S. J. (1995). Oxidation kinetics of graphite phase in MgO-C refractories. Journal of the American Ceramic Society, 78, 965-971.

Rand, B; McEnaney, B. (1985). Carbon binder from polymeric resins and pitch. Part I- Pyrolysis behaviour and structure of the carbons. British Ceramic Transactions, 84, 157-165.

## Sección 2

Faghihi-Santi, M.; Yamaguchi, A. (2002). Oxidation kinetics of MgO-C refractory bricks, *Ceramics International*, 28, 835-839.

Ghosh, N.K.; Ghosh, D.N.; Jagannathan, K.P. (2000). Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures, *British Ceramic Transactions*, 99, 124-128.

Li, X.; Rigaud, M.; Palco, S. J. (1995). Oxidation kinetics of graphite phase in MgO-C refractories. *Journal of the American Ceramic Society*, 78, 965-971.

Sadrnezhaad, S.K.; Mahshid, S.; Hasehmi, B.; Nemati, Z.A. (2006), Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks, *Journal of the American Ceramic Society*, 84, 1308-1316.

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

## Capítulo 2 – DISEÑO DE PARTIDA DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA

### Sección 2.3

McDanel-Advanced Ceramic Technologies (2009). 99.8% Alumina Data Sheet ([www.mcdanelceramics.com](http://www.mcdanelceramics.com)).

Munro, R.G. (1997). Evaluated Material Properties for a Sintered  $\alpha$ -Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 80, 1919–1928.

### Sección 2.4

Bruno Schillig (2008). Información técnica y descripción de producto UV-R/15.

Bruno Schillig (2008). Detección, medición y control de caudal.

Bruno Schillig (2008). Calibración de Caudalímetros.

Electromática Ltda. Flujómetros Danfoss ([www.investigacion.frc.utn.edu.ar/sensores/Caudal/02MAG.pdf](http://www.investigacion.frc.utn.edu.ar/sensores/Caudal/02MAG.pdf)).

Patentes Argentinas – Industria Argentina. Recomendaciones para instalación y uso de caudalímetros con área variable. Flotámetros “Rotámetros”, Boletín F-24.

Ibarrola, E.L. Rotámetros - fundamentos y calibración ([www.efn.uncor.edu/departamentos/aero/Asignaturas/MecFluid/material/Teoria%20Rotametro.pdf](http://www.efn.uncor.edu/departamentos/aero/Asignaturas/MecFluid/material/Teoria%20Rotametro.pdf)).

Odin S.A. Información técnica rotámetros ODIN, Modelos RCP ([www.odinsa.com.ar](http://www.odinsa.com.ar)).

MAX Machinery. Documentos técnicos ([www.maxmachinery.mx/documentos-tecnicos](http://www.maxmachinery.mx/documentos-tecnicos)).

## **Sección 2.5**

Australian Oxytrol System (2006). Información técnica DS Probe.

Australian Oxytrol System (2006). Manual de operación DS Probe.

Chen, J.P. (2001). GC/MS Study of thermal decomposition patterns of phenolic and pitch bonded bricks, Proceedings of UNITECR 2001, 884-892.

Testo (2008). Información técnica - Sistema portátil de análisis de productos de la combustión Testo 350 S/XL.

## **Sección 2.7**

Fravida. Productos de protección combinada, auditiva, respiratoria y facial ([www.fravida.com.ar](http://www.fravida.com.ar)).

## **Sección 3.1**

Ohaus (2014). Product Data Sheet Pioneer ([www.ohaus.com.mx](http://www.ohaus.com.mx)).

Ohaus (2014). Instruction Manual ([www.ohaus.com.mx](http://www.ohaus.com.mx)).

## **Sección 3.2**

Cativiela, F.; Käser, I. (2012). Cámara para caracterización y prueba de sensores de gases, Proyecto Final, Fac. de Ingeniería, UNMdP.

Tomba, A.G.; Cavalieri, A.L. (2000.) Alumina disks with different surface finishing: thermal shock behaviour, Journal of the European Ceramic Society, 20, 889-893.

## **Capítulo 3 – PUESTA A PUNTO DE COMPONENTES**

### **Sección 2**

Kanthal Global® SD. Datos técnicos ([www.kanthal.com](http://www.kanthal.com))

#### **Sección 3.2.1**

Australian Oxytrol System (2006). Información técnica DS Probe.

Australian Oxytrol System (2006). Manual de operación DS Probe.

