

## RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN DE LADRILLOS $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C UTILIZADOS EN VAGONES TERMOS BAJO DIFERENTES POTENCIALES DE OXÍGENO<sup>1</sup>

María Rimoldi<sup>2</sup>  
Silvia Camelli<sup>2</sup>  
Pablo Marinelli<sup>3</sup>  
Juan Mirabelli<sup>3</sup>

### Resumen

En función de las condiciones operativas y de los cronogramas de las prácticas de reparación, inspección y mantenimiento en general, los vagones termos pueden estar sometidos a ciclos térmicos. Entre otras condiciones operativas, se encuentra el secado o el mantenimiento a alta temperatura mediante la utilización de secadores de llama directa (quemadores). Con el objeto de evaluar el grado de oxidación de los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C frente a la acción de la atmósfera de éstos, se simuló ensayos en el laboratorio bajo condiciones controladas de atmósfera (con 7% y 17% oxígeno y atmósfera de aire), temperatura (1.000°C) y tiempo de permanencia (2, 4, 6 y 10 horas). Para cada caso, se determinaron los espesores decarburados de cada muestra, las pérdidas de peso y las propiedades mecánicas residuales. El grado de oxidación de los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C es función del tiempo de permanencia, la temperatura y el potencial de oxígeno de la atmósfera. Los ensayos de oxidación en atmósferas con diferentes contenidos de oxígeno corroboraron la alta sensibilidad a las mismas. Además, los ladrillos presentan una disminución entre un 40% y 70% de las propiedades mecánicas residuales, en función de la calidad y el tiempo de permanencia.

**Palabras clave:** Vagón termo;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C; Quemadores; Oxidación.

### OXIDATION RESISTANCE OF $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C BRICKS USED IN TORPEDO LADLES UNDER DIFFERENT OXYGEN POTENTIALS

### Abstract

With the aim of evaluating the oxidation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C bricks under the atmosphere of dryers/heaters, there were performed laboratory tests under different conditions: atmosphere with 7%, 17% and 21% oxygen, temperature of 1.000°C and dwelling times (2, 4, 6 and 10 hours). The oxidation grade of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C bricks is function of the dwelling time, temperature and oxygen potential of the atmosphere. Through the tests it was possible to confirm the high sensitivity of bricks under atmospheres with different oxygen potentials. Besides, the samples presented a decrease in the mechanical strength, between 40% and 70% in function of the brick quality and holding time.

**Key words:** Torpedo ladle;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -SiC-C; Burner; Oxidation.

<sup>1</sup> Contribución técnica al 41º Seminário de Reducción de Mineral de Hierro y Matérias Primas y 12º Seminário Brasileiro de Mineral de Hierro, 12 al 16 de setiembre de 2011, Vila Velha, ES.

<sup>2</sup> Materiales Refractarios, Instituto Argentino de Siderurgia, San Nicolás, Argentina.

<sup>3</sup> Ternium Siderar, San Nicolás, Argentina.

## 1 INTRODUCCIÓN

Como revestimiento de trabajo en vagones termos se utilizan ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  ya que soportan ciclos repetidos de calentamientos y enfriamientos, presentan baja expansión térmica y resistencia a la corrosión.<sup>(1)</sup> Como desventaja, estos materiales refractarios son vulnerables frente a la oxidación porque contienen carbono.<sup>(2)</sup>

En función de las condiciones operativas y de los cronogramas de las prácticas de reparación, inspección y mantenimiento en general, los vagones termos pueden estar sometidos a ciclos térmicos. Entre otras condiciones operativas, se encuentra el secado o el mantenimiento a alta temperatura mediante la utilización de secadores de llama directa (quemadores). Con el objeto de evaluar el grado de oxidación de los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  frente a la acción de la atmósfera de estos quemadores, se simuló ensayos en el laboratorio bajo condiciones controladas de atmósfera, temperatura y tiempo de permanencia.

