

Mecanismos autoprotectores a alta temperatura en refractarios de MgO-C

R. Gastien¹, A. Pinto², G. Alejandro¹, R. Topolevsky¹

¹ Dto. Ciencia y Técnica de Materiales, Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (CITEFA), Zufriategui 4380, (1603) Villa Martelli, Pcia. Buenos Aires.
e-mail: material@citefa.edu.ar

² Centro de Investigación y Desarrollo de Materiales (CIDEMAT), Instituto Nacional de Tecnología Minera (INTEMIN). Parque Tecnológico Miguelete, Av. Gral. Paz e/Albarellos y Av. Constituyentes, C.C.327, (1650) San Martín, Pcia. Buenos Aires.

Resumen

Los procesos metalúrgicos están orientados actualmente a la obtención de aceros limpios compatibles con el menor costo posible. En este contexto la comprensión de los mecanismos de degradación de materiales refractarios ocupa un lugar destacado. Dentro de ellos por su difusión masiva los materiales de MgO-C son de especial interés de investigadores, fabricantes y usuarios. Los mecanismos protectores se comprenden a partir del conocimiento de las reacciones termoquímicas en presencia de fases no condensadas. En este trabajo se presenta un estudio de la habilidad del C para evitar el mojado por parte de los aceros. El estudio está hecho utilizando las técnicas de microscopía óptica en lupa estereoscópica, microscopía de calentamiento y ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy), que permiten observar y medir la interacción del líquido con la superficie del refractario. El líquido utilizado simula las condiciones de viscosidad del acero a temperaturas de trabajo (1550°C). Las muestras han sido tratadas a distintas temperaturas para provocar una degradación controlada del grafito.

Abstract

Metallurgical processes try to obtain clean steel with minor costs, that's why the comprehension of the degradation mechanisms in refractories plays such an important role. Of special interest of users and researchers are the MgO-C refractories. Their protective mechanisms are understood knowing their thermochemical reactions in presence of non condensed phases.

This work contains a study of the C ability to avoid wetting by steel. We use experimental techniques like optical and environmental scanning electron microscopy (ESEM) to observe the liquid - refractory interaction. The liquid used has a viscosity coefficient value near that of steel at 1550°C. Samples were treated at different temperatures to allow controlled degradation of C.

INTRODUCCIÓN

El revestimiento refractario utilizado en cucharas para el tratamiento del acero (Ladle Furnace) soporta un calentamiento en atmósfera oxidante antes de comenzar su acto de operación. Esto podría provocar una fuerte degradación del material refractario, con pérdida de grafito por volatilización en forma de CO y CO₂. En este trabajo se estudia la importancia de la presencia de grafito en estos revestimientos, y como consecuencia se llama la atención sobre la necesidad de estudiar con más profundidad la atmósfera en el precalentamiento de cucharas.

Las propiedades que confiere el grafito a estos refractarios modifican radicalmente las características del uso de estos materiales. La no mojabilidad del grafito por el acero fundido y su mayor resistencia a la oxidación respecto al carbono amorfo originado a partir de los ligantes orgánicos, hacen que el ataque por las escorias y la formación de zonas decarburizadas se vean reducidos. Desde el punto de vista de las propiedades termomecánicas, la adición de grafito disminuye la rigidez del refractario, al evitar el enlace cerámico, y aumenta su conductividad térmica, mejorando sensiblemente la resistencia del material a las variaciones de temperatura ⁽¹⁾.

En los refractarios de MgO-C es este último componente el que constituye la fase intergranular, provocando el aislamiento de la magnesia frente al exterior.

PARTE EXPERIMENTAL

Se seccionó un ladrillo refractario de MgO-C (12% de C) en muestras paralelepípedas de 1cm x 1cm x 0.5cm aproximadamente, de manera tal que todas ellas posean una cara a la que llamamos original (la que se expone al baño de acero) y otra a la que llamamos interior (parte interna del ladrillo).

Las muestras fueron sometidas a distintos tratamientos térmicos en un horno NaberTherm modelo HT 10/18 para provocar una degradación controlada del grafito presente.

Las técnicas de análisis que sirvieron de soporte de este trabajo fueron: difracción de rayos x, microscopía óptica en lupa estereoscópica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y EDS (mapeos y microanálisis), microscopía electrónica ambiental (ESEM), y microscopía de calentamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron tres grupos de muestras:

1) vírgenes.

