



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

FABRICACION DE UN REFRACTARIO DE
Mg-C CON ADICIONES DE ALUMINIO EN
POLVO PARA UN CONVERTIDOR BASICO
CON OXIGENO (COBOX)

T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A :
RESENDIZ SANCHEZ JUAN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1991



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

I.- INTRODUCCION.

- 1.1 Planteamiento del problema.
- 1.2 Objetivo
- 1.3 Hipótesis

II.- ANTECEDENTES

- 2.1 Generalidades del Cobox
 - 2.1.1 Proceso de Manufactura de acero de cobox
 - 2.1.2 Selección de refractario
 - 2.1.3 Revestimiento
 - 2.1.4 Técnica de construcción y demolición
 - 2.1.5 Factores que afectan la vida del revestimiento
 - 2.1.6 Clasificación de refractarios

III.- EXPERIMENTACION

- 3.1.1 Diseño Experimental
- 3.1.2 Materiales y Equipo
- 3.1.3 Desarrollo del Experimento
- 3.1.4 Ensayos
- 3.1.5 Fabricación

IV.- RESULTADOS Y DISCUSION

- 4.1.1 Difracción de Rayos-"X"
- 4.1.2 Microscopía
- 4.1.3 Resultados de ensayos físicos
- 4.2 Discusión de resultados

V CONCLUSIONES

APENDICE

VI BIBLIOGRAFIA

1.- INTRODUCCION

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA:

La importación de tecnología extranjera ha obligado a los fabricantes de refractarios para la manufactura del acero en COBOX a intentar evitar la dependencia tan marcada existente en éste campo.

Esta dependencia redunda en altos costos de importación de materia prima, en especial a lo que se refiere a los refractarios a base de MgO-C, los cuales se fabrican con tecnología Japonesa.

Esta dependencia acarrea los siguientes riesgos:

- Información alterada
- Información absoluta
- Baja calidad en los productos finales

Por estos motivos se pretende con éste estudio contribuir a evitar dicha dependencia fabricando ladrillos a base de MgO-C-Al, con tecnología a nuestro alcance, además pensamos que este puede competir en el mercado mundial a precios razonables y con alta calidad.

1.2.- OBJETIVOS:

1. Se pretende fabricar un refractario de Mg-C con adiciones de Aluminio desarrollando tecnología Nacional que compita en el mercado con los fabricados a base de tecnología Extranjera.
2. Comparar propiedades físicas y químicas del ladrillo fabricado con tecnología extranjera.
3. Llegar a obtener las mismas propiedades del ladrillo fabricado con tecnología extranjera.
4. Utilizar las técnicas de microscopía óptica, y difracción de rayos -X, para comprobar los resultados obtenidos así como los ensayos típicos que se aplican a los refractarios.
5. Se pretende sustituir a la tecnología Extranjera con la tecnología Nacional.

1.3 HIPOTESIS

El aluminio en polvo podría formar oxcarburos de aluminio que evitarían la difusión del carbon en forma de monóxido y por tanto la degradación del refractario.

La fabricación de ladrillo a base de MgO-C con adiciones de Aluminio en polvo (-325), utilizando tecnología Mexicana, podría superar las propiedades de los ladrillos MgO-C de la tecnología Extranjera y por lo tanto, sustituirla.

2. ANTECEDENTES

Los ladrillos de MgO-C, ligados con resina tienen amplia aplicación en el campo de los refractarios para convertidor básico al oxígeno en la manufactura del acero.

Los parámetros para reducir la velocidad de desgaste de ladrillos a base de MgO-C se puede resumir como sigue (1).

- Granos de MgO

- a) Uso de materia prima de MgO que tenga bajos contenidos de H_2O_3 y alta relación CaO/SiO_2 .

- b) Uso de MgO cuyos granos cristalinos tengan diámetros grandes.

- Grafito en hojuelas

- Un grafito que contenga bajas pérdidas por calcinación (pocas cenizas).

- Aditivos

- Adición de metales en polvo finísimo (-325 mallas) tales como S₁, Al, Mg, S₁C(2).

Por otro lado en (3,4,5), se ha reportado que la formación de una capa secundaria de periclasa sobre la cara caliente del ladrillo aumenta la resistencia a la corrosión de ladrillos de MgO-C, en un COBOX, mismo que sucede por la reacción en fase vapor (6).

La formación de esta capa secundaria es favorecida por la adición del Al ó Mg a la mezcla refractaria antes de prensar los ladrillos, la cual redundará en una resistencia a las escorias y al choque térmico superiores a la de los refractarios convencionales (7).

Se dice que el desgaste de estos ladrillos, ocurre como resultado de dos factores (5).

a) Pérdida de carbón por oxidación, debido a la inyección de oxígeno o por los óxidos en la escoria.

b) Corrosión de granos de MgO por la escoria.

Además, el uso de refractarios de MgO-C -Al está implícitamente justificado en virtud de su carácter básico y de su buen comportamiento operativo en atmósferas reductoras, los cuales ocurren en un COBOX (9).

2.1. GENERALIDADES DEL COBOX

Ya que en Estados Unidos la mayor parte de producción de acero, ha sido hecha a base del proceso COBOX, ya que los hornos de Hogar Abierto se consideran obsoletos, es de pensar que muy pronto, aparte de los COBOX, en construcción en AHMSA, la Industria Siderúrgica por un lado sustituye los Hornos de Hogar Abierto, existentes, por COBOX, o que en la construcción de nuevas plantas se piense en éste tipo de hornos y no en los hornos de Hogar Abierto.

Por está razón, es necesario conocer qué es un COBOX, cómo trabaja y qué tipo de refractarios usa.

El COBOX es un recipiente en forma de pera y forrado de refractario usado en la producción rápida de acero de alta calidad. Los tiempos promedio entre vaciada y vaciada en Estados Unidos son en la actualidad de 24 minutos y ya en Alemania se han obtenido tiempos hasta de 22 minutos entre vaciada y vaciada, soplando oxígeno aproximadamente a $100,000 \text{ ft}^3/\text{min}$.

2.1.1 PROCESO DE MANUFACTURA DE ACERO EN COBOX.

El proceso de producción de acero en el COBOX es esencialmente el mismo que el usado en el Horno de Hogar Abierto, con excepción de la forma del horno que en el COBOX está diseñada para permitir el soplado con oxígeno a mayor velocidad, lo cual reduce considerablemente el tiempo entre vaciada y vaciada. El proceso típico se visualiza en la figura No. 1 donde se esquematizan los siguientes pasos:

- A) Carga de chatarra.
- B) Carga de metal caliente (arrabio) del alto horno
- C) El horno se pone en posición vertical, se baja la lanza del oxígeno y se sopla durante 2 min. aproximadamente a $40,000 \text{ ft}^3/\text{min}$. Las adiciones de cal y otros compuestos se hacen al comenzar el soplado.
- D) El horno se inclina para pruebas metalúrgicas y de temperaturas, y se pone en posición vertical en espera de los resultados.
- E) Si los resultados de temperatura y metalurgia son correctos, se procede a vaciar el acero.
- F) Por último se vacía la escoria y vuelve a comenzar el ciclo.

Esta operación de A a F requiere normalmente de 40 a 45 min.

2.1.2. SELECCION DE REFRACTARIOS.

Para poder seleccionar el tipo de refractario, es necesario primero, saber las condiciones de servicio existentes, las cuales pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) Temperaturas mayores de 3100° F 1690° C debido a las reacciones que se llevan a cabo.
- 2) Contacto con hierro y acero fundido.
- 3) Contacto con escorias fundidas ricas en óxido de calcio y óxido de fierro.
- 4) Presencia de turbulencia debida a gases, con partículas de escorias o acero.
- 5) Condiciones reductoras durante el soplado y oxidantes entre vaciada y vaciada.