A partir de la determinación de la composición química de la atmósfera de los diferentes quemadores, se seleccionaron dos condiciones con porcentajes de oxígeno de 7% y 17%. También se realizaron ensayos bajo atmósfera de aire.

## 2 MATERIALES Y METODOLOGÍA

Se evaluaron dos ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  de diferente procedencia utilizados como revestimiento de trabajo en las paredes de vagones termos. Ambos ladrillos contiene aluminio y silicio metálico como agentes antioxidantes.

Los ensayos de oxidación se realizaron a  $1.000^\circ\text{C}$  bajo tres tipos de atmósferas (Tabla 1) y tiempo de permanencia (2 h, 4 h, 6 h y 10 h) sobre cubos de 40 mm colocados equiespaciados en la cámara de un horno marca Lindberg. Para los ensayos identificados como II y III, inicialmente se barrió la cámara del horno con un caudal de 10 l/min durante 10 minutos y después de cada extracción de probetas con la mezcla de gases correspondiente.

**Tabla 1.** Ensayos de oxidación según la composición de la atmósfera

| Ensayo | Atmósfera                            | Caudal  |
|--------|--------------------------------------|---------|
| I      | Aire                                 | -       |
| II     | 7% $\text{O}_2$ / 8,5% $\text{CO}_2$ | 3 l/min |
| III    | 17% $\text{O}_2$ /2,6% $\text{CO}_2$ | 3 l/min |

Finalizado cada tratamiento térmico, sobre cada probeta se determinó la pérdida de peso, el espesor decarburado y las propiedades mecánicas residuales. Además se realizaron ensayos térmicos diferenciales y termo-gravimétricos en un equipo Shimadzu DTG 60H y determinación de la composición química mediante fluorescencia de rayos X tanto sobre el ladrillo sin uso como sobre el espesor decarburado de la probeta.

### 3 RESULTADOS

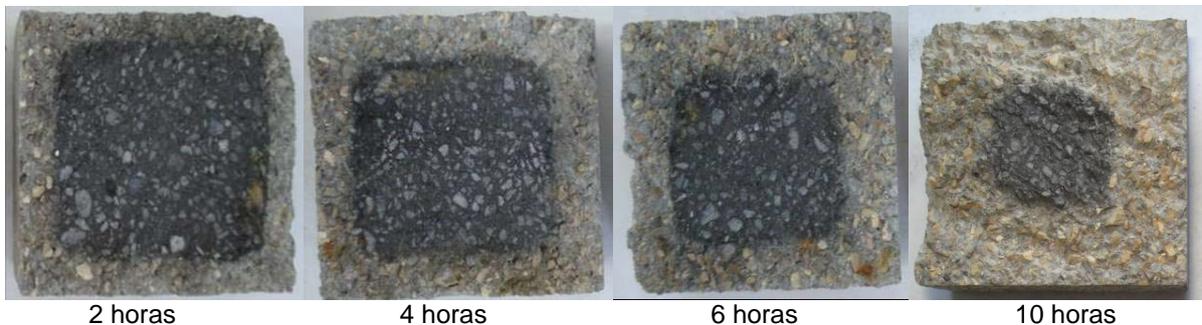
En la Tabla 2 se presentan la pérdida de peso, el espesor decarburado y la resistencia a la compresión para los diferentes tiempos de permanencia a 1.000°C en atmósfera de aire para los dos ladrillos evaluados. En las Figuras 1 y 2 se presentan el aspecto de las probetas luego del corte transversal paralelo a la superficie de apoyo de las mismas.

