

# Determinación de Parámetros Mecánicos de Materiales Refractarios

## Determination of Mechanical Parameters of Refractory Materials

Presentación: 8-9/10/2024

Doctoranda:

**Yamila Soledad LAGORIO**

Centro de Desarrollo y Tecnología de Materiales (DEYTEMA), Departamento Metalurgia, Facultad Regional San Nicolás, Universidad Tecnológica Nacional, Argentina  
ylagorio@frsn.utn.edu.ar

Director:

**Edgardo Roque BENAVIDEZ**

### Resumen

Los ladrillos refractarios de MgO-C (magnesia-carbono), son utilizados para revestir recipientes usados en la fabricación de acero, están sometidos a condiciones térmicas y mecánicas extremas, lo que provoca su degradación. Las características de las fases presentes (agregados de MgO, resina ligante, grafito en láminas y antioxidantes), influyen en el comportamiento mecánico de estos materiales. Este estudio tiene como objetivo determinar parámetros mecánicos a partir de curvas de esfuerzo-deformación obtenidas bajo compresión de dos ladrillos de MgO-C, elaborados a partir de magnesia sinterizada con diferentes porcentajes de pureza. Ambos tipos de materiales fueron sometidos a esfuerzos de compresión bajo dos condiciones diferentes: (a) a temperatura ambiente en atmósfera normal de aire y (b) a 1400°C bajo flujo de argón. En los dos materiales refractarios, se observó que el comportamiento mecánico, evaluado mediante el módulo de elasticidad ( $E_{0,001}$ ), la resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ), la deformación de fractura ( $\epsilon_F$ ) y la energía de fractura ( $U_F$ ), mejora bajo condiciones de alta temperatura. Este efecto se atribuye, principalmente, a la presencia de antioxidantes (aluminio y silicio) que, a temperaturas por encima de los 1000°C, forman fases como espinela ( $Al_2MgO_4$ ) y forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) que aumentan su resistencia mecánica.

Palabras clave: Refractarios, MgO-C, Microestructura, Propiedades mecánicas

### Abstract

MgO-C (magnesia-carbon) refractory bricks, used to line vessels in the steel manufacturing process, are subjected to extreme thermal and mechanical conditions, leading to their degradation. The characteristics of the phases present (MgO aggregates, binder resin, graphite sheets, and antioxidants) significantly influence the mechanical behavior of these materials. This study aims to determine mechanical parameters from stress-strain curves obtained from the compression tests of two MgO-C bricks made from sintered magnesia with different levels of purity. Both types of materials were subjected to compressive stresses under two different conditions; (a) at room temperature in normal air atmosphere and (b) at 1400°C under argon flow. For both refractory materials, it was observed that the mechanical behavior, evaluated by the modulus of elasticity ( $E_{0,001}$ ), fracture resistance ( $\sigma_F$ ), fracture strain ( $\epsilon_F$ ), and fracture energy ( $U_F$ ), improves under high-temperature

conditions. This effect is mainly attributed to the presence of antioxidants (aluminum and silicon), which, at temperatures above 1000°C, form phases such as spinel ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ ) and forsterite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) that enhance their mechanical strength.

Keywords: Refractories, MgO-C, Microstructure, Mechanical Properties

## Introducción

Los refractarios son considerados materiales esenciales en diversas industrias, incluyendo la siderurgia, petroquímica, producción de metales no ferrosos, vidrio, cemento, cerámica, plantas de generación de energía e incineradoras de residuos, debido a su capacidad para soportar elevadas temperaturas y ambientes corrosivos. En la industria siderúrgica, que es la mayor consumidora de refractarios, los ladrillos de MgO-C (magnesia-carbono) se utilizan ampliamente como recubrimiento de hornos, cucharas y otras instalaciones. Estos ladrillos, introducidos en los años ochenta, han mejorado significativamente el proceso metalúrgico, reduciendo el consumo de refractario por tonelada de acero y asegurando la continuidad y estabilidad de los procesos de fusión.

Las exigencias del proceso siderúrgico, que requiere condiciones químicas, térmicas y mecánicas extremas, han impulsado el uso de ladrillos de MgO-C debido a sus excelentes propiedades a alta temperatura, resistencia a la corrosión y al choque térmico. Sin embargo, estos materiales enfrentan desafíos como la degradación termoquímica y termomecánica, que afectan su rendimiento y la eficiencia de los procesos metalúrgicos. Las propiedades clave que determinan la resistencia a esta degradación incluyen el módulo de Young, la resistencia a la fractura, el coeficiente de dilatación y la conductividad térmica. La composición, tamaño y calidad de las materias primas, como el MgO, el grafito y los antioxidantes, son cruciales para optimizar estas propiedades.