- 6) Abrasión mecánica por carga de chatarra y hierro fundido
- 7) Esfuerzo mecánico en el revestimiento de cada horno que se mueve para carga y descarga.

Como ya sabemos, los mejores materiales para resistir disolución por ataque de óxido de fierro y óxido de calcio presentes en el acero y escorias fundidas, son la magnesita (MgO) y la dolomita ($CaO-MgO$), ya que las mezclas de estos materiales producen compuestos con puntos de fusión más altos a la temperatura usada en manufactura del acero. También es importante considerar la liga del material refractario, por ejemplo:

Sería de poca utilidad hacer un ladrillo con magnesita de un punto de fusión de $5,000^{\circ} F$, si la liga únicamente resiste $2,000^{\circ} F$.

Por otro lado, a diferencia del Hogar Abierto en el COBOX durante el período de soplado, la atmósfera es altamente reductora. Esto es, difícil de entender al ver la cantidad de oxígeno que se sopla, pero se ha probado que todo el oxígeno reacciona y en la atmósfera del COBOX, existe una diferencia de oxígeno, por lo cual, si el ladrillo se liga a base de brea, éste no se oxida como se pensaba en un principio, sino por el contrario su estructura se reduce a carbón-coque, el cual, en ausencia del oxígeno es altamente refractario y mantiene su estructura a temperaturas muy por arriba de las usadas en la manufactura del acero.

Por estas razones, los refractarios escogidos para forrar los COBOX son hechos a base de materiales básicos ligados o impregnados con brea y los cuales pueden ser divididos en tres grupos generales:

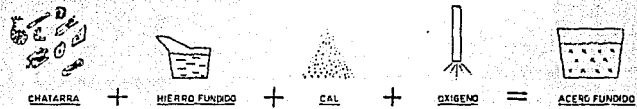
REV. No. 1

REV. No. 2

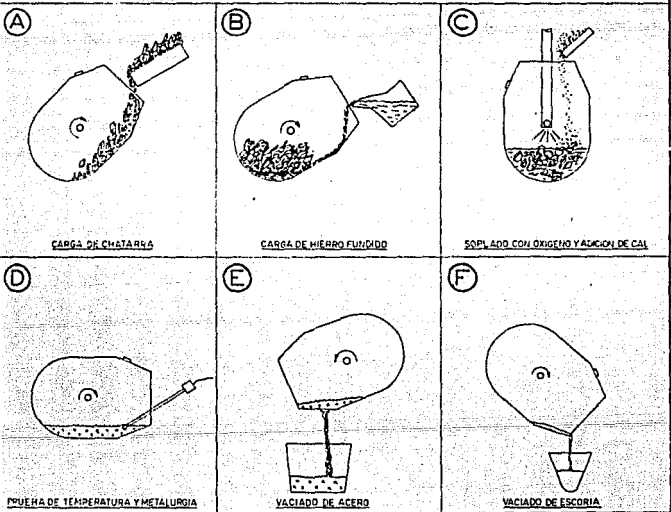
REV. No. 3

OPERACION HORNO BOF

INGREDIENTES:



PROCESO:



CIA. MEXICANA DE REFRACTARIOS
 A. P. GREEN, S. A.
 TLANEPANITLA, ESTADO DE MEXICO

Dib. No. _____
 Escala _____ Dibujo _____
 Fecha - _____ Chis - _____

FIGURA # 1.- OPERACION DEL COBOX.

1. Ladrillo ligado con brea. En el cual los granos de dolmita o magnesita, son impregnados con brea líquida en caliente y después esta mezcla es prensada y enfriada con lo cual la brea se solidifica, dándole liga al ladrillo.
 2. Ladrillo ligado con brea y templado. Este ladrillo se manufactura igual que el anterior, sólo que después de enfriado se mete a un horno de templado a aproximadamente 600°F durante 6 hrs., con objeto de eliminar los volátiles de la brea, haciendo el ladrillo más resistente, tanto mecánicamente como la disgregación causada por una rápida eliminación de estos materiales.
 3. Ladrillo quemado e impregnado con brea. Ladrillo hecho a base de dolomita y/o magnesita, quemado para adquirir su liga cerámica y después impregnarlo con brea en un autoclave de alta presión.
- Estos tres productos son producidos por A.P. GREEN en estados Unidos con diferentes contenidos de MgO.

La línea completa de estos productos es la siguiente:

GRUPO I (LIGADOS CON BREA)

<u>COMPOSICION</u>	<u>%MgO</u>
Alta Magnesita	+ 90
Magnesita	80-90
Magnesita-Dolomita	80-90
Dolomita-Magnesita	60
Dolomita-Magnesita bajo en fundentes	60

* Temple: Es un tratamiento termico que se le da al refractario.

<u>COMPOSICION</u>	<u>ZMgO</u>
Dolomita-Magnesita	50

GRUPO II (LIGADOS CON BREA TEMPLADO)

<u>COMPOSICION</u>	<u>ZMgO</u>
Alta Magnesita	+ 90
Magnesita	80-90
Magnesita-Dolomita	80-90
Dolomita-Magnesita bajo en fundentes.	60

GRUPO III (QUEMADO E IMPREGNADO CON BREA)

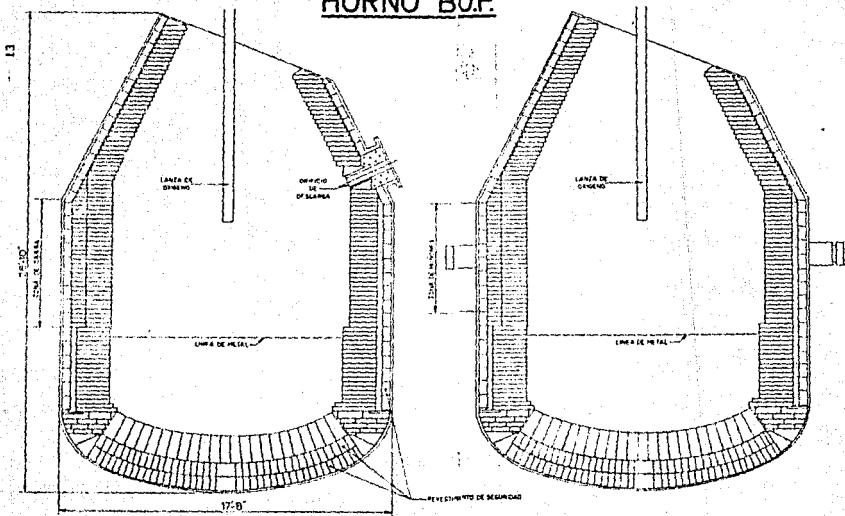
<u>COMPOSICION</u>	<u>ZMgO</u>
Alta Magnesita	+ 90

2.1.3. REVESTIMIENTO.

El revestimiento del trabajo de los hornos COBOX es hecho a base de ladrillo liga e impregnado con brea y varían en grueso de 9" a 30" dependiendo principalmente del tamaño del horno usado generalmente puntas del tamaño necesario para el diámetro y el grueso del revestimiento.

Las recomendaciones las podemos dividir en las siguientes áreas del horno, que se muestran en la figura No. 2

HORNO B.O.F.



COMPANIA MEXICANA DE REFRACTARIOS
 A. P. GREEN, S. A.
 TLANTEPANILLA, ESTADO DE MEXICO

14 14
 15 15
 16 16

17 17
 18 18

FIGURA # 2 ZONAS DE UN COBOX.

ZONA DE CARGA: En esta zona se utiliza ladrillo de alta magnesita quemado y después impregnado con brea, y con un contenido de MgO de +90, mismas que están disponibles en el mercado mexicano.

ZONA DE MUÑONES: Esta área se encuentra normalmente forrada con ladrillos de alta pureza, ligado con brea o ladrillo de Magnesita templado.

CONO Y SECCION CILINDRICA: Excepto por la zona de carga, el resto está revestido con un ladrillo de pureza intermedia ligado con brea templado.