**Tabla 2.** Resultados luego del ensayo de oxidación en atmósfera de aire

| Ladrillo | Tiempo (h) | Perdida de peso (%) | Espesor decarburado (mm) | Resistencia a la compresión en frío (MPa) |
|----------|------------|---------------------|--------------------------|---|
| A        | 2          | 4,6                 | 4,6                      | 31,1                                      |
|          | 4          | 5,5                 | 5,8                      | 30,7                                      |
|          | 6          | 6,6                 | 7,0                      | 24,8                                      |
|          | 10         | 7,9                 | 9,2                      | 16,6                                      |
| B        | 2          | 4,2                 | 4,6                      | 38,3                                      |
|          | 4          | 4,7                 | 6,1                      | 23,5                                      |
|          | 6          | 5,2                 | 7,3                      | 19,0                                      |
|          | 10         | 5,8                 | 11,1                     | 24,6                                      |



**Figura 1.** Aspecto de las probetas del ladrillo A luego de diferentes tiempos de permanencia – atmósfera de aire.



**Figura 2.** Aspecto de las probetas del ladrillo B luego de diferentes tiempos de permanencia – atmósfera de aire.

En la Tabla 3 se presentan la pérdida de peso y el espesor decarburado para las probetas del ladrillo A sometidas a 2 horas, 4 horas y 6 horas de permanencia en el horno bajo una atmósfera con 7% de oxígeno. En la Figura 3 se presenta el aspecto de las mismas.

**Tabla 3.** Resultados luego del ensayo de oxidación en atmósfera con 7%O<sub>2</sub>

| Ladrillo | Tiempo (h) | Perdida de peso (%) | Espesor decarburado (mm) |
|----------|------------|---------------------|--------------------------|
| A        | 2          | 4,0                 | 3,1                      |
|          | 4          | 4,8                 | 3,5                      |
|          | 6          | 5,7                 | 4,8                      |



**Figura 3.** Aspecto de las probetas del ladrillo A luego de diferentes tiempos de permanencia – atmósfera con 7%O<sub>2</sub>.

En la Tabla 4 se presentan los resultados luego del ensayo de oxidación bajo una atmósfera con 17% de oxígeno y diferentes tiempos de permanencia en el horno. En las Figuras 4 y 5 se presentan el aspecto de las probetas del ladrillo A y del ladrillo B, respectivamente.

**Tabla 4.** Resultados luego del ensayo de oxidación en atmósfera con 17%O<sub>2</sub>

| Ladrillo | Tiempo (h) | Perdida de peso (%) | Espesor decarburado (mm) | Resistencia a la compresión en frío (MPa) |
|----------|------------|---------------------|--------------------------|---|
| A        | 2          | 4,5                 | 4,1                      | 33,9                                      |
|          | 4          | 5,4                 | 5,0                      | 26,3                                      |
|          | 6          | 6,5                 | 6,9                      | 21,4                                      |
|          | 10         | 7,3                 | 9,1                      | 19,6                                      |
| B        | 4          | 4,5                 | 6,2                      | 41,5                                      |
|          | 10         | 5,4                 | 9,2                      | 30,7                                      |