El grafito proporciona flexibilidad a los ladrillos, pero su oxidación a altas temperaturas puede generar porosidad y deteriorar las propiedades mecánicas. Por ello, se agregan antioxidantes para mejorar la microestructura y la resistencia a la oxidación. Además, la formación in situ de fases cerámicas, como la espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y la forsterita ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ), durante el calentamiento, contribuye a mejorar la resistencia química y al choque térmico de los ladrillos, reduciendo la porosidad.

El presente trabajo tiene como objetivo evaluar y comparar el comportamiento mecánico, específicamente la resistencia bajo cargas de compresión (con diferentes atmósferas y temperaturas), de dos ladrillos de MgO-C, conformados a partir de magnesia sinterizada con diferentes porcentajes de pureza. Además, determinar la evolución estructural de estos materiales con la temperatura y correlacionarlo con el comportamiento mecánico.

## Desarrollo

Para este trabajo se llevaron a cabo la fabricación de ladrillos con dimensiones de  $229 \times 152 \times 76 \text{ mm}^3$  mediante prensado uniaxial bajo una presión de 135 MPa [R. A. Landy, 2004]. En su formulación, se emplearon agregados de magnesia (MgO) sinterizada con diferentes porcentajes de pureza y tamaños de partículas similares, junto con grafito de una pureza superior al 95% en peso. Como ligantes se utilizaron resina fenólica Novolac y Resol, mientras que los antioxidantes empleados fueron aluminio metálico (Al) y silicio (Si). Estos ladrillos, denominados MS1 y MS3, fueron formulados con un 85,0% en peso de magnesia, un 8,2% en peso de grafito, un 4,0% en peso de antioxidantes y un 2,8% en peso de aglutinantes.

La metodología llevada a cabo para evaluar el comportamiento mecánico de los ladrillos refractarios MgO-C estudiados abarca aspectos determinantes que afectan su rendimiento en condiciones de servicio, incluyendo su resistencia ante cambios térmicos y fuerzas mecánicas. A continuación, se detallan los aspectos y técnicas utilizadas para caracterizar dichos materiales.

La pureza de la magnesia se determinó mediante fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un espectrómetro PANanalytical Axios mAX. La distribución de tamaño de partículas del MgO se determinó mediante el proceso

de tamizado. La granulometría se categorizó cualitativamente en dos grupos: "grandes", utilizando tamices ASTM de tamaños 4, 5, 6, 7, 8 y 10, y "medianos", utilizando tamices ASTM de tamaños 7, 8, 10, 12, 16, 20 y 140.

Mediante cortes, utilizando una sierra y una broca diamantadas, se tomaron muestras de los tres ladrillos en su estado de preparación (EP) para llevar a cabo los ensayos físicos de densidad y porosidad, para la observación microestructural, así como para los ensayos mecánicos.

Se empleó el método de Arquímedes, utilizando querosene como líquido de inmersión, para medir la porosidad aparente ( $\pi_A$ ) y la densidad aparente ( $\rho_A$ ). La densidad real ( $\rho_R$ ) se calculó utilizando el método de picnometría, donde se empleó querosene como fluido y un picnómetro de volumen calibrado. El ensayo se realizó por duplicado utilizando cada uno 20 g de muestra (granulometría pasante malla ASTM N°70). La porosidad real ( $\pi_R$ ) y la porosidad cerrada ( $\pi_C$ ) se calcularon utilizando las ecuaciones (1) y (2):

$$\pi_R = \frac{(\rho_R - \rho_A)}{\rho_R} \times 100 \quad (1)$$

$$\pi_C = \pi_R - \pi_A \quad (2)$$

Para el análisis microestructural, se prepararon muestras de los tres ladrillos en estado de preparación (EP) mediante corte, embutido (con resina), desbaste (papeles de SiC desde granulometría #100 hasta grano #1200) y pulido (con pasta de diamante de 6, 3 y 1  $\mu\text{m}$ ). Para las observaciones de microscopía óptica (MO), se utilizó un microscopio óptico Carl Zeiss Axiotech, equipado con un analizador de imágenes KS300 y para el estudio microestructural electrónico se empleó un microscopio electrónico de barrido (MEB) FEI Quanta 200 con capacidad de análisis dispersivo de energía (EDS).