PISO: El piso generalmente es hecho a base de un ladrillo de Dolomita ligado con brea.

ORIFICIO DE DESCARGA: Construido generalmente a base de ladrillo de Alta Magnesita quemado y después impregnado con brea, durante la campaña este orificio es reparado usando un apisonable de Magnesita.

REVESTIMIENTO DE SEGURIDAD: La mayoría de COBOX tiene revestimiento de seguridad hecho a base de ladrillo básico quemado de 90% de MgO.

Este revestimiento dura varias campañas y únicamente se repara entre campaña y campaña en áreas en que es necesaria.

MORTERO: El revestimiento de seguridad se coloca siempre con un mortero de Magnesita de alta pureza y el revestimiento de trabajo se coloca sin mortero.

* Campaña= período de operación.

2.1.5 FACTORES QUE AFECTAN LA VIDA DEL REVESTIMIENTO.

Como sucede en muchos otros procesos metalúrgicos en el COBOX, los materiales refractarios en algunos aspectos están trabajando cerca de los límites aconsejables para una operación eficiente y segura.

Por lo tanto un cambio pequeño en cualquiera de las variables de operación, pueden tener un efecto determinado sobre la vida total del revestimiento.

Algunas de las variables de operación más importantes son:

- 1.- VELOCIDADES DE DISOLUCION DE LA CAL. Como los materiales del revestimiento son altamente básicos al entrar en contacto con óxidos ácidos, tales como sílice, el punto de fusión de los compuestos formados, es menor que las temperaturas de manufactura de acero. Como el silicio presente en el material caliente es uno de los primeros elementos en oxidarse y forma sílice que queda en suspensión en la escoria, es vital tener una disolución rápida de la Cal, agregada con objeto de neutralizar la sílice formada.
- 2.- CONTENIDO DE FeO EN LA ESCORIA. Como ya se sabe, el óxido de hierro (FeO) es el solvente universal llamado así porque ataca por igual cualquier material no ácido o base. La combinación de alto contenido de óxido de hierro y alta temperatura que se presenta en la última etapa de la fusión, produce que el revestimiento se desgaste más rápidamente. Por la experiencia obtenida en muchas acerías se ha demostrado que campañas muy largas en el rango de 800 a 1,000 vaciadas

se han obtenido con escorias con contenido de FeO de -- 12 a 15%; sin embargo, en la mayoría de campañas donde -- los revestimientos han tenido una vida corta, éste valor -- ha estado entre 25 y 30% de éste óxido.

3. TEMPERATURA FINAL DE LA VACIADA. Como ya se menciona en el punto anterior; hacia el final de la vaciada se tienen las mayores temperaturas, las cuales contribuyen a un -- mayor desgaste del revestimiento, es por lo tanto impor-- tante reducir al mínimo el tiempo de horno en éstas con-- diciones.
4. SOPLADOS ADICIONALES. Sopladados adicionales debido a con--exiones de temperatura o análisis , lógicamente aumentan el tiempo de las condiciones mencionadas en 2 y 3 aumentando la velocidad del desgaste del revestimiento.
5. CONTENIDO DE SILICIO DEL METAL CALIENTE. En general, -- entre mayor es el contenido de silicio del metal caliente, mayor es la disolución del revestimiento ya que se forma-- más sílice (SiO_2) aún cuando se agrega Cal. (CaO), para neutralizarla esta Cal, necesita algún tiempo para entrar en solución en la escoria.
6. ADICIONES. Feldespato de Sodio y Fluoruro de Calcio se -- agregan para acelerar la velocidad de disolución de Cal., lo cual afecta también directamente la disolución del reves-- timiento. Esto sucede principalmente en acerías donde se -- producen aceros al alto carbón con contenido bajo de silicio

en el metal fundido y donde tiene que agregar mayor cantidad de Feldespato y fluoruro para solubilizar la Cal., en poco tiempo.

Considere 2 cargas puntuales B^{2+} y O^{2-} separados en una distancia conocida.



2.1.6. CLASIFICACION DE REFRACTARIOS

Los refractarios se clasifican desde el punto de vista metalúrgico en: (6)

ACIDOS BASICOS Y NEUTROS

Podemos entonces presentar el siguiente cuadro:

CLASIFICACION METALURGICA DE REFRACTARIOS	}	BASICOS	MgO
		NEUTROS	Al ₂ O ₃
		ACIDOS	SiO ₂

Se dice que un óxido es de carácter básico, cuando al disolverse en un fundido metalúrgico desprende iones \bar{O}^2 . Un óxido será ácido, cuando al disolverse en un fundido metalúrgico absorbe iones \bar{O}^2 .

Entre los óxidos existentes se tienen diferentes grados de acidez y basicidad, con el fin de conocer los diferentes grados se introduce un parámetro que relacione la fuerza de atracción entre un catión y el oxígeno (I) que determinamos como sigue:

Donde b^{2+} representa cualquier catión Z. La fuerza de atracción está dada por:

$$F = \frac{q_1 q_2}{d^2} = \frac{O^{2-} B^{z+}}{d^2} \dots\dots (1)$$

La carga del ión oxígeno será $2e$ y la del catión Ze .

$$F = \frac{2e \cdot Ze}{d^2} = \frac{2ze^2}{d^2} \therefore \frac{F}{e^2} = I = \frac{2z}{d^2}$$

Por lo tanto:

$$I = \frac{ze}{d^2}$$

I = Parámetro de atracción
ión - oxígeno.

Este parámetro ha sido calculado (4) para algunos óxidos a partir de los radios de Pauling, se establece por convención que:

		1	-----	OXIDO BASICO
		2	-----	OXIDO NEUTRO
		2	-----	OXIDO ACIDO

Y se ilustran en la tabla No. 1

T A B L A N ° . 1

PARAMETRO DE ATRACCION ION - OXIGENO

<u>O X I D O</u>	<u>I</u>	<u>C A R A C T E R</u>
K_2O	0.27	B A S I C O
Na_2O	0.36	B A S I C O
$Be O$	0.52	B A S I C O
$Ca O$	0.70	B A S I C O
$Mn O$	0.83	B A S I C O
$Fe O$	0.87	B A S I C O
$Zn O$	0.87	B A S I C O
$Mg O$	0.95	B A S I C O
Cr_2O_3	1.44	N E U T R O
Fe_2O_3	1.50	N E U T R O
Al_2O_3	1.66	N E U T R O
$Ti O_2$	1.85	N E U T R O
$Si O_2$	2.44	A C I D O S
P_2O_3	3.31	A C I D O S

Para calcular I se tomara el ejemplo de MgO , Al_2O_3 y SiO_2 radios de Pauling.

$$\text{Mg}^{2+} = 0.65 \text{ A}^{\circ}$$

$$\text{Al}^{3+} = 0.50 \text{ A}^{\circ}$$

$$\text{Si}^{4+} = 0.41 \text{ A}^{\circ}$$

$$\text{O}^{2-} = 1.4 \text{ A}^{\circ}$$

$$\text{IMgO} = \frac{2(2)}{(.65+1.4)^2} = 0.9518 \text{ Básico}$$

$$\text{IAl}_2\text{O}_3 = \frac{2(3)}{(.41+1.4)^2} = 1.66 \text{ Neutro}$$

$$\text{ISiO}_2 = \frac{2(4)}{(.41+1.4)^2} = 2.44 \text{ Acido}$$

3.1.1. DISEÑO EXPERIMENTAL.- Se realizaron los experimentos de acuerdo a las propiedades que deben controlarse cumpliendo con las normas ASTM dichas propiedades son:

- a) Contenido de álcalis (Na_2O , K_2O) y TiO_2 bajo (0.5% en conjunto) (astm-573-70).
- b) Cambio lineal permanente (ASTM-C113-68) (Reapproved 72).
- c) Módulo de ruptura en frío y en caliente (ASTM-C133-72) (ASTM-C269-70).
- d) Compresión en plano (ASTM-C93-67) (Reapproved 72).
- e) Porosidad, absorción de agua y densidad (ASTM-C20-73).

