

MECANISMOS DE ATAQUE ALCALINO EN LOS REFRACTARIOS DE HORNO ALTO.

II. ATAQUE ALCALINO EN LOS MATERIALES DE CARBONO Y CARBURO DE SILICIO.

D. CAMPOS*
K.R. SELKREGG*
Y. TAGAMI**

* The Carborundum Resistant Materials Company, Refractories Division,
Niagara Falls, New York, U.S.A.

** Tokyo Kokyu Rozai Company Lts. Tokyo, Japón.

RESUMEN

La revisión bibliográfica y los trabajos experimentales desarrollados parecen confirmar que existen tres mecanismos no excluyentes en el ataque de los refractarios de carbono por compuestos alcalinos: el efecto catalítico de dichos compuestos en la oxidación del carbono; la formación de compuestos de intercalación K-C, influenciada por la estructura cristalina de la materia prima utilizada para la fabricación del refractario de carbono y finalmente la formación de fases oxidadas condensadas en la porosidad del refractario con notables cambios volumétricos que originarían la destrucción del material por tensiones termomecánicas.

Los refractarios de carburo de silicio son en principio menos sensibles; al ataque por compuestos alcalinos, y los mecanismos están menos dilucidados. Parece claro que es mucho más grave el ataque en fase líquida que en fase gaseosa y que en todo caso el ataque está muy condicionado por la naturaleza del aglomerante utilizado, si bien finalmente, el propio grano de CSi puede reaccionar igualmente con las fases agresivas. La presencia de fases fácilmente oxidables en el aglomerante parece ejercer un efecto determinante. Un buen sistema de refrigeración puede disminuir las barreras térmicas y mejorar el comportamiento del material.

SUMMARY.

The literature survey and the experimental work developed seem to confirm that there are three non-excluding mechanisms in the attack of carbon refractories by alkaline compounds: the catalytic effect of these compounds in the oxidation of carbon; the formation of K-C insertion compounds, influenced by the crystalline structure of the raw material used in the fabrication of the carbon refractory and finally, the formation of oxidized phases condensed in the porosity of the refractory with remarkable volumetric changes that would originate the destruction of the material by thermomechanical stresses.

Silicon carbide refractories are less sensitive to the attack by alkaline compounds and the mechanisms are less clarified. It appears clear that the attack in the liquid phase is much more serious than in the gaseous phase and that, in any case, the attack is greatly conditioned by the nature of the binder used, although finally the grain of SiC can also react itself with the aggressive phases. The presence of phases easily oxidized in the binder seem to have a determinant effect. A good cooling system can decrease the thermal barrier and improve the performance of the material.

RESUME

La révision bibliographique et les travaux expérimentaux développés semblent confirmer qu'il existe trois mécanismes non exclusifs dans l'attaque des réfractaires de charbon par des composés alcalins: l'effet catalytique de ces composés dans l'oxydation du charbon; la formation de composés d'intercalation K-C, influencée par la structure cristalline de la matière Première utilisée pour la fabrication du réfractaire de charbon; et finalement, la formation de phases oxydées condensées dans la porosité du réfractaire avec de notables changements volumétriques qui origineraient la destruction du matériel partensions thermomécaniques.

Les réfractaires de carbure de silice sont, en principe, moins sensibles à l'attaque par composés alcalins, et les mécanismes se trouvent moins dilucidés. Il paraît claire que, c'est beaucoup plus grave l'attaque en phase liquide qu'en phase gazeuse et qu'en tout cas, l'attaque est tres conditionné para la nature de l'agglomérant utilisé; si bien finalment, le propre grain de csi peut réagir avec les phases agressives. La présence de phases facilement oxydables dans l'agglomérant, semble exercer un effet déterminant. Un bon système de réfrigération peut diminuir les barrières thermiques et améliorer le comportement du matériel.

ZUSAMMENFASSUNG.

Eine Durchsicht des einschlägigen Schrifttums sowie die durchgeführten experimentellen Arbeiten scheinen zu bestätigen, dass die Anfressung kohlenstoffhaltiger feuerfester Materialien durch alkalische Verbindungen auf drei sich gegenseitig nicht ausschliessenden Mechanismen beruht, nämlich der Katalysewirkung dieser Verbindungen bei der Kohlenstoffoxidierung, der Bildung von durch das Kristalline Gefüge des für die Herstellung des C-haltigen feuerfesten Materials verwendeten Rohstoffes beeinflussten zwischengelagerten K-C-Verbindungen und schliesslich der Bildung kondensierter Oxidphasen in den Poren des feuerfesten Stoffes, wobei starke Volumenänderungen auftreten, die zur Zerstörung des Materials durch thermomechanische Spannungen führen können.