Las propiedades mecánicas se determinaron a partir de curvas esfuerzo-deformación en compresión sobre probetas cilíndricas de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud. Se utilizó una máquina universal de ensayos mecánicos servohidráulica (Instron, modelo 8501) y la deformación de la probeta se determinó mediante un extensómetro axial capacitivo (Instron,  $\pm 0,6 \mu\text{m}$ ). Los ensayos mecánicos se llevaron a cabo a temperatura ambiente (T25°C) y a 1400°C en atmósfera de argón (T1400°C), con una velocidad de desplazamiento de 0,1 mm/min hasta la rotura de la probeta. Por cada ladrillo, y en cada condición, se ensayaron dos probetas.

El análisis microestructural se completó con la identificación de las fases cristalinas, de muestras en estado de preparación y post ensayo de compresión, aplicando la técnica de difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro Philips X'Pert con radiación CuK $\alpha$  (40 kV, 30 mA). Los espectros se obtuvieron en el intervalo angular  $2\theta$  entre 10-80°, con un paso de 0,02° (1 s por paso). La interpretación de espectros se realizó con el software PANalytical - HighScore.

## Resultados

En la Tabla 1 se muestran los contenidos de los principales óxidos presentes en los agregados de magnesia sinterizada.

Óxido Ladrillo	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
MS1	99,1	0,11	0,58	0,45	0,02	0,02	0,02	0,05
MS3	98,42	0,06	1,21	0,22	0,12	0,02	0,02	0,03

Tabla 1: Composición química de las magnesias que conforman los ladrillos refractarios.

Según la composición química de los agregados de magnesia (Tabla 1), el ladrillo MS1 presenta un grado de pureza ligeramente superior.

Los valores de porosidad aparente y real, junto con las densidades aparente y real de los ladrillos en estado de preparación se presentan en la Tabla 2.

	MS1	MS3
$\rho_A$ (g/cm <sup>3</sup> )	2,8	2,9
$\pi_A$ (%)	5,4	4,8
$\rho_R$ (g/cm <sup>3</sup> )	3,3	3,2
$\pi_R$ (%)	13,4	9,0

Tabla 2: Valores de densidad y porosidad de los ladrillos refractarios en estado de preparación.

A partir de estos resultados, podemos decir que la densidad real medida es la misma, para ambos ladrillos, debido a la similitud de las materias primas utilizadas su fabricación. El ladrillo MS1 presenta la mayor porosidad real, mientras que el ladrillo MS3 es la muestra menos porosa. También, el ladrillo MS1 presenta la mayor porosidad aparente (abierta). Según los valores determinados de la porosidad real ( $\pi_R$ ) y de la porosidad aparente ( $\pi_A$ ), se obtienen los valores de porosidad cerrada ( $\pi_C$ ) de 8,0 % vol. (ladrillo MS1) y 4,2 % vol. (ladrillo MS3).

La figura 1 (a-b) muestra una imagen obtenida por MO (x50) de las microestructuras de los ladrillos MS1 y MS3, respectivamente. En las mismas se destacan los granos de magnesia sinterizada (SZ), tanto en la fase de agregados (partículas > 500  $\mu\text{m}$ ) como en la matriz. En la matriz además se pueden observar partículas blancas brillantes las cuáles fueron posteriormente identificadas mediante MEB/EDS como partículas metálicas de aluminio (Al) y silicio (Si). También, en la matriz, es posible visualizar la presencia de grafito, en forma de láminas/hojuelas (flakes) de tonalidad gris (G).

