

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA (DEPg)

00575
2g.
3

NOMBRE DEL ASESOR: Dr Liberto De Pablo G.

NOMBRE DEL ALUMNO: Salvador Jiménez García.

JURADO:

PRESIDENTE: DRA GRACIELA PACHECO M.

VOCAL : DRA CIRA PIÑA

SECRETARIO: M.en C Ma.CASTELLANOS.

SUPLENTE : M en C Ma de LOURDES CHAVEZ.

SUPLENTE : M en C SALVADOR SEGURA.

LUGAR DONDE SE DESARROLLO LA TESIS.

REFRACTARIOS GREEN S.A.de C.V., FACULTAD DE QUIMICA (DEPg) Y EDIFICIO
"D" (LABORATORIOS PESADOS DE METALURGIA).

M. Química Inorgánica (cerámica)

1989

Clave: 00575



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.

REACCIONES DE OXIDO-REDUCCION EN REFRACTARIOS PARA COBOX

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

A temperaturas de manufactura del acero, el carbon y los óxidos constituyentes de un refractario para COBOX (Convertidor Básico con Oxígeno) reaccionan en fase vapor. El mecanismo de estas reacciones involucra producción de vapor metálico en una región de baja presión de oxígeno e incluye reoxidación y condensación en una región de alta presión de oxígeno. La observación de una zona densa de MgO en ladrillos para COBOX con carbon, ha estimulado al conocimiento de las reacciones que ocurren dentro de estos refractarios en servicio. Esta zona se reportó primeramente por Herron y Beechan. Pickering y Batchelor observaron la formación de una zona densa de MgO y la reducción directa de MgO por carbon. Por otro lado, la mayoría de estudios microscópicos de ladrillos para COBOX se han realizado con microscopios ópticos convencionales.

En el presente estudio, un refractario convencional y uno improvisado (conteniendo Al) fueron estudiados para determinar las propiedades físicas y químicas por medio de difracción de rayos X, microscopio óptico y microscopía electrónica de barrido. Los resultados indicaron que el aluminio metálico dentro del ladrillo de MgO-C aumenta la vida útil del refractario. El mecanismo de reacción involucra la oxidación del aluminio para formar alúmina, la cual se combina con MgO para formar la fase espinel. Por otro lado, la zona densa de MgO formada cerca de la superficie de la cara caliente hace más difícil la penetración de escoria al refractario.

ABSTRACT

At steelmaking temperatures, carbon and oxide constituents of BOF refractories react via the vapor phase. The mechanism of these reactions involves the production of metal vapor in a region of low oxygen pressure and include reoxidation and condensation in a region of high oxygen pressure. The observation of a dense MgO zone in BOF bricks with carbon have stimulated an awareness of reactions occurring within these refractories during service. This layer was first reported by Herron and Beechan. Pickering and Batchelor observed formation of a dense zone and direct reduction of MgO by C. On the other hand,

most microscopic studies of BOF bricks have been made with a conventional optical microscope.

In the present work, conventional and improved (Al containing) BOF refractories were evaluated to determine the physical and chemical properties by means of DRX, optical microscopy and SEM (scanning electron microscopy). The results indicated that the Al metal present in MgO-C brick improves the life of the refractory.

The reaction mechanism involves oxidation of aluminum to form Al_2O_3 , which in turn combines with MgO to form spinel.

On the other hand, the MgO dense Zone, which develops near the hot face, make it more difficult for slag to penetrate.

CONTENIDO

I: INTRODUCCION

OBJETIVOS

II: EL HORNO BASICO CON OXIGENO

UTILIDAD DEL SOPLO CON OXIGENO

EL PROCESO LD O COBOX

FUNCIONAMIENTO

III: REFRACTARIOS USADOS EN COBOX

FABRICACION DE REFRACTARIOS PARA COBOX

CONSTITUYENTES DE LOS REFRACTARIOS

TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES QUE OCURREN CON

LOS REFRACTARIOS PARA COBOX EN SERVICIO (REACCIONES

INTERNAS DE OXIDO-REDUCCION)

IV: EXPERIMENTACION

PREPARACION DE LOS ESPECIMENES

DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE C

DETERMINACION DE LA ZONA DENSA

DETERMINACION DEL AGENTE LIGANTE

FORMULACION DEL REFRACTARIO

AFINACION DE LA CONCENTRACION DE RESINA Y ALUMINIO

ESTUDIO MICROSCOPICO

V: RESULTADOS

V.1: DISCUSION

EFECTO DE LA RELACION CaO/SiO_2 SOBRE LAS PROPIEDADES DE REFRACTARIOS MgO-C

EFECTO DEL CARBON SOBRE C.L.P. Y DENSIDAD EN MgO

EFECTO DE DIFERENTES LIGANTES EN REFRACTARIOS MgO-C

EFECTO DE ALUMINIO EN POLVO SOBRE REFRACTARIOS MgO-C

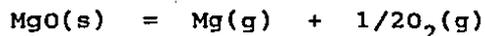
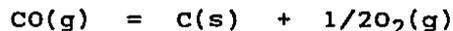
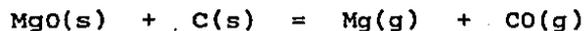
ESTUDIO DE MICROESTRUCTURAS

VI: CONCLUSIONES

VII: BIBLIOGRAFIA

I INTRODUCCION

Una capa densa de MgO se forma en los ladrillos refractarios para COBOX (Convertidor Básico con Oxígeno), como consecuencia de la reacción a alta temperatura entre la periclasa y el residuo orgánico del mismo refractario, según las siguientes reacciones:



Komarek et al (1) determinaron una energía de activación de 59.8 kcal para la reacción entre periclasa y grafito concluyendo que la reacción procedía por disociación de la periclasa en Mg(g) y O₂ y observaron por primera vez que trabajando a temperaturas entre 1350°C y 1560°C algo de MgO se condensaba en las partes más frías del horno. Wolff y Coskren (2) observaron la formación de "barbillas" de MgO que se depositaban sobre las paredes de un crisol de grafito, mismas que daban también la apariencia de agujas y en base a calculos termodinámicos y observando el comportamiento de las agujas determinaron que la reacción procedía en fase vapor. Herron et al (3) reportan la formación de una zona densa en un ladrillo de MgO-C localizada en el contacto entre la cara caliente del ladrillo y la zona de penetración de la escoria. Herron y Runk (4) observaron diferentes microestructuras de ladrillos impregnados con resina y de ladrillos curados con resina después de un ataque de escoria determinando una menor penetración de la misma en aquellos curados y atribuyendolo a una mejor distribución del carbon en el refractario, calculan posteriormente (5) una ecuación que relaciona la cantidad de resina convertida en carbon con el tamaño de

los poros. En 1971, Gilbert y Batchelor (6) confirman mediante MEB (Microscopía Electrónica de Barrido) la coquización de la resina. También en 1971, Pickering y Batchelor (7) afirman que la periclasa y el carbon son termodinámicamente incompatibles bajo condiciones de manufactura del acero y concluyen que no es posible establecer una regla para determinar el papel que juega la reacción de reducción de MgO con C en la destrucción del ladrillo, reportan además la formación de una zona densa que se forma dentro del ladrillo cuando existen condiciones oxidantes a 1600°C. En 1972, Marr y Treffner (8) adicionan carbon a un ladrillo ligado con resina con el fin de mejorar la coquización y caracterizan los cambios en la estructura del carbon durante la coquización (curado de la pieza) utilizando Difracción de Rayos X, Leonard y Herron (9), encontraron la zona densa trabajando con refractarios sacados de un COBOX después de varios calentamientos y afirman que para la reacción $2\text{MgO} + 2\text{C} = 2\text{Mg} + 2\text{CO}$, la temperatura a la cual la energía libre es menor o igual a cero, disminuye debido a la aparición del Mg(g). Brezny y Landy (10) concluyen que el carbon es responsable de las condiciones reductoras en el centro del ladrillo, el Mg y CO se difunden hacia el exterior del ladrillo donde existe una alta concentración de oxígeno debido al soplo de la lanza, el cual reacciona con Mg(g) para condensar periclasa secundaria que se deposita en forma de una capa densa dentro del ladrillo. Carniglia (11) siguiendo un modelo teórico termodinámico y cinético para refractarios de COBOX concluye que la velocidad de formación de la zona densa es menor que la velocidad de destrucción de la cara caliente por los efectos físicos y químicos de la erosión. Así, su modelo indica que la reacción entre MgO y C contribuye en grado mínimo a la protección del ladrillo. porque antes que se forme la periclasa secundaria el ladrillo ya estara seriamente erosionado.

Baker y Brezny (12) comparan los efectos de la penetración de escoria en ladrillos de MgO-C en los procesos con Argon y con Oxígeno observando que en los refractarios del proceso con Argon la penetración es crítica, mientras que en los refractarios del proceso con Oxígeno no lo es, en estos, la escoria no penetraba más allá de la zona densa que se forma, ya que en el punto de reducción-vaporización (MgO en contacto con C) y la cara caliente existe una relación potencial de oxígeno-temperatura a la cual el Mg(g) no es la fase más estable. Howe y McGee (13) demuestran que si se añade dolomita a una escoria de COBOX, se incrementa la vida útil del refractario debido a la formación de la zona densa. Brezny et al (14) calculan las presiones parciales de Mg, SiO y Ca gaseosos en refractarios con C. Herron y Beechan (15) dan las condiciones para la formación de la capa densa y hacen énfasis en una escoria con alto contenido de MgO para favorecer su formación. Brezny y Semler (19) estudian dos tipos de refractarios para COBOX, uno convencional y otro al cual se le ha agregado Mg metálico y concluyen que la presencia de Mg es beneficiosa en cuanto que ayuda a la formación de la zona densa y evita la destrucción del ladrillo. Reportan que hay una mayor densificación con el aumento en el tiempo de quemado y determinan el coeficiente de difusión del Mg(g). Varios autores destacan la importancia de los elementos metálicos para modificar algunas propiedades de estos refractarios.

I.1 OBJETIVOS

Los objetivos del presente estudio son:

1. Observar y comprobar la formación de la zona densa en un

refractario comercial de MgO-C

2. Desarrollar una ecuación de energía libre para la reacción de formación de la zona densa.
3. Caracterizar por difracción de rayos X, microscopía óptica y MEB (microscopía electrónica de barrido) las fases formadas en la zona densa.
4. Encontrar la concentración óptima de C en el refractario bajo las condiciones de estudio y tratar de elevar sus propiedades modificando aditivos y ligantes.

II. EL HORNO BASICO CON OXIGENO (COBOX)

II.1 UTILIDAD DEL SOPLO CON OXIGENO. La conversión del arrabio en acero necesita del uso del oxígeno (51) para la remoción del C, Si y otros elementos. La velocidad a la cual se remueven estos elementos, determina la velocidad de producción del acero.. En el proceso Bessemer se utiliza oxígeno para enriquecer la flama y, en el horno eléctrico y en el de hogar abierto, el baño metálico es oxigenado con una lanza. En general, se acepta que la inyección de oxígeno en el metal fundido acelera la separación de impurezas.

II.2 EL PROCESO LD O COBOX. Este proceso (78) fue desarrollado para aumentar la capacidad de producción de acero en la planta de Linz en Austria. En 1938, en Hamburgo, Alemania, se llevaron a cabo experimentos soplando aire sobre arrabio hecho con minerales austriacos en un convertidor y se encontro que el soplo de aire no daba al proceso características suficientemente exotermicas debido al efecto de enfriamiento que imparte el nitrógeno y a la composición química del hierro. Se prefirió inyectar oxígeno y la prueba resulto satisfactoria. El proceso se afino y en 1952 comenzó a funcionar la primera planta COBOX en Linz y, un año después, se abrio otra en Donawitz, Alemania.

II.3 FUNCIONAMIENTO. Se puede resumir como sigue:

- La planta consiste de un convertidor Bessemer, una lanza con punta de cobre enfriada con agua que sirve para introducir el oxígeno al convertidor y una instalación para la producción de oxígeno. El revestimiento del convertidor es de refractario básico, esto es, de MgO. La lanza inyecta el oxígeno con un gasto aproximado de 3300 ft/min entre 8 a 10 atm de presión. La distancia de la lanza al baño es cercana a 3 ft. En un Convertidor Básico con Oxígeno, la flama de oxígeno golpea la superficie del baño metálico generando óxido de hierro que pro-

voca que la cal que se ha añadido funde rápidamente, mientras que el total del metal permanece relativamente frío y se cubre de una escoria básica oxidante, generándose así las condiciones favorables para la eliminación del fósforo. Así, el arrabio se transforma en acero que con oxígeno permite quemar C, Si, P y algo de Fe. En este proceso todas las reacciones de combustión son exotérmicas (78).. La operación inicia cuando se coloca el convertidor en posición de carga y se introduce chatarra en un 20-30% de la carga, se vierte sobre la chatarra el arrabio líquido, se endereza el convertidor, se baja la lanza y comienza el soplado. La altura de la lanza se regula en el transcurso de la operación. A los pocos minutos se añade la cal para lograr un índice de basicidad adecuado ($\text{CaO/SiO}_2 = 2.8-3.0$). Se produce entonces un aumento grande de temperatura en el punto de contacto del chorro de oxígeno sobre la superficie del bañometálico. Se origina además, en esta zona, una reacción entre el oxígeno y el hierro, formándose FeO que se desplaza debido a su temperatura y peso específico, siendo sustituido por metal más frío. Estos dos fenómenos producen una intensa agitación del baño que renueva el arrabio en contacto con el chorro de oxígeno. La llama, muy corta al principio, se alarga más y más hasta que al cabo de unos minutos, adquiere un gran brillo. El final de la operación está en función del acero a producir. Una vez terminada la operación (aproximadamente 20 minutos), se sube la lanza y se bascula el crisol para retirar la escoria.

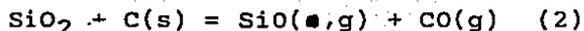
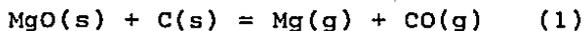
III REFRACTARIOS USADOS EN COBOX

III.1 FABRICACION DE REFRACTARIOS PARA COBOX. La figura 1 muestra un diagrama de flujo de una planta de fabricación de refractarios básicos. La magnesita calcinada se muele, tamiza y almacena en los silos que alimentan la línea de producción. La materia prima se homogeneiza con los aditivos necesarios, la pasta pasa a prensas y de allí a secadores u hornos tunel. Para ciertas aplicaciones, sobre todo para Convertidores Básicos con Oxígeno (COBOX), las piezas de magnesita llevan un porcentaje de carbon.

III.2 CONSTITUYENTES DE LOS REFRACTARIOS. Los principales constituyentes de los refractarios para COBOX son MgO , SiO_2 , CaO y C . La figura 2 muestra el diagrama de equilibrio $MgO-SiO_2$ en el que se muestra la forsterita ($2MgO.SiO_2$) que tiene una temperatura de fusión de $1890^{\circ}C$ y se utiliza por ello como interfase cristalina en refractarios de magnesia. Se ve del diagrama que pequeñas cantidades de sílice forman forsterita, la cual va acompañada de periclasa con un punto de fusión de $1860^{\circ}C$. Sin embargo, la refractividad disminuye substancialmente debido a la presencia de otros óxidos en el ladrillo tales como los de calcio y hierro. La figura 3 muestra el diagrama de equilibrio $MgO-CaO$ que se caracteriza por altas temperaturas de liquidus y solidus en todo el intervalo de $100\%MgO-100\%CaO$ y aún en cantidades iguales la refractividad alcanza los $2300^{\circ}C$. La figura 4 muestra el diagrama ternario que relaciona tres de los más importantes constituyentes de los refractarios para Convertidores Básicos con Oxígeno. Se notan los triángulos de composición en la zona alta en MgO , cada uno de los cuales representa los tres compuestos de los vertices que pueden coexistir en equilibrio. Para una composición dada, los silicatos que pueden existir en equilibrio con la periclasa, así como sus proporciones relativas quedan

fijos por la relación $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ y así, por ejemplo, para una R menor de 0.93, coexisten en equilibrio con la periclasa, la forsterita ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) que funde a 1900°C y la monticelita ($\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot \text{CaO}$) que comienza a fundir incongruentemente a 1487°C . Para una R mayor de 0.93 y menor de 1.40, las fases en equilibrio con la periclasa son monticelita y merwinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{CaO}$) que comienza a fundir incongruentemente a 1577°C . Para R entre 1.40 y 1.86, aparece junto a la merwinita un silicato cálcico libre de magnesio, ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$) cuyo punto de fusión es de 2130°C . Si R es menor de 1.86, se encuentra en equilibrio con la periclasa un silicato de magnesio de punto de fusión relativamente bajo y el sistema desarrolla fase líquida a 1577°C o incluso a 1490°C si uno de los silicatos presentes es la merwinita. Si R es mayor de 1.86, los minerales silicatados en equilibrio con la periclasa son exclusivamente silicatos cálcicos ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ y $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$) de punto de fusión alto, el primero de 2130°C y el segundo se disocia a 1900°C a silicato dicálcico y cal. Por tanto, desde el punto de vista de la refractividad, se debe tener una relación superior a 1.86 para mejorar las propiedades mecánicas en caliente.

III.3 TERMODINAMICA DE LAS REACCIONES QUE OCURREN CON LOS REFRACTARIOS PARA CONVERTIDORES BASICOS CON OXIGENO (COBOX) EN SERVICIO (REACCIONES TEORICAS INTERNAS DE OXIDO-REDUCCION). Los refractarios utilizados en un COBOX contienen MgO y C, y en menor proporción, SiO_2 y CaO. A temperaturas de manufactura del acero, ocurren tres importantes reacciones en el refractario:



por otro lado, la energía libre estandar se calcula como sigue

$$\Delta G^\circ(1) = \Delta G^\circ \text{Mg}(g) + \Delta G^\circ \text{CO}(g) - [\Delta G^\circ \text{MgO}(s) + \Delta G^\circ \text{C}(s)]$$

$$\Delta G^\circ(2) = \Delta G^\circ \text{SiO}(g) + \Delta G^\circ \text{CO}(g) - [\Delta G^\circ \text{SiO}_2(s,1) + \Delta G^\circ \text{C}(s)]$$

$$\Delta G^\circ(3) = \Delta G^\circ \text{Ca}(g) + \Delta G^\circ \text{CO}(g) - [\Delta G^\circ \text{CaO}(s) + \Delta G^\circ \text{C}(s)]$$

utilizando los datos de Elliot et al (79) se obtienen las siguientes tres ecuaciones para la energía libre en función de la temperatura.

$$\Delta G^\circ(1) = 146550 - 69.25T \quad (4)$$

$$\Delta G^\circ(2) = 162300 - 79.36T \quad (5)$$

$$\Delta G^\circ(3) = 159700 - 65.86T \quad (6)$$

cuyas constantes de equilibrio son respectivamente

$$K(1) = P(\text{Mg})P(\text{CO})/a(\text{MgO})a(\text{C}) \quad (7)$$

$$K(2) = P(\text{SiO})P(\text{CO})/a(\text{SiO})a(\text{C}) \quad (8)$$

$$K(3) = P(\text{Ca})P(\text{CO})/a(\text{CaO})a(\text{C}) \quad (9)$$

donde a es la actividad termodinámica referida al estado estandar de la fase pura y estable sólida o líquida a la temperatura de interés y a una presión total de 1 atm y P representa la presión parcial de los gases generados en el interior del refractario a la temperatura de manufactura del acero. Utilizando la relación

$$\Delta G^\circ = -RT \log K \quad (10)$$

y combinando con (4), (5) y (6) respectivamente, se obtiene

$$\log K(1) = 15.137 - 32033/T \quad (11)$$

$$\log K(2) = 17.346 - 35475/T \quad (12)$$

$$\log K(3) = 14.396 - 34907/T \quad (13)$$

que son las ecuaciones que relacionan la constante de equilibrio con la temperatura para los refractarios usados en Convertidores Básicos con Oxígeno.