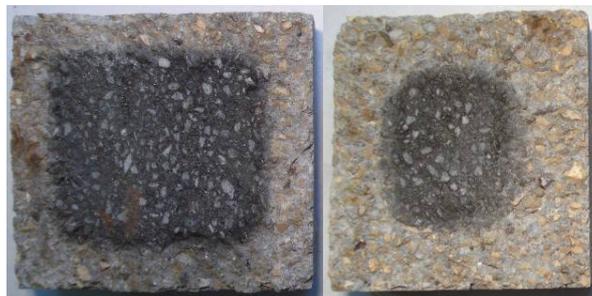
2 horas

4 horas

6 horas

10 horas

**Figura 4.** Aspecto de las probetas del ladrillo A luego de diferentes tiempos de permanencia – 17%O<sub>2</sub>.

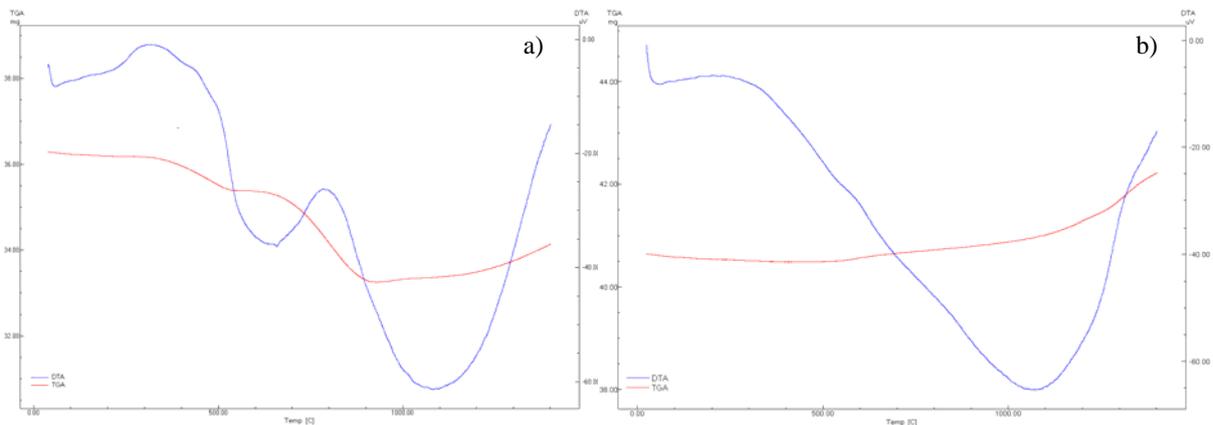


4 horas

10 horas

**Figura 5.** Aspecto de las probetas del ladrillo B luego de diferentes tiempos de permanencia – 17%O<sub>2</sub>.

En la Figura 6 se presentan las curvas termodiferencial y termogravimétrica (ATD/TG) correspondientes al ladrillo A sin uso y al espesor decarburado luego de la oxidación en aire durante 6 horas a 1.000°C.



**Figura 6.** Análisis ATD/TG del ladrillo A: a) sin uso b) espesor decarburado luego de 6 horas en atmósfera de aire.

En la Tabla 5 se presenta la composición química, determinada mediante fluorescencia de rayos X, y la pérdida por calcinación a 950°C del ladrillo A sin uso y del espesor decarburado correspondiente a la probeta tratada a 1.000°C durante 6 horas en atmósfera de aire.

**Tabla 5.** Composición química del ladrillo A sin uso y del espesor decarburado luego de 6 horas en atmósfera de aire.

| Ladrillo A          | Óxido (%)          |                                |                  |                                | Pérdida por calcinación a 950°C (%) |
|---------------------|--------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------------------|
|                     | SiO <sub>2</sub> * | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                     |
| Sin uso             | 24                 | 65                             | 2                | 2                              | 7,0                                 |
| Espesor decarburado | 20                 | 74                             | 2                | 3                              | -                                   |

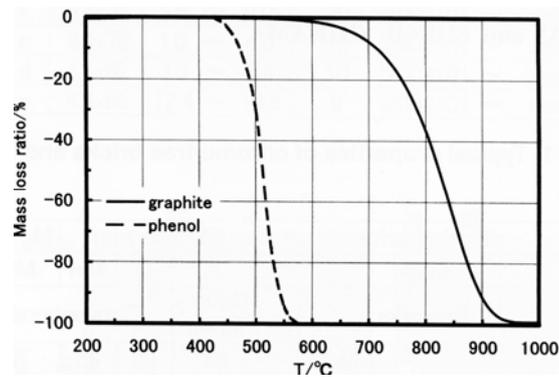
\* SiO<sub>2</sub> + Si<sup>0</sup> + SiC

## 4 DISCUSIÓN

En los materiales refractarios el carbono se puede introducir principalmente como:<sup>(3)</sup>

- materia prima, mediante la adición de grafito, antracita, negro de carbón en la mezcla inicial;
- ligante, se adicionan compuestos carbonosos, tales como alquitrán, breas o resinas fenólicas para lograr la liga a bajas temperaturas;
- por impregnación del material luego de la sinterización, en los poros residuales se introduce alquitrán o brea por calentamiento a 200°C. Un proceso de temperizado a temperaturas entre 300°C y 400°C transforma al alquitrán en fases carbonosas con estructura tipo grafito, cerrando los poros y previniendo la penetración de escoria/ metal.

