

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

IMPLEMENTATION OF AN EQUIPMENT TO ASSESS THE CHEMICAL DEGRADATION OF REFRACTORY MATERIALS BY THE ATMOSPHERE AT HIGH TEMPERATURE

Marcos Nahuel Moliné

Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA), CIC, CONICET-Universidad Nacional de Mar del Plata.

Av Juan B Justo 4302, (7600) Mar del Plata, Argentina

RESUMEN

Este trabajo se centró en el estudio de la corrosión por gases atmosféricos de refractarios conteniendo carbono, tendiendo al diseño de una metodología experimental y analítica general para evaluar el comportamiento de los materiales. Para esto se diseñó y construyó un equipo para evaluar la corrosión de refractarios sensibles a la atmósfera. El equipo consta de una cámara de reacción ubicada en el interior de un horno eléctrico, y se registran en forma continua y paralela: variación de peso (balanza) y cambio en la concentración de gases (analizadores de gases).

Se estudiaron materiales MgO-C, ligados con alquitrán químicamente modificado, con 12 y 8 % p/p de grafito. La mayor pérdida de peso se encontró en el material con mayor contenido de carbono en aire sintético, mientras que al ser sometidos a atmósfera inerte (argón), los materiales presentaron muy bajo nivel de reacción.

ABSTRACT

This work focused on the study of corrosion by atmospheric gases of carbon-containing refractories, tending to design an general experimental and analytical methodology to evaluate the behavior of materials. For this goal, an equipment to evaluate the corrosion of refractories sensitive to atmosphere was designed and constructed. The equipment comprises a reaction chamber located inside an electric furnace, and the following measurements are performed in a continuous and parallel way: weight variation (balance) and change in the concentration of gases in the atmosphere (gases analyzer).

MgO-C materials bonded with chemically modified pitch and 12 and 8 wt. % of graphite, were studied. The highest weight loss was found in the material with the greater carbon content under synthetic air, while when materials were subjected to inert gas (argon) they showed very low level of reaction.

Palabras clave: corrosión por gases, refractarios MgO-C

Keywords: corrosion by gases, MgO-C refractories



MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES

INTRODUCCIÓN

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

En este trabajo, se implementó un equipo para evaluar la degradación química por gases calientes de diferente naturaleza de materiales refractarios carbonosos de uso siderúrgico. Particularmente, 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 de la División Cerámicos del INTEMA (CONICET-UNMDP), para llevar a cabo este tipo de evaluación en refractarios básicos conteniendo carbono (MgO-C). Dichas mejoras consistieron en el seguimiento de la degradación del material y de la composición de la fase gaseosa durante los tratamientos térmicos. Este trabajo fue desarrollado como Proyecto Final de la Carrera de Ingeniería de Materiales.

Varios de los trabajos reportados sobre la degradación química por gases de materiales MgO-C se basan en el análisis de la pérdida de peso y el área descarburizada, exclusivamente (Ghosh et al., 2000; Sadrnezhaad et al., 2006; Sunavama & Kawahara, 2003). En el equipo diseñado en este trabajo se incorporó, además, un sensor de gases dentro de la cámara de reacción, con el fin de analizar la variación de la atmósfera gaseosa que se encuentra próxima a la muestra.