Las energías libres estandar se refieren a los productos y reactivos en sus estados estandar, las fases condensadas en su estado puro y estable a la temperatura de interés y a una presión total de 1 atm y los gases suman 1 atm de presión. En refractarios de MgO que contie-

nen C, SiO₂ y CaO, los sólidos se consideran presentes esencialmente en estado puro y, por lo tanto, sus actividades están muy cercanas a la unidad, sin embargo, la sílice está presente como un fundido y, por tanto, su actividad es menor a la unidad. Rein y Chipman (80), midieron la actividad de la sílice en el sistema ternario MgO-SiO₂-CaO y obtuvieron un valor de 0.017 a 1600°C en condiciones de manufactura del acero. Por otro lado,, la ecuación (1) indica que por cada molécula de carbon reaccionante, se produce una molécula de Mg(g) y una de CO así mismo, para las reacciones (2) y (3), por cada molécula de carbon se producen una de SiO(g) y una de CO y una de Ca(g) y una de CO respectivamente, de donde, si las tres reacciones tienen lugar en el refractario para COBOX, el número de moléculas de Mg(g), SiO(g) y Ca(g) que se producen deberá ser igual al número de moléculas de CO totales y, dado que las presiones parciales son proporcionales al número de moles de gas presente, se puede escribir

$$P(\text{CO}) = P(\text{Mg}) + P(\text{SiO}) + P(\text{Ca}) \quad (14)$$

y retomando las ecuaciones (7), (8) y (9) se tiene:

$$P(\text{Mg})P(\text{CO}) = K(1) \quad (15)$$

$$P(\text{SiO})P(\text{CO}) = 0.017K(2) \quad (16)$$

$$P(\text{Ca})P(\text{CO}) = K(3) \quad (17)$$

con $a(\text{C}) = a(\text{MgO}) = a(\text{CaO}) = 1$ y $a(\text{SiO}_2) = 0.017$. de donde resulta que

$$P(\text{Mg}) = K(1)/P(\text{CO}) \quad (18)$$

$$P(\text{SiO}) = 0.017K(2)/P(\text{CO}) \quad (19)$$

$$P(\text{CaO}) = K(3)/P(\text{CO}) \quad (20)$$

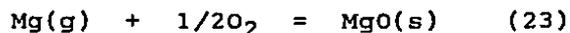
sustituyendo (18), (19) y (20) en (14) se tiene

$$P(\text{CO}) = K(1)/P(\text{CO}) + 0.017K(2)/P(\text{CO}) + K(3)/P(\text{CO}) \quad (21)$$

y finalmente

$$P(\text{CO}) = (K(1) + 0.017K(2) + K(3)) \quad (22)$$

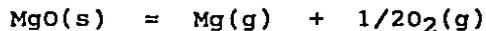
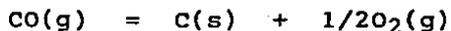
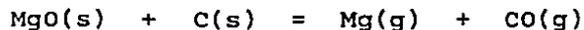
Considerando la reacción de formación de MgO(s) como sigue:



si se utilizan los datos aportados por Geiger y Fine (77) se obtiene la siguiente ecuación para la energía libre:

$$\Delta G^\circ = 138232 + 8.59T + 0.01T^2 \quad (24)$$

con ello se define el comportamiento del fenómeno de formación de la zona densa en ladrillos refractarios para COBOX del tipo MgO-C. Dicho comportamiento se resume con las siguientes reacciones:



haciendo uso de las ecuaciones para la constante de equilibrio con las presiones parciales y de la energía libre con la constante de equilibrio se obtiene;

$$\ln P(\text{O}) = -1 \times 10^{-2}T + 138230T^{-1} - 8.59 + 2\ln P(\text{Mg})$$

donde P(Mg) se calcula a partir de las ecuaciones (22) y (18).

IV. EXPERIMENTACION

IV.1 PREPARACION DE LOS ESPECIMENES. Se usaron briquetas de MgO que fueron molidas en un molino chileno para obtener las diferentes granulometrías adecuadas para las mezclas. Para comprobar que el MgO no se había hidratado se corrieron pruebas de difracción de rayos x, comprobandose la estabilidad del material. Entonces, se prepararon por triplicado las siguientes mezclas:

	%C	%MgO	CaO/SiO ₂					
M 1	5	95	0.93	1.40	1.86	2.00	2.50	2.80
M 2	10	90	"	"	"	"	"	"
M 3	15	85	"	"	"	"	"	"
M 4	20	80	"	"	"	"	"	"
M 5	25	75	"	"	"	"	"	"

Se fundio 4% en peso de chapopote y se agrego caliente a cada una de las 30 mezclas y se preno el material en caliente. Después del curado, los especímenes se quemaron a 1600°C con el fin de observar el efecto que produce la concentración de C y la relación CaO/SiO₂ sobre las propiedades de la muestra refractaria. Los resultados de estos ensayos se muestran en la tabla 1 y las gráficas 1-14.

IV.2 DETERMINACION DE LA CONCENTRACION DE CARBON. En base a los datos anteriores, se determinaron concentraciones de carbon de 5%, 10% y 15% preparandose varias series de especímenes que se quemaron en atmósfera

reductora a 1600°C, utilizando un crisol tapado de SiC y sellado con mortero refractario de alta temperatura. El quemado se hizo en un horno tunel con secador acoplado, por lo cual las muestras nunca estuvieron expuestas al medio ambiente durante el mismo. En base a los datos obtenidos en este nuevo tipo de ensayo, se decidió trabajar con una concentración de 15% de carbon. Los resultados se muestran en la tabla 3 y en las gráficas 15 y 16.

IV.3 DETERMINACION DE LA ZONA DENSA. Se tomo un ladrillo comercial de MgO-C y se le practicó un ensayo de escorias. Las escorias utilizadas son típicas de un COBOX y tienen las composiciones en peso siguientes:

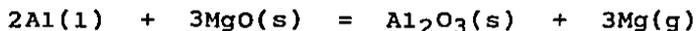
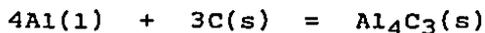
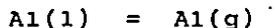
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	FeO
E 1	23.4	8.3	14.5	2.2	1.7	8.2	28.5
E 2	40.2	10.8	15.1	3.6	0.5	6.3	23.1

se colocaron sobre los ladrillos y se calentaron a 1600°C. Ya frias, las muestras se cortaron con disco seco, observandose la formación de la zona densa de MgO secundaria cerca de la superficie del ladrillo. En las muestras quemadas en el horno tunel, se observó el crecimiento de "barbillas" o "agujas" de MgO, mismas que se muestran en la figura 5. Con esto se demuestra la reacción de reducción de MgO con C a Mg(g) y su posterior reoxidación a MgO(s).

IV.4 DETERMINACION DEL AGENTE LIGANTE. Se prepararon varias mezclas con cinco diferentes resinas, tres en polvo y dos líquidas. Todas las mezclas llevaron 4% de resina y se hicieron por triplicado quemandose a

a las temperaturas de 315°C, 1300°C y 1600°C en el mismo horno tunel. las de 1300 y 1600°C, y las de 315°C se quemaron en horno eléctrico, los resultados de esta nueva serie de ensayos se muestran en la tabla 4 y gráficas 18 y 19.

IV.5 FORMULACION DEL REFRACTARIO. De los resultados emanados en las secciones anteriores, se procedio a hacer otras nuevas series de barras con las siguientes concentraciones de resinas: 1% A, 1%B y 2%C, ademas, se añadieron a cada mezcla las siguientes concentraciones de aluminio en polvo: 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5% y 3.0% proponiendose las siguientes reacciones:



con el proposito que el MgO se reduzca por Al metálico y la alúmina resultante forme la fase espinel $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ y el $\text{Al}(g)$ evite la decarburización al reaccionar con el CO. Las temperaturas de quemado fueron de 315°C, 800°C, 1300°C y 1600°C. Los resultados se muestran en la tabla 5 y gráfica 20. Cada una de estas mezclas se llevo a difracción de raos x y a microscopía óptica para detectar las fases formadas.

IV.6 AFINACION DE LA CONCENTRACION DE RESINA Y ALUMINIO. De lo anterior, se tomaron las siguientes concentraciones de aluminio: 1.5%, 2.0%, 2.5% y 3.0% y se elimino la resina A quedando 2%B y 2%C. Se curaron dichas barras y los resultados se muestran en la tabla 6 y gráficas 21 y 22.

IV.7 ESTUDIO POR MICROSCOPIA. Todas las muestras desarrolladas durante la experimentación se montaron en baquelita y prepararon para microscopio óptico. Otras muestras se prepararon para MEB (Microscopio electrónico de barrido). Estas fotografías se muestran en las figuras 5 a 10.

V. RESULTADOS

TABLA 1. Efecto de $R = \text{CaO}/\text{SiO}_2$ sobre las propiedades de refractarios de MgO-C

T = 315°C R = 0.93				T = 1600°C R = 0.93		
%C	%P	%AB	D(g/cc)	%P	%AB	D(g/cc)
5	15.1	6.0	2.48	26.9	11.3	2.37
10	13.3	5.5	2.42	28.5	12.6	2.26
15	15.7	6.5	2.40	28.1	12.6	2.22
20	16.1	7.1	2.26	33.4	16.5	2.01
25	16.7	7.7	2.16	32.6	19.7	1.86
T = 315°C R = 1.14				T = 1600°C R = 1.14		
5	17.4	6.8	2.56	23.5	9.3	2.51
10	15.8	6.3	2.46	26.7	11.4	2.34
15	12.9	5.5	2.33	33.7	16.8	2.25
20	13.9	6.0	2.30	34.0	17.0	2.04
25	14.6	6.5	2.24	34.6	17.2	1.93
T = 315°C R = 1.86				T = 1600°C R = 1.86		
5	12.7	5.0	2.53	25.2	10.4	2.41
10	12.8	5.2	2.43	28.7	12.7	2.25
15	13.0	5.0	2.38	29.8	14.7	2.26
20	14.6	6.5	2.25	-	-	-
25	14.8	6.9	2.14	-	-	-
T = 315°C R = 2.00				T = 1600°C R = 2.00		
5	19.1	7.6	2.51	27.2	11.5	2.35
10	18.0	7.2	2.40	29.9	13.5	2.21
15	15.9	6.7	2.34	32.0	15.3	2.18
20	15.0	6.6	2.30	31.8	15.4	2.05
25	15.0	7.1	2.19	35.8	18.9	1.89

TABLA 1 (continuación)

T = 315°C R = 2.50				T = 1600°C R = 2.50		
%C	%P	%AB	D(g/cc)	%P	%AB	D(g/cc)
5	14.6	5.9	2.43	28.2	12.9	2.33
10	13.6	5.6	2.42	28.6	12.6	2.25
15	14.5	6.1	2.36	30.6	14.2	2.15
20	16.0	7.3	2.26	31.0	14.8	2.03
25	16.8	7.8	2.15	-	-	-
T = 315°C R = 2.80				T = 1600°C R = 2.80		
5	18.0	7.2	2.53	26.0	10.8	2.40
10	13.6	5.5	2.48	26.7	11.4	2.33
15	14.2	5.9	2.40	29.1	13.1	2.19
20	14.6	6.4	2.27	36.0	19.1	1.88
25	14.8	6.7	2.20	36.0	19.1	1.88

NOMENCLATURA:

%C = Porcentaje en peso de carbon

%P = Porcentaje de porosidad

%AB = Porcentaje de absorción de agua

D = Densidad en gramos/centimetro cúbico.

TABLA 2. Efecto de $R = \text{CaO/SiO}_2$ sobre el Cambio Lineal Permanente en refractarios de MgO-C

R = 0.93	5%C	10%C	15%C	20%C	25%C
%E (315°C)	0.78	0.78	0.47	0.47	0.39
%E (1600°C)	1.16	1.56	2.35	2.47	3.13
R = 1.14					
%E (315°C)	0.39	0.39	0.78	0.39	0.78
%E (1600°C)	1.30	2.08	3.13	3.38	3.91
R = 1.86					
%E (315°C)	0.26	0.39	0.52	0.39	0.39
%E (1600°C)	1.17	1.43	2.34	2.60	2.64
R = 2.00					
%E (315°C)	0.23	0.39	0.47	0.39	0.39
%E (1600°C)	1.04	1.56	2.34	2.60	3.77
R = 2.50					
%E (315°C)	0.26	0.39	0.39	0.39	0.39
%E (1600°C)	1.04	1.82	2.47	2.73	3.64
R = 2.80					
%E (315°C)	0.39	0.39	0.47	0.47	0.78
%E (1600°C)	1.43	1.95	2.73	3.64	3.88

NOMENCLATURA:

%C = Porcentaje en peso de carbon

%E = Porcentaje de expansión lineal

TABLA 3. Efecto del carbon sobre el cambio lineal permanente y la densidad sobre el MgO

PROPIEDAD	5%C	10%C	15%C
%E (315°C)	0.39	0.39	0.39
%E (1300°C)	1.09	0.78	0.78
%E (1600°C)	1.60	1.56	1.15
D en g/cc (315°C)	2.59	2.40	2.32
D en g/cc (1300°C)	2.42	2.24	2.05
D en g/cc (1600°C)	2.26	2.22	2.06

TABLA 4. Efecto de diferentes liqantes en refractarios de MgO-C

TEMP(°C)	C.C.S.	M.O.R.	%AB	%P	D(g/cc)	%E
LIGANTE A						
315	305	213	5.8	14.2	2.45	0.33
1300	217	77	8.6	20.9	2.41	0.25
1600	138	104	11.0	24.5	2.31	0.91
LIGANTE B						
315	849	640	3.3	7.6	2.32	1.13
1300	233	134	12.1	23.2	2.16	0.40
1600	213	77	12.0	22.7	2.16	0.49
LIGANTE C						
315	813	567	8.0	18.1	2.28	0.00
1300	145	42	12.2	23.9	2.20	0.51
1600	150	25	10.0	22.9	2.27	1.01
LIGANTE D						
315	320	172	10.5	23.1	2.24	0.23
1300	141	32	10.5	23.9	2.23	0.56
1600	113	20	9.0	19.8	2.29	1.27
LIGANTE E						
315	444	198	7.4	17.8	2.40	0.64
1300	177	35	8.9	19.9	2.30	0.23
1600	153	17	7.0	16.9	2.41	0.44

NOMENCLATURA:

C.C.S. + Compresión en plano (lb/pulg²)

M.O.R. = Módulo de ruptura (lb/pulg²)

AB = % de absorción de agua

P = % de porosidad

D = Densidad en gramos/centímetros cúbicos

E = % de expansión lineal

TABLA 5. Efecto de aluminio en polvo sobre refractarios de MgO-C

% ALUMINIO	M.O.R.	C.C.S.	ABS.	POROS	DENSIDAD
T = 315°C					
0.0	586	784	7.8	18.0	2.32
0.5	566	976	8.1	16.6	2.30
1.0	706	1005	6.3	15.0	2.33
1.5	433	1034	5.6	13.0	2.32
2.0	413	787	7.8	17.7	2.30
2.5	626	787	7.3	16.6	2.28
3.0	386	787	6.8	15.4	2.27
T = 800°C					
0.0	53	66	12.8	27.8	2.17
0.5	53	66	12.5	26.3	2.11
1.0	67	80	11.2	24.4	2.19
1.5	80	102	10.7	25.9	2.18
2.0	83	109	11.0	23.8	2.18
2.5	77	110	10.8	23.4	2.16
3.0	87	131	11.0	24.0	2.13
T = 1300°C					
0.0	20	14	13.5	28.6	2.12
0.5	20	17	13.1	28.1	2.15
1.0	68	57	11.9	26.0	2.19
1.5	80	72	11.8	25.7	2.20
2.0	95	109	10.9	23.3	2.15
2.5	124	146	11.2	25.0	2.21
3.0	164	227	10.3	22.9	2.23

TABLA 5. (Continuación)

% ALUMINIO	M.O.R.	C.C.S.	ABS	POROS	DENSIDAD
T = 1600°C					
0.0	40	79	13.7	29.0	2.13
0.5	66	84	13.8	29.1	2.12
1.0	36	159	12.5	27.2	2.18
1.5	54	113	12.5	27.3	2.18
2.0	43	154	12.1	26.7	2.20
2.5	67	187	11.9	26.3	2.20
3.0	114	237	11.8	26.0	2.20

NOMENCLATURA:

C.C.S. = Compresión en plano (lb/pulg²)

M.O.R. = Módulo de ruptura (lb/pulg²)

ABS = Absorción de agua (%)

POROS = Porosidad (%)

DENSIDAD EN gramos/centimetro cúbico..

TABLA 6. Efecto de aluminio en polvo sobre refractarios de MgO-C

2% LIGANTE B + 2% LIGANTE C		T= 315°C			
% DE ALUMINIO	M.O.R.	C.C.S.	ABS	POROS	DENSIDAD
1.5	186	151	4.4	9.8	2.28
2.0	263	539	5.5	12.4	2.28
2.5	496	828	6.0	13.5	2.27
3.0	834	947	4.9	11.0	2.26

NOMENCLATURA:

M.O.R. = Módulo de ruptura (lb/pulg²)

C.C.S. = Compresión en plano (lb/pulg²)

ABS = Absorción de agua (%)

POROS = Porosidad (%)

DENSIDAD EN gramos/centimetro cúbico.