3.1.2 MATERIALES Y EQUIPO

La materia prima fue MgO de diferente granulometría y grafito en hojuelas (como se muestran en la Fig. No. 1).

Se utilizaron las siguientes maquinarias y hornos:

- Molino chileno industrial para laboratorio (fotografía No. 2 y 3).
- Taladro industrial (fotografía No. 2).
- Balanza analítica y balanza para propiedades físicas.
- Material de laboratorio en general (fotografía No. 5).
- Prensa hidráulica industrial (fotografía No. 6)
- Máquina universal para propiedades mecánicas (fotografía No. 7).
- Horno industrial de 1.600°C (fotografía No. 8).

- Horno industrial de vacío (fotografía N°. 9).
- Muflas (fotografía N° 10).
- Crisoles de carburo de silicio (fotografía N°. 11 y 12).
- Horno de módulo de ruptura en caliente (fotografía N°. 13 y 14).
- Horno industrial para ensayo de cono pirométrico equivalente.
- Difractómetro de rayos-X, (fotografía N°. 15).
- Microscopio petrográfico de polarización (fotografía N°. 16).

3.1.3 DESARROLLO DEL EXPERIMENTO.

Preparación de mezclas. Después de ajustar las granulometrías se separaron las siguientes mezclas:

Mezcla base: 80% MgO-20% C con adiciones de Al, en polvo a -325 mallas en relación de: 0, 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0 el orden del mezclado fue el siguiente:

ORDEN DE MEZCLADO.

- 1) Magnesita fina + aluminio (-325).
- 2) Carbón en hojuelas.
- 3) Magnesita gruesa.
- 4) Resina fundida.
- 5) Prensado en caliente.

Prensado de muestra: Debido a la naturaleza del ligante en verde, el prensado se realizó en caliente obteniéndose barras de las siguientes dimensiones (Fotografía No. 17).

Largo = 12.2

Ancho = 3.70

Grueso = 2.75

y ladrillos estándar de la forma mostrada en la fotografía No. 18.

Curado de las piezas. Las piezas se curaron entonces a una temperatura de 315°C, la cual es la temperatura de polimerización de la resina y se les aplicaron los ensayos siguientes, de acuerdo a normas ASTM.

3.1.4 ENSAYOS:

- a) Módulo de ruptura y compresión en plano, ensayos de módulo de ruptura y compresión, en el plano se llevaron a cabo en una máquina universal y los resultados emanados del mismo se dan en la sección correspondiente.
- b) Porosidad aparente y densidad. La fotografía No. 19, muestra la forma en que se llevó a cabo dicho ensayo.
- c) Módulo de ruptura en caliente. Otra serie de especímenes se colocaron en los rieles del horno mostrado en la fotografía No. 20 y se ensayaron a 1600°C (Temperatura de trabajo del refractario).
- d) Ensayo de escoria. Se preparó una escoria típica de COBOX en el laboratorio y se obtuvo una de un horno industrial para el ensayo de escorias a 1600°C. La escoria y los ladrillos antes y después de dicho ensayo se muestran en las fotografías No. 21, 22, 23 y 24).

Quemado de las piezas. A otra serie de especímenes se les llevó a T = 1600°C en atmósferas oxidantes y reductoras con el fin de observar el desgaste del refractario. La atmósfera reductora se obtuvo colocando las piezas en crisoles de SiC, y agregando carbón en polvo, dichos crisoles se taparon con tapa de SiC y se pegaron con mortero refractario de dicho ensayo. A las piezas quemadas en atmósfera reductora se le realizó un ensayo de módulo de ruptura. La fotografía No. 28, muestra las piezas después del ensayo.

Difracción de rayos-X y microscopía. A las muestras de las diferentes mezclas quemadas a 1600°C se les practicó un análisis por difracción de rayos-X obteniéndose los difractogramas de las figuras y se llevaron al microscopio de luz reflejada. Las fotografías Nos. 29 a la 32, muestran la microestructura de dichas piezas.

Por otro lado, las muestras quemadas en atmósfera reductora, presentaron clareamiento de cristales blancos en forma de agujas. El análisis por microscopía de luz polarizada reveló que dichas agujas son de MgO cristalizado en fase vapor $\text{MgO (g)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$. reacción que se cree, se lleva a cabo en fase gaseosa. Las fotografías Nos. 33 y 34 muestran dichas agujas vistas al microscopio petrográfico.

FABRICACION

La metodología se llevó a cabo de acuerdo a la fabricación industrial de refractarios básicos. Un diagrama del proceso se muestra en la figura No. 3.

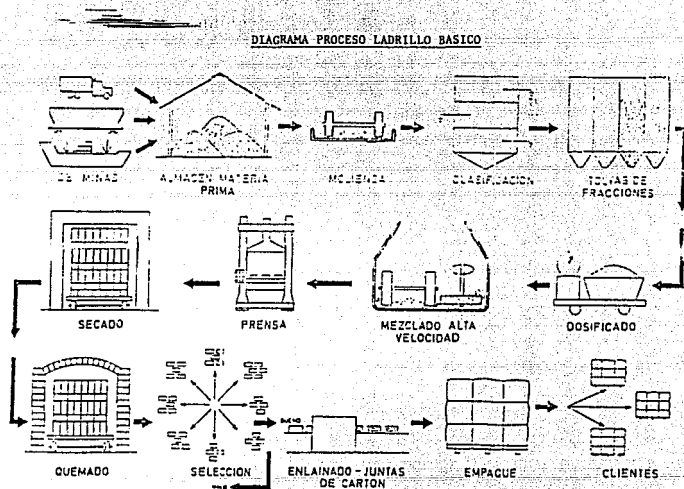


Figura # 3 DIAGRAMA DEL PROCESO DE LADRILLOS BASICOS.



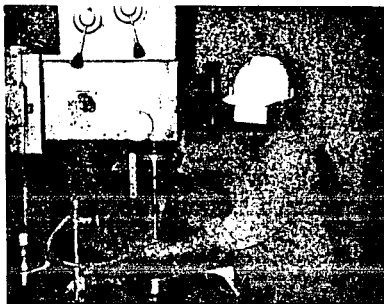
Fotografía No.1

MATERIA PRIMA. Magnesita en diferentes granulometrías y gralito en hojuelas.



Fotografía No.2 y 3.

MOLINO CHILENO.



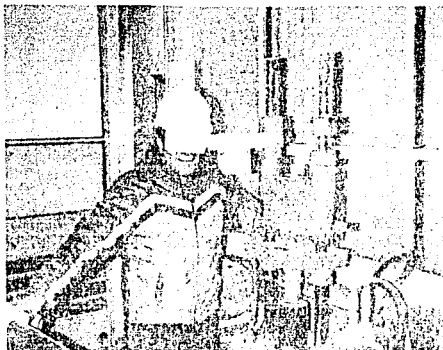
Fotografía No.4

TALADRO INDUSTRIAL.

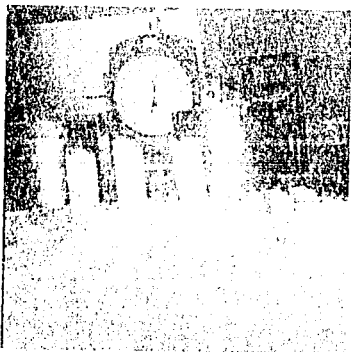


Fotografía No.5

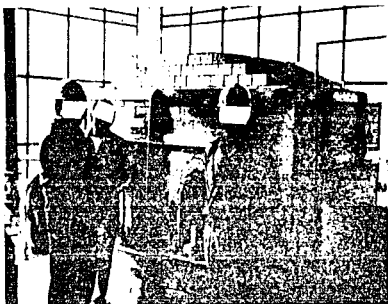
MATERIAL DE LABORATORIO.



