

Caracterización de la permeabilidad gaseosa y resistencia a la corrosión en refractarios de MgO-C

Characterization of Gas Flow and Corrosion Resistance in MgO-C Refractories

Doctoranda:

Yamila Lagorio

Universidad Tecnológica Nacional. Facultad Regional San Nicolás. Departamento Metalurgia & Centro DEYTEMA. San Nicolás, Buenos Aires, Argentina
ylagorio@frsn.utn.edu.ar

Director:

Edgardo Benavidez

Resumen

La permeabilidad gaseosa es una propiedad fundamental en refractarios MgO-C, ya que está relacionada con la estructura porosa y los mecanismos de degradación por infiltración de escoria. En este trabajo se caracterizó la permeabilidad al nitrógeno de dos formulaciones experimentales, SZ1 y EF3, mediante los modelos de Darcy y Forchheimer. Los resultados evidenciaron desviaciones del comportamiento lineal a altas velocidades de flujo, indicando la presencia de efectos inerciales asociados a la red porosa. EF3 presentó una mayor permeabilidad viscosa ($3,05 \times 10^{-13} \text{ m}^2$) que SZ1 ($2,78 \times 10^{-13} \text{ m}^2$), a pesar de su menor porosidad total, sugiriendo que la permeabilidad depende de la conectividad y distribución de los poros, además de su cantidad. Asimismo, EF3 mostró una mayor contribución inercial ($8,17 \times 10^{-10} \text{ m}$), evidenciando la influencia de la geometría porosa sobre el flujo gaseoso. Los ensayos de corrosión a 1600 °C mostraron una menor penetración de escoria en EF3 (5,02 mm²) respecto de SZ1 (8,04 mm²), asociada a su estructura más compacta y menor porosidad abierta. Estos resultados destacan la importancia de la caracterización de la estructura porosa para comprender el comportamiento de refractarios MgO-C.

Palabras clave: Refractarios; MgO-C; Microestructura; Permeabilidad; Corrosión

Abstract

Gas permeability is a key property of MgO-C refractories, as it is related to the porous structure and degradation mechanisms associated with the infiltration of slag. In this work, the gas permeability of two experimental MgO-C formulations, SZ1 and EF3, was characterized using nitrogen as the permeating gas and applying Darcy's and Forchheimer's models. The results showed deviations from linear behavior at high flow velocities, indicating the presence of inertial effects associated with the porous network. EF3 exhibited a higher viscous permeability ($3.05 \times 10^{-13} \text{ m}^2$) than SZ1 ($2.78 \times 10^{-13} \text{ m}^2$), despite its lower total porosity, suggesting that permeability depends on pore connectivity and distribution, in addition to pore volume. Additionally, EF3 showed a higher inertial coefficient ($8.17 \times 10^{-10} \text{ m}$), revealing the influence of pore geometry on gas flow behavior. Corrosion tests at 1600 °C showed lower slag penetration in EF3 (5.02 mm²) compared with SZ1 (8.04 mm²), which was associated with its denser structure and lower open porosity. These results highlight the importance of characterizing the porous structure to understand gas transport and corrosion resistance in MgO-C refractories.

Keywords: Refractories; MgO-C; Microstructure; Permeability; Corrosion

Introducción

En la industria siderúrgica, los materiales refractarios desempeñan un papel fundamental en el revestimiento de equipos críticos expuestos a condiciones térmicas y químicas extremas, donde su durabilidad depende, entre otros factores, de su capacidad para resistir la infiltración de agentes corrosivos. La permeabilidad constituye una propiedad física relevante en este comportamiento, ya que condiciona el transporte de gases y líquidos a través de la estructura porosa del material. La penetración de escoria en la matriz porosa puede generar reacciones químicas con la fase sólida del refractario, modificando progresivamente su composición y acelerando los mecanismos de degradación (De Bilbao et al., 2018). La degradación de estos materiales no se limita únicamente a los fenómenos superficiales, sino que puede desarrollarse en el interior de la estructura porosa. En este sentido, factores como la evolución de la porosidad, la tortuosidad y las modificaciones microestructurales generadas durante el servicio, por ejemplo, debido a la carbonización adicional del ligante a altas temperaturas, pueden alterar significativamente la permeabilidad del material y su resistencia frente al ataque químico (Stec et al., 2021).