2) con tratamiento térmico 1 (TT1). Este consistió en llevar el material hasta 500°C a una velocidad de calentamiento de 3°C/min., mantener a esa temperatura durante 2hs. y luego enfriado rápido, todo en atmósfera oxidante.

3) con tratamiento térmico 2 (TT2). Se calentó la probeta a una velocidad de 3°C/min. hasta 500°C, a partir de esta temperatura se cambió la pendiente de calentamiento a 8°C/min. hasta 1200°C donde se mantuvo por un periodo de 2hs. y luego se enfrió bruscamente, también en atmósfera oxidante.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran imágenes de la cara original de una probeta virgen, una con tratamiento térmico 1, y una con tratamiento térmico 2 respectivamente. Esta secuencia muestra cómo el calentamiento en atmósfera oxidante degrada al material refractario, generando una superficie porosa y blanqueca debido a la eliminación de resinas y del grafito presente por volatilización en forma de CO y CO₂. Los difractogramas de rayos x revelaron la presencia de MgO y C en las probetas virgen y TT1, y la ausencia total de C en la TT2.

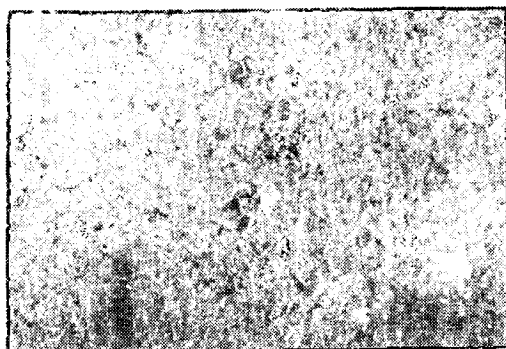


Figura 1: Fotografía en Lupa Estereoscópica de la cara original de una probeta de MgO-C virgen. 18X.

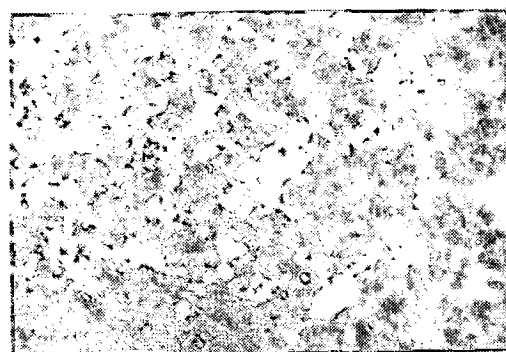


Figura 2: Fotografía en Lupa Estereoscópica de la cara original de una probeta de MgO-C luego del tratamiento térmico 1. 18X.

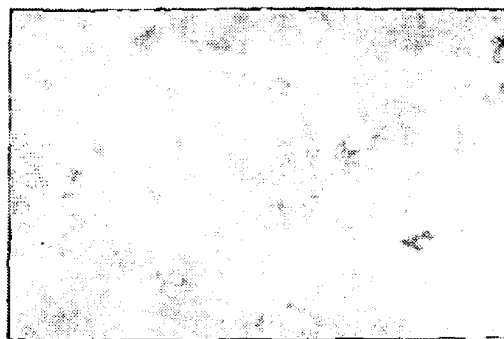


Figura 3: Fotografía en Lupa Estereoscópica de la cara original de una probeta de MgO-C luego del tratamiento térmico 2. 18X.

Para probar si el grafito posee la propiedad de no mojabilidad por parte de los aceros, utilizamos la capacidad del ESEM (ver Apéndice) para condensar vapor de agua sobre muestras. En este caso condensamos a P = 7 Torr, enfriando las muestras virgen, TT1 y TT2 a aproximadamente 5°C, condiciones bajo las cuales el agua posee una viscosidad alrededor de los 1.5 cp. no muy lejana a los 2.25 cp del acero a 1500°C. Durante la hidratación se observa la formación de gotas de agua de forma aproximadamente esférica preferentemente en las zonas ricas en grafito (corroborado mediante EDS), dotando a este material de la propiedad de impermeabilidad frente al líquido depositado. Este efecto puede observarse en las figuras 4 y 5. Otro resultado de importancia es que el tiempo que se tardó en lograr la condensación fue mayor en las muestras tratadas térmicamente que en la virgen, esto es debido a la ausencia creciente de grafito en las TT1 y TT2, que genera una disminución en la conductividad térmica de estos materiales.