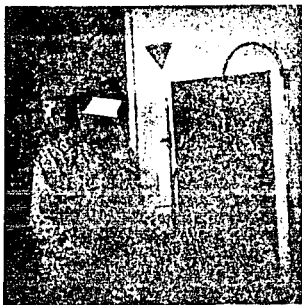
Fotografía No. 6
PRENSA HIDRAULICA DE LABORATORIO



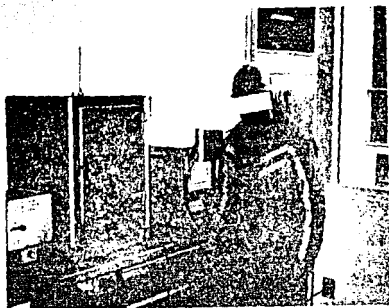
Fotografía No. 7
MAQUINA UNIVERSAL



FOTOGRAFIA No. 8.
HORNO DE LABORATORIO (T^o DE QUEMADO 1600°C)

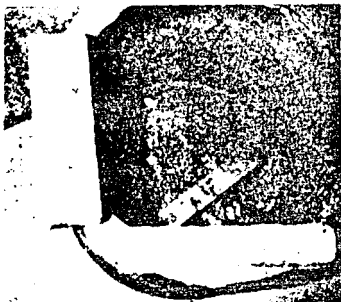


FOTOGRAFIA No. 9
DISPOSITIVO DE VACIO.

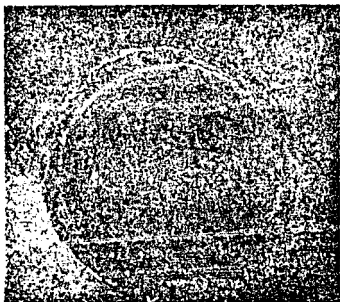


Fotografía No. 10.

MUFLAS



Fotografía No.11



Fotografía No.12

CRISOLES DE CARBURO DE SILICIO

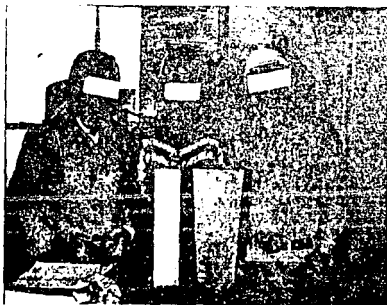


Fotografía N°. 16.
MICROSCOPIO PETROGRAFICO DE
POLARIZACION.



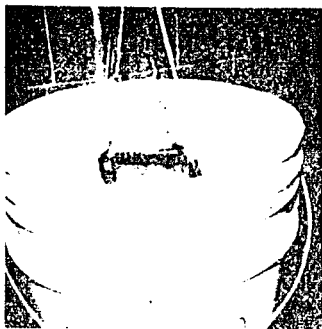
Fotografía N° 17

PRENSADO EN MUESTRA.

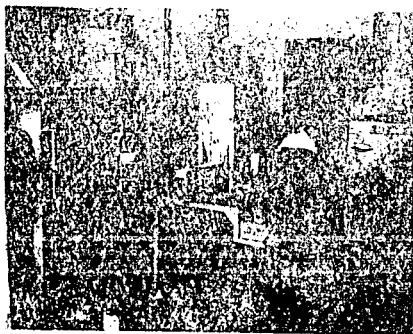


Fotografía N° 18

LADRILLO De MgO-C-Al



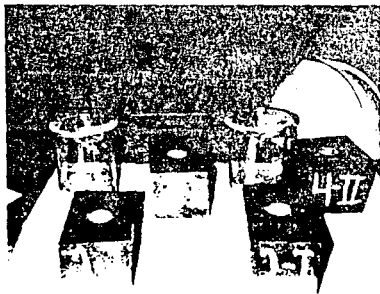
Fotografía No. 19
POROSIDAD APARENTE Y DENSIDAD



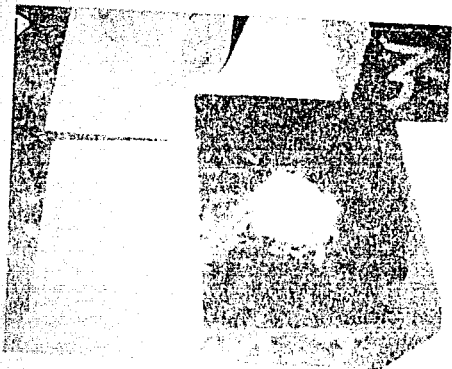
Fotografía No. 20
MOLDO DE CAPTURA EN CALIENTE.



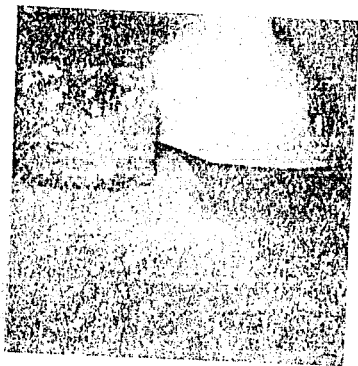
Fotografía No. 21
ENSAYO DE ESCORIAS.



Fotografía No. 22
ENSAYO DE ESCORIA.



Fotografía No. 23
ENSAYO DE ESCORIA.



Fotografía No. 24
ENSAYO DE ESCORIA.



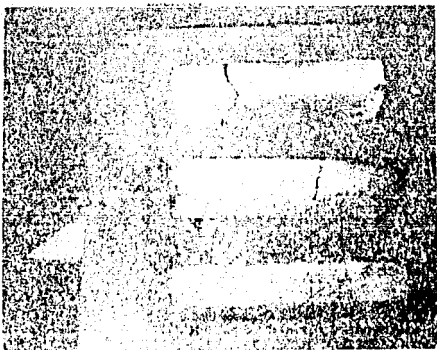
Fotografía No. 25
QUEMADO DE PIEZA



Fotografía No. 26
QUEMADO DE PIEZA.



FOTOGRAFIA N°. 27
QUEMADO DE PIEZA DESPUES DEL



FOTOGRAFIA N°. 28
QUEMADO DE PIEZA DESPUES DEL
ENSAYO.

4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1.1. DIFRACCION DE RAYOS-X.

Los resultados del análisis de Difracción de Rayos-X se muestra en las figuras 4 a 9 y las microestructuras en las figuras 29 a 34.

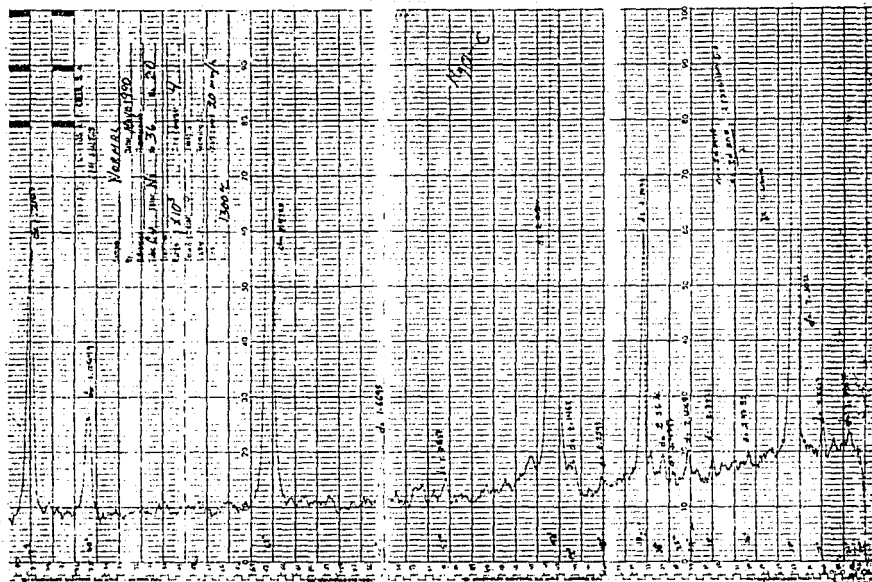


FIGURA 4. Patrón de Difracción de Rayos-X. Para un ladrillo de MgO-C fabricado en México.