Die aus Siliziumkarbid hergestellten feuerfesten Stoffe sind grundsätzlich gegen den Angriff durch alkalische Verbindungen resistenter, doch sind die hierbei in Frage kommenden Prozesse noch weniger bekannt. Eindeutig scheint der Angriff in der Flüssigphase viel intensiver als in der gasförmigen zu sein; ferner wird er stark durch die Beschaffenheit des verwendeten Bindemittels mitbestimmt. Allerdings kann das CSi-Korn selbst mit den aggressiven Phasen in Reaktion treten. Das Vorhandensein leicht oxidierender Phasen im Bindemittel scheint eine entscheidende Wirkung auszuüben. Eine wirksame Kühlung kann die thermischen Schranken abbauen und das Verhalten des Materials günstig beeinflussen.

4.2. Refractarios de carbono

El interés sobre las reacciones entre los metales alcalinos y los refractarios de carbono no se debe sólo al ataque alcalino sobre este tipo de materiales, sino también a que el coque metalúrgico es atacado por los alcalinos en el horno alto experimentando una severa reducción de su resistencia mecánica. El coque se vuelve entonces friable, y la reducción de su tamaño de partícula hace bajar la permeabilidad de la carga, afecta la circulación de los gases en el horno y reduce seriamente la eficiencia del proceso.

Tras observar depósitos alcalinos en las placas refrigerantes de un etalaje revestido con refractarios de carbono, Nelson (18) estudió el efecto de tales depósitos en un refractario de carbono del 99% C (fabricado a partir de coque de petróleo) que contenía alrededor del 1% de cenizas. El análisis del depósito arrojó un 23% K_2O , 14% Na_2O , 37% CO_2 (presente en forma de carbonatos), y pequeñas cantidades de sílice y de óxidos de hierro, magnesio y calcio. Evidentemente, el material depositado en los etalajes consistió principalmente en carbonatos de potasio y sodio.

Nelson introdujo 50 g de este depósito (molido finalmente) en crisoles taladrados en los ladrillos de muestra; a su vez, los ladrillos se recubrieron con coque y se calentaron a temperaturas seleccionadas durante 24 horas. Se observó que los ladrillos de muestra quedaron seriamente agrietados en los experimentos entre 815 y 871°C, pero que apenas fueron afectados a temperaturas superiores e inferiores a las señaladas. En otra serie de experimentos, a 982°C, se usaron cianuros y carbonatos alcalinos como agentes agresivos: el carbonato sódico y los cianuros originaron un ligero agrietamiento de las muestras, pero el carbonato potásico (tanto solo como mezclado con CO_3Na_2) dió lugar a la desintegración de la muestra. Se concluyó que el CO_3K_2 es capaz de permear los ladrillos de carbono en fase gaseosa o en fase líquida, condensándose a continuación en la porosidad del refractario y originando su agrietamiento al solidificarse, aunque no se descartó la posibilidad de una reacción química entre el compuesto alcalino y el carbono a altas temperaturas.

Ciertos autores han explorado esta posibilidad de reacción química entre los álcalis y los refractarios de carbono. Halm (19) ha señalado que todos los tipos de refractarios de carbono pueden reaccionar a bajas temperaturas con el vapor de potasio para formar compuestos de intercalación tales como KC_8 , KC_{24} , KC_{36} , etc. En el caso del KC_8 , por ejemplo, la intercalación de iones K^+ entre los planos reticulares del grafito aumenta la distancia interplanar de 3,35 Å a 3,57 Å, lo que corresponde a una expansión teórica del orden del 60%. Así se explicaría la desintegración completa que se observa en las muestras de grafito, en condiciones de laboratorio, a temperaturas del orden de los 200°C. Por otra parte el coque de antracita (que constituye la base de un tipo de refractario de carbono usado en el horno alto) da en el laboratorio los mismos compuestos de intercalación que el grafito pero un hinchamiento mucho menor, debido a que la expansión volumétrica puede ser absorbida por la microporosidad interna del coque. Halm señala también que los compuestos de intercalación K-C son estables únicamente entre los 200°C y los 600°C, y se descomponen a temperaturas por encima de los 600°C; esta degradación del refractario a baja temperatura podría explicar el rápido deterioro de los etalajes de semi-grafito, ayudado por la baja resistencia a la abrasión que es inherente a este tipo de materiales. La aparición de compuestos de intercalación K-C ha sido confirmada por Hawkins y colaboradores (20) en la zona de bajas temperaturas del sistema C-CO-CO₃K₂; a temperaturas superiores a los 400°C se favorece la deposición del carbonato y bicarbonato de potasio (y del hidróxido) sobre la muestra de carbono.