Cuando un refractario que contiene carbono se calienta en una atmósfera oxidante (aire), el oxígeno reacciona inicialmente con el carbono proveniente del ligante y luego con el grafito.<sup>(2)</sup> En la Figura 7 se presenta el rango de temperaturas de oxidación de estas dos fuentes, donde se observa que la oxidación del grafito comienza a partir de los 600°C.<sup>(4)</sup>



**Figura 7.** Temperatura de inicio de oxidación del grafito y de una resina fenólica.<sup>(4)</sup>

Los ensayos ATD (análisis térmico diferencial) sobre muestras de distintos tipos de grafito indican una banda exotérmica entre 200°C y 600°C ligada a la combustión de los componentes volátiles presentes en los mismos y, entre 600°C y 900°C, se registra un efecto exotérmico más agudo, correspondiente a la oxidación inicial del grafito. Los registros de ATG (análisis termo gravimétrico) reflejan la pérdida de peso asociada a estos procesos exotérmicos.<sup>(5)</sup>

En el caso de los ladrillos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-C sin uso se observan dos picos exotérmicos: uno a los 312°C correspondiente a la oxidación de la liga resinosa, con una pérdida de peso

asociada en el rango de temperaturas entre 390°C - 515°C, y otro a los 783°C asociado a la oxidación del grafito, con pérdida de peso en el rango de temperatura 692°C - 888°C. No se identificaron estos dos picos en el espesor decarburado. Pero, a partir de los 1.100°C, en ambas muestras comienza un incremento de peso asociado a la oxidación del carburo de silicio.

La resistencia a la oxidación de los materiales refractarios que contienen carbono es función de la temperatura, la presión parcial y la disponibilidad de oxígeno y de la reactividad del carbono.<sup>(2)</sup> Son muchos los parámetros a controlar para minimizar la oxidación del carbono, tanto propios de los materiales refractarios como parámetros externos. Dentro de las propiedades de los materiales se deben considerar principalmente: porosidad de los mismos;<sup>(2)</sup> adición de agentes antioxidantes metálicos (Al, Si, Al-Mg) o como carburos (B<sub>4</sub>C); contenido total de carbono, tamaño de partícula, cantidad y tipo de impurezas del mismo;<sup>(6)</sup> y distribución de tamaño de poros y permeabilidad.<sup>(6)</sup>

Usualmente para evaluar o cuantificar la oxidación del carbono en materiales refractarios, se determina la pérdida de peso y el espesor decarburado. También es importante la evaluación de la resistencia mecánica residual de los materiales oxidados. Se debe tener en cuenta que la oxidación de los elementos antioxidantes puede perturbar la medición de la pérdida de peso ya que la reduce o puede compensar totalmente si el porcentaje de carbono es muy bajo.<sup>(3)</sup>

En la Figura 8 se presenta la evolución de la pérdida de peso en función del tiempo de permanencia a 1.000°C para los diferentes ensayos realizados. Se observa en todos los casos una pérdida de peso creciente. En la primera etapa de tratamiento la velocidad de pérdida de peso es mayor; esto se asocia a la descomposición del material volátil de la liga. Luego, la pérdida de peso crece gradualmente en forma menos acentuada. El ladrillo A, bajo atmósferas con 17% y 21% de oxígeno, presentó la mayor pérdida de peso.