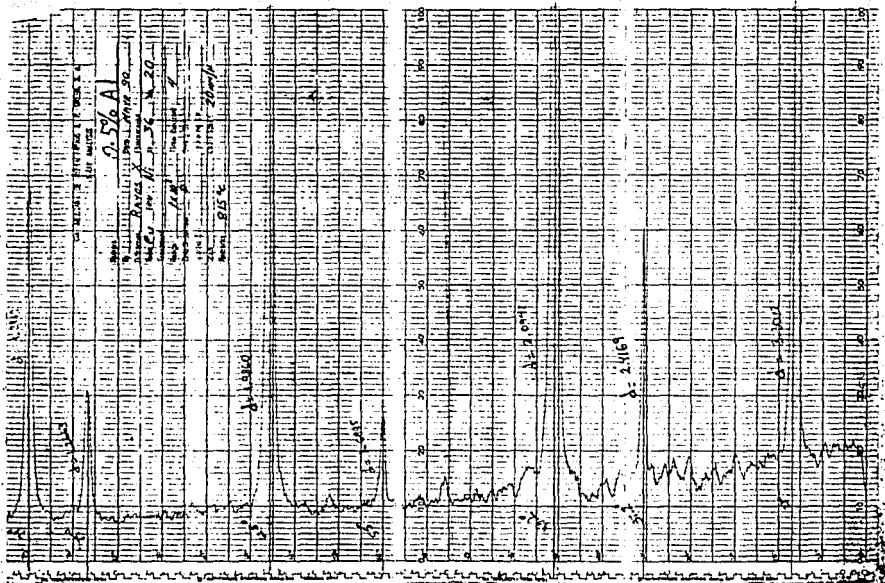


FIGURA # 5.- Patrón de difracción de Rayos-X. Para un aldrillo de MgO-C con adición de 0.5% en peso de Al en Polvo (-325) Fabricado en México.

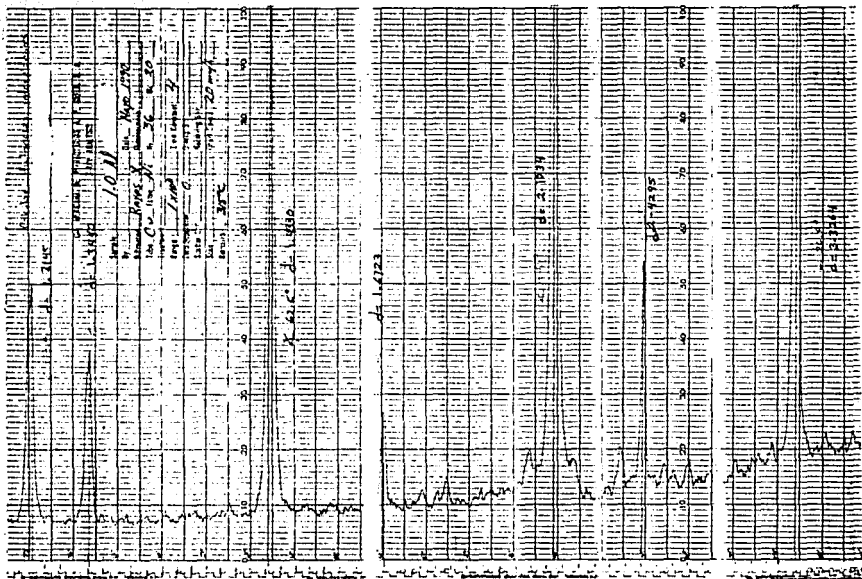


FIGURA # 6. Patrón de Difracción para un ladrillo de MgO-C con adición de 1.0% en peso de Al en polvo (-325) Fabricado en México.

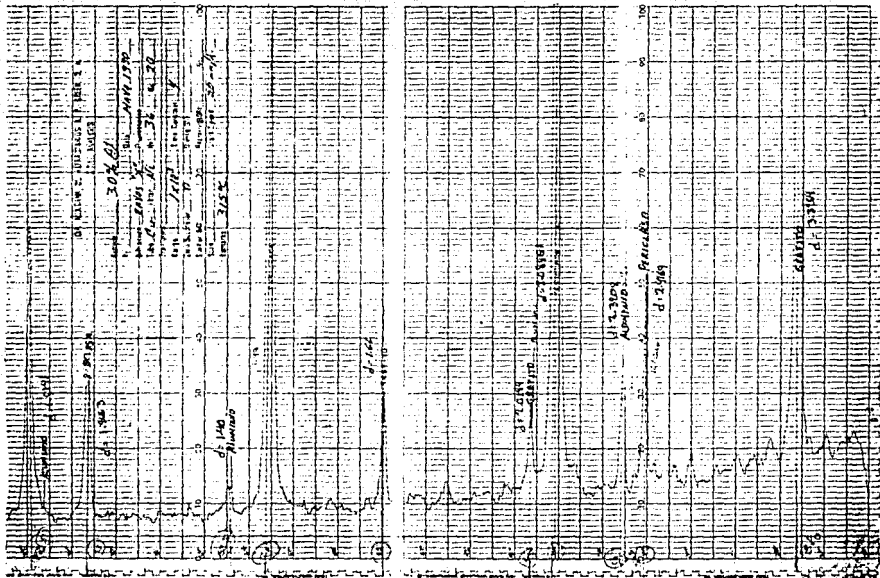
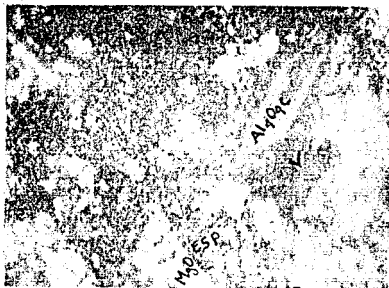


FIGURA # 9. Patr3n de Difracci3n de Rayos-X para un ladrillo de MgO-C con adici3n de 3.0 en peso de Al en polvo (-325). Fabricado en M3xico.

4.1.2. MICROSCOPIA.- Se muestra a continuación microfotografías del refractario fabricado.



Fotografía # 29 MICROFOTOGRAFIA DE LA MICROESTRUCTURA DE UN LADRILLO DE MgO-C-Al (T° COCCION= 1600°C) x 400 QUE MUESTRA UN OXICARBURO DE ALUMINIO. MICROESTRUCTURAS DE ESPINELA.

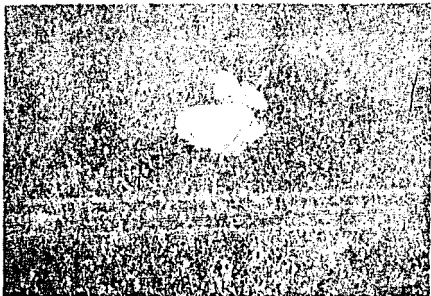


FOTO # 30 MICROFOTOGRAFIA QUE MUESTRA OXICARBURO DE ALUMINIO X 400.



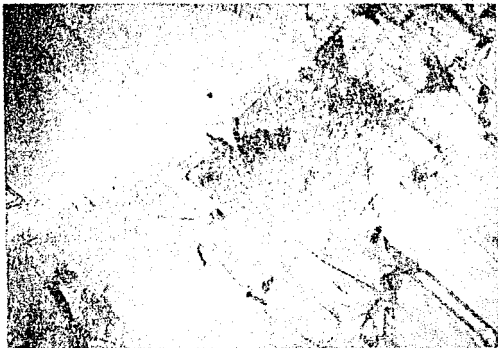
Fotografía N°. 31.