Si bien la determinación de la permeabilidad gaseosa en materiales refractarios se basa en la ley de Darcy, tal como establece la norma ASTM C577-07, la literatura científica indica que, en materiales de alta densidad y a velocidades de flujo elevadas, es necesario considerar las desviaciones del comportamiento lineal debido a la aparición de efectos inerciales (De Bilbao et al., 2018; ASTM International, 2007; Innocentini et al., 2000).

La ley de Darcy describe el flujo de un fluido compresible a través de un medio poroso considerando únicamente las pérdidas asociadas al transporte viscoso, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K = \left(\frac{\mu Q L}{A \Delta P} \right) 100$$

Donde K es la permeabilidad (en centidarcys cD), μ la viscosidad del gas (en cP), Q el flujo de gas (en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), L la longitud (en cm), A el área transversal al flujo del gas (en cm^2) y ΔP la caída de presión absoluta (en atm). Este modelo resulta adecuado para condiciones de flujo laminar y bajas velocidades (ASTM International, 2007).

Para la caracterización de la permeabilidad en materiales refractarios densos se utiliza la forma integrada de la ley de Darcy, que considera la compresibilidad del gas empleado durante el ensayo, como el nitrógeno (De Bilbao et al., 2018). Debido a la expansión del gas durante su circulación a través de la muestra, el caudal volumétrico y la velocidad del fluido aumentan desde la entrada hasta la salida. Bajo estas condiciones, la relación se expresa mediante:

$$\frac{(P_i^2 - P_o^2)}{2 P_o L} = \frac{\mu}{k_g} v_o$$

donde P_i y P_o corresponden a las presiones absolutas de entrada y salida (en general la P_o se toma igual a la presión atmosférica Pa), L al espesor de la muestra (en m), μ a la viscosidad dinámica del fluido (en Pa s), v_o a la velocidad superficial medida a la presión de salida (en m s^{-1}) y k_g la permeabilidad intrínseca del gas (en m^2).

La representación gráfica de la caída de presión $\left(\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 P_o L} \right)$ en función de la velocidad superficial de salida (v_o) permite evaluar el régimen de flujo. Cuando los datos experimentales presentan una relación lineal, el comportamiento puede describirse mediante la ley de Darcy integrada.

Debido a la elevada tortuosidad y complejidad de la porosidad, el flujo gaseoso puede desviarse del comportamiento darciano a medida que aumenta la velocidad del gas. En estas condiciones, los efectos inerciales no pueden despreciarse y el comportamiento del flujo se describe mediante la ecuación de Forchheimer, que incorpora un término cuadrático asociado a las pérdidas inerciales:

$$\frac{P_i^2 - P_o^2}{2 P_o L} = \frac{\mu}{k_1} v_o + \frac{\rho}{k_2} v_o^2$$

P_i y P_o son las presiones de entrada y salida, μ es la viscosidad dinámica del gas (en Pa s), ρ su densidad (en kg m^{-3}), ϑ_0 la velocidad superficial (en m s^{-1}), k_1 la permeabilidad viscosa (en m^2) y k_2 la permeabilidad inercial (en m). La aplicación de este modelo permite diferenciar la contribución viscosa, representada por la permeabilidad darciana (k_1), de la contribución inercial asociada a la geometría interna del medio poroso (k_2) (De Bilbao et al., 2018; Innocentini et al., 2000).

Considerando estos antecedentes, el presente trabajo tiene como objetivo caracterizar la permeabilidad gaseosa de refractarios MgO-C elaborados con diferentes calidades de magnesita, evaluando la influencia de la estructura porosa sobre los mecanismos de transporte gaseoso mediante la aplicación de los modelos de Darcy y Forchheimer.