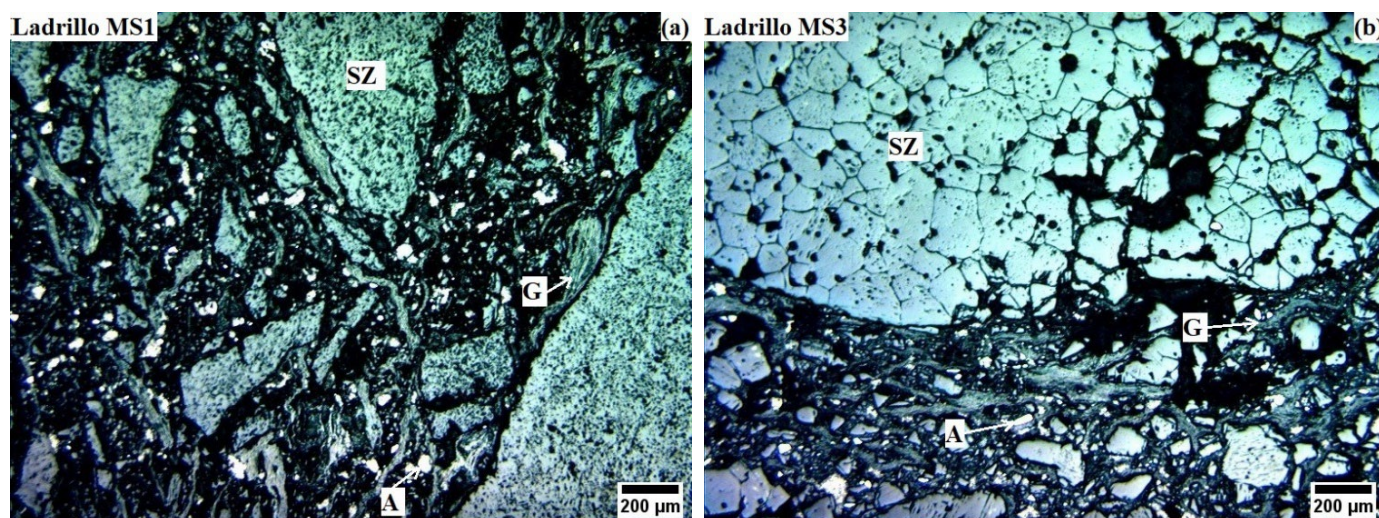


Figura 1. Microestructuras de los refractarios de MgO-C. Barra = 200  $\mu\text{m}$ .

En la figura 2 (a-b) se observan las curvas de esfuerzo-deformación obtenidas para los tres ladrillos ensayados a temperatura ambiente (25°C) y a 1400°C. A partir de las curvas obtenidas se determinaron los siguientes parámetros mecánicos: (i) resistencia a la fractura ( $\sigma_F$ ): tomada como el máximo valor de esfuerzo, (ii) deformación de fractura ( $\epsilon_F$ ): valor de deformación corresponde a la condición de rotura, (iii) módulo de Young ( $E_{0,001}$ ): calculado como la pendiente de la recta secante a la curva trazada desde el origen a un punto de deformación 0,001 pre-establecido, y (iv) energía de fractura ( $U_F$ ): valor del área debajo de la curva tensión-deformación.

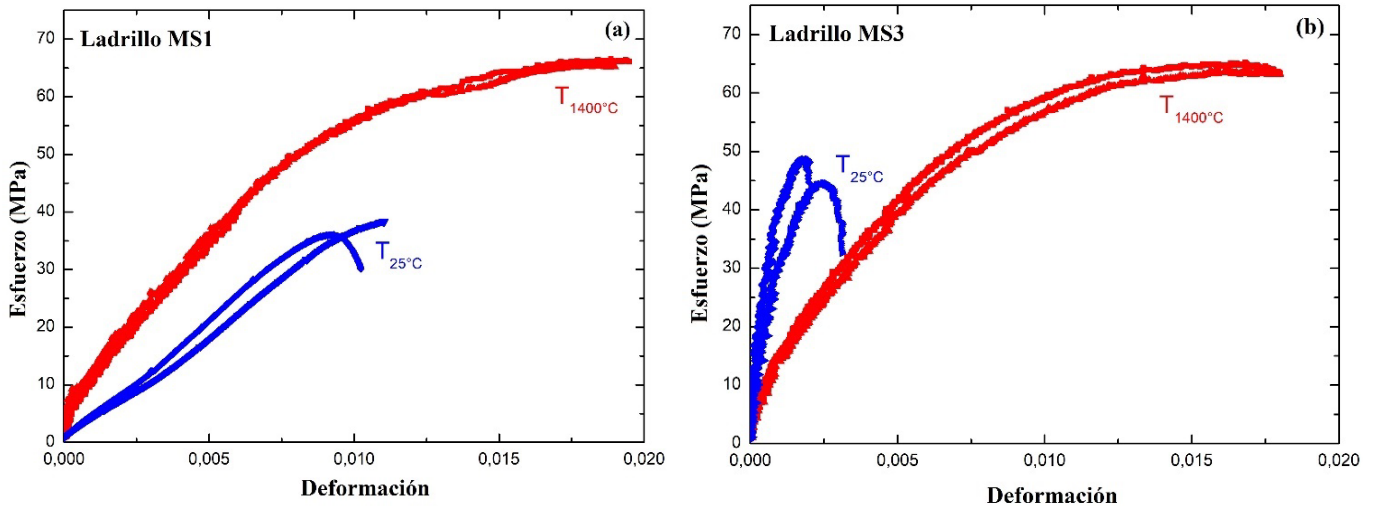


Figura 2. Curvas de esfuerzo-deformación en compresión a 25°C y 1400 °C de (a) ladrillo MS1 y (b) ladrillo MS3.