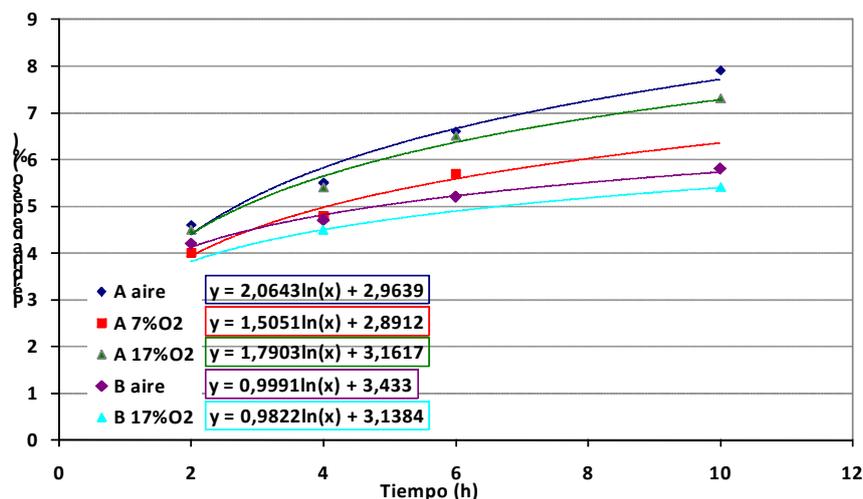


Figura 8. Pérdida de peso en función del tiempo para los dos materiales y diferentes atmósferas.

En la Figura 9 se presenta el espesor decarburado en función del tiempo de permanencia a 1.000°C para los dos ladrillos en las diferentes atmósferas. El ladrillo B, luego de 10 horas bajo la atmósfera de aire, presentó la menor resistencia a la

oxidación (mayor espesor decarburado). La evolución del espesor decarburado es similar para el ladrillo A en atmósfera de aire y para ambos ladrillos bajo una atmósfera con 17% de oxígeno.

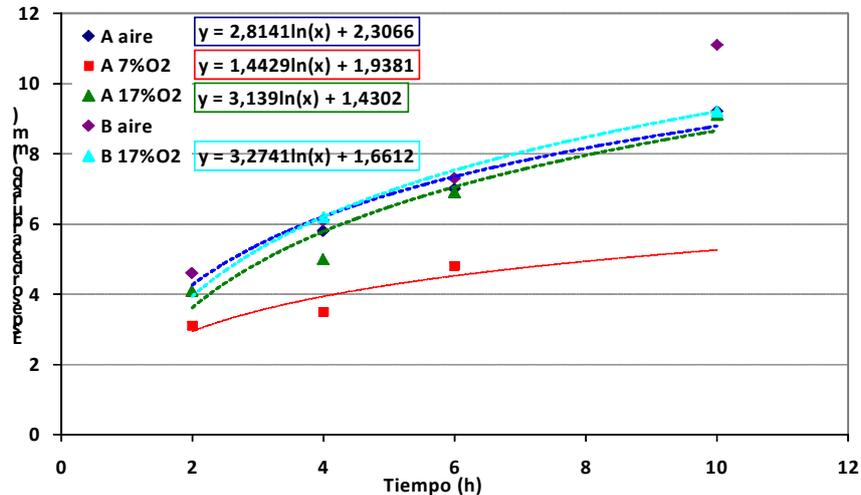


Figura 9. Espesor decarburado en función del tiempo para los dos materiales y diferentes atmósferas.

En temperatura y bajo condiciones oxidantes, los materiales con carbono durante el transcurso del tiempo presentan una disminución de las propiedades mecánicas entre un 40% y 70% en función de la calidad y el tiempo de permanencia (Figura 10).