V.I DISCUSION:

1. EFECTO DE LA RELACION C/S SOBRE LAS PROPIEDADES DE REFRACTARIOS DE MgO-C. La tabla 1 muestra el efecto de la relación CaO/SiO_2 sobre diferentes concentraciones de C en ladrillos de MgO. Las gráficas 1-4 ilustran el efecto de dicha relación sobre la absorción a 315 y 1600°C y de ellas se deduce que las menores absorciones se obtienen con 5, 10 y 15% de C para todo el rango de CaO/SiO_2 a ambas temperaturas, a 1600°C, estos valores se disparan para 20 y 25 % de C, lo que redundo en altas porosidades, como lo muestran las gráficas 7 y 8. Las gráficas 5 y 6, indican baja porosidad para las concentraciones de 5, 10 y 15% de C. En las gráficas 9, 10 y 11, se nota que al calentar los especímenes a 315 y 1600°C, la diferencia en densidades se hace mayor al aumentar el contenido de C. En cuanto al valor de cambio lineal permanente se observaron valores muy elevados con los especímenes de 29 y 25% de C en todo el rango de C/S, mismos que se muestran en la tabla 2 y gráficas 12-14.

2. EFECTO DEL C SOBRE EL CAMBIO LINEAL PERMANENTE Y DENSIDAD EN MgO
La tabla 3 y las gráficas 15 y 16 muestran que existe una tendencia a disminuir la densidad y aumentar el cambio lineal permanente en especímenes de 5 y 10% de C. Sin embargo, para los especímenes de 15% de C la densidad se estabiliza aún a 1600°C y el cambio lineal permanente aumenta en forma menos brusca, no se encontró ninguna razón para no trabajar con 5 y 10% de C, eligiendose las del 15% ya que trabajar con las tres composiciones implica un trabajo experimental longado.

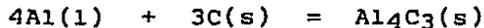
3. EFECTO DE DIFERENTES LIGANTES EN REFRACTARIOS DE MgO-C. La tabla 4 y gráficas 17-19 muestran el efecto de agregar diferentes ligantes a la mezcla. Los ligantes A, C y D fueron resinas en polvo mientras que los ligantes B y E fueron resinas líquidas. Se observa que los mejores resultados los dan las resinas A, B y C a las diferentes temperaturas de ensayo, por lo cual se mezclaron en las siguientes proporciones: 1% A, 1% C y 2% B.

4. EFECTO DEL ALUMINIO EN POLVO SOBRE REFRACTARIOS MgO-C. La tabla 5 y gráfica 20 ilustran los efectos del aluminio metálico en polvo sobre las propiedades del refractario. a 315°C, la resistencia mecánica (C.C.S. y M.O.R.) se ha mejorado notablemente. Sin embargo, con los quemados a 800, 1300 y 1600°C, las piezas pierden resistencia debido a la salida de carbon, pero a pesar de ello, dichas propiedades siguen siendo superiores que las de los especímenes sin aluminio. El aluminio se adicionó con los siguientes fines:

- Evitar la oxidación del gráfico mediante la siguiente reacción;

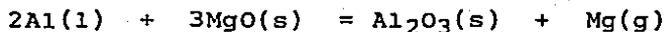


- Formar carburos de aluminio que impidan el escape del carbon:



misma que se lleva a cabo entre 800 y 1300°C.

- Favorecer la formación de alúmina mediante la siguiente reacción:



- Formar espinela de acuerdo a:



la cual se lleva a cabo a 1600°C.

La tabla 7 compara las intensidades de las fases identificadas en base a difracción de rayos X.

TABLA 7. DETERMINACION DE FASES POR DRX PARA REFRACTARIOS MgO-C-Al

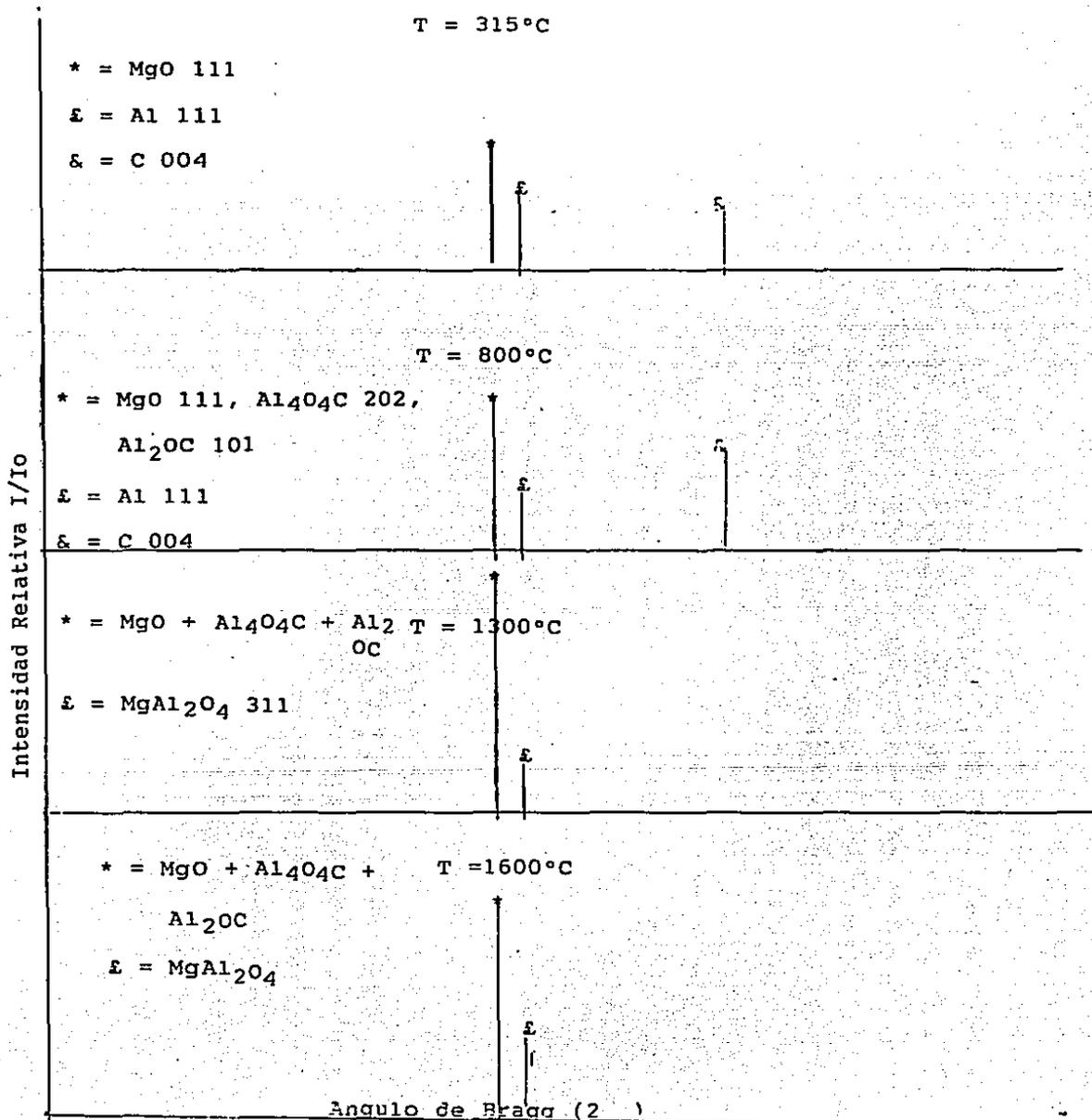
% DE ALUMINIO	Al ₄ O ₄ C	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄
0.5	N	N	P
1.0	F	F	R
1.5	R	R	R
2.0	F	F	R
2.5	F	F	MF
3.0	F	F	MF

N = Nulo, P = Poco, R = Regular F = Fuerte, MF = Muy Fuerte

La tabla 7 se construyo en base a los difractogramas obtenidos a las temperaturas de 315, 800, 1300 y 1600°C. Para esto se consideraron los picos de las fases presentes como sigue:

FASE	PICO	ANGULO
C	004	54.6
MgO	111	37.0
Al	111	38.5
Al ₄ O ₄ C	202	37.0
Al ₂ O ₃	101	37.1
MgAl ₂ O ₄	311	36.9

Como se puede observar, los picos de MgO y ambos carburos de aluminio se traslapan, por lo que, al aparecer los carburos de aluminio entre 800 y 1300°C, el pico 111 de MgO aumenta de tamaño. A continuación se muestra un esquema de las difracciones llevadas a cabo para 3% de aluminio.



VI. CONCLUSIONES

- El carbon produce condiciones reductoras dentro del ladrillo, lo que causa la reducción de MgO a Mg(g), el cual emigra, se reoxida y deposita en otra región del ladrillo, formando una zona densa de MgO de segunda generación.
- La zona densa evita el deterioro del ladrillo y crece conforme aumenta el tiempo de quemado.
- El MgO reacciona con carbon para formar Mg(g) que, en un espécimen pequeño emigra a la superficie y reacciona con el oxígeno del medio ambiente provocando el crecimiento de cristales ("agujas") de periclasa secundaria. Estas agujas son el equivalente a la zona densa de los ladrillos de mayores dimensiones.
- La zona densa evita la penetración de escoria al ladrillo, aumentando así su vida útil. Un aumento de MgO en la escoria, acelera la formación de la zona densa.
- El carbon reduce el FeO de la escoria a Fe, que se deposita en la cara caliente, el efecto es benéfico, ya que el Fe es menos corrosivo que el FeO.
- La adición de aluminio metálico en polvo al ladrillo de MgO-C reduce al MgO y volatiliza Mg a temperaturas entre 800 y 1300°C. Arriba de 1300°C ocurre la reacción: $2Al(l) + 3CO(g) = Al_2O_3 + 3C(s)$ y la alúmina así formada forma espinel al reaccionar con el MgO, controlandose así la pérdida de C en forma de CO del ladrillo.
- La resistencia del ladrillo de MgO-C con Al aumenta debido a que se inhibe la destrucción del ladrillo al formarse carburos de aluminio y espinel.
- Todas estas conclusiones fueron comprobadas con difracción de rayos x, microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido.

VII: BIBLIOGRAFIA

- 1) Komarek et al. Reactions Between Refractory Oxides and Graphite. Journal of the Electrochemical Society, Vol 110, No 7, pp 783-791 (1963)
- 2) Wolff and Coskren. Growth and Morphology of Magnesium Oxide Whiskers. Journal of the Am Cer Society, Vol 48, No 6 pp 279-285 (1965).
- 3) Herron R, H. and Beechan C.R. Slag Attack on carbon-bearing Basic Refractories, The Am. Cer. Soc. Bull., Vol. 16, No. 12, pp. 1163-1168 (1967)
- 4) Herron R.H. and Runk E.J. Microscopic Examination of Carbon Structure in BOF Brick. The Am. Cer. Soc. Bull., Vol 48, NO.11, pp. 1048-1052 (1969).
- 5) Books W.C., Herron R.H. and Beechan C.R. Pore-Size Distribution in BOF Refractories The AM. Cer. Soc. Bull. Vol. 49, No. 7, pp. 643-646 (1970)
- 6) Gilbert V. and Batchelor J.D. Carbon-MgO Reactions in BOF Refractories, The AM. Cer. Soc. Bull., Vol. 50, No.2, pp. 156-159 (1971)
- 7) Pixkering G.D. and Batchelor J.D. Scanning Electron Microscopy of BOF Refractories. The AM. Cer. Soc. Bull., Vol. 51, No. 7, pp. 582-587 (1972)
- 8) Marr R.J. and Treffner W.S. Microstructure of Periclase and Carbon in BOF Refractories. The Am' Cer. Soc. Bull. Vol. 51, No.7, pp. 582-587 (1972)
- 9) Leonard R.J. and Herron R.H. Significance of Oxidation-Reduction Reaction Within BOF Refractories. Journal of the Am. Cer. Soc., Vol. 55, No. 1, pp 1-6 (1972)
- 10) Brezny B. and Landy R.A, Microstructural and Chemical Changes of Pitch Impregnated Magnesite Brick Under Reducing Conditions. Transactions Journal British Cer. Soc. Vol. 71, No. 6, pp. 163-170 (1972)
- 11) Carniglia S.C. Limitations on Internal Oxidation-Reduction Reactions in BOF Refractories. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 52, No. 2, pp. 160-165 (1973).
- 12) Baker B. H. , Brezny B. and Shultz R.L. The Role of Carbon in MgO Refractories. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 54, No. 7, pp. 665-666 (1975)
- 13) Howe R.A. Mc Gee T.D. and Osterholtz C.E. Attack of a Tar-Bonded Periclase Refractory by a Dolomitic BOF Slag. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 55, No. 2, pp. 205-209 (1976)
- 14) Brezny B. Equilibrium Partial Pressures of Mg, SiO and Ca in Carbon Containing doloma Refractories. Journal of the A. Cer. Soc. Vol. 59, No. 11, pp. 529-530 (1976)
- 15) Herron R.H. and Beechan C.R. Slag Corrosion in Steel Plant Refractories. Ceramic Engineering and Science Proceeding, Vol. 2, No. 11, pp 1126-1140 (1981)!
- 16) Ishibashi T. et al Behaviors of Flake Graphites and Magnesia Clinkers in Magnesia-Carbon Reaction, Taikabutsu Overseas, Vol. 2, No. 4, pp 3-13 (1986).
- 17) Yoshino S. et al Wear of High Graphite- MgO Bricks. Taikabutsu Overseas, Vol. 3 No. 4, pp. 39-48 (1983).
- 18) Naruse Y et al. Magnesia-Carbon Bricks for Refining Ladles. Taikabutsu Overseas, Vol. 3, NO.4, pp. 21-23 (1983)

- 19) Brezny R. and Semler CH. Oxidation and Diffusion in Selected Pitch Bonded Magnesia Refractories. Journal of the Am. Cer. Soc., Vol. 67, No. 7, pp. 480-483 (1984).
- 20 Matsuo T.A. et al. Improvements of MgO-C Bricks for LD Converters. Taikabutsu Overseas Vol. 5, No. 2, pp.3-6. (1985).
- 21) Skorodumov et al. X-Ray Phase Analysis of the periclase Composition of the Fusion Products of Periclase. Plenum Publishing Corporation, pp 365-368 (1984).
- 22) Toritani H. et al. Effects of Gas Blowing on Erosion of MgO-C Brick. Taikabutsu Overseas, Vol. 4, No. 3, pp. 26-33. (1984).
- 23) Toritani H et al. Effects of Adding Magnesium to Properties of MgO-C Bricks. Taikabutsu Overseas, Vol. 4, No. 3, pp' 34-38 (1984).
- 24) Naruse Y. et al Corrosion of MgO grain in MgO-C Brick by Molten Slagg. Taikabutsu Overseas Vol 4, No. 3, pp. 19-25 (1984).
- 25 Watanabe et al Influence of Chromium Oxide in Steelmaking Slag on the Corrosion of Magnesia Carbon Brick. Taikabutsu Overseas Vol.4 No: 3,pp. 39-44 (1984).
- 26) Watanabe et al. Mechanism of Dense Magnesia Layer Formation Near the Surface of Magnesia Carbon Brick. Communications of the Am. Cer. Soc. Vol. 69, No. 9, pp. C-213 C-214 (1986).
- 27)Watanabe A. et al. Some Properties Of Magnesia Carbon Bricks Containing Mg and Al. Taikabutsu Overseas. Vol. 5 No. 2 pp. 7-12 (1985).
- 28)Kyoden H. et al. Wear Mechanism of MgO-C Bricks for Pretreatment of Hot Metal. Taikabutsu Overseas, Vol. 5, No. 1 pp. 13-17(1985).
- 29) Hiragushi K. et al. Corrosion of Various Basic Bricks by $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ Slag. Taikabutsu Overseas, Vol. 5, No. 1, pp 12-20 (1985)
- 30) Toritani H. et al. Effect of Metallic Additives on the Oxidation-Reduction Reaction of Magnesia Carbon Brick. Taikabutsu Overseas, Vol.5, No. 1. pp! 21-27 (1985)
- 31) Hart R.L. and Michael D.J. Magnesite-Carbon Brick for Steelmaking. I&SM pp 35-39 (1986).
- 32) Zhengshi CH. and Huimine D. The Application of Magnesia -Carbon Brick in BOF Vessels. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 66, No. 7, pp. 1112-1115 (1987).
- 33) Nagai B. et al. Behavior of Magnesia Carbon Bricks Containing Aluminum Under Vacuum at High Temperatures, Taikabutsu Overseas, Vol. 6, No. 2 pp. 51-56 (1985)
- 34) Perdomo G.E. El Ataque de Escorias de Acería a los Ladrillos Básicos. ILAFA-ALAFAR MONTERREY MEXICO, PRIMER SEMINARIO LATINOAMERICANO DE REFRACTARIOS PARA LA INDUSTRIA DEL ACERO. Octubre de 1971!
- 35) Muan A and Osborn E.F. Phase Equilibria as a Guide in Refractory Technology. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 41, No. 7 pp 450-485 (1962)
- 36) Heat D!L. Mathematical Treatment of Multicomponent Systems. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 40, No. 2 pp.50-55 (1957)

- 37) Cordiers et al. Fundamentals of Metallurgical Processes. 1st Ed Pergamon Press(1978).
- 38) Darken and Gurry, Physical Chemistry of Metals. Mc Graw Hill(1953).
- 39) Kubaschewski. Metallurgical Thermochemistry. 5th Ed Pergamon Press (1979)
- 40) Gilchrist J.D. Extractive Metallurgy. 2nd Ed Pergamon Press (1980).
- 41) Lariz D.C. Los Refractarios de Magnesita y Cromo-Magnesita. Revista Metalúrgica, CENIM, Vol. 17, No. 1 pp. 17-23 (1982).
- 42) BOF STEELMAKING. A Publication of the Iron and Steelmaking, Vol.2 REFRACTORIES, pp 729-786 (1982).
- 43) Benson J.T. and Wittware O.J. A Lime Refractory for High Temperature Use. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 50 No. 6 pp 545-547 (1971).
- 44) Gilbert S. Rotary Slag Testing of Basic Refractories. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 55 No. 7 pp 645-648 (1976).
- 45) Ryan J.R. and Ruh E. Spectrochemical Analysis of Refractory Magnesita-Chrome Ore. Systems. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 43. No. 12. pp 889-891 (1964).
- 46) Eusner G.R. and Bachman J.R. Hydration of Basic Refractories. The A. Cer. Soc. Bull. Vol. 37 No. 5 pp. 213-219 (1958).
- 47) Dodge N.B. Mineral Placement of the Constituents in Five Types of Basic Refractories. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol 33 No. 3 pp. 139-143 (1958).
- 48) Ryghy G.R. Basic Brick. A General Review. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol. 41 No. 7 pp. 456-459 (1962).
- 49) Naruse Y. Trends of Steelmaking Refractories. Transactions ISIJ, Vol.24 No. - pp 783-796 (1984).
- 50) Mitchell T.E. and Hever A.H. REVIEW: Graphical Displays of the Thermodynamics of High Temperature Gas-Solid Reactions and their Application to Oxidation of Metals and Evaporation of Oxides. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 68 No. 2 pp 49-58 (1985).
- 51) BASIC OXIGEN STEELMAKING, The Metal Society of London, Session Refractories (1980).
- 52) Chesters J.H. Refractories, Production and Properties. The Iron and Steel Inst, London (1973).
- 53) Ricker R.W. and Osborn E.F. Additional Phase Equilibrium Data for the System CaO-MgO-SiO₂. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol 37, No. 3 pp 139-150 (1954).
- 54) Norton C.L. and Hooper B. Notes on Reactions Between MgO and Various Types of Refractories. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 29 No. - pp. 364-367 (1946).
- 55) Goudge M.F. and Phillips J.G. Canadian Brucite as a Material for the Production of Basic Refractories. The Am. Cer. Soc. Bull. Vol 25 No. - pp 87-92 (1946).
- 56) Berry T.F. et al Chemical Changes in Basic Brick During Service. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 33 pp. 121-132 (1950).
- 57) Terrones Gilberto Recientes Evoluciones en la Investigación de Refractarios Básicos Traducido de la REVISTA REFRACTORIES JOURNAL del número correspondiente al mes de septiembre de 1970.