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



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

MATERIALES Y MÉTODOS

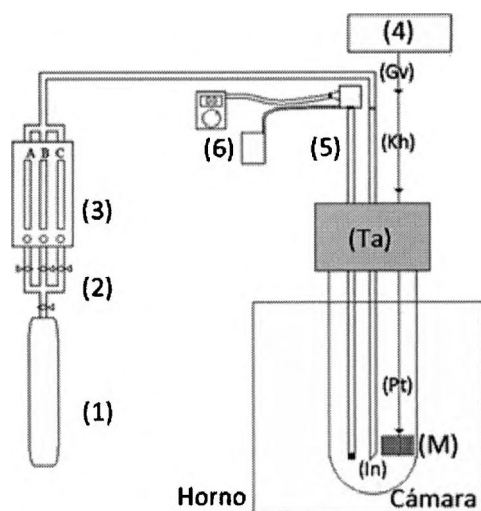
Equipo de corrosión gaseosa

El diseño final del equipo, mostrado en la Fig. 1, se logró luego de varias etapas de estudio para determinar las características de los dispositivos a incorporar en función de los datos a obtener, el tipo de material a estudiar y las condiciones de los tratamiento térmicos (temperatura, tiempo y gases) (Moliné, 2015). Cabe aclarar que ya se contaba con varios de los componentes claves (horno, sensor de oxígeno, caudalímetros) necesarios para su construcción, siendo incorporados luego de su puesta a punto y adaptación para cumplir su función dentro del sistema.

Dentro de los componentes, el horno (1400°C de temperatura máxima) y la cámara de reacción (indicados con su nombre en Fig. 1) son los principales elementos, dado que de su correcto funcionamiento depende el desarrollo del ensayo. En el interior de la cámara se coloca la muestra en atmósfera controlada, con lo cual es necesario seleccionar para su confección un material adecuado para que esté expuesto a altas temperaturas manteniendo la porosidad abierta al mínimo.



MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES



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

Fig. 1: Esquema del equipo de corrosión gaseosa.

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

La muestra (M, Fig. 1), cuya geometría (cilindros de 25 mm de diámetro por 20 mm de altura) fue definida de acuerdo a requisitos de representatividad y al tamaño de la cámara de reacción, se sujeta a la balanza (4, Fig. 1) mediante un conjunto de alambres, gracias a los cuales queda suspendida dentro de la cámara. Se utilizan tres diferentes alambres: el que sujeta propiamente la probeta dentro del horno es de platino (Pt, Fig. 1), que mantiene propiedades mecánicas a altas temperaturas, el segundo es de Kanthal (Kh, Fig. 1) y el tercero, con el fin de reducir los costos, es alambre galvanizado (Gv, Fig. 1) y es el que se conecta con la balanza.

Entre los demás componentes del equipo se incluyen (Fig. 1): los tubos de gas comprimido (1), las llaves de paso (2) y los caudalímetros (3), cuya función en el sistema global es la de alimentar con un flujo constante y conocido de gases a la cámara de reacción. El acople entre el caudalímetro y la cámara se realiza mediante un tubo delgado de alúmina, de 6 mm de diámetro (In, Fig. 1). Un extremo se encuentra asociado al caudalímetro mediante una manguera de goma y el otro se encuentra ubicado debajo de donde se ubica la muestra dentro de la cámara.

El analizador de oxígeno (5, Fig. 1), con una termocupla tipo S incorporada junto a diversos dispositivos para leer la información de la temperatura y concentración del gas (6, Fig. 1), es el encargado de registrar la

evolución de la atmósfera que rodea a la probeta, con lo cual su extremo de medición debe ubicarse lo más próximo a la misma, sin modificar las condiciones de ensayo.

Ensayos preliminares

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

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

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

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

Las probetas a ensayar (cilindros de 25 mm de diámetro y 20 mm de altura), se obtuvieron por corte de los ladrillos con disco y broca diamantada. Para evitar daños en los componentes, principalmente en el analizador de gases, se pre-trataron las muestras a 1000 °C durante 10 h en lecho de grafito para pirolizar al ligante orgánico.


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

Tabla 2: Gases usados en los ensayos.

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

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

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



MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES

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

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se muestra, a modo de ejemplo, la variación en función del tiempo de la temperatura de control del horno y la de la cámara de reacción en el ensayo A, obteniendo en el resto de los tratamientos una evolución térmica similar. A los 340 minutos de iniciado el ensayo (señalizado en la gráfica), se alcanzó la meseta térmica en el interior de la cámara.