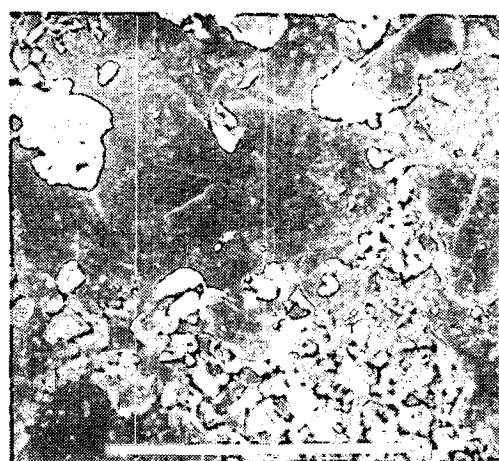


Figura 4: Imagen ESEM de la cara original de una probeta TT1. 350X.

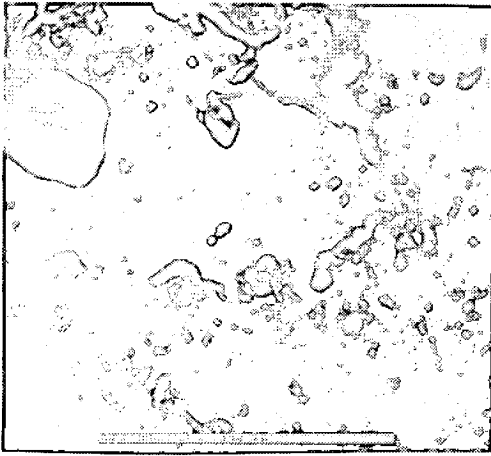


Figura 5: Ídem Figura 4, pero la zona se encuentra hidratada con vapor de agua a 5°C y 7 Torr. Notar la formación de gotas de forma aproximadamente esférica en la zona rica en grafito. 350X.

Por otro lado, realizamos la experiencia de colocar sobre la cara original de cada muestra una gota de un líquido con coeficiente de viscosidad 2.25 cp a temperatura ambiente. Se observó una notoria absorción del líquido depositado en las muestras con tratamiento térmico, causada por la ausencia parcial o total de grafito y por el aumento de la porosidad del material al someterlo a los diversos calentamientos. Las figuras 6, 7, 8, 9 y 10 muestran fotografías realizadas en lupa estereoscópica del efecto antes mencionado. En las figuras 11, 12 y 13, realizadas en el microscopio de calentamiento, se aprecia lo mismo que en las anteriores, pero con la posibilidad de medir la variación del ángulo de contacto del líquido depositado sobre el material refractario.

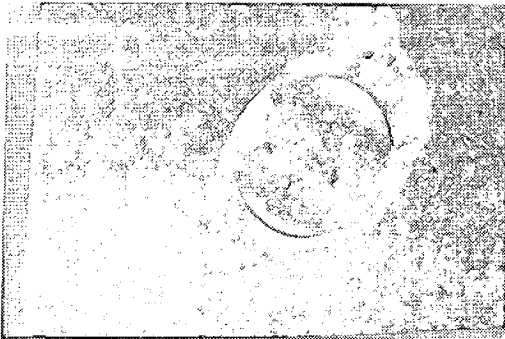


Figura 6: Fotografía en Lupa Estereoscópica de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) recién colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C virgen. 9X.



Figura 7: Ídem Figura 6 a las 2,5 horas de depositada la gota. 9X.

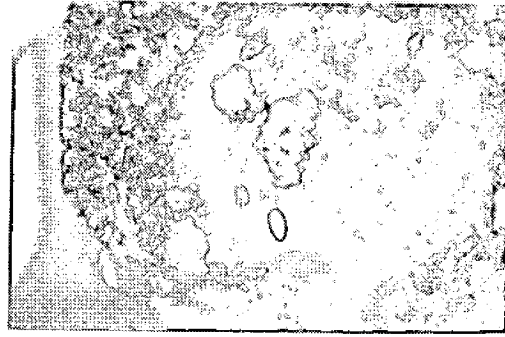


Figura 8: Fotografía en Lupa Estereoscópica de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) recién colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C con tratamiento térmico 1. 9X.

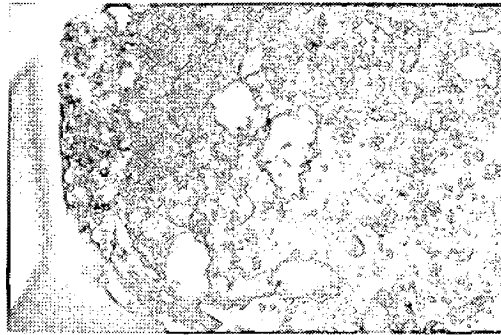


Figura 9: Ídem Figura 8 al minuto de depositada la gota. 9X.