En los dos materiales estudiados, el comportamiento mecánico (expresado por todos los parámetros mecánicos medidos) mejora en condiciones de ensayo a alta temperatura. Comparando los parámetros mecánicos obtenidos a 1400°C con aquellos obtenidos a temperatura ambiente, se observa que  $\sigma_F$  aumenta un 76,9 % para la muestra MS1 y 38,6 % para MS3; mientras que  $\epsilon_F$  presenta incrementos del 50,9 % en MS1 y 108,3 % en MS3. Ambos materiales presentan similares energías de fractura ( $U_F$ ) tanto a temperatura ambiente como a 1400°C.

El comportamiento elástico de estos materiales está influenciado por el nivel de porosidad de los materiales, el ladrillo MS3 presenta un módulo elástico mayor al MS1, que es atribuido a su menor porcentaje de porosidad. Contemplando que la porosidad varía con la temperatura, podría esperarse que el aumento del módulo elástico a elevada temperatura: 248,7 % para MS1 y 41,9% en MS3, se deba a una disminución de la porosidad.

Estos cambios en el comportamiento mecánico se atribuyen a la formación de fases in situ a elevadas temperaturas asociadas a la presencia de antioxidantes [Behera S y Sarkar R, 2016, Lagorio Y. et al, 2021]. Estas nuevas fases, aportan cohesión a la estructura, debido a la morfología que adoptan en la matriz y además porque producen en algunos casos densificación (por la propia reacción o porque se forman fases dentro de los poros). Esto último provoca el cierre de fisuras y contribuye al desarrollo de mecanismos de refuerzo [Baudin C. et al, 1999].

Los difractogramas determinados a partir del análisis por DRX, resultan ser muy similares para las dos muestras de ladrillos evaluadas. La figura 3 (a y b) visualiza, a modo de ejemplo, los picos obtenidos para la muestra en estado de preparación y post ensayo de compresión a 1400°C del ladrillo MS1 estudiado.

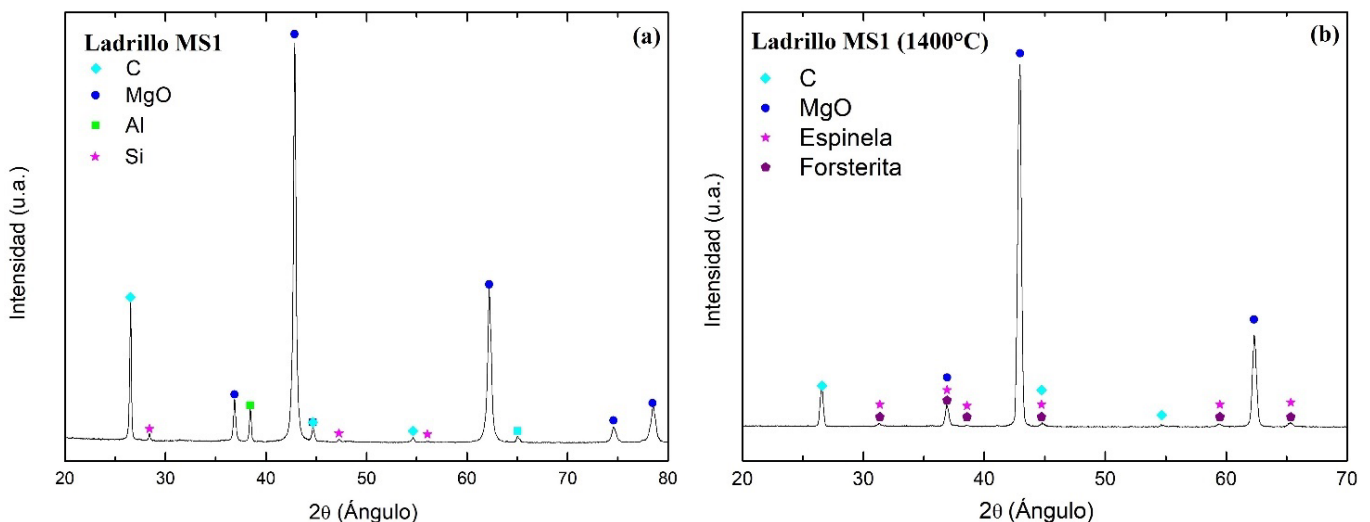


Figura 3. Difractogramas del ladrillo MS1: a) en estado de preparación y b) post-compresión a 1400°C.