Robinson, Schroth y Osterholtz han llevado a cabo un extenso estudio del ataque alcalino sobre los refractarios de carbono (21, 22), investigando tanto el efecto de la pre-

sencia de compuestos alcalinos en la oxidación del carbono por el CO_2 como el ataque del refractario por el álcali en fases gaseosa y líquida. La figura 12 muestra el comporta-

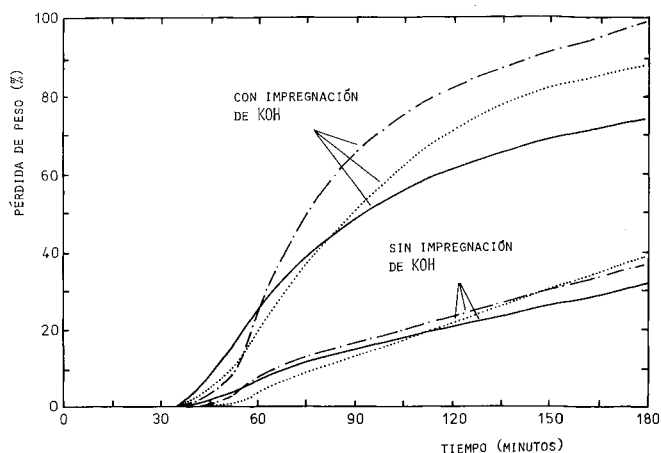


Fig. 12. Pérdida de peso de tres muestras de refractarios de carbono, con y sin impregnación de KOH, a 1100°C en atmósfera de CO_2 . Según Robinson et al. (21).

miento de tres muestras de refractarios de carbono, con y sin impregnación previa con KOH, que fueron calentadas rápidamente a 1100°C en atmósfera de CO_2 . Las muestras eran cubos de 6 mm de lado; la impregnación se realizó sumergiendo las muestras en una solución saturada de hidróxido potásico, seguida de un secado a 110°C (las muestras adsorbieron entre un 3% y un 5% de su peso en hidróxido potásico). La figura 13 ilustra el efecto de una

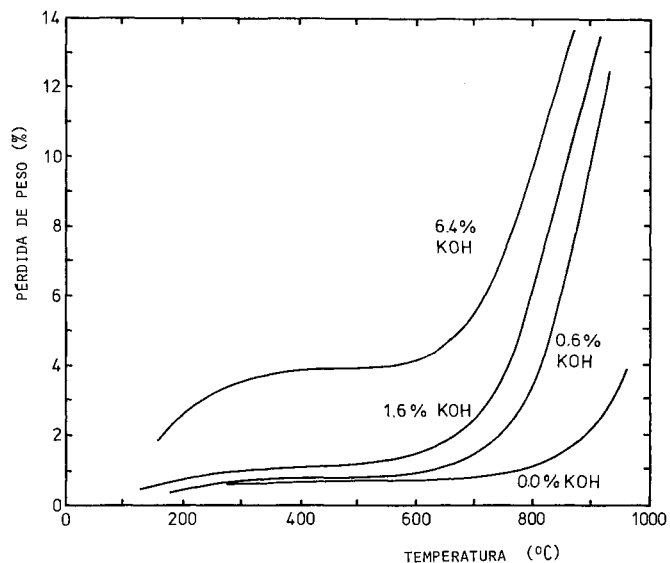


Fig. 13. Pérdida de peso, en función de la temperatura, en atmósfera de CO_2 , de una muestra de refractario de carbono prensado en caliente, con impregnación alcalina. Según Robinson et al. (21).

impregnación similar en una muestra de refractario de carbono que contenía un 20% de grafito y 9.4% de cenizas, también en atmósfera de CO_2 . Se deduce por tanto que la presencia de compuestos alcalinos influye grandemente en la oxidación del refractario por CO_2 , elevando la velocidad de la reacción y reduciendo la temperatura de iniciación del proceso a los 650-700°C. Sólo los refractarios de carbono con un alto porcentaje de cenizas (del orden del 60% o superior) no se mostraron afectados por la impregnación con el hidróxido de potasio. Los autores hacen notar que este tipo de ataque origina la desintegración y desmoronamiento de la muestra en vez de agrietamiento.

Los mismos autores han llevado a cabo una serie de experimentos en el aparato que se muestra esquemáticamente en la figura 14, con el objeto de estudiar el ataque

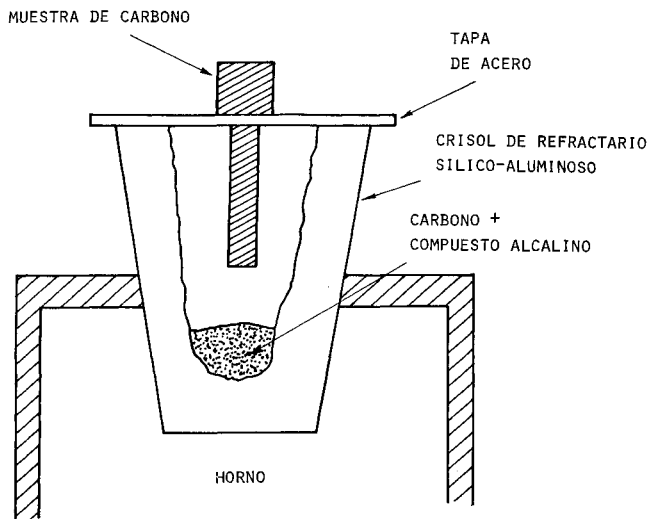


Fig. 14. Aparato para el ensayo de ataque por vapor de potasio, de Robinson et al. (21).