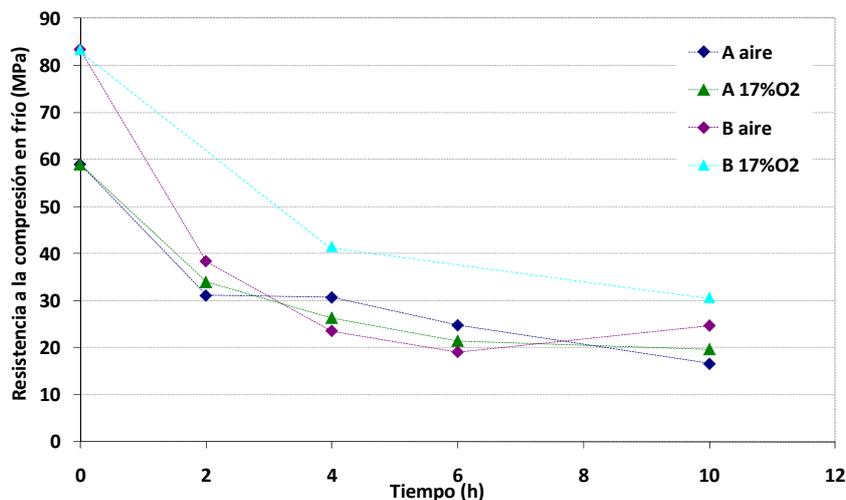


Figura 10. Resistencia mecánica después de cada etapa del tratamiento térmico.

Se debe tener en cuenta que los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  bajo la acción de una atmósfera oxidante, además de la pérdida de espesor por oxidación de la cara caliente de los mismos, presentan una disminución de las propiedades mecánicas.

Sobre la oxidación de los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ , se debe tener en cuenta las condiciones de la atmósfera de los secadores/ precalentadores y los tiempos de residencia en los mismos, las temperaturas y el régimen térmico de los vagones termos. Si se considera la evolución del espesor decarburado de los dos ladrillos en estudio, después de 20 días bajo una atmósfera con 17% de oxígeno (Figura 11), se observa que ambos

materiales presentan simular comportamiento: el espesor afectado pasa a 21 mm. Durante las primeras horas de tratamiento, el espesor decarburado aumenta linealmente con el tiempo, luego de 10 horas se desvía de esta relación lineal, asociado a la presencia de una capa decarburada y la velocidad de difusión del gas.

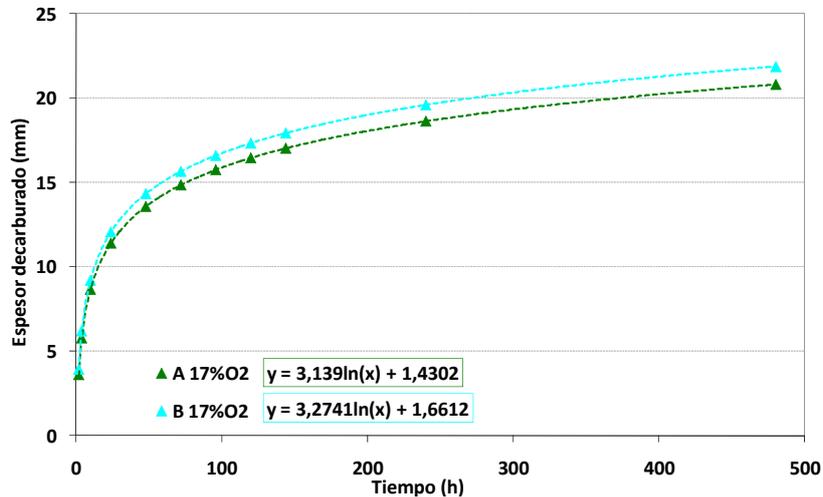


Figura 11. Estimación del espesor decarburado en función del tiempo para una atmósfera con 17%O<sub>2</sub>.

En el caso de que los ladrillos se encuentren bajo una atmósfera con menor potencial del oxígeno, el grado de decarburación es notablemente inferior a medida que el tiempo de exposición es mayor. Por ejemplo, bajo una atmósfera con 7% de oxígeno, el ladrillo presentará aproximadamente 10 mm de decarburación después de 20 días (Figura 12).