### **Sección 3.2.2**

Barrow, G.M. (1975) Química general, Editorial Reverté S.A., Barcelona.

Testo (2008). Información técnica - Sistema portátil de análisis de productos de la combustión Testo 350 S/XL.

Testo (2008). Manual de instrucciones - Sistema portátil de análisis de productos de la combustión Testo 350 S/XL.

### **Sección 4.1**

Cativiela, F.; Käser, I. (2012). Cámara para caracterización y prueba de sensores de gases, Proyecto Final, Fac. de Ingeniería, UNMdP.

### **Sección 4.2**

Goodfellow - Glass and ceramics for science and industry (Reino Unido). Quartz and silica ([www.goodfellow-ceramics.com](http://www.goodfellow-ceramics.com)).

Mari, E. (1982). Los vidrios, Editorial AmericaLee, Buenos Aires.

Vidrasa (España). Información técnica ([www.vidrasa.com](http://www.vidrasa.com)).

### **Sección 5.1**

McDanel. Stainless tube seals - Technical Data ([mcdanelceramics.thomasnet.com](http://mcdanelceramics.thomasnet.com)).

MTI Corporation (2013). Water Cooling Jacket Specification ([www.mtixtl.com](http://www.mtixtl.com)).

Outokumpu (2013). Handbook of Stainless Steel ([www.outokumpu.com](http://www.outokumpu.com)).

Sandmayer Steel Company (Philadelphia). Specs: 309/309S, 310/310S ([www.Sandmayersteel.com](http://www.Sandmayersteel.com)).

Ramajo, L.; Tomba Martinez, A.G.; Camerucci, M.A. (2014). Conformado de piezas cerámicas por prensado y colaje, Trabajo Práctico, Asignatura Cerámica Industrial, Ingeniería de Materiales, UNMdP

### **Sección 6**

Fischer, B.; Gorywoda, M.; Lupton, D.; Völkl, R.; Freund, D.; Hartmann E. (2003). High Temperature Tensile Properties of Platinum Materials. 27th International Precious Metals Conference. Puerto Rico.

Goodfellow - Glass and ceramics for science and industry (Reino Unido). Aluchrom O® ([www.goodfellow-ceramics.com](http://www.goodfellow-ceramics.com)).

Kanthal (2013). Kanthal AF Data Sheet, Suecia, ([www.kanthal.com](http://www.kanthal.com))

Vorberg, S.; Fischer, B.; Lupton, D.; Wenderoth, M.; Glatzel, U.; Völkl, R. (2006). Overview of the high-temperature mechanical properties of Pt-alloys. International Platinum Conference “Platinum Surges Ahead”, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.

## **Capítulo 4 – DISEÑO FINAL DEL EQUIPO DE CORROSION GASEOSA**

### **Sección 2.2**

Bellandi, N.; Galliano, P.G.; Gass, S.E.; Tomba Martinez, A.G. (2014). Efecto del tratamiento térmico sobre refractarios MgO-C de diferente composición, 20° Conferencia del Acero IAS 2014 (Santa Fe, noviembre 2014).

Buchebner, G.; Neuboek, R.; Grassegger, S. (2001). Carbon-Bonding – a New Milestone on Low Emission Magnesia-Carbon Bricks, UNITECR’01 (Cancún, noviembre 2001).

Linde, Ficha técnica de Argón, Messer. Argentina ([www.linde-gas.com.ar](http://www.linde-gas.com.ar)).

## **Capítulo 5 – MEJORAS PROPUESTAS**

### **Sección 1**

Dhacel (2011) Manual DH 101 VFP.

Cabesti, Secadores de Aire sin calor, serie HME, información técnica ([www.cabestisrl.com.ar/LineaHME.pdf](http://www.cabestisrl.com.ar/LineaHME.pdf))

Cabesti, (2008). Manual 1220, Manual de instrucciones, equipo deshidratador HME-1.

Ref: Real Decreto 1073/2002, «BOE» núm. 260, de 30 de octubre de 2002, páginas 38020 a 38033 (14 págs.) Gobierno de España.

## **ANEXOS**

### **Anexo I - TECNICAS EXPERIMENTALES**

Universidad politécnica de Cartagena (2013). Análisis termogravimétrico. Colombia ([www.upct.es](http://www.upct.es))

West, A. R. (1990). Solid State Chemistry and Its Applications, John Wiley and Sons Ltd. EEUU.