de los refractarios de carbono por vapores alcalinos. Las muestras quedan suspendidas sobre el compuesto alcalino fundido, de manera que exista un gradiente térmico a lo largo de las probetas. Se encontró que el ataque de los vapores alcalinos es muy pequeño o nulo si se elimina toda posibilidad de la existencia de oxígeno en la atmósfera: se observaron depósitos alcalinos en la parte superior de las probetas, pero no se encontró ningún tipo de agresión bajo este depósito. Se observó ataque, sin embargo, al volver a calentar la probeta, tras la deposición de la capa alcalina, de manera que este depósito fundiera. Estos experimentos pusieron de relieve la importancia de la atmósfera: una atmósfera de CO_2 originó el deterioro de todas las muestras de carbono ensayadas, mientras que el ataque era mínimo en atmósferas de Ar o CO (incluso si se apreciaban en estos casos depósitos importantes de materiales alcalinos sobre las probetas).

Los mismos autores han estudiado el ataque alcalino en fase líquida usando probetas de dimensiones 25 x 19 x 19 mm con una cavidad (de 12 mm de diámetro y 7 mm de profundidad) excavada en una de las caras. En esta cavidad se puso hidróxido potásico y carbonato potásico, y las probetas se calentaron en un horno tubular en condiciones de atmósfera controlada. En atmósfera de argón, el ataque resultó en agrietamiento severo de la muestra a temperaturas superiores al punto de fusión del compuesto considerado (360°C para el hidróxido y 891°C para el carbonato potásico); se explicó este fenómeno como resultante de la penetración del compuesto alcalino en estado líquido en la porosidad del refractario y su posterior reacción con el carbono formando compuestos de mayor volumen específico. Los productos de reacción no pudieron ser identificados en la mayor parte de los casos, pero se observaron indicaciones de la formación de carbonato potásico a partir del KOH.

Chow y Lu (23) han estudiado el ataque de coque, refractarios de carbono y grafito de electrodo por vapores de potasio a presiones parciales entre 10^{-4} y 10^{-2} bar, a 1000°C , usando argón como gas de arrastre. Las muestras de refractario de carbono estudiadas consistían en una matriz grafitica junto con partículas carbonosas ópticamente isótropas; estas muestras quedaron agrietadas tras haber sido expuestas a la acción del vapor de potasio, a una presión parcial de 10^{-2} atm, durante hora y media, y se observó que el agrietamiento afectaba principalmente a las partículas carbonosas que, además, mostraban un nivel de absorción de potasio cinco veces superior a la mostrada por la matriz grafitica. Las muestras de grafito de electrodo, por el contrario, sólo absorbieron un 0,2% en peso de potasio y apenas si mostraron indicios de ataque. Con las muestras de coque se observó que la severidad del ataque

alcalino (medido por la absorción de potasio y por el nivel de agrietamiento) era mayor cuanto menor era la temperatura en la zona $800-1100^\circ\text{C}$.

En resumen, el panorama que se obtiene al repasar los estudios publicados sobre el ataque alcalino de los refractarios de carbono es bastante menos claro que el proporcionado por un estudio similar referido a los materiales del sistema sílice-alúmina. Para los refractarios de carbono se han propuesto tres mecanismos básicamente diferentes:

a) El efecto catalítico de los alcalinos en la oxidación del carbono por el CO_2 , tal como han demostrado Robinson y colaboradores. Parecería que este mecanismo no debiera ser muy importante en las condiciones del horno alto ya que, según la ecuación de equilibrio de Boudouard, la atmósfera del horno debe ser rica en CO (no en CO_2). Se debe señalar, sin embargo, que en el horno alto se dan de hecho condiciones de oxidación del refractario, y que desde luego existe una zona oxidante justo encima de la línea de toberas, donde el viento ha oxidado el coque a CO_2 pero éste aún no ha reaccionado con más coque para formar CO. En condiciones ideales, ésta debiera situarse hacia el centro del horno y no en contacto con la pared refractaria de los etalajes; pero bajo determinadas circunstancias (una porosidad de la carga demasiado baja, o bien una velocidad del viento insuficiente) puede muy bien extenderse hacia el revestimiento del etalaje y oxidar el carbono del refractario bajo la acción catalítica de los vapores de potasio. Este mecanismo atacaría la cara caliente del refractario.