MICROESTRUCTURAS DE ESPINELA.



Fotografía N°. 32

MICROESTRUCTURAS DE ESPINELA.



FOTOGRAFIA N°. 33

MICROFOTOGRAFIA QUE MUESTRA LAS AGUJAS FORMADAS
 POR LA REACCION $\text{Hg}(v) + \frac{1}{2}\text{O}_2(v) \rightarrow \text{HgO}$ x 500



FOTOGRAFIA N°. 34
 MICROFOTOGRAFIA QUE MUESTRAN LAS AGUJAS FORMADAS POR
 LA REACCION $\text{Hg}(v) + \frac{1}{2}\text{O}_2(v) \rightarrow \text{HgO}$ x 500.

RESULTADOS

4.1.3 RESULTADOS DE ENSAYOS FISICOS.

Los resultados obtenidos en los ensayos físicos se muestran en la tabla # 2 y figuras 10-13.

TABLA # 1. PROPIEDADES DE LOS ESPECIMENES PREPARADOS.

ESPECIMEN Base: 80 MgO- 20 C	DENSIDAD g/cm ³	POROSIDAD Aparente (%)	MODULO DE Ruptura (ASTM-J33) Lb/pulg ²	COMPRESION en plano ₂ (Mg/pulg ²). Lb/pulg ²	PPC(900°C) (%)
0.0ZA1	2.70	10.3	1200	1000	17.0
0.1ZA1	2.70	10.2	1100	1000	17.0
0.5ZA1	2.71	10.0	1100	1000	17.0
1.0ZA1	2.74	6.0	1100	1200	17.0
1.5ZA1	2.75	5.7	1400	1700	17.0
2.0ZA1	2.80	4.0	1400	1800	17.0
3.0ZA1	2.82	3.0	1500	2000	17.0

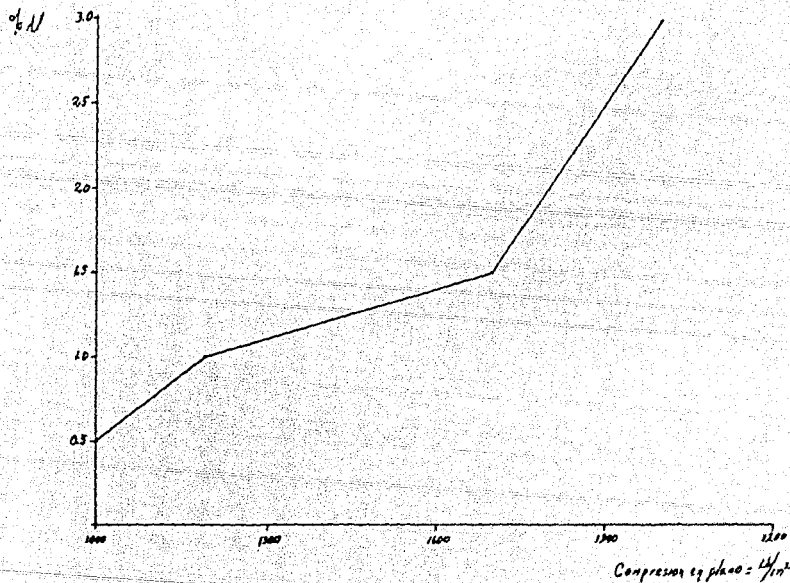
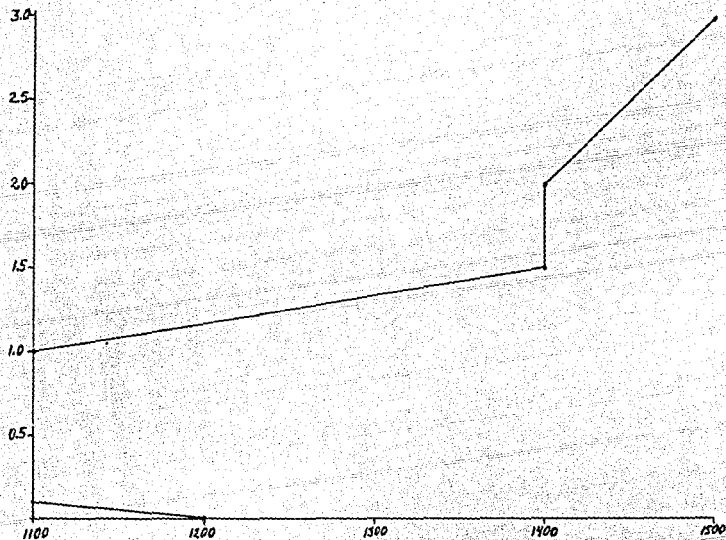


FIGURA N°. 13 % Al vs. Compresión.

%Al



Modulo de Ruptura lb/in.
(ASTM-C133)

FIGURA N°. 12 T Al vs. Modulo de ruptura.

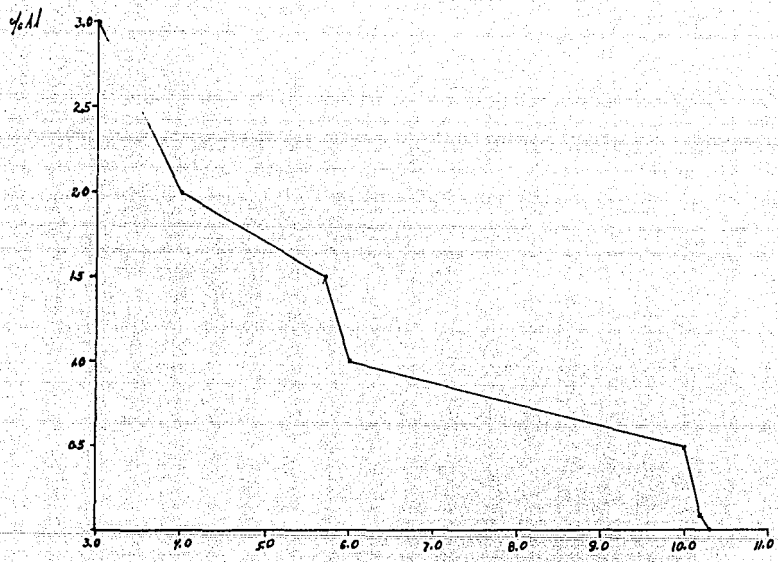


Figura N°. 11 % Al vs. Porosidad Aparente.

% Porosidad Aparente

to Al.

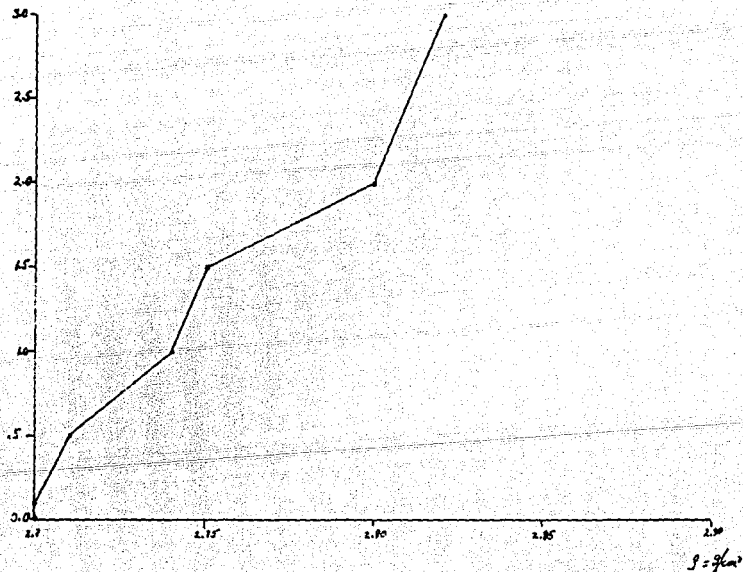


FIG. N°. 10. X ALUMINIO VS. DENSIDAD.