- 58) Somiya S. Present Status of Refractories for Iron and Steelmaking in Japan. Transaction ISIJ Vol. 13 pp 239-246 (1973).
- 59) Kanamori K. Safe Disposal of Molten LD Converter Slag Using Rapidly Rotating Roller. Transaction ISIJ Vol 13 pp 255-264 (1973).
- 60) Rasmussen E.D. Carbon Residues for Basic Oxygen Furnace Refractories. A Thesis Submitted to the Graduate Faculty in Partial Fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Science. Iowa State University, Ames Iowa (1974).
- 61) Brezny et al. Equilibrium Partial Pressures of Mg, SiO and CO in carbon Containing Magnesite Refractories. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 56. NO.11 pp 611-612 (1963).
- 62) Elliot J.F. et al Thermochemistry for Steelmaking . Vol. 2 p 620 Adisson-Wessley _ub Co. (1963).
- 63) Rein R.H. and Chipman J. Activities in the Liquid Solution $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600°C. Transaction AIME Vol. 233 No. 2 pp. 415-425 (1965).
- 64) Kim S.M et al. BOF Slag Induced Formation and Destruction of Dense MgO Layers in Carbon Containing Magnesites. The Am Cer Soc. Bull. Vol.57. No. 7 pp 649-651 (1978)'
- 65) Semplinski D.R. and Kingery W.D. Ionic Conductivity and Magnesium Vacancy Mobility in Magnesium Oxide. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 63. No. 11 pp. 664-669 (1980).
- 66) Limes R.W. Refractories for BOF, Journal of Metals Vol.18 No. 7 pp 865-869 (1966)
- 67) Robonsom P.C. Some Observations on Used and Unused Refractories from BOF. Refractories Journal, Vol. 42 No. 6 pp. 218-222 (1966).
- 68) Kappmeyer K.K. and Hubble D.H. High Temperature Oxides. Part II A.M.ALPER (1970).
- 69) Hodson P.T.A. and Richardson H.M. Mineralogical Examination of Refractory Linings of Kaldo Vessels. Trans. Brit. Cer. Soc. Vol. 69 No. 2 pp 45-51 (1970).
- 70) Mc Gannon E.H. THE MAKING, SHAPING AND TREATING OF STEEL USA CORPORATIONS (1971)
- 71) Foster L.M. et al. Reactions Between Aluminum Oxide and Carbon. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_4\text{C}_3$ Phase Diagram. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 39. No. 1 pp. 1-11 (1956).
- 72) McGee D.T. A Simplistic Introduction to the Problems of Refractory Corrosion. Cer. Eng and Sc Proc. Vol.2 Nos. 11-12 pp 1053-1062 (1981).
- 73) Cooper A R. Kinetics of Refractory Corrosion. Cer Eng and Sc proc. Vol 2 Nos. 11-12 pp' 1063-1089. (1981).
- 74) Muan A. Equilibrium Aspects of the High Temperature Behaviors of Refractories. Cer. Eng and SC Proc. Vol. 2 Nos.11-12 pp. 1100-1125 (1981).
- 75) McGee D.T. Laboratory Slag Test, Cer Eng and Sc Proc. Vol.2 Nos.11-12. pp 1141-1155 (1981).
- 76) Kennedy C.R. Coal Slag Refractory Compatibility Studies, progres to date. Cer Eng and Sc Proc. Vol. 2 Nos. 11-12 pp. 1156-1171. (1981).
- 77) Fine H. A and Geiger H.G. Handbook on Material and Energy Balance Calculations in Metallurgical Processes. The met Soc of AIME pp 443-444 (1979).
- 78) Gonzales Vargas Fernando ing. Apuntes de Metalurgia Física IV UNAM Fac QUIMICA.

- 79) Elliot J.F. et al. Thermochemistry for Seelmaking. Vol. 11. p 620 Addison Wesley Pub Co. (1963).
- 80) Rein R.H. and Chipman J. Activities in the Liquid Solutions $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1600°C Trans AIME Vol 233 No. 2 pp. 415-425 (1965).
- 81) Navais L. Preparation and Properties of Spinel Made by Vapor Transport and Diffusion in the Sistem $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol. 44 No. 9 pp. 434-446 (1961).
- 82) Harlan P.T and Burnham W.K. Thermodynamic Data on Oxides at Elevated Temperatures Journal Of the Am. Cer. Soc. Vol 38 No. 1 pp 52-61 (1966).
- 83) Simmons R.O and Balluffi R.W. Measurements of Equilibrium Vacancy Concentrations in Aluminum. Physical Review Vol. 112 No. 1 pp. 52-61 (1966).
- 84) Howe J.P. Properties of Graphite. Journal of the Am. Cer. Soc. Vol 35. No. 11 pp 275-283 (1952),
- 85) Kingery W.D. and Wygant J.F. Thermodynamics in Ceramics I-V The Am Cer, Soc. Bull. Vol. 31 No. 5 (1952).
- 86) Pablo Galan Liberto de Dr. Curso de Refractarios de la Maestria en Cerámica. impartido en EL INSTITUTO DE GEOLOGIA DE LA UNAM en el año de 1987.

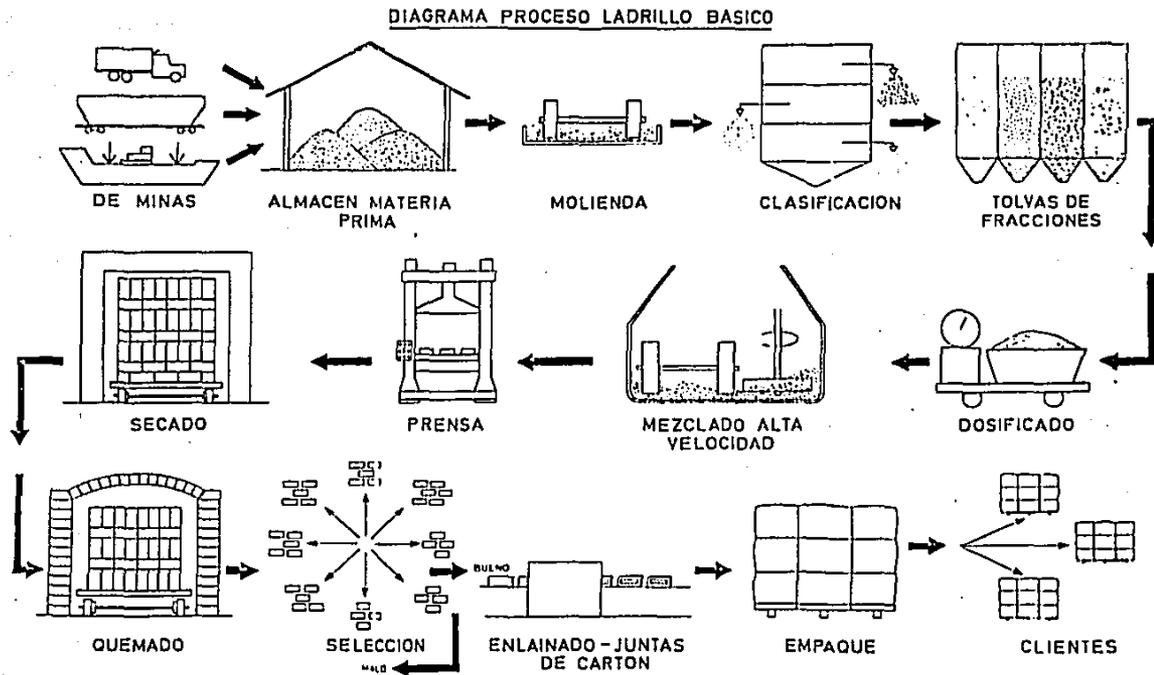


FIGURA 1. Diagrama del proceso de ladrillos básicos

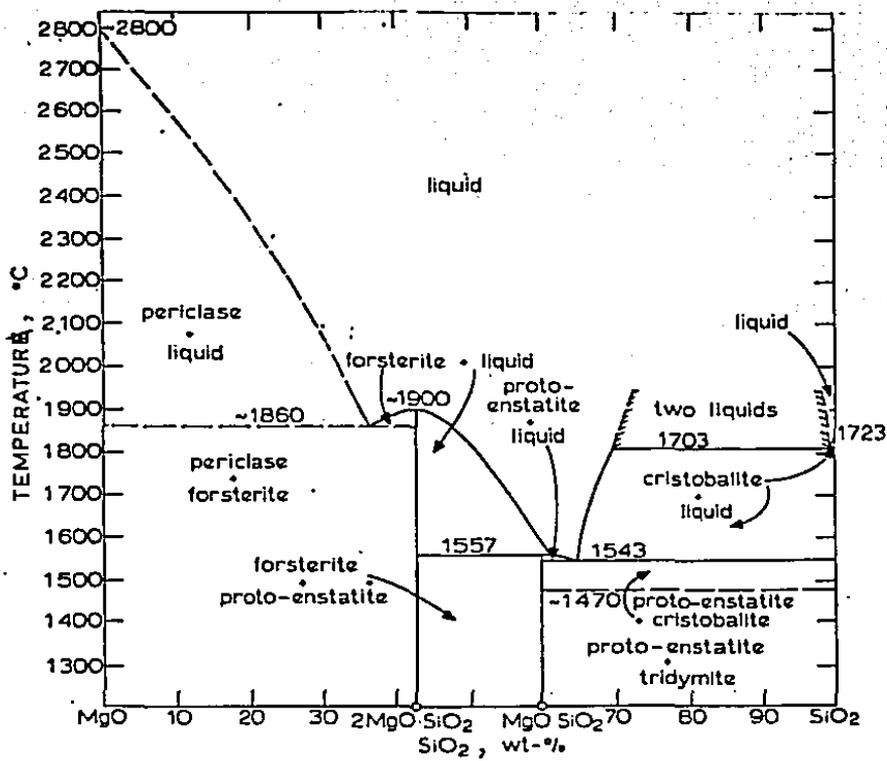


FIGURA 2. Diagrama de equilibrio MgO-SiO₂.

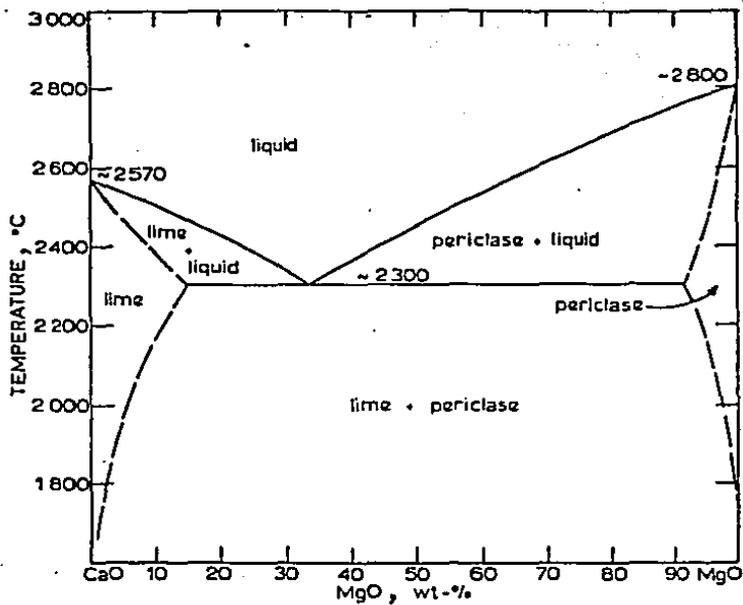


FIGURA 3. Diagrama de equilibrio MgO-CaO.

CaO-MgO-SiO₂

Temperatures up to approximately 1550°C are on the Geophysical Laboratory Scale, those above 1550°C are on the ITC-8 International Scale.

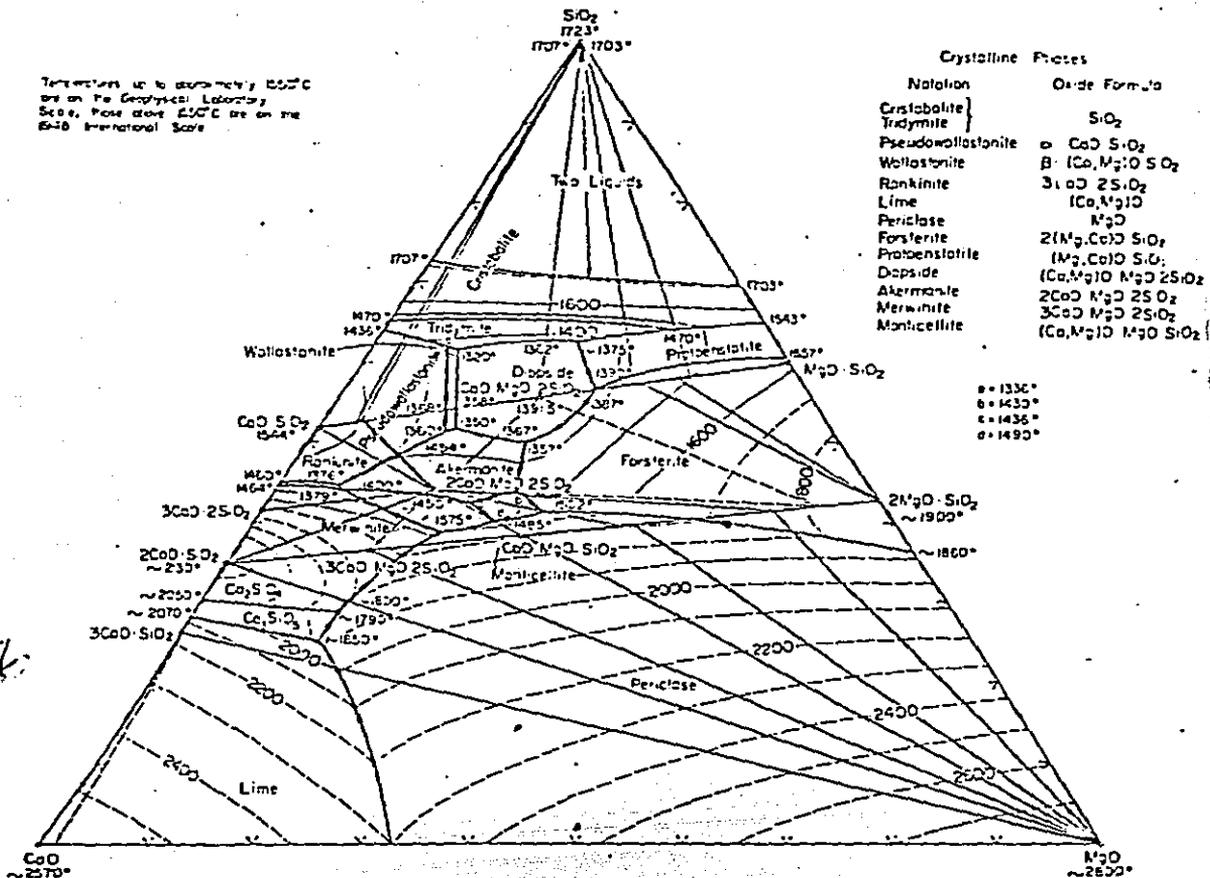


FIGURA 4. Diagrama de equilibrio MgO-SiO₂-CaO

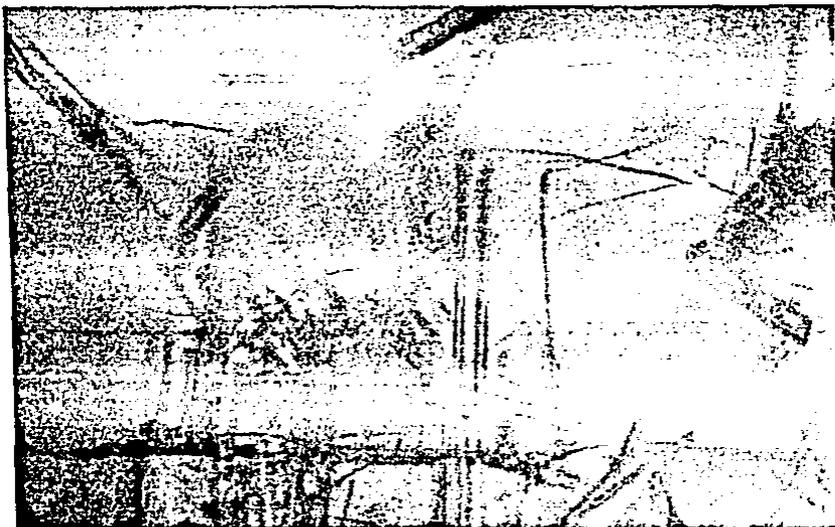


FIGURA 5. Cristales secundarios de MgO en forma de agujas
vistas al microscopio petrográfico (320x).

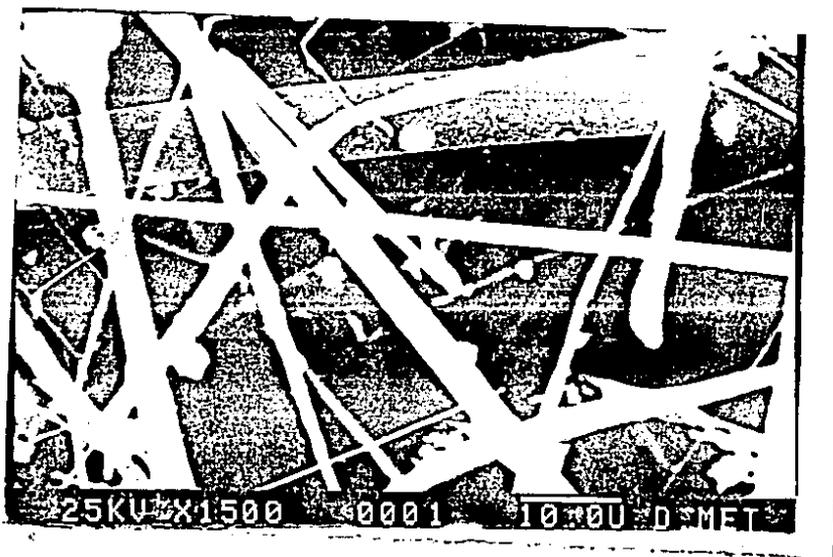


FIGURA 6. Microfotografía de agujas de periclasa crecidas en horno tunel (Microscopía electrónica de barrido (1500x))



FIGURA 7. Microfotografía que muestra la zona densa de periclase en uno de los especímenes quemados a 1600°C. (luz polarizada 800x)



FIGURA 8. Microfotografía de la zona densa de MgO en un espécimen conteniendo aluminio como aditivo. Embebida en la zona densa se observa una aguja de un carburo de aluminio ($T = 1300^{\circ}\text{C}$, luz pol. 800x).