b) La formación de compuestos de intercalación entre el refractario de carbono y el metal alcalino adsorbido. Los estudios de Halm sugieren que, en tal caso, los materiales de carbono de alta grafitización serían más sensibles al ataque alcalino que los refractarios que contengan una proporción alta de carbono amorfo. Chow y Lu, por otra parte, indican que el grafito absorbe mucho menos potasio que las partículas de carbono amorfo, pero se debe notar que su estudio se realizó a temperaturas en las cuales los compuestos de intercalación no serían estables. En cualquier caso, y puesto que estos compuestos de intercalación son inestables por encima de los 600°C , este mecanismo representaría un ataque en el interior de la pared refractaria por debajo de la isoterma de 600°C .

c) La formación de otros compuestos (carbonato potásico, por ejemplo) en la porosidad del refractario, originando productos de alto volumen específico que conduciría al hinchamiento y agrietamiento del revestimiento. El vapor de potasio puede penetrar el refractario a través de su porosidad abierta y reaccionar con carbono y oxígeno para formar carbonato en estado líquido que, al solidificar por debajo de los 891°C , destruiría mecánicamente el refractario. El carbono necesario para este proceso puede provenir del mismo refractario o del carbono depositado sobre él junto con el potasio; el oxígeno puede existir adsorbido en la porosidad del revestimiento, o bien puede difundirse hacia el interior del refractario desde la atmósfera exterior. Como en el caso de los compuestos de intercalación, este mecanismo representaría un ataque localizado en el interior del revestimiento (no en la cara caliente), y la isoterma crítica sería la del punto de fusión del carbonato de potasio (891°C).

Cualquiera de estos tres mecanismos propuestos es plausible, y sólo futuras investigaciones decidirán cuál es en realidad el mecanismo mediante el que son atacados los refractarios de carbono por los álcalis en las condiciones del horno alto. Es posible que dos procesos tengan lugar simultáneamente: el ataque de la cara caliente del refractario por el vapor de potasio (quizás una oxidación catali-

zada por el metal alcalino), combinado con la desintegración mecánica del revestimiento en el interior de la pared (debida a la formación de compuestos de intercalación K-C y a la deposición de sales alcalinas). Una interesante observación de Spirko parece apoyar esta idea (24): en las paredes del crisol de un horno alto se encontró, junto a una caja de refrigeración que se había obturado, una banda del refractario (carbono) severamente atacado y que mostraba una alta concentración alcalina (fig. 15). Esta banda de car-

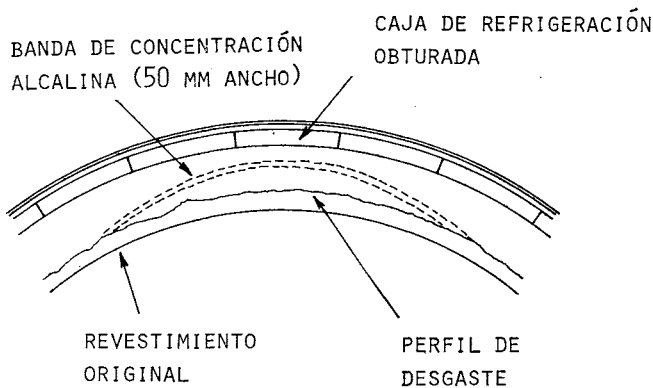


Fig. 15. Banda de concentración alcalina en el revestimiento de carbono de las paredes de crisol de un horno alto. Según Spirko (24).

bono muy alterado tenía unos 50 mm de anchura y se encontraba aproximadamente hacia la mitad del espesor del revestimiento, siguiendo la isoterma irregular causada por el fallo de la caja de refrigeración. Por otra parte, el revestimiento de la pared del crisol (que era originalmente de 800 mm de espesor) había perdido 230 mm en la campaña de cuatro años. Es indudable que las condiciones en el crisol son distintas de las que imperan en los etalajes; pero también es un hecho que los etalajes de carbono y semi-grafito suelen desaparecer relativamente pronto a lo largo de la campaña, de manera que por tanto no suele ser posible el hacer una investigación post mortem del refractario. Tendremos por tanto que contentarnos principalmente con estudios de laboratorio para intentar dilucidar el mecanismo exacto de ataque alcalino en los refractarios de carbono para horno alto.

4.3. Refractarios de carburo de silicio.

Los refractarios de carburo de silicio están sustituyendo progresivamente a los materiales de alúmina y de carbono en el revestimiento de las zonas críticas del horno alto tales como línea de toberas, etalajes, vientre y parte superior de la cuba. Una de las razones es su mayor resistencia

al ataque alcalino, tal como se ha puesto de manifiesto en numerosos estudios. Shimada y colaboradores (5), e Higuichi (16) han mostrado que el módulo de rotura en caliente de los refractarios de CSi ligados con CSi no decrece apreciablemente bajo la influencia de una atmósfera de vapor alcalino: compárese la figura 16 con la figura 9 (en la primera