R E S U L T A D O S

TABLA N° 3

TABLA COMPARATIVA: REFRACTARIOS MEXICANOS VS. EXTRANJEROS.

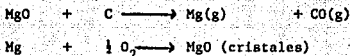
	EXTRANJERO ver apendice	MEXICANO
	80 MgO - 20 C(*)	80 MgO-20C-30% Al en polvo
DENSIDAD (g/cm)	2.74 -2.84	2.81
Porosidad Aparente (%)	2.6	3.0
PERDIDAS POR F.F.C. CALCINACION	17.5 - 18.5	17.0
MODULO DE HOR (lb/pulg ²) ruptura	1200-1600	1500
1 COMPRESION EN PLANO	1500-2500	2000

4.2 DISCUSION DE RESULTADOS.

De la tabla # 2 se observa que con el aumento en el contenido de Al en polvo aumentan las propiedades del refractario preparadas debido a la formación de oxocarburos de aluminio (fotografías 29-32) y un espinel de Magnesio. Se comprobó la existencia de dichas fases mediante Difracción de Rayos-X en las muestras que contienen 1.5., 2.0 , 3.0% de Aluminio en polvo por lo cual se piensa que ajustando la cantidad de este metal se puede llegar a obtener propiedades óptimas y que compitan con el ladrillo de tecnología extranjera.

Así mismo, las gráficas de % Al₃ vs. porosidad aparente modulo de ruptura y compresión en plano muestran un cambio abrupto en 1.5% de Al lo que sugiere que esta concentración podría ser el límite inferior de adición de éste metal.

Por otro lado, las fotografías No. 33, No. 34 sugieren la formación de MgO cristalizado por vía gaseosa de acuerdo a la siguiente reacción:



y la formación de una zona densa de este óxido que se forma en cierta profundidad de la cara caliente del ladrillo, mismo que se comprobó con un ataque de escorias típicas de UN COBOX (fotografías 23 y 24). Esta zona densa de MgO empieza de ensayos menores se deposita sobre la superficie de la misma (fotografía # 25) debido al poco grosor de los especímenes. La formación de MgO de cristales se comprobó con Difracción de Rayos-X. Se cree que ésta zona densa es la responsable de la

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

larga vida útil del refractario en servicio (3,4,5), ya que evita la penetración de escoria y metal fundido al seno del refractario.

La tabla # 2 es una comparación del refractario fabricado con tecnología extranjera y el fabricado a base de tecnología mexicana y aunque no se llegó a igualar el límite superior del refractario extranjero, si se logró entrar en los límites de tolerancia para el ladrillo con 3% de Al.

Por último, se piensa que la resina añadida para ligar en verde ejerce una fuerte influencia sobre las propiedades finales del refractario por lo cual se sugiere que se ensayen resinas líquidas y sólidas con bajas pérdidas por calcinación.

NOTA: La identificación gráfica se llevó a cabo al hacer las mediciones de las distancias de las crestas y esos valores buscarlos con tarjetas de Rx, auxiliado por expertos.

V. CONCLUSIONES

- 1.- Se fabricó un ladrillo de MgO-C-Al con propiedades semejantes a las producidas con tecnología extranjera y que se podría utilizar en el COBOX una vez que se optimice.
- 2.- Adiciones de 1.5 o 3.0% de Al en polvo (malla -325) ayudan a mejorar las propiedades del refractario.
- 3.- La formación de oxocarburo de aluminio es la responsable del aumento en las propiedades del ladrillo. La formación de estas fases se comprobó por microscopía óptica y Difracción de Rayos-X.
- 4.- Se comprobó por difracción de Rayos-X y microscopía de polarización la formación de periclasa (MgO) debido a una reacción en fase vapor del tipo $\text{Mg}_{(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{MgO}_{(s)}$.



REFRACTARIOS GREFN, S.A. de C.V.

DATOS DE PRUEBA DE LABORATORIO

8410

Estos datos son resultado promedio de pruebas de control y están sujetos a variaciones normales en pruebas individuales. Estos resultados no pueden ser tomados como requerimientos máximos o mínimos para propósitos de especificación.

GREFNCARB-20

Ladrillo de Magnesita-Carbón

(DATOS TENTATIVOS)

Densidad NOM-0-19 (ASTM-C-134)	gr/cc; lb/ft ³	2.74 - 2.84 171 - 177
Porosidad Aparente	%	2 - 6
Módulo de Ruptura NOM-0-15 (ASTM-C-133)	kg/cm ² lb/in ²	84 - 112 1200 - 1600
Compresión en Plano NOM-0-15 (ASTM-C-133)	kg/cm ² lb/in ²	105 - 176 1500 - 2500
P.P.C. (a 900°C)	%	17.5 - 18.5
Análisis Químico: NOM-0-27		
Oxido de Magnesio	HgO	79 - 81 %
Sílice	SiO ₂	0.5 - 0.7 %
Alúmina	Al ₂ O ₃	0.1 - 0.3 %
Oxido de Hierro	Fe ₂ O ₃	0.2 - 0.4 %
Oxido de Calcio	CaO	0.6 - 0.8 %

hg

B I B L I O G R A F I A .

1. Toritani, "H. etal Effects of gas blowing on erosion of MgO-C-brick". Taikabutsu Overseas. Vol. 4. N°. 3, pp 26-33 (1984).
2. Watanabe, A. etal. "Some properties of Magnesia Carbon Bricks containing Mg and Al". Taikabutsu Overseas. Vol. 5, N°. 1, pp. 13-17 (1985).
3. Watanabe A., etal. "Mechanism of dense Magnesia Lager Formation-near the surface Of Magnesia-Carbon Brick". Communications of the American Ceramic Society, Vol. 69, N°. 9, ppC-213-C314 (1986).
4. Jiménez García Salvador. "Reacciones de Oxido-Reducción by refractaries para COBOX". Tesis de Maestría Fac. de Química DEPG-UANM. (1989).
5. Pacheco Graciela, De Pablo Liberto, Jiménez García Salvador. "Estudio por microscopía electrónica de refractarios básicos" Por Simposio - Nacional de Siderurgia N°. 16, 17, 18 (1988) ITM, CANACERO CONACYT, COSRET PGIT.
6. Gilberto V. and Batchelor J.D. "Carbon-MgO Reactions in Bof Refractories". The American Ceramic Society Bulletin. Vol. 50, N°. 2 pp 156-159 (1971).
7. Nagai B. etal. Behavior of Magnesia Carbon Bricks containing aluminium under vacuum at high temperatures". Taikabutsu Overseas Vol. 6, N°. 2, pp. 51-56 (1983).
8. Zhengshi Ch. And Huimine D. "The Application of Magnesia-Carbon-Brick in BOF vessels" The American Ceramic Society Bulletin. Vol. 66 , N° 7. pp. 1112-1115 (1987).
9. Bravo M. Juan. Reporte del viaje a Estados Unidos entre los días 10 y 28 de mayo de 1970. Refractarios green S.A. de C.V. (1980).
10. PEROLES Boletín de Refractarios Green S.A. de C.V. (1980).
11. PEROLES Boletín de Refractarios Green S.A. de C.V. (1988).
12. FERRO Cementos Refractarios FERRO Especiales para revestimiento y reparaciones de Hornos Metalúrgicos.
13. ALCOA Applications of Tabular Alumina Refractories in the Steel Industry. A bulletin of the Aluminum Company of America (1939).
14. Harbison-Walker Refractories Co. And Subsidiary Companies Modern Refractory Practice (1980).

15. H. Alan Fine and Gordon H. Geiger. "Handbook on Material and Encigy Balance Calculations in Metallurgical Processes." A publications of the AIME (1979).
16. Normas ASTM para refractarios (1984)