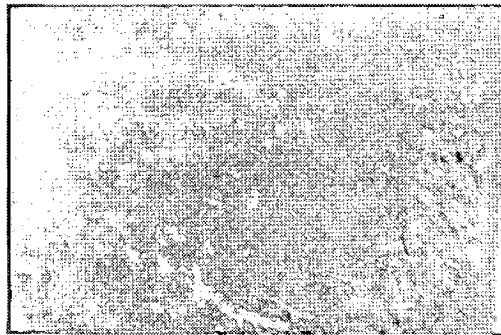


Figura 10: Fotografía en Lupa Estereoscópica de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) recién colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C con tratamiento térmico 2. 9X.

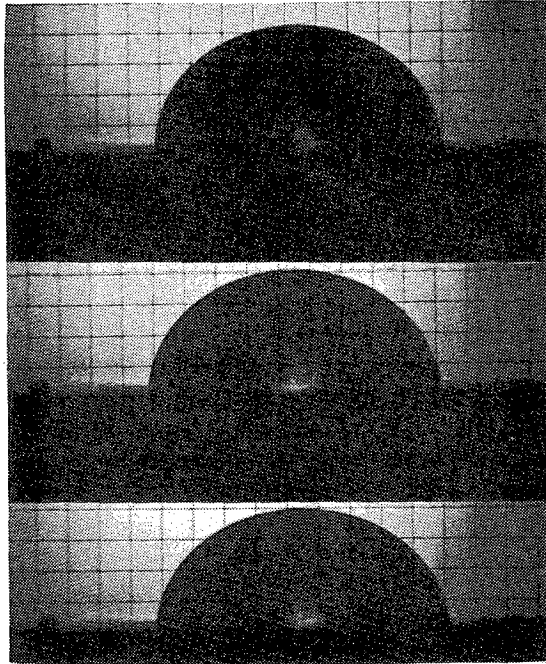


Figura 11: Secuencia fotográfica (10 min.) en microscopio de calentamiento que muestra el comportamiento de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C virgen. Ángulo de contacto $\approx 80^\circ$, sin variación.

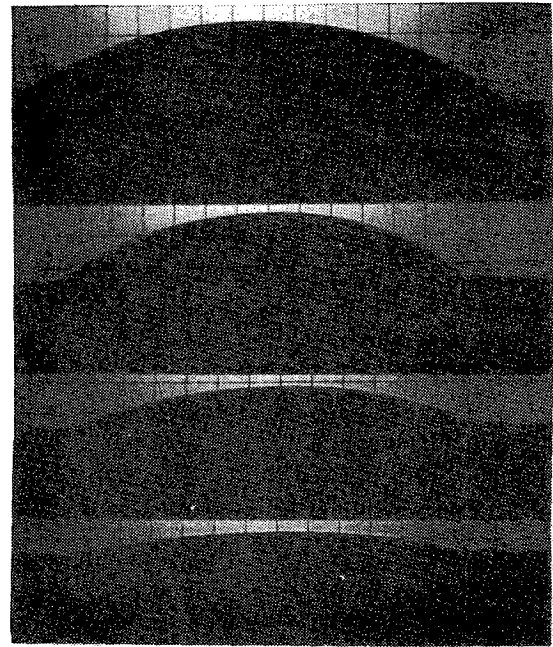


Figura 12: Secuencia fotográfica (1 min.) en microscopio de calentamiento que muestra el comportamiento de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C con tratamiento térmico 1. Ángulo de contacto inicial $\approx 20^\circ$, ángulo de contacto final $\rightarrow 0^\circ$.

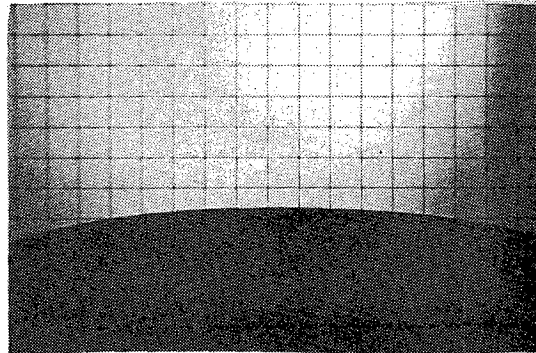


Figura 13: Fotografía en microscopio de calentamiento de una gota de líquido de 2.25 cp (temp. ambiente) recién colocada sobre la cara original de una probeta de MgO-C con tratamiento térmico 2. Ángulo de contacto $\approx 0^\circ$.