FIGURA 9 . Microfotografía de la zona densa de periclase secundaria
(Luz polarizada 1000x).

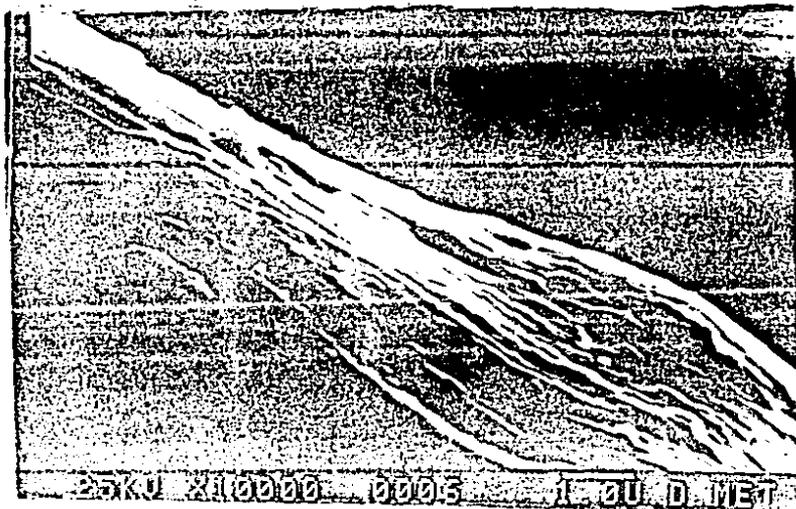
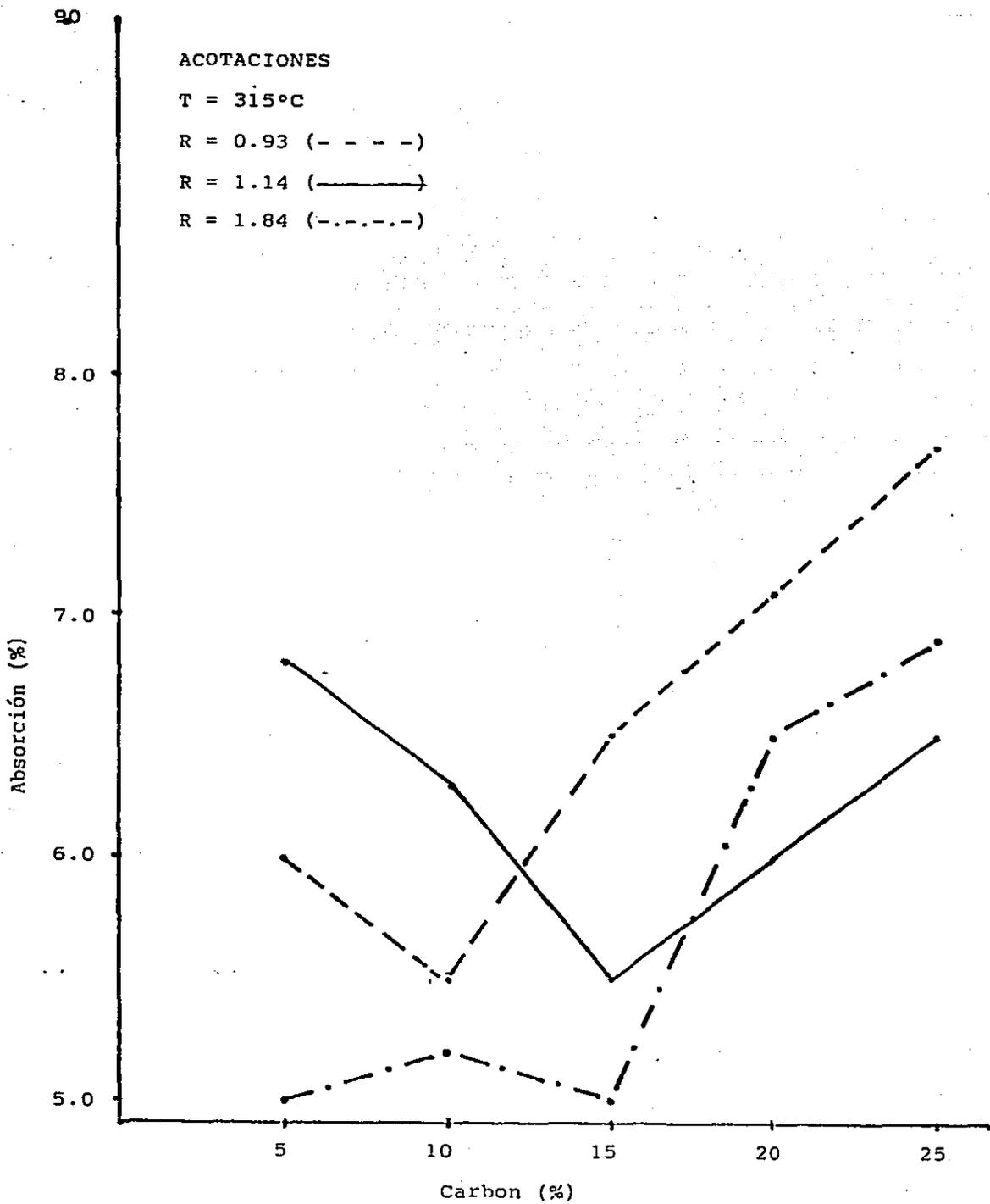
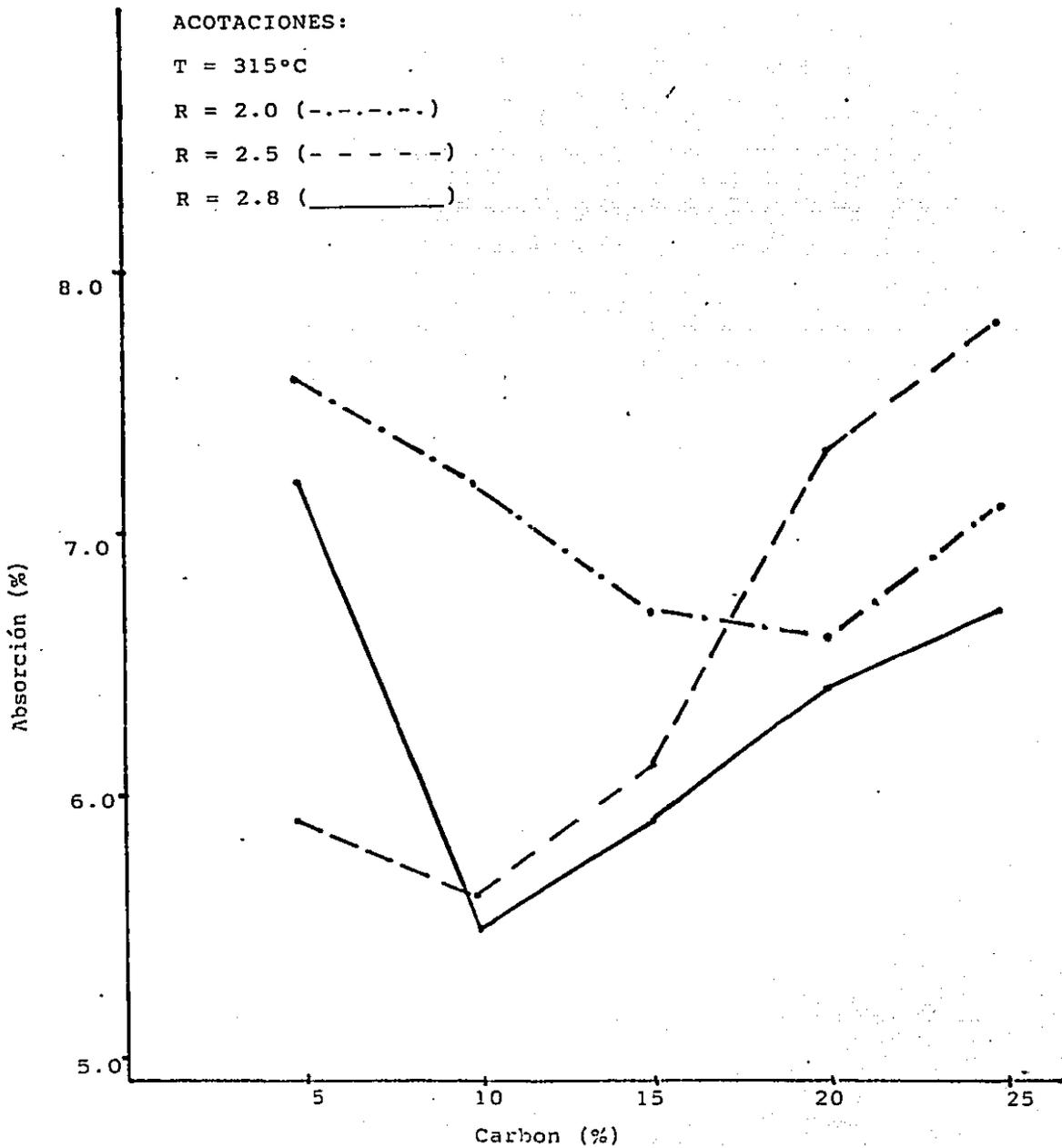


FIGURA 10. Microfotografía de la zona densa formada después de un
ataque de escoria a 1600°C (Microscopio electrónico de barrido 10000x).

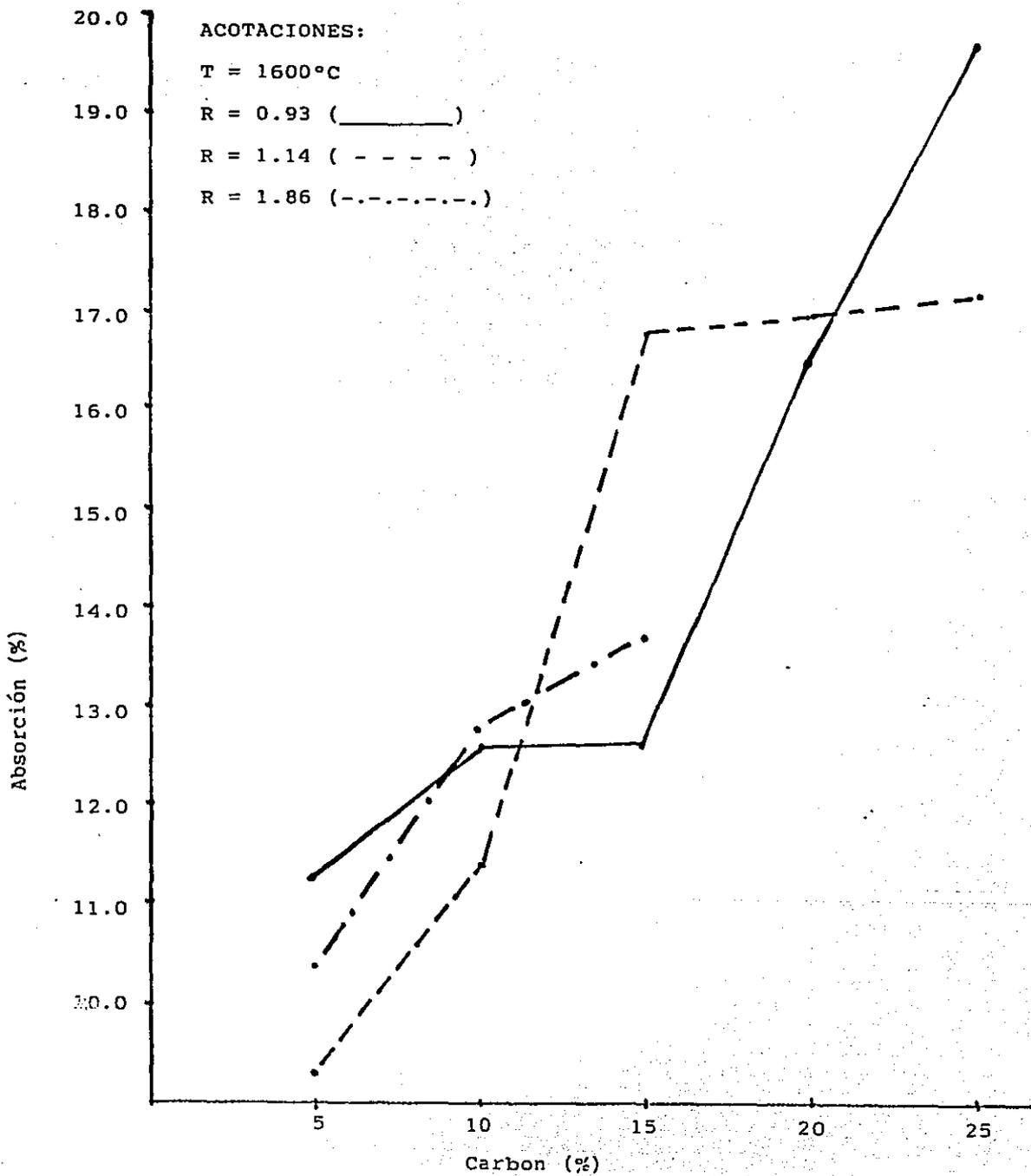
GRAFICA 1. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C



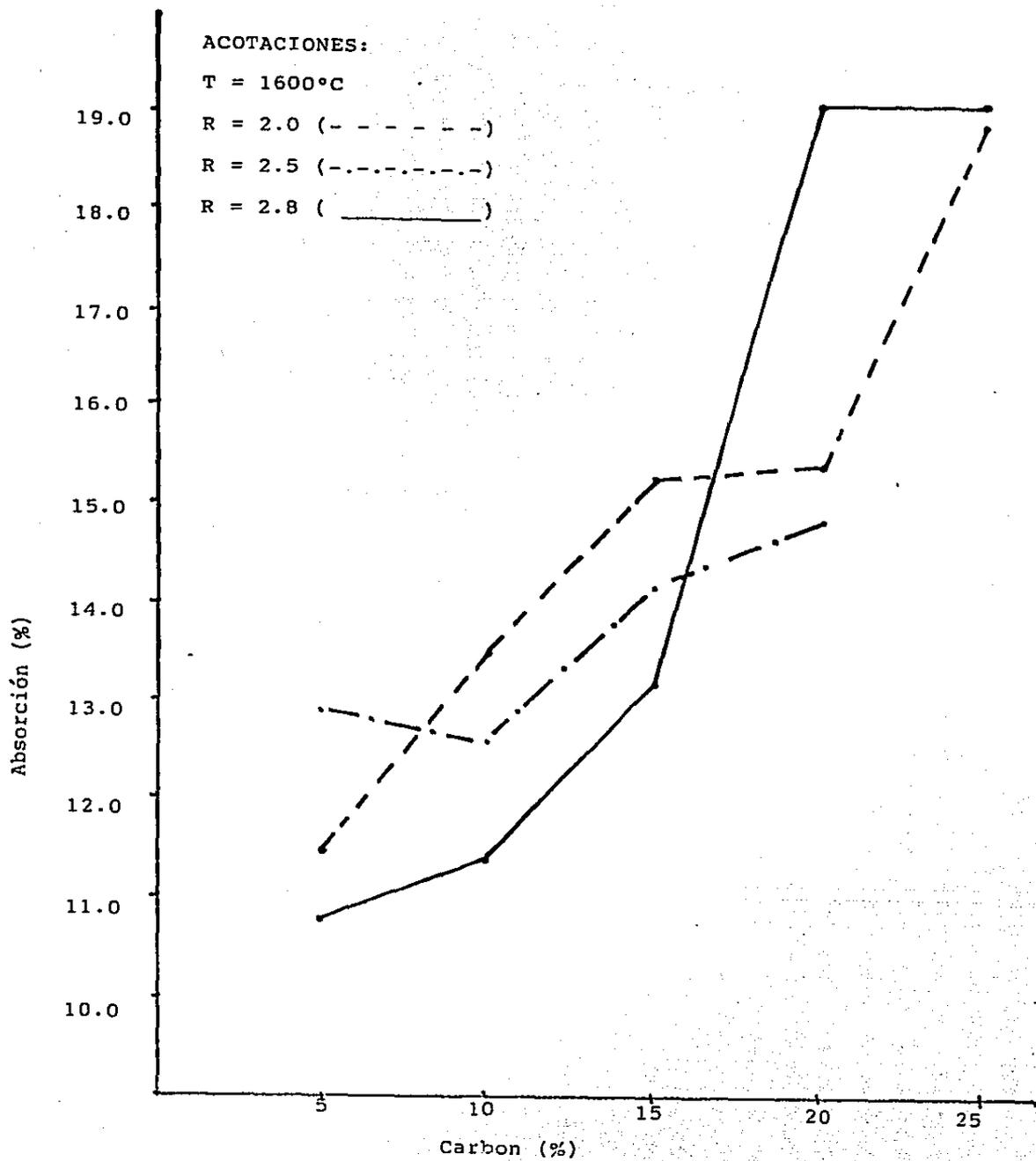
GRAFICA 2. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C



GRAFICA 3. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



GRAFICA 4. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



GRAFICA 5 Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.