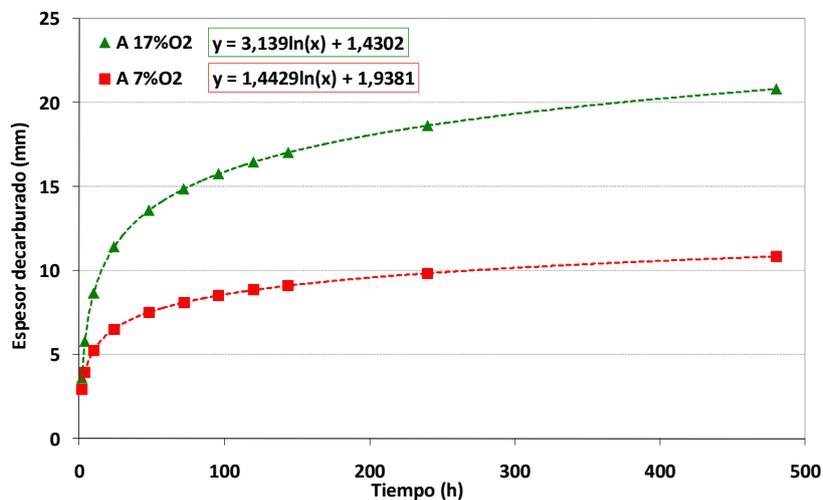


Figura 12. Estimación del espesor decarburado en función del tiempo para atmósferas con 7%O<sub>2</sub> y 17%O<sub>2</sub>.

## 5 CONCLUSIONES

El grado de oxidación de los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$  es función del tiempo de permanencia, la temperatura y el potencial de oxígeno de la atmósfera. Los ensayos de oxidación en atmósferas con diferentes contenidos de oxígeno corroboraron la alta sensibilidad a las mismas:

- en atmósferas con 17% de oxígeno se determinó 9 mm de espesor decarburado después de 10 hs de permanencia y se estimó 21mm de espesor alterado después de 20 días. Cabe señalar que durante las primeras horas de tratamiento, el espesor decarburado se incrementa linealmente con el tiempo y luego de 10 horas se desvía de esta relación, comportamiento asociado a la presencia de una capa decarburada y a la menor velocidad de difusión del gas en la estructura refractaria;
- bajo una atmósfera con 7% de oxígeno, el grado de decarburación es notablemente inferior a medida que el tiempo de exposición es mayor (10 mm de decarburación después de 20 días).

Los ladrillos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ , además de perder espesor por decarburación presentan una disminución entre un 40 y 70% de las propiedades mecánicas residuales, en función de la calidad, el tiempo de permanencia y del potencial de oxígeno en la atmósfera.

A partir del estudio realizado, es recomendable controlar la atmósfera de los secadores (inferior a 7% de oxígeno) y minimizar el tiempo de permanencia de los vagones termos en los mismos cuando el potencial de oxígeno es próximo al de la atmósfera de aire.

## REFERENCES

- 1 Refractory Handbook. Japan: The Technical Association of Refractories, 1998.
- 2 QUINTELA, M.A.; PESSOA, C.A.; RODRIGUES, J.A.; PANDOLFELLI, V.C. A novel methodology to evaluate the oxidation resistance of carbon-containing refractories. *Refractory Applications & News*, v. 7, n. 1, January-February, p. 16-19, 2002.
- 3 HOCQUET, S.; ANDRÉ, S.; ERAUW, J.P.; TIRLOCQ, J.; CAMBIER, F. Characterisation of oxidation phenomena in carbon containing refractory materials for metallurgy. In: UNITECR'07, 10<sup>th</sup> Biennial Worldwide Congress, 2007, Dresden, Germany, p. 226-229.
- 4 TAKEUCHI, K.; YOSHIDA, S.; TSUBOI, S. Gas phase oxidation of MgO-C bricks. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan*, v. 23, n. 4, p. 276-276, 2003.
- 5 CRIADO, E. Caracterización de grafitos empleados en refractarios. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, v. 28, n. 2, p. 105-115, 1989.
- 6 MAJELA DE SÁ, G.; QUINTELA, M.A.; VALADARES, A.J.; CARDOSO, A. Efeitos dos antioxidantes metálicos nas propriedades de tijolos de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-C}$ . In: SEMINÁRIO DE ACIARIA – INTERNACIONAL, XXXVIII, 2007, Belo Horizonte. Minas Gerais: ABM, 2007, p. 539-549.