El análisis de los resultados de con DRX sobre las muestras en estado de recepción, confirma la presencia de silicio (Si) aluminio (Al), grafito (C) y magnesia (MgO), como los componentes principales de todas las muestras estudiadas, en concordancia con el análisis microestructural con MO, MEB y EDS.

En base a lo observado en los difractogramas, es posible determinar que la magnitud de los picos de mayor intensidad de la fase grafito en las muestras en estado de recepción tiende a atenuarse en las muestras analizadas luego del ensayo de compresión realizado a 1400°C. Este hecho podría atribuirse a la decarburación producida durante el calentamiento.

Por otro lado, en base a los resultados obtenidos a partir de los ensayos de difracción de rayos X (DRX) realizados sobre los ladrillos post-ensayo de compresión a 1400°C (Figura 3.b), se determina la presencia de magnesia y grafito, pero no se logra identificar ni silicio ni aluminio. Sin embargo, es posible confirmar que se ha producido una transformación de fases a partir de la formación de espinela ( $Al_2MgO_4$ ) y forsterita ( $Mg_2SiO_4$ ) en dichas muestras.

La formación de las fases  $Al_2MgO_4$  y  $Mg_2SiO_4$  es atribuida a la reacción de la magnesia (MgO) con los antioxidantes Al y Si respectivamente. La presencia de dichas fases no solo incrementa la resistencia a la oxidación del grafito, presente en el ladrillo refractario, sino que también produce un aumento de su resistencia mecánica [Zhu T. et al, 2016].

## Conclusiones

- A temperatura ambiente, el ladrillo MS3 presenta un módulo elástico mayor al MS1, que es atribuido a su menor porcentaje de porosidad.
- El ladrillo MS1, que contiene una mayor pureza de los granos de magnesia, presenta a temperatura ambiente, una menor resistencia a la fractura y una mayor deformación a la fractura que el ladrillo MS3. Ambos materiales presentan similares energías de fractura.
- En ambos materiales refractarios estudiados las propiedades mecánicas son superiores cuando se ensayan a 1400°C respecto a las medidas a temperatura ambiente.
- El incremento de las propiedades mecánicas a 1400 °C es asociado a la formación de nuevas fases ( $Al_2MgO_4$  y  $Mg_2SiO_4$ ) debido a la presencia de partículas antioxidantes como aluminio y silicio.
- A 1400°C, donde estos materiales están diseñados para operar, las diferencias en pureza y porosidad se vuelven menos relevantes, ya que los parámetros medidos son similares para ambos ladrillos. Esto indica que, aunque las diferencias de pureza y porosidad afectan las propiedades a temperatura ambiente, su impacto a las temperaturas de servicio es mínimo.

## Referencias

- Landy, R. A. (2004). Magnesia Refractories. En C. A. Schacht (Ed.), *Refractories Handbook* (109-149). Marcel Dekker, Inc.
- Behera, S., & Sarkar, R. (2016). Effect of different metal powder antioxidants on N220 nano carbon containing low carbon MgO-C refractory: An in-depth investigation. *Ceramics International*, 42(16), 18484-18494. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.185>
- Baudín C., Alvarez C., Moore R. E. (1999). Influence of Chemical Reactions in Magnesia–Graphite Refractories: I, Effects on Texture and High-Temperature Mechanical Properties. *Journal of the American Ceramic Society*, 82, 3529–3538.
- Lagorio Y. S., Peirani M. V., Ponte R., Benavidez E. R. (2021). Mejora en las propiedades mecánicas a alta temperatura de ladrillos refractarios. UTN, F. R. S. N., & FODAMI, F. D. Área M. de las I. (2022). CAIM-CAIFE 2020-2021 - VII Congreso Argentino de Ingeniería Mecánica | II Congreso Argentino de Ingeniería Ferroviaria. AJEA (Actas De Jornadas Y Eventos Académicos De UTN), (12). <https://doi.org/10.33414/ajea.7.867.2021>

Zhu, T.B., Li, Y.W., Sang, S.B., Jin, S.L. (2016). The Influence of Al and Si Additives on the Microstructure and Mechanical Properties of Low-Carbon MgO-C Refractories. *Journal of Ceramic Science and Technology*, 7, 1,127-134. DOI: 10.4416/JCST2015-00055