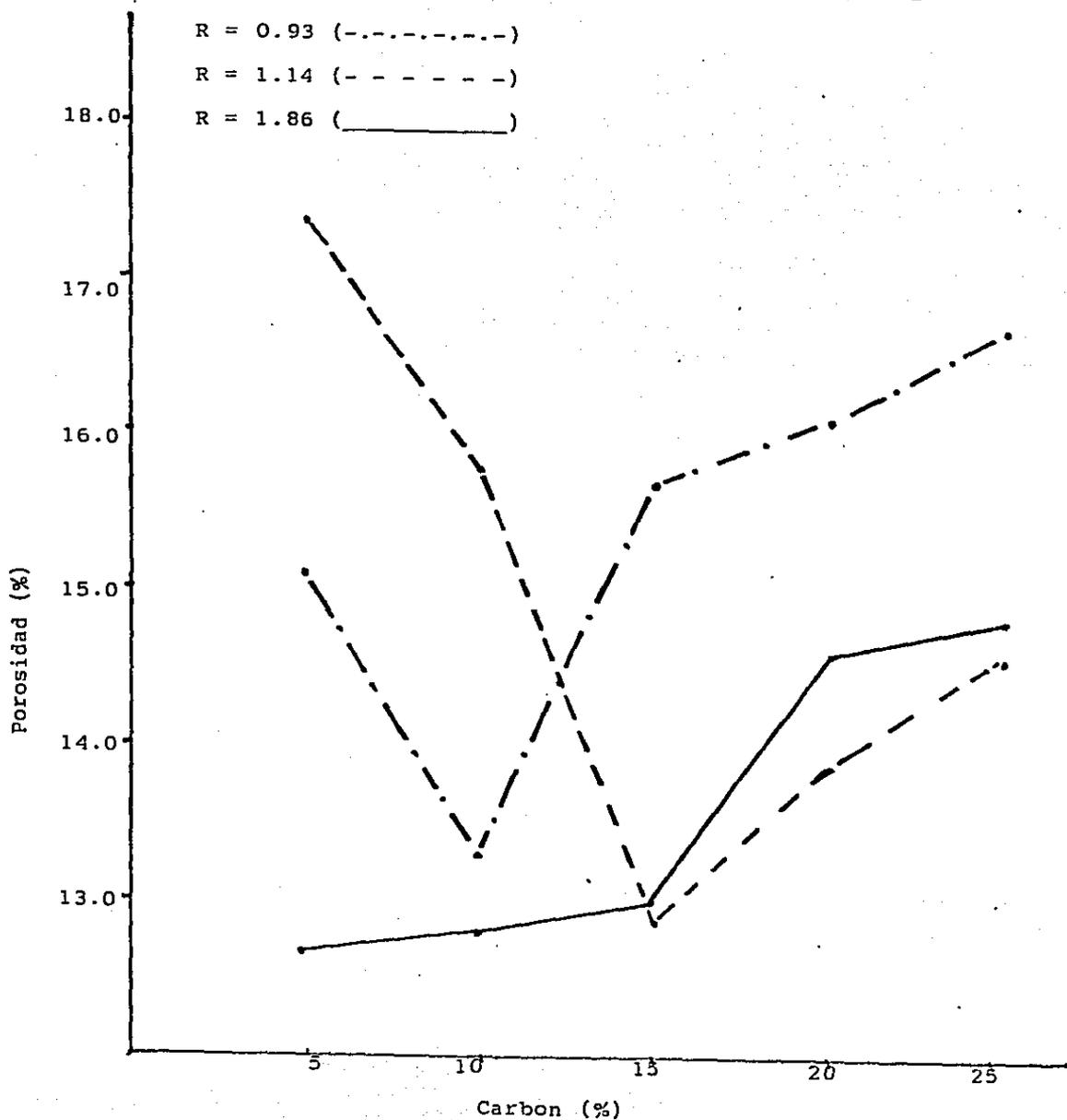
ACOTACIONES:

$T = 315^{\circ}\text{C}$

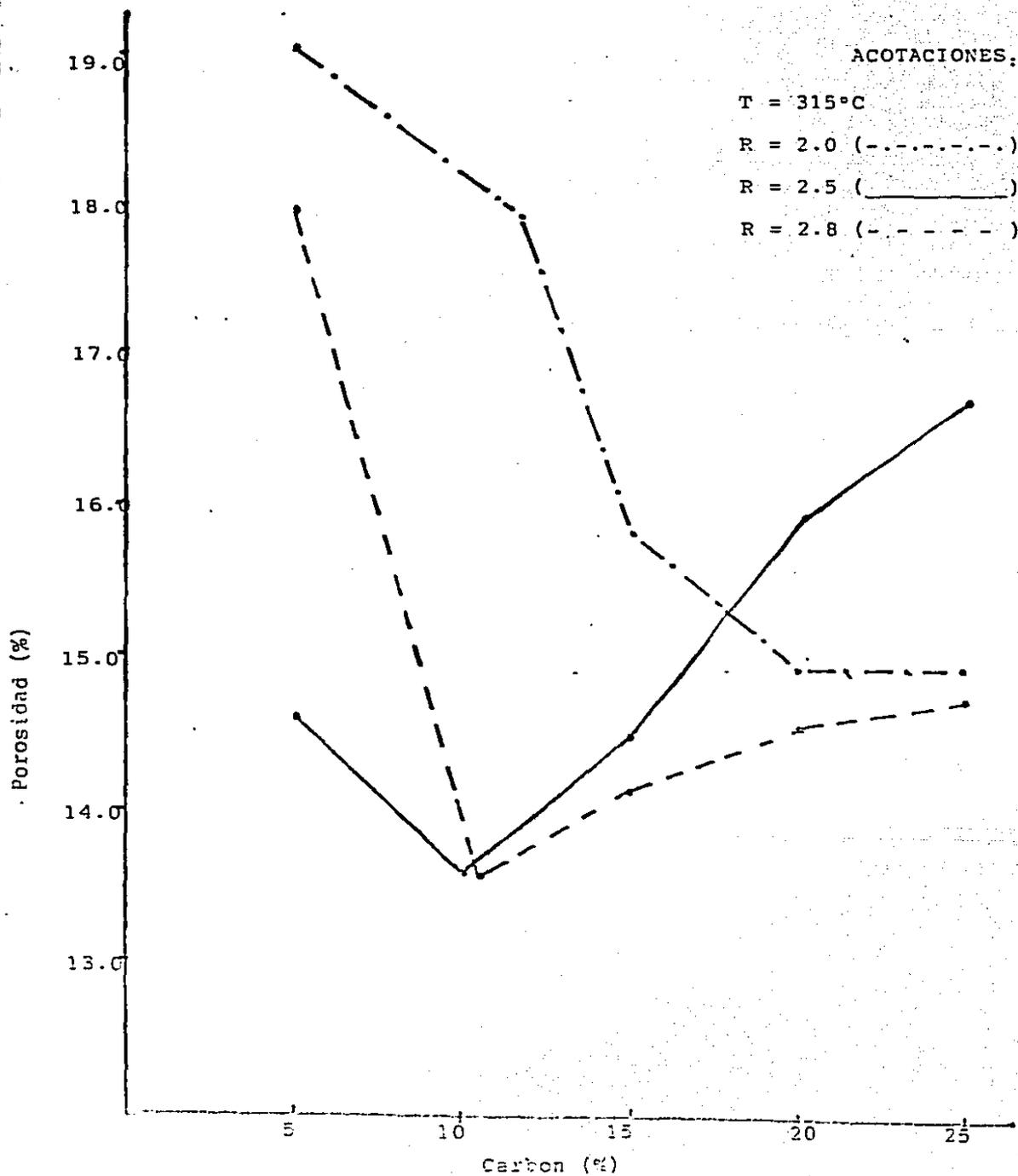
$R = 0.93$ (-.-.-.-.-)

$R = 1.14$ (- - - - -)

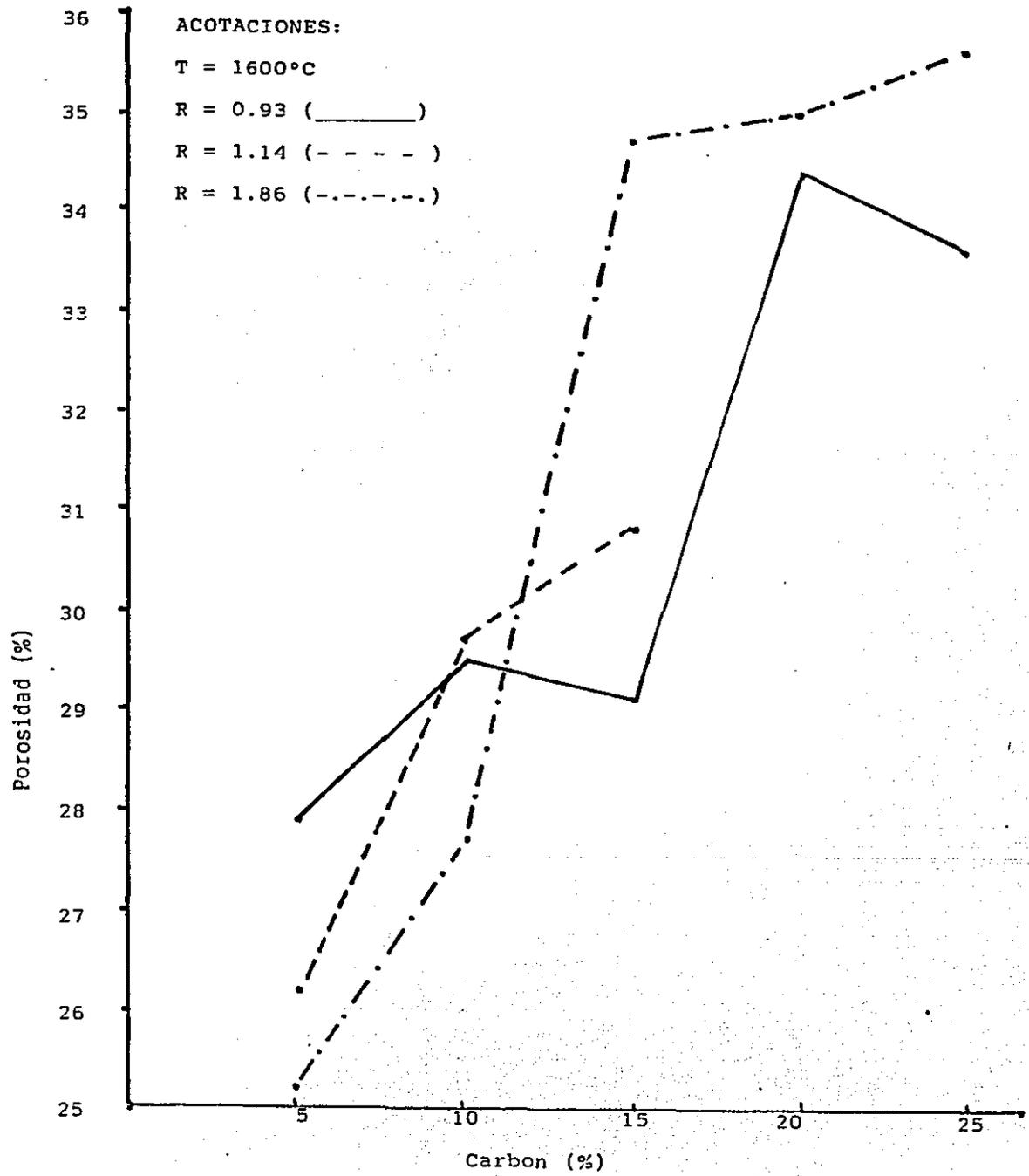
$R = 1.86$ (_____)



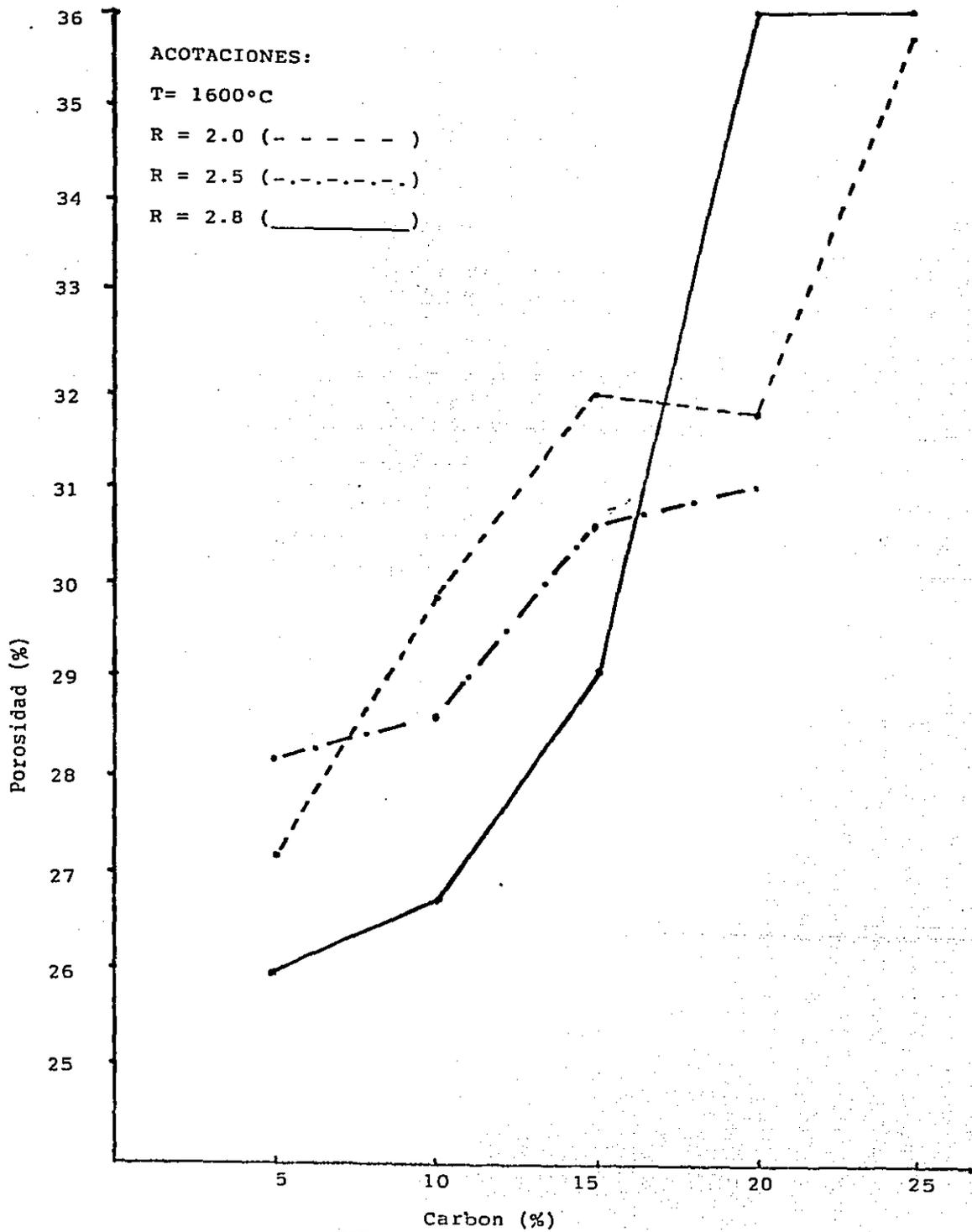
GRAFICA 6. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios $MgO-C$.



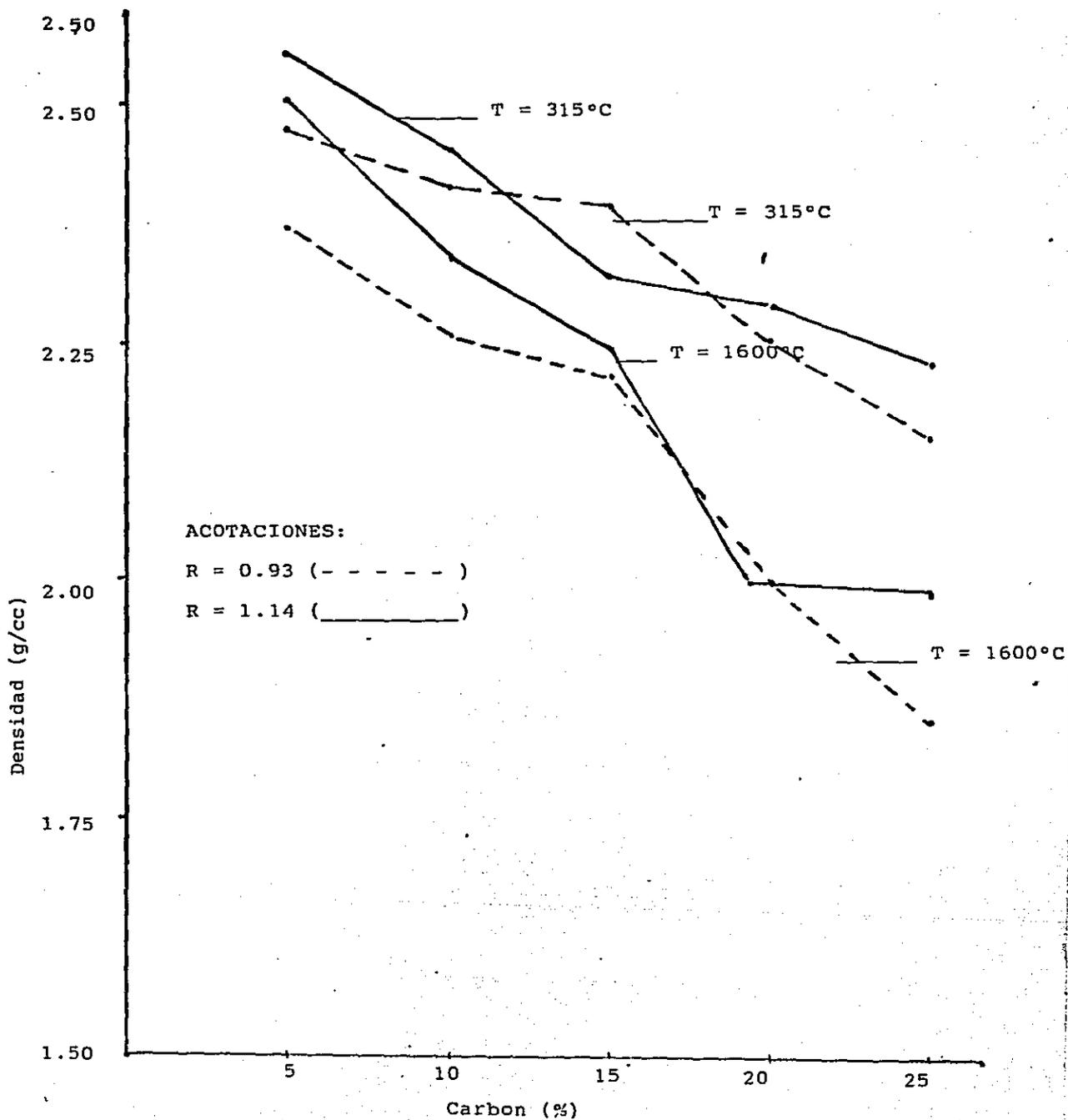
GRAFICA 7. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