Desarrollo

Se estudiaron dos formulaciones experimentales no comerciales, denominadas SZ1 y EF3, ambas compuestas con 85,0 % en peso de magnesita (MgO), 8,2 % en peso de grafito (C), 4,0 % en peso de antioxidantes metálicos y 2,8 % en peso de ligantes orgánicos. La diferencia entre ambas formulaciones estuvo dada por el tipo y la pureza de la magnesita empleada: SZ1 con 100 % MgO sinterizada (99,1 % en peso de MgO) y EF3 con 100 % MgO electrofundida (98,99 % en peso de MgO). Los ladrillos se fabricaron en dimensiones de $229 \times 152 \times 76 \text{ mm}^3$ mediante prensado uniaxial bajo una presión de 135 MPa. Como ligantes se emplearon resinas fenólicas Novolac y Resol, mientras que los antioxidantes fueron aluminio metálico (Al) y silicio (Si).

El ensayo de permeabilidad para este trabajo tiene como base en la norma ASTM C577-07, que establece el método estándar para determinar la permeabilidad de gases en ladrillos y monolíticos refractarios a temperatura ambiente (ASTM International, 2007). Antes del ensayo, las muestras de MgO-C fueron preparadas mediante el corte de probetas cilíndricas de 30 mm de diámetro y 50 mm de longitud. Posteriormente, las probetas se secaron a una temperatura de 105-110 °C durante un período mínimo de 24 horas, con el objetivo de eliminar la humedad presente en los poros del material. La Figura 1 muestra el sistema experimental empleado para la determinación de la permeabilidad, que consiste en un dispositivo hermético diseñado para evitar fugas durante el ensayo. La probeta se coloca en un anillo de sellado de goma montado en un porta-juntas metálico que se somete a compresión mediante una prensa hidráulica. Este sistema garantiza un sellado hermético, evitando el paso del gas por la periferia de la muestra y asegurando que el flujo atravesase únicamente el medio poroso del material. El equipo dispone de reguladores de presión para controlar la presión de entrada, manómetros digitales para medir el diferencial de presión (ΔP) a través de la probeta y medidores de caudal para registrar el flujo de gas.

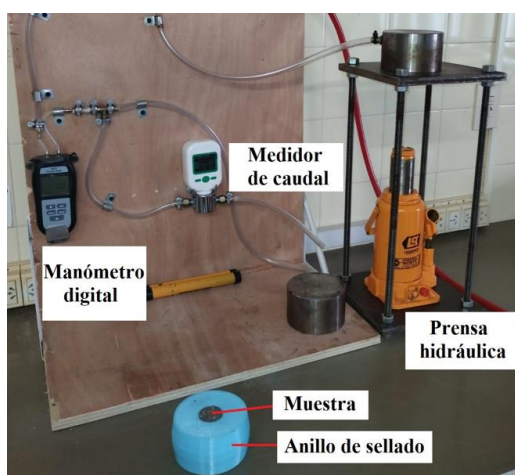


Figura 1: Sistema experimental utilizado para la determinación de la permeabilidad al gas.

Como gas permeante se utiliza nitrógeno (N_2), el cual circula a través de la probeta bajo diferentes niveles de presión, registrándose el caudal correspondiente en cada condición experimental.

La viscosidad dinámica del nitrógeno (μ), parámetro necesario para el cálculo de la permeabilidad, se determinó para la temperatura ambiente de cada ensayo mediante la ecuación de Sutherland, utilizando el software Gas Viscosity Calculator de

LMNO Engineering, Research, and Software, Ltd. (LMNO Engineering, s. f.). Esta ecuación describe la dependencia de la viscosidad con la temperatura absoluta:

$$\mu = \mu_0 \left(\frac{a}{b} \right) \left[\frac{T}{T_0} \right]^{3/2}$$

Donde $a = 0,555T_0 + C$ y $b = 0,555T + C$ siendo C la constante de Sutherland para el nitrógeno igual a 111, T_0 es la temperatura de referencia (540,99 °R), T la temperatura del gas durante el ensayo (expresada en grados Rankine, °R) y μ_0 es la viscosidad de referencia del nitrógeno (0,01781 cP) correspondiente a la temperatura de referencia T_0 (LMNO Engineering, s. f.).