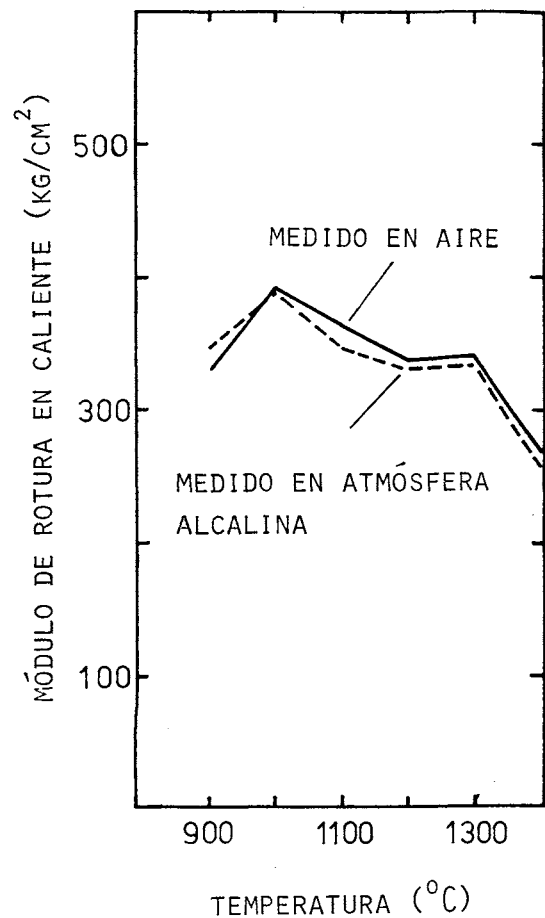


Fig. 16. Módulo de rotura en caliente, en atmósfera de vapor alcalino, de un refractario de CSi ligado con CSiβ. Según Shimada et al. (5).

parte de este trabajo). Hiragaushi y colaboradores (4) han estudiado el efecto del ataque alcalino en fase gaseosa sobre refractarios de diversos tipos, a temperaturas entre 800 y 1300°C, y han comparado los resultados con el comportamiento de estos refractarios en servicio en la parte baja de cuba de un horno alto. El material más resistente, dentro de la gama de refractarios estudiados tanto en el laboratorio

TABLA I

Resultados del ensayo combinado de ataque alcalino, ataque por escoria y choque térmico.			
Según Ko et al. (25).			
Refractario	Número de muestras	Desgaste* (%)	Estado de la muestra tras el ensayo
CSi ligado con Si ₃ N ₄	1	1,11	No agrietado
CSi auto-ligado	1	2,64	No agrietado
93% Al ₂ O ₃	1	7,12	Muy agrietado
Alúmina-cromita	2	0,80	Muy agrietado
60% Al ₂ O ₃	2	16,64	Ligeramente agrietado
60% Al ₂ O ₃ alquitranado	1	22,86	Ligeramente agrietado
Carbono núm. 1	1	53,50	No agrietado
Carbono núm. 2	1	81,12	No agrietado

(*) Reducción del área transversal de la muestra tras el ensayo. En el caso de más de una muestra de un mismo material, se indica la media.

como en el horno alto, fue un refractario de carburo de silicio ligado con nitruro de silicio (Si_3N_4): el desgaste de este material en el horno alto resultó ser cuatro veces menor que el desgaste de un refractario del 90% Al_2O_3 y de otro refractario del 55% Al_2O_3 . Ko y colaboradores (25) han llevado a cabo un estudio de ocho materiales refractarios diferentes para uso en los etalajes y parte baja de cuba, incluyendo dos tipos de refractarios de CSi, tres de alta alúmina, uno de alúmina-cromita, y dos tipos de refractarios de carbono. Las probetas se sometieron en primer lugar a un ataque alcalino (mediante carbonato potásico y coque) a 1000°C durante 5 horas, tras el cual se secaron a 110°C . Con estas probetas atacadas se revistió un horno rotatorio de laboratorio que se cargó con 800 g de escoria siderúrgica. El horno se calentó a 1500°C (a lo largo de 20 minutos) y se mantuvo a esta temperatura durante 40 minutos, tras lo cual se coló la escoria y se enfrió el horno rápidamente mediante aire comprimido. La tabla I muestra los resultados de este ensayo combinado de ataque alcalino, ataque por escoria, y choque térmico. La columna denominada "desgaste" muestra la reducción del área transversal de las probetas tras el ensayo, y constituye un indicador del desgaste en la cara caliente. La última columna muestra el estado de agrietamiento de las probetas. Los refractarios de alúmina y de alúmina-cromita mostraron un desgaste relativamente bajo, pero quedaron agrietados en el ensayo. La muestra del 60% Al_2O_3 sólo mostró un ligero agrietamiento, pero en cambio sufrió un fuerte desgaste. Los refractarios de carbono quedaron prácticamente destruidos en el ensayo, mientras que las probetas de carburo de silicio no mostraron ningún agrietamiento y sólo un ligero desgaste en cara caliente.