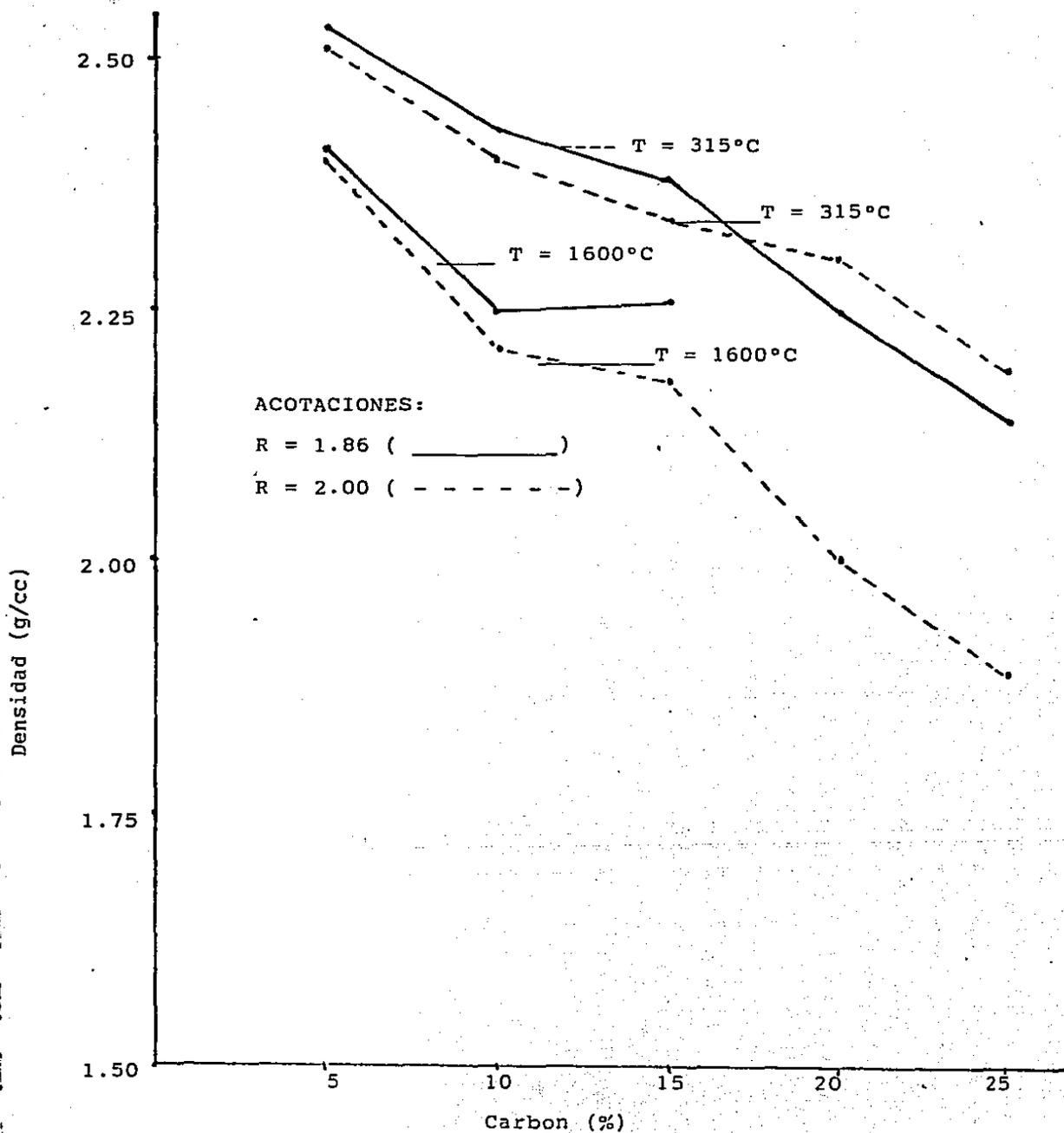
GRAFICA 8. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



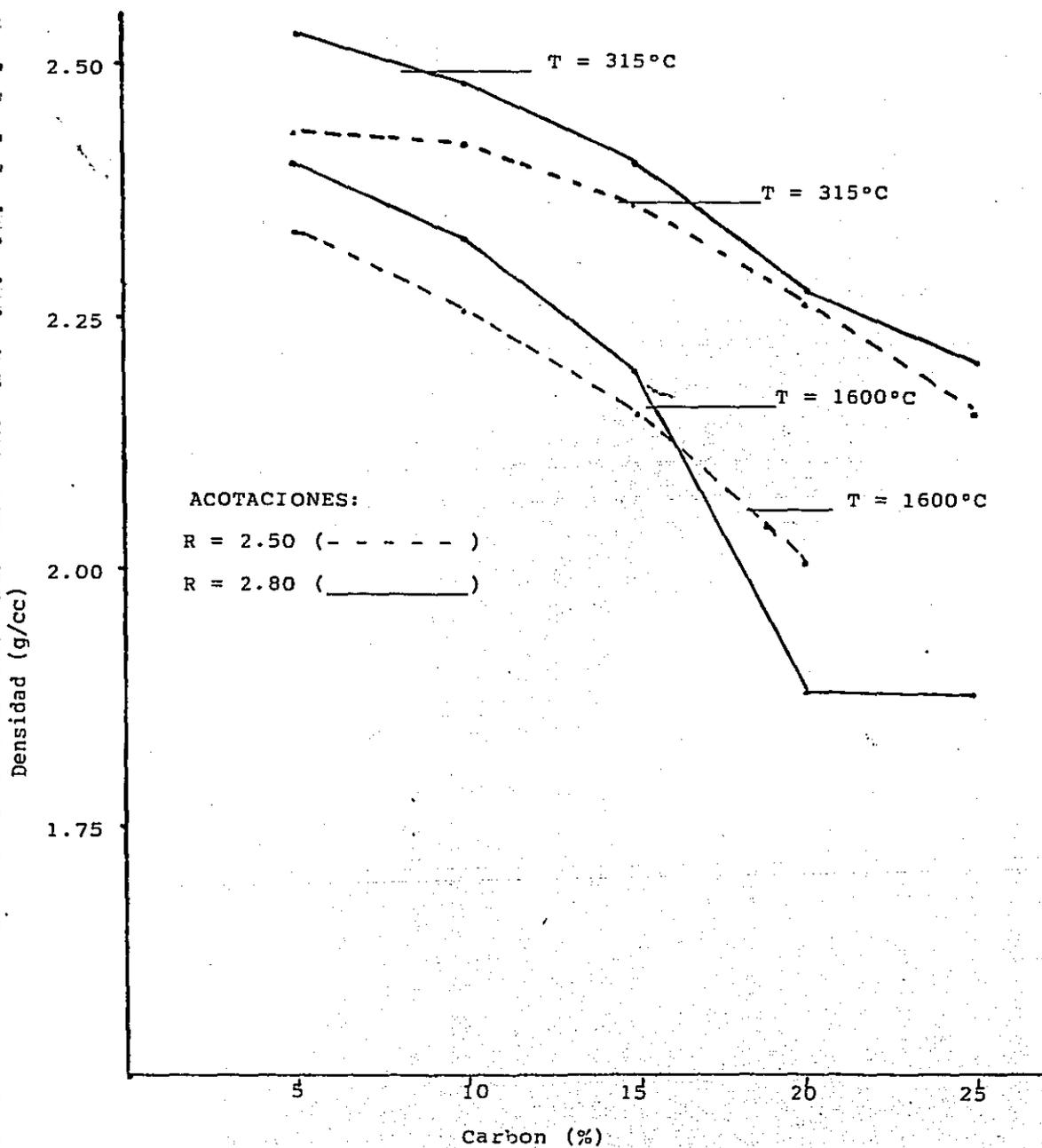
GRAFICA 9. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



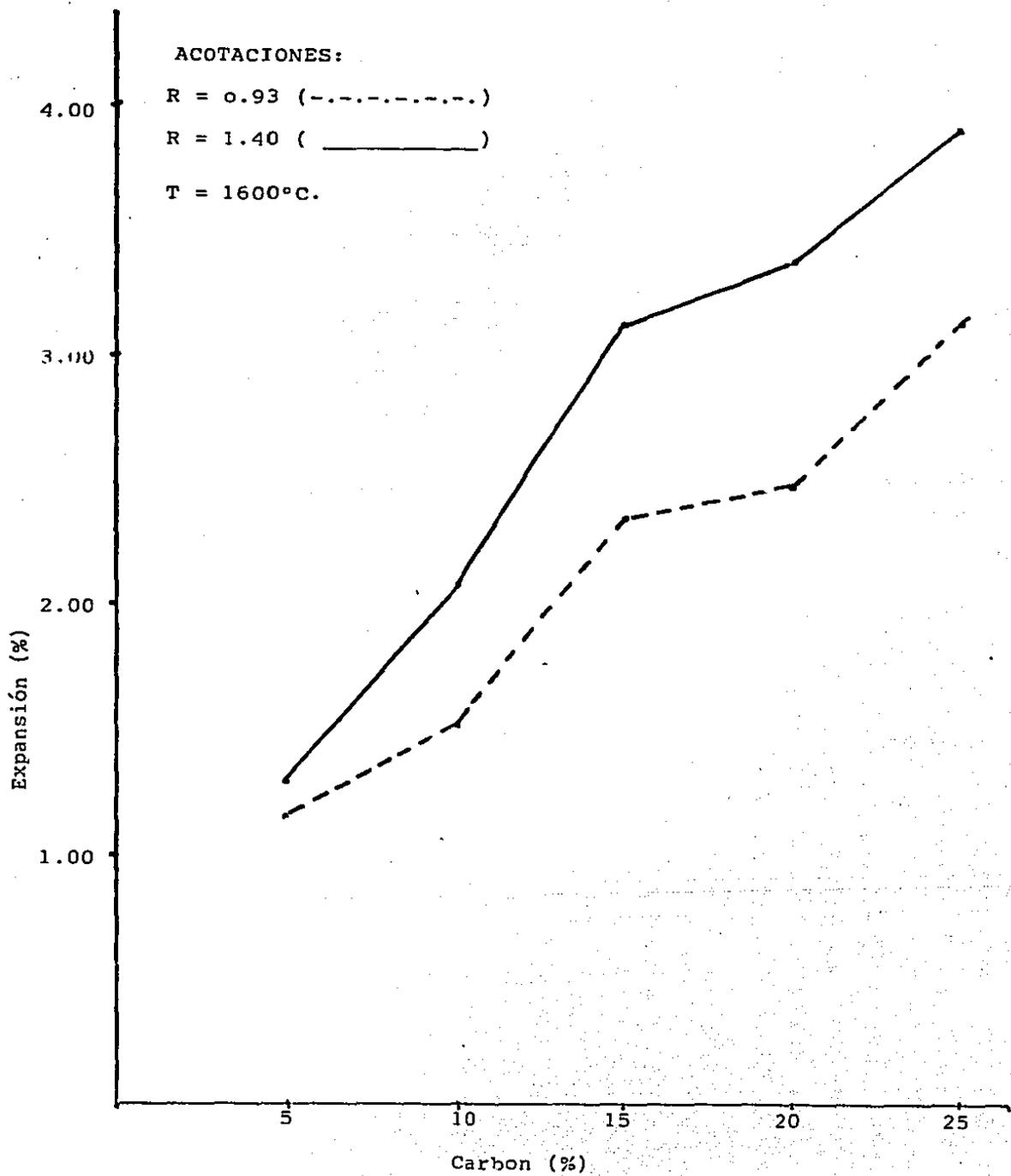
GRAFICA 10. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



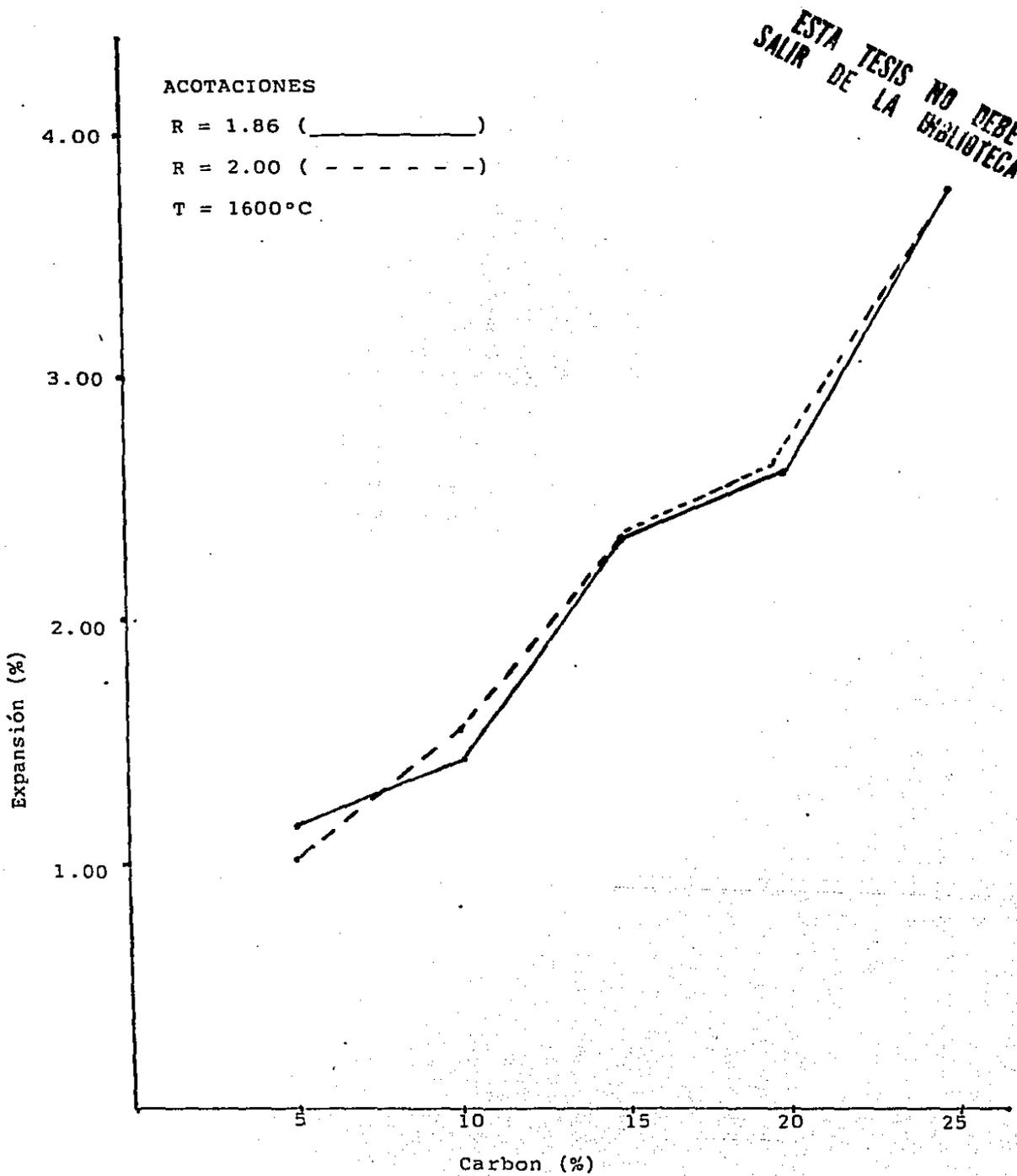
GRAFICA 11. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C



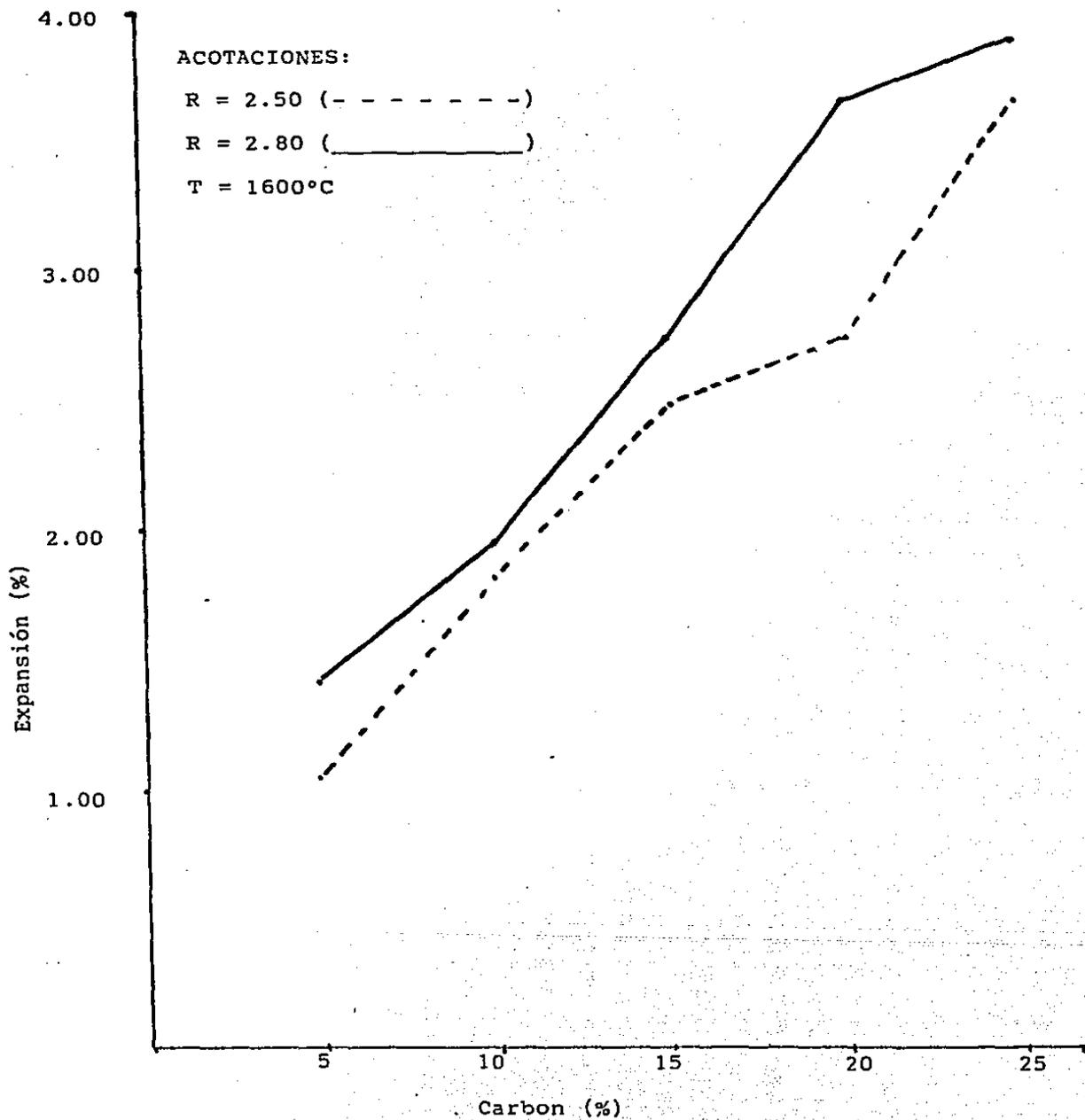
GRAFICA 12. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