Los resultados de estas diversas experiencias quedan resumidos en la Tabla 1.

TABLA I: ESTUDIOS DE LA INTERACCIÓN LÍQUIDO - REFRACTARIO MEDIANTE LAS DISTINTAS TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

Muestra	Lupa Estereoscópica	Microscopio de calentamiento	Hidratación en ESEM
virgen	gota esférica. intacta durante 2.5 horas	ángulo de contacto $\approx 80^\circ$. se mantiene en ese valor.	en 10 min. se logró condensación no preferencial.
TT1	gota amorfa. se absorbe en 1min.	ángulo de contacto inicial $\approx 20^\circ$. en 1 minuto este ángulo tiende a cero.	en 30 min. condensación preferencial sobre el grafito.
TT2	se absorbe instantáneamente.	ángulo de contacto inicial $\rightarrow 0^\circ$	en 1 hora condensación preferencial sobre el grafito.

CONCLUSIONES

El presente trabajo muestra:

a) Las implicancias que un calentamiento prolongado excesivo o descuidado puede tener sobre los refractarios de MgO-C en el precalentamiento de las cucharas de los Ladle Furnaces.

Se observa que:

- 1) Existe una fuerte incidencia del ángulo de mojadura en función de la cantidad de grafito volatilizado.
- 2) Se ha observado que los puntos de anclaje de las gotas son los granos de grafito. utilizando para esta observación la técnica de ESEM condensando agua sobre la superficie y analizando por EDS la composición de la superficie texturada.
- 3) Los granos de magnesia se tornan sumamente higroscópicos después del primer tratamiento térmico.
- 4) Sumado al desmejoramiento de las propiedades superficiales con el tratamiento térmico. las muestras estudiadas evidenciaron una gran reducción de sus propiedades mecánicas en el entorno de 600°C a 800°C . producto de la eliminación de las resinas de liga utilizadas en su manufactura. Esta disminución desaparece y más aun el material desarrolla nuevamente su resistencia mecánica por encima de los 1150°C .

Por consiguiente. los cuidados asociados al precalentamiento deben potenciarse aún más. considerando efectos mecánicos además de la fisicoquímica de mojadura e interacción ladrillo - baño.

b) Las potencialidades del uso de una nueva técnica de microscopía electrónica para el estudio de refractarios en presencia de líquidos.

APÉNDICE:

Microscopio Electrónico de Barrido Ambiental (ESEM)

La microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM) se diferencia esencialmente de la microscopía de barrido convencional (SEM) en que dentro de la cámara donde se coloca la muestra se establece una atmósfera gaseosa. usualmente de vapor de agua. que puede variarse entre 0.1 y 20 Torr. mientras que en el cañón de electrones se mantiene alto vacío (del orden de 10^{-5} Torr). Lejos de degradar la resolución (de hasta 100 Å), la presencia de gas tiene tanto un efecto multiplicador de la señal electrónica emitida por la muestra como de neutralización de cargas negativas. ambos como consecuencia de la ionización de las moléculas gaseosas.

Tal como sucede en el SEM convencional. el principal medio de formación de imágenes lo constituyen los electrones secundarios ($E < 50$ eV) emitidos por la superficie observada. los cuales son colectados por un detector denominado GSED (gaseous secondary electron detector). capaz de funcionar en la atmósfera gaseosa.

El ESEM cuenta además con una platina térmica que funciona por efecto Peltier. que permite fijar la temperatura de la muestra en $\pm 20^\circ\text{C}$ respecto de la temperatura ambiente.

La combinación de atmósfera gaseosa en la cámara junto con la posibilidad de variar la temperatura de la platina permite. ajustando adecuadamente presión de vapor de agua y temperatura. condensar agua sobre la superficie de la muestra a las presiones normales de funcionamiento del ESEM. En este trabajo se ha explotado particularmente esta capacidad.

REFERENCIAS

- 1 - C. Alvarez, E. Criado y C. Baudin. "Refractarios de MgO-C" Boletín de la Sociedad Española de Cerámica. pág. 397 (1992).
- 2 - V. L. K. Lou, T. E. Mitchell y A. H. Heuer. J. Am. Cer. Soc. 68 [2], 58-63 (1985).
- 3 - J. D. Smith y R. Moore. "Thermochemical Stability of MgO-C-Al Refractories". UNTECR '93 Congress. San Pablo. Brasil.