Existen abundantes datos sobre el ensayo alcalino de los refractarios de carburo de silicio y sobre su comportamiento en condiciones de servicio en el horno alto, pero no se dispone de mucha información sobre los mecanismos de la reacción con este tipo de materiales. Gugel y colaboradores (26) han descrito unos experimentos de impregnación de refractarios de CSi con escoria rica en álcalis en los que las probetas estaban sometidas al mismo tiempo a un gradiente térmico. Tal como muestra la figura 17, los

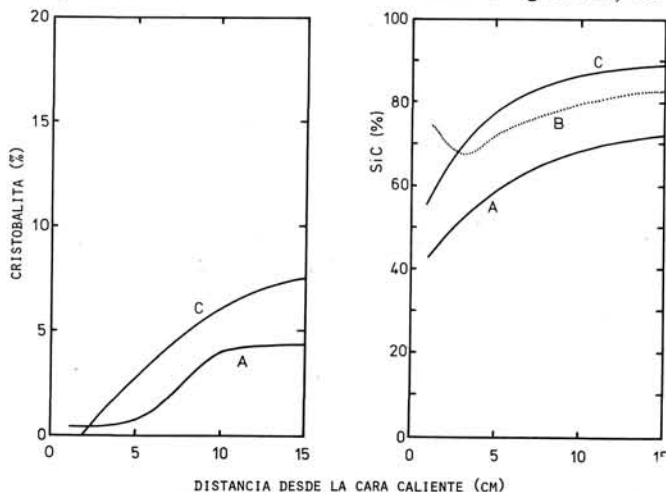


Fig. 17. Contenido de cristobalita y CSi de refractarios de CSi tras ataque por escoria alcalina en cara caliente A = CSi ligado con sílice y óxidos metálicos; B = CSi ligado con Si_3N_4 ; C = CSi ligado con arcilla. Según Gugel (26).

materiales de CSi ligados con sílice y silicatos perdieron progresivamente su componente de cristobalita en los primeros 15 cm tras la cara caliente. La reducción del contenido de CSi en la zona cercana a la cara caliente no se atribuyó al ataque sobre el grano de carburo de silicio, sino a que la infiltración de escoria en la porosidad del refractario da lugar a un menor porcentaje de CSi sobre el total del material. En realidad, el examen microscópico de las probetas atacadas mostró que la escoria sólo había atacado la fase ligante y no el grano de CSi. Al examinar

las probetas del material ligado con arcilla bajo el microscopio electrónico se observó que los granos de carburo de silicio se encuentran originalmente rodeados por una película de cristobalita que forma la frontera entre la partícula de CSi y el ligante, y que resulta atacada selectivamente por la escoria alcalina.

Los estudios realizados en nuestros laboratorios sin embargo, sugieren que tanto la fase ligante como el grano de CSi pueden ser atacados por los álcalis, aunque con diferente severidad. Se usó una modificación del ensayo de ataque alcalino en fase líquida (27) en el que las probetas (de dimensiones $150 \times 25 \times 25$ mm) se rodean por coque y carbonato potásico en un crisol de acero inoxidable. El tratamiento térmico consiste en dos ciclos de 3 horas cada uno a 927°C . En ensayos de rutina se mide el cambio en el peso de las muestras, a lo que se añade en ciertos casos la medida del módulo de rotura y del módulo de elasticidad tras el ensayo. El ataque alcalino en fase líquida es generalmente más intenso que el mismo ataque en fase gaseosa: la parte de las probetas que queda en contacto con el líquido durante el ensayo muestra generalmente un ataque mucho más importante que las zonas de las mismas probetas que quedaban por encima de la superficie líquida. Este ensayo proporciona unos valores para la variación de peso de las probetas que son reproducibles y que permiten diferenciar los diversos refractarios de CSi.

En la gama de materiales de CSi que se han ensayado mediante este procedimiento, se han encontrado resultados que van desde una pérdida de peso del 1% (aproximadamente) hasta la destrucción total de la probeta (fig. 18).

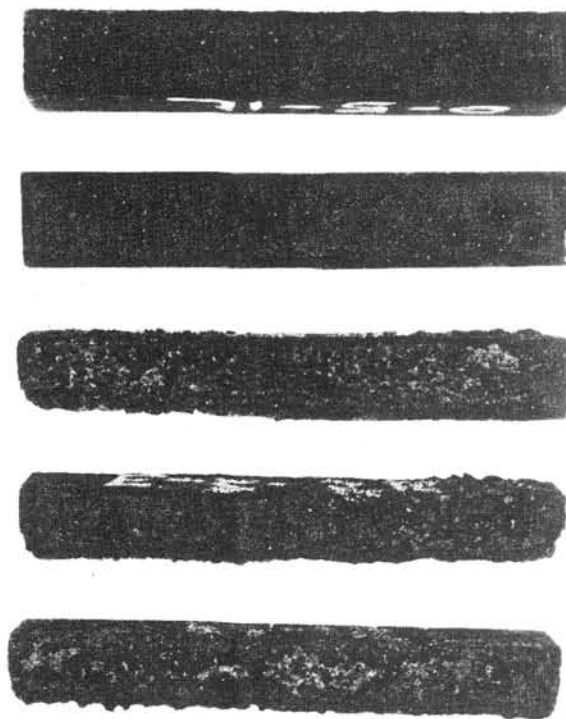


Fig. 18. Probetas de diversos refractarios de CSi tras ataque por carbonato potásico fundido.