Además, se determinó la densidad del nitrógeno (ρ) para la temperatura ambiente de cada ensayo mediante la ecuación de estado de los gases ideales. Este procedimiento permite considerar la variación de la densidad del gas con la presión y la temperatura, asegurando una estimación adecuada de este parámetro para el análisis del flujo gaseoso. La densidad se calculó mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{P M}{R T}$$

Donde ρ es la densidad del nitrógeno ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$), P la presión atmosférica durante el ensayo (Pa), M la masa molar del nitrógeno ($0,02801 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) y T la temperatura ambiente durante el ensayo, expresada en escala absoluta (K).

La Tabla 1 resume los valores de viscosidad dinámica y densidad del nitrógeno empleados en los cálculos de permeabilidad para las distintas condiciones experimentales.

	Temperatura de ensayo (°C)	Viscosidad del N ₂ ($\times 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$)	Densidad del N ₂ (kg m^{-3})
SZ1	22	1,7563	1,1566
EF3	16	1,7285	1,1806

Tabla 1: Propiedades del nitrógeno empleadas en los cálculos de permeabilidad.

A partir de estos datos se determina la permeabilidad del material mediante la aplicación conjunta de los modelos de Darcy y Forchheimer.

Las propiedades físicas se determinaron a través de diferentes técnicas: la porosidad abierta y la densidad aparente se midieron por el método de Arquímedes utilizando querosene como líquido de inmersión, mientras que la porosidad total se evaluó por picnometría en polvo tamizado (granulometría pasante malla ASTM N°70), empleando 20 g de muestra por ensayo en duplicado.

La resistencia al ataque de escoria se evaluó mediante ensayo estático tipo “cup test” a 1600 °C durante 2 h, utilizando crisoles de $70 \times 70 \text{ mm}^2$ de base y 70 mm de altura, con un orificio central de 30 mm de diámetro y 40 mm de profundidad, cargados con 35 g de escoria usada en horno de acería cuya composición química fue: 41,86 % CaO, 9,97 % SiO₂, 0,82 % Al₂O₃, 8,00 % MgO, 33,30 % Fe₂O₃, 3,36 % MnO y 1,77 % P₂O₅. El grado de ataque se cuantificó el área infiltrada por la escoria, a partir de imágenes obtenidas por microscopía óptica, sobre la zona afectada ubicada en el fondo del crisol, determinándose para cada ladrillo el área penetrada por la escoria (AP).

Resultados

En la figura 2 se puede observar la representación de caída de presión frente a la velocidad superficial de salida para las muestras SZ1 y EF3. Los datos experimentales se ajustaron mediante un modelo lineal, correspondiente a la ley de Darcy, y un modelo polinómico de segundo grado, asociado a la ecuación de Forchheimer. En ambos casos se impuso el paso por el origen, ya que, en ausencia de flujo, no existe caída de presión a través del material.

En ambas curvas se observa que, a bajas velocidades, el comportamiento es prácticamente lineal, lo que indica que predominan las pérdidas viscosas y que el flujo puede describirse mediante la ley de Darcy. Sin embargo, a medida que aumenta la velocidad, se observa una desviación progresiva respecto de la linealidad, característica del régimen no darciano. Este comportamiento no lineal se observa en la curvatura de las gráficas y está asociado a la aparición de efectos inerciales, favorecidos por la tortuosidad y la complejidad de la porosidad del material refractario. Así, la ecuación de Forchheimer proporciona una descripción más precisa del comportamiento del flujo gaseoso.