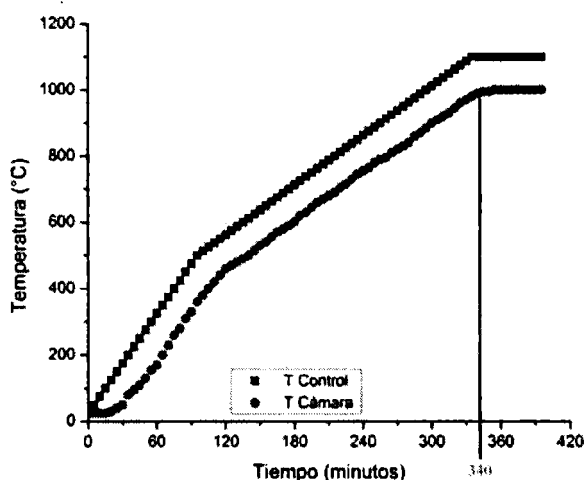


Fig. 2: Temperatura en función del tiempo (ensayo A).

La variación del peso de la muestra en función del tiempo y de la temperatura de la cámara se muestra en la Fig. 3a para cuatro (4) de los cinco (5) ensayos llevados a cabo. En la Fig. 3b se reporta la variación en la concentración de oxígeno en función del tiempo, sólo en el rango de validez de medición del analizador de oxígeno, por encima de los 700°C. El duplicado del ensayo del material C12-2 en aire sintético no es analizado, debido a que un problema de atascamiento del alambre de sujeción invalidó los registros.

La línea señalizada en la Fig.3a como 'Gases', indica el momento en el cual se comienza a insuflar el gas correspondiente (argón ó aire sintético super-seco). Por la repetitividad que se obtuvo en la temperatura de la cámara, en todos los tratamientos la inyección de gas se inició a los 90 minutos de comenzado el ensayo, tiempo en el cual la temperatura resultó ser aproximadamente 300°C.

El registro de la pérdida de peso manifestó una oscilación significativa en todos los ensayos, que tiene su fuente en el propio proceso que ocurre en el material y en 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 dos ensayos del refractario C8-2 llevados a cabo en las mismas condiciones.


MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES

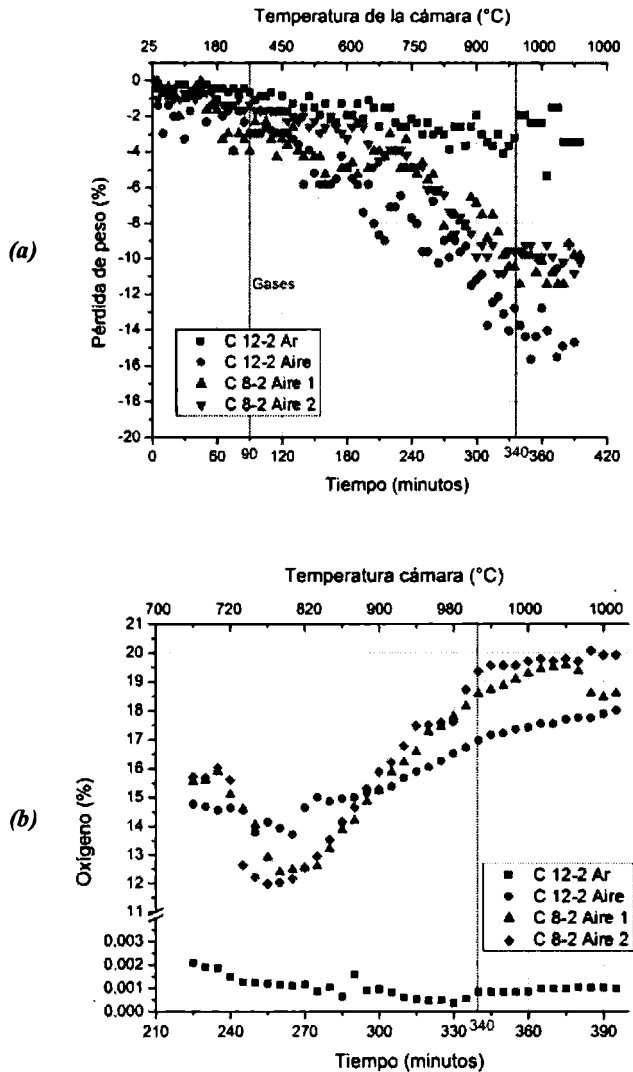



Fig. 3: Variación de peso y de concentración de oxígeno, en función de la temperatura y el tiempo.

Se puede apreciar en las gráficas que la concentración de oxígeno en el ensayo A en argón, manteniéndose siempre en valores muy bajos, sufrió una caída por encima de los 900°C, temperatura en la cual se produce la mayor variación en el peso.

Durante los ensayos en flujo de aire sintético, la concentración de oxígeno no resultó inicialmente del 21 % debido a que la reacción de oxidación de C comienza a temperaturas menores, entre los 400 y 500°C, como se manifiesta también en las gráficas de pérdida de peso. De acuerdo a la variación en la cantidad de O₂, entre 720 y 770 °C la oxidación de C alcanzó su máximo desarrollo, y se desaceleró a temperaturas superiores a 800 °C, correspondiendo a un incremento en la concentración de oxígeno. En los ensayos con el material C8-2 (menor contenido de C), la concentración de O₂ parece estabilizarse muy cerca de su valor en aire (21 %), debido a que se consumió gran parte del carbono presente en el material.


MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES

El pesaje de la probeta luego de finalizado cada ensayo, reportado en la Tabla 3, corroboró los datos obtenidos durante el mismo. La 'Pérdida 1' es la diferencia en porcentaje entre el peso inicial de la probeta, antes del ensayo, y el registrado al final del mismo. La 'Pérdida 2' corresponde a la diferencia entre el peso inicial y el final de la meseta térmica registrada por la balanza durante el ensayo.

Tabla 3: Variación del peso

| Probeta | Peso Inicial (g) | Peso Final (g) | Pérdida 1 (%) | Pérdida 2 (%) |
|---------------------------------|---------------------|-------------------|------------------|------------------|
| A - C12-2 Argón | 28.323 | 27.341 | 3.47 | 3.4 |
| B - C12-2 Aire 1 | 31.632 | 27.813 | 12.07 | 16.0 |
| C - C12-2 Aire 2 ⁽¹⁾ | 28.609 | 25.376 | 11.30 | 80.0 |
| D - C8-2 Aire 1 | 30.679 | 27.790 | 9.42 | 10.0 |
| E - C8-2 Aire 2 | 31.592 | 28.243 | 10.60 | 10.0 |

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

Excepto para el ensayo fallido (C), 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 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 parece no haber sido completa, con un descenso de peso que se mantuvo siempre creciente. Pese a que el contenido de O₂ 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 retirarlas del horno, mostradas en la Fig. 4. En el caso del ensayo A, llevado a cabo en argón, se observó sólo una delgada capa superficial decolorada (o descarburizada) que se desprendería con facilidad, mientras que la decoloración fue completa en los otros casos, con una degradación severa del refractario.