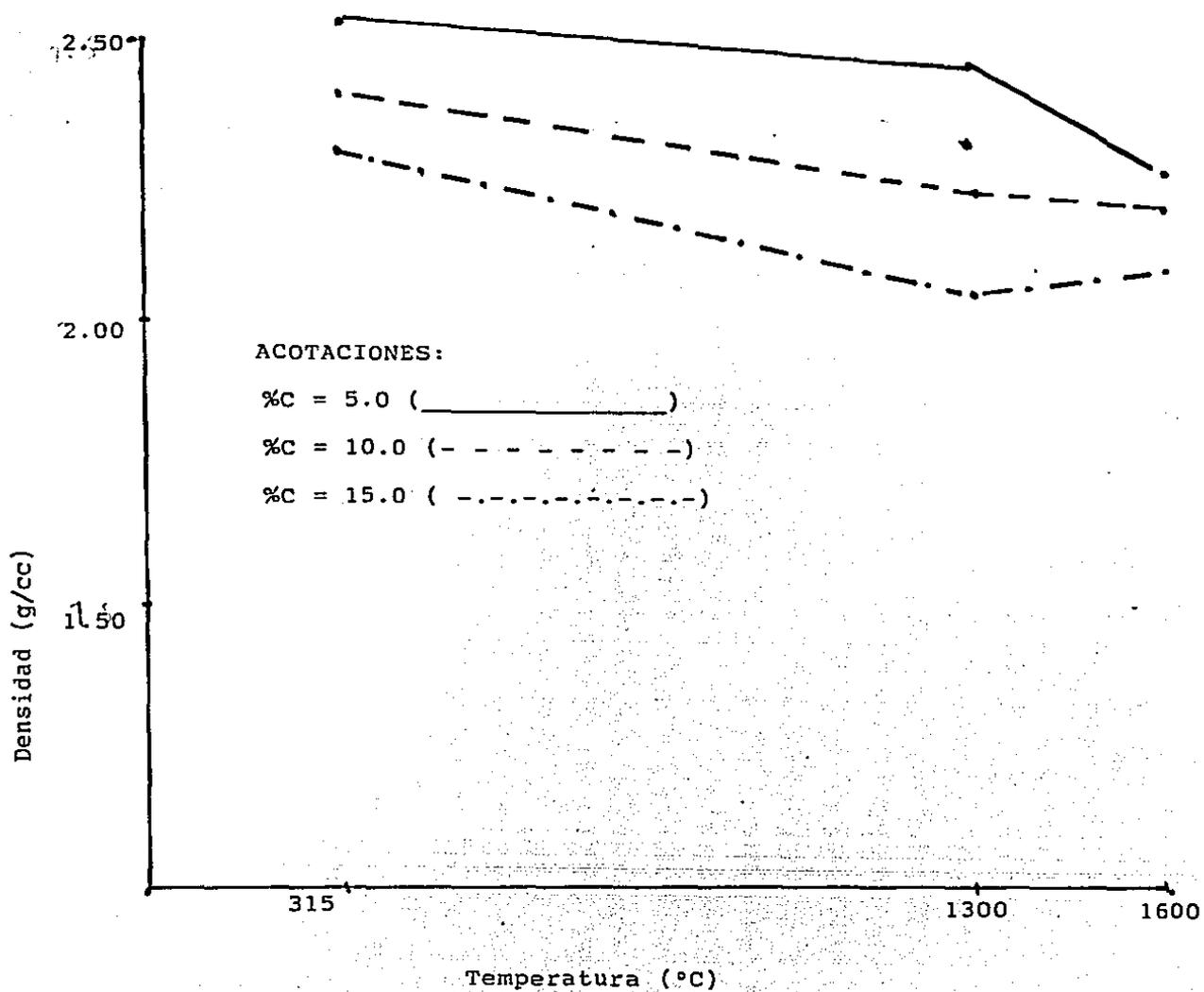
GRAFICA 13. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



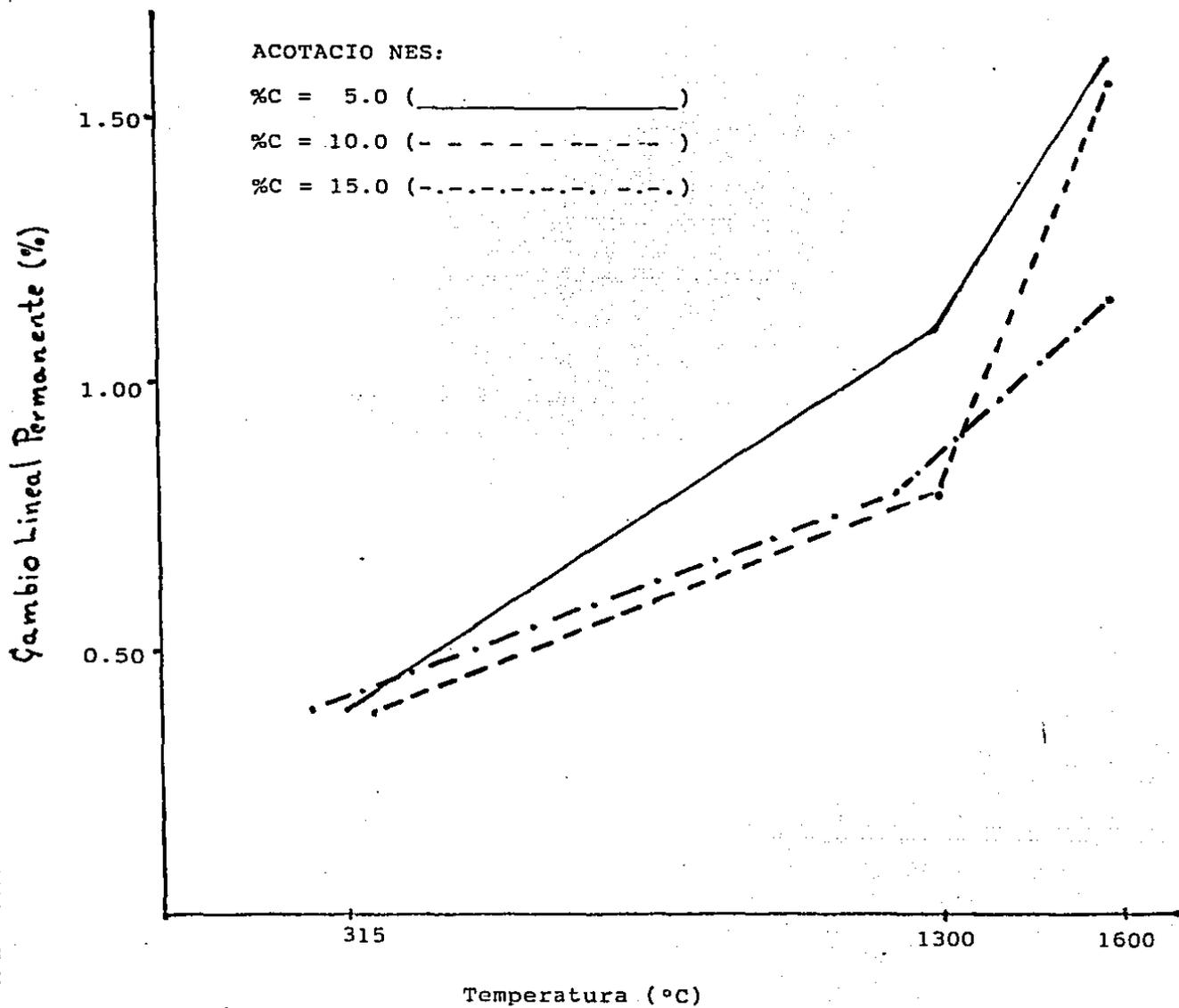
GRAFICA 14. Efecto de $R = C/S$ en las propiedades de refractarios MgO-C.



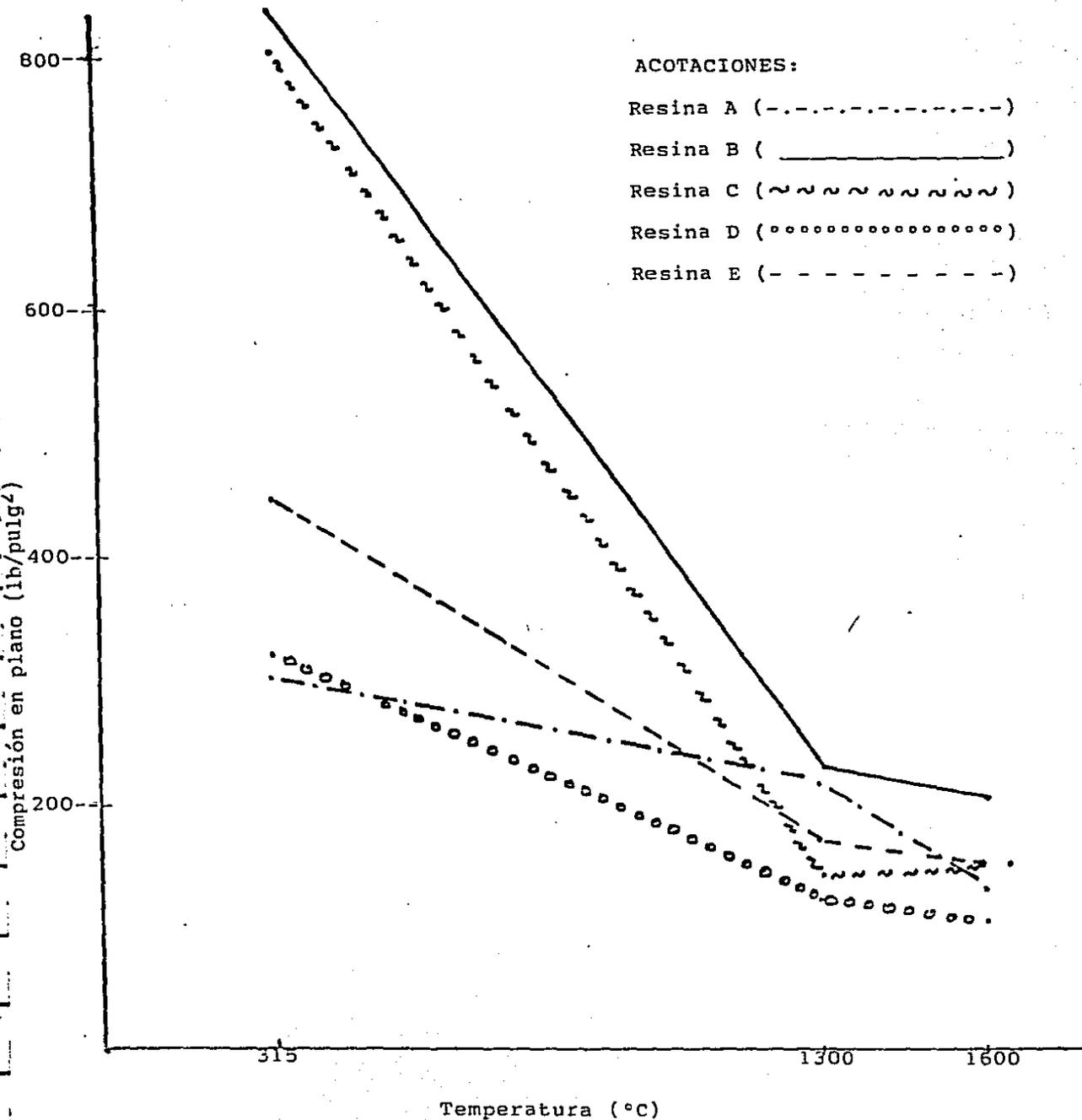
GRAFICA 15. Efecto del C sobre la densidad en MgO.



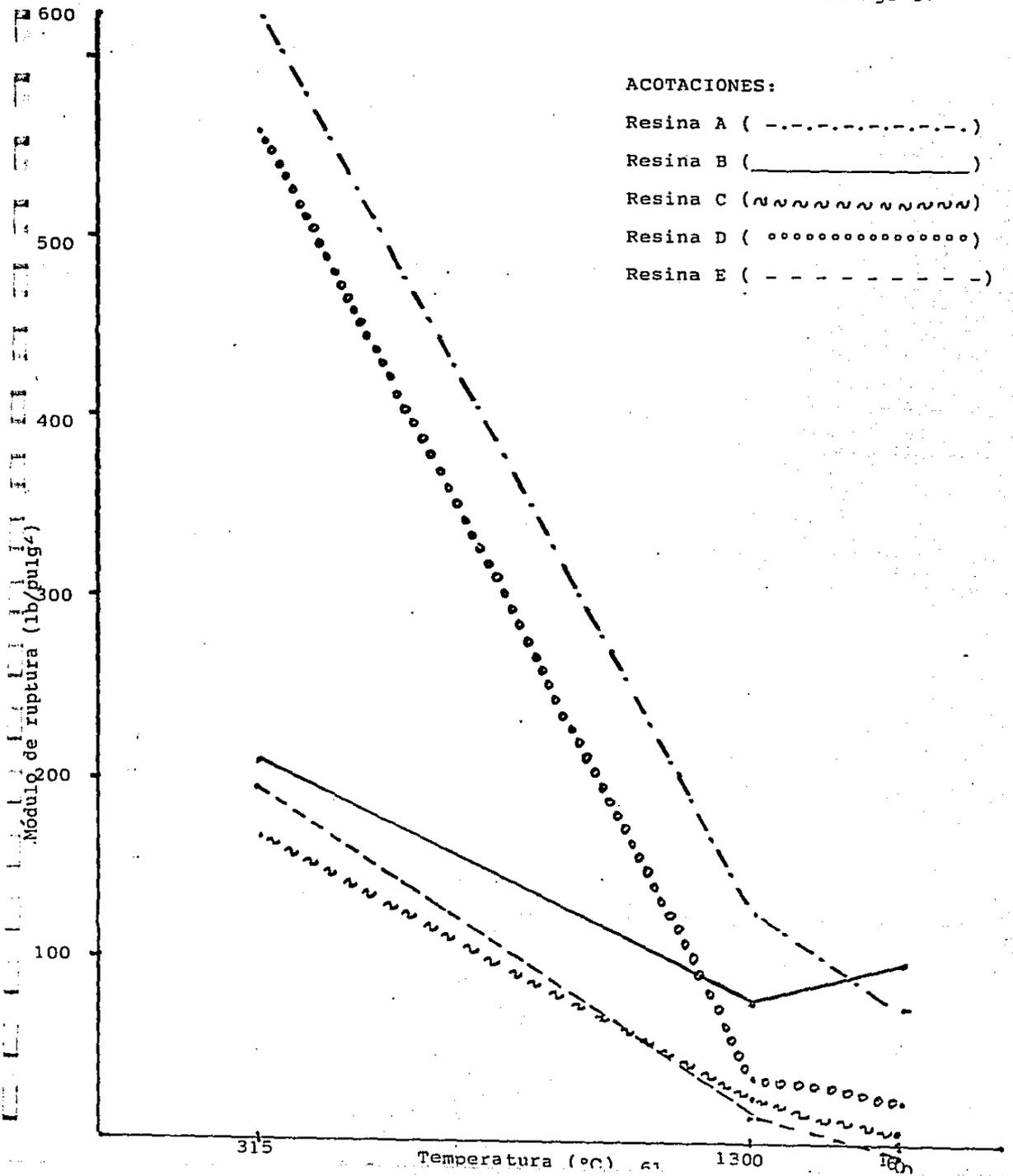
GRAFICA 16. Efecto del C sobre el cambio lineal permanente en MgO.



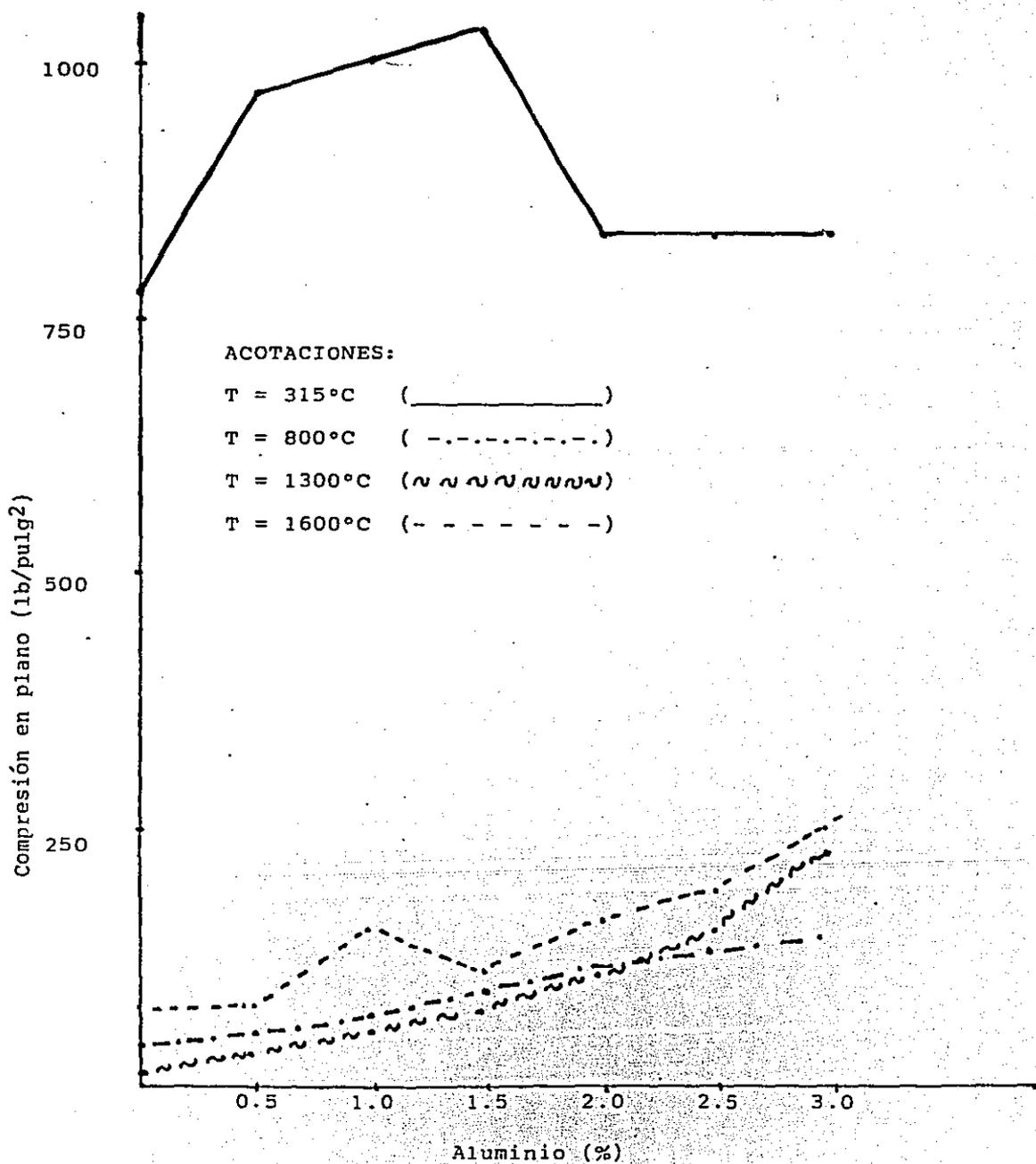
GRAFICA 18. Efecto de diferentes ligantes en refractarios de MgO-C.



GRAFICA 19. Efecto de diferentes ligantes en refractarios de MgO-C.



GRAFICA 20. Efecto de diferentes ligantes en refractarios de MgO-C



GRAFICA 21. Efecto del aluminio en polvo sobre refractarios MgO-C.