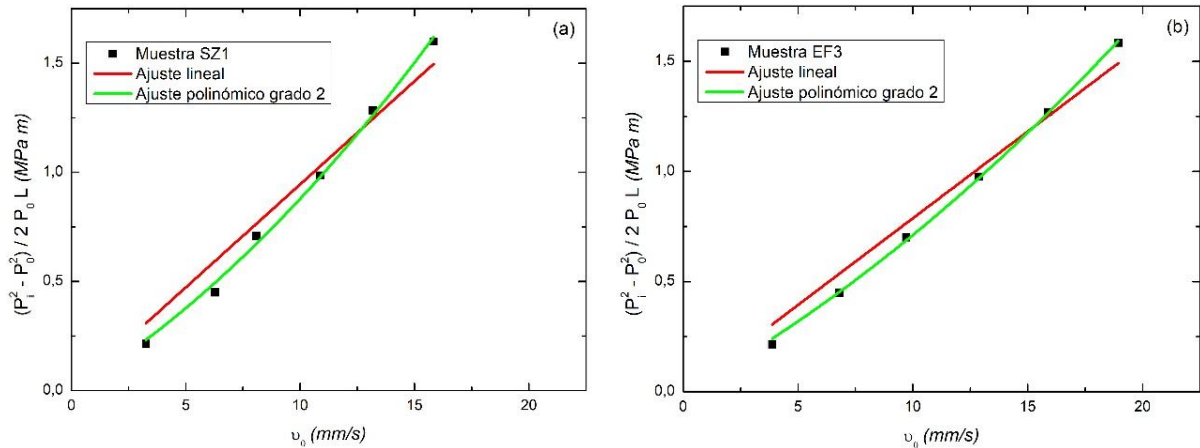


Figura 2: Curva de caída de presión en función de la velocidad superficial para (a) muestra SZ1 y (b) muestra EF3.

A partir de las curvas experimentales presentadas en la Figura 2 se realizaron un ajuste lineal, correspondiente a la ley de Darcy integrada, y un ajuste polinómico de segundo grado, correspondiente a la ecuación de Forchheimer. Del ajuste lineal se obtuvo la pendiente de la recta (m), la cual, junto con la viscosidad dinámica del nitrógeno (Tabla 1), permitió calcular la permeabilidad intrínseca ($k_g = \frac{\mu}{m}$). Del ajuste polinómico se determinaron los coeficientes B_1 y B_2 , asociados a los términos lineal y cuadrático, respectivamente. Posteriormente, empleando la ecuación de Forchheimer y considerando los valores de viscosidad dinámica y densidad del nitrógeno (Tabla 1), se calcularon la permeabilidad darciana o viscosa ($k_1 = \frac{\mu}{B_1}$) y el coeficiente no darciano o inercial ($k_2 = \frac{\rho}{B_2}$). Los coeficientes obtenidos de ambos ajustes y los parámetros de permeabilidad calculados se presentan en la Tabla 2.

Muestra	Modelo Darcy Integrada		Modelo Forchheimer			
	Pendiente ($\times 10^7$)	k_g ($\times 10^{-13} \text{ m}^2$)	B_1 ($\times 10^7$)	B_2 ($\times 10^9$)	k_1 ($\times 10^{-13} \text{ m}^2$)	k_2 ($\times 10^{-10} \text{ m}$)
SZ1	9,4478	1,86	6,3202	2,4636	2,78	4,69
EF3	7,8744	2,23	5,6694	1,4451	3,05	8,17

Tabla 2: Coeficientes obtenidos de los ajustes de la ley de Darcy integrada y de la ecuación de Forchheimer, y parámetros de permeabilidad calculados.

La formulación EF3 presenta una mayor permeabilidad darciana (k_1) respecto de SZ1, lo que indica que, a bajas velocidades de flujo, ofrece menor resistencia al paso de nitrógeno a través de sus poros (esto puede asociarse a un mayor tamaño promedio de poros). Además, EF3 mostró un coeficiente inercial (k_2) mayor al de SZ1, indicando una mayor influencia de los efectos inerciales a altas velocidades de flujo.