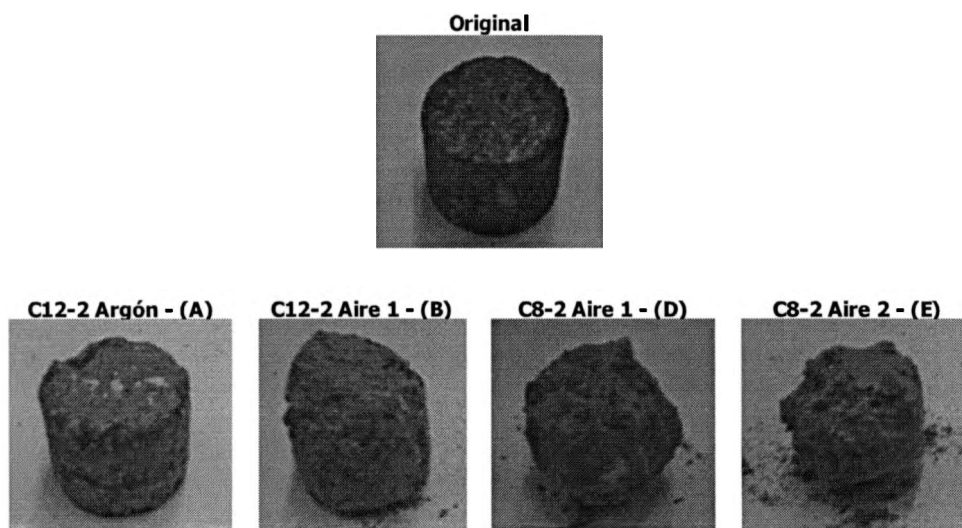


Fig. 4: Probetas original y después de los ensayos.


MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES

El ensayo C resultó diferente al B, ambos de la muestra C12-2 en aire, ya que se registró una disminución inusitada del peso durante todo el tratamiento térmico, registrando un descenso del 80 %. Este valor no condice con lo que luego se determinó a partir de la diferencia entre el peso inicial y final (Pérdida 1, Tabla 3), el cual resultó más cercano al obtenido en el primer ensayo (A). El origen del problema fue que el tubo delgado de alúmina por el que ingresa el flujo gaseoso, contiguo a la muestra y posicionado rígidamente, contactaba con la probeta alterando el valor del peso.

CONCLUSIONES

El equipo diseñado resultó apto para llevar a cabo tratamientos a temperatura y atmósfera controladas, con seguimiento de la variación de peso y de la concentración de oxígeno en materiales refractarios de MgO-C. De todos modos, aún resta mejorar varios aspectos del mismo, en especial relacionados a la posibilidad de sensor otros gases, como CO y/o CO₂, y la automatización del registro de los datos.

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

REFERENCIAS

- Alvarez, C., Criado, E. & Baudín, C. (1992). Refractarios de magnesia-grafito. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 31, 397-405.
- Bellandi, N., Galliano, P.G., Gass, S.E & Tomba Martinez, A.G. (2014). Efecto del tratamiento térmico sobre refractarios MgO-C de diferente composición. *20º Conferencia del Acero IAS 2014*.
- Camerucci, M.A., Galliano, P.G., Cavalieri, A.L., Tomba Martinez, A.G. (2012). Chemical wear of commercial magnesia-carbon refractories bricks in air. *Interceram*, 4, 198-204.
- Ewais, E.M.M. (2004). Carbon based refractories. *Jour.Ceram.Soc.Japan*, 112, 517-532.
- Ghosh, N.K., Ghosh, D.N, Jagannathan, K.P. (2000). Oxidation mechanism of MgO-C in air at various temperatures. *Brit. Cer. Trans.*, 99, 124-127.
- Moliné, M. N. (2015, marzo) Implementación de un equipo para evaluar la degradación química de materiales refractarios por la atmosfera a alta temperatura. Tesis de grado, *Fac. Ingeniería, UNMdP*.
- Moore, R.E. (1997). The role of key components in the service life of magnesia-carbon-metal composite. *Refractories Application*, 8-9.
- Sadrnezhaad, S.K., Mahsid, S., Hashemi, B., Nemati Z.A., (2006). Oxidation mechanism of C in MgO-C refractory bricks. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1308-1316.
- Sunayama, H., Kawahara, M. (2003) Measurement of the oxidation rate of Mg-O brick with a thermobalance. *J. Tech. Assoc. Refraci.*, Japan, 23,152-155.



MARCOS NAHUEL MOLINÉ
INGENIERO EN MATERIALES