Las propiedades físicas de las formulaciones SZ1 y EF3, junto con el área penetrada por escoria (AP) determinada mediante análisis de imágenes de microscopía óptica, se presentan en la Tabla 3.

Muestra	Densidad (g cm^{-3})	Porosidad abierta (%)	Porosidad total (%)	AP (mm^2)
SZ1	2,84	6,8	13,4	8,04
EF3	2,95	4,6	6,2	5,02

Tabla 3: Propiedades físicas y área de penetración de escoria de los ladrillos refractarios MgO-C.

La formulación SZ1 presenta mayor porosidad abierta y total que EF3, pero menores valores de k_1 y k_2 . Esto sugiere que, a pesar de poseer una mayor porosidad o volumen de poros, su estructura porosa presenta una menor conectividad o una geometría menos favorable para el transporte gaseoso. Por ejemplo, un menor valor de k_1 resulta de una mayor fricción entre el gas (fluido) y el material poroso (refractario), lo que es asociado a una mayor área de contacto fluido-refractario; generalmente esta mayor área de contacto es vinculada a un menor tamaño promedio de poros. Estos resultados muestran que la permeabilidad no depende únicamente del volumen de poros que presenta el material poroso, sino también de su distribución, tamaño y conectividad.

Conclusiones

La caracterización de la permeabilidad gaseosa mostró que el flujo de nitrógeno en los refractarios MgO-C presenta desviaciones del comportamiento lineal a medida que aumenta la velocidad del gas. La ecuación de Forchheimer es el modelo más preciso para describir los datos experimentales obtenidos, ya que incorpora el término cuadrático necesario para medir los efectos inerciales generados por la estructura porosa.

A pesar de que la muestra EF3 resultó ser más compacta, presentó una permeabilidad viscosa (k_1) y un coeficiente inercial (k_2) superiores. Esto puede atribuirse a una mayor conectividad o tamaño de los poros en EF3 que facilitan el flujo viscoso (del gas) a bajas velocidades de manera más efectiva que en SZ1.

El ajuste de la ley Darcy integrada permitió determinar la permeabilidad intrínseca, siendo EF3 el material con mayor valor de k_g , lo que evidencia una menor resistencia al flujo viscoso del gas permeante.

En los ensayos de corrosión a 1600 °C, la muestra EF3 presentó una mayor resistencia a la infiltración y avance de la escoria hacia el interior del refractario, lo que es atribuido a su menor fracción/porcentaje de porosidad abierta.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta IA Gemini Notebook como recurso de apoyo para la revisión de distintas partes del trabajo y para la corrección y mejora de la redacción. Confirmando que luego de la utilización, los contenidos obtenidos fueron revisados, constatados y editados, asumiendo plena responsabilidad por el contenido presentado en el presente trabajo.

Referencias

ASTM International. (2007). *Standard Test Method for Permeability of Refractories (ASTM C577-07)*. West Conshohocken, PA.

De Bilbao, E., Loison, L., Hbiriq, Y., Orgeur, C., Brassamin, S., Tonnesen, T., & Poirier, J. (2018). *Intrinsic permeability of refractories from gas permeability measurements: Comparison of results*. *Ceramics International*, 44(3), 3201–3208. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.11.038>

Innocentini, M. D. M., Pardo, A. R. F., & Pandolfelli, V. C. (2000). *Modified pressure-decay technique for evaluating the permeability of highly dense refractories*. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(1), 220–222. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01175.x>

LMNO Engineering, Research, and Software, Ltd. (s. f.). *Gas viscosity calculator [Software]*. <https://www.lmnoeng.com/Flow/GasViscosity.php>

Stec, J., Smulski, R., Nagy, S., Szyszkiewicz-Warzecha, K., Tomala, J., & Filipek, R. (2021). *Permeability of carbon refractory materials used in a blast furnace hearth*. *Ceramics International*, 47, 16538–16546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.223>