La pérdida de peso se debe principalmente a la desintegración gradual del producto, aunque ocasionalmente se observa también la existencia de grietas. El examen por difracción de rayos X del producto (pulverulento) tras el ensayo, en el caso de los refractarios de CSi ligados con Si_3N_4 , mostró solamente picos de difracción correspondientes a estos dos compuestos, e indicaciones que sugieren la existencia de una fase vítrea con un alto contenido de compuestos siliciosos imperfectamente cristalizados.

Se vió que algunas de las muestras de refractarios de CSi contenían un alto nivel de oxígeno, y que estos productos eran en general mucho más sensibles al ataque por el car-

bonato potásico fundido. El oxígeno puede existir en ciertos refractarios de CSi en forma de oxinitruro de silicio (Si_2ON_2), pero en el curso de este estudio no se ha encontrado ninguna indicación de que la presencia de Si_2ON_2 (al menos en contenidos relativamente bajos) haga disminuir la resistencia al ataque alcalino de los refractarios ligados con Si_3N_4 . Parece pues que hay otros compuestos oxidados, diferentes del Si_2ON_2 , cuya presencia afecta negativamente a la resistencia del producto al ataque alcalino; entre estos compuestos se encontrarían la cristobalita, la sílice en estado amorfo o parcialmente cristalino, y los silicatos de hierro. Lo cual no es extraño si se considera que, en los materiales refractarios del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la matriz ligante rica en sílice es la fase que antes reacciona con el agente agresivo alcalino tal como se ha visto en la primera parte de este trabajo.

Cierta información adicional se ha obtenido del examen de muestras de refractarios de CSi tras su uso en el etalaje de un horno alto. El etalaje estaba revestido con refractario de CSi ligado con Si_3N_4 y, al terminar la campaña del horno, se vió que la cara caliente del revestimiento estaba cubierta en ciertas zonas por una sustancia de color blanco cuyo análisis arrojó un alto contenido de óxidos de potasio y sodio en estado amorfo (pues la difracción de rayos X no detectó ninguna sustancia cristalina). Los testigos extraídos del revestimiento del mismo etalaje durante la campaña mostraban una frontera bien definida entre las zonas atacadas y no atacadas del ladrillo: en esta última (fig. 19) se apreciaba la fase de nitruro de silicio del ladri-

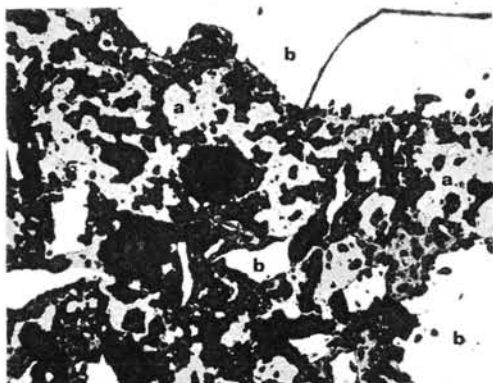


Fig. 19. Micrografía de la zona no afectada de un refractario de CSi ligado con Si_3N_4 usado en el etalaje de un horno alto. Esta zona se encuentra a unos 5 mm aproximadamente de la frontera entre las zonas atacada y no atacada que se muestra en la fig. 20. La zona oscura entre el ligante de Si_3N_4 (a) y el grano de CSi (b) es porosidad. Luz reflejada, 260 X.

llo original, bien distribuido, uniendo los granos de carburo de silicio; mientras que la zona atacada (a la derecha de la fig. 20) mostraba que la mayor parte del ligante de nitruro de silicio se había transformado en una fase vítrea, con una cierta reducción en el tamaño de los granos de carburo de silicio. Esta fase vítrea se ha identificado (mediante técnicas de rayos X con dispersión de energía y longitud de onda) como un vidrio de silicatos de potasio y aluminio conteniendo trazas de compuestos cristalinos como leucita ($\text{Si}_2\text{O}_6\text{KAl}$, detectada por difracción de rayos X). Una fase vítrea de composición similar se encontró en una muestra de refractario de CSi ligado con Si_3N_4 tras haber sido sometido al ataque alcalino según el ensayo ASTM C 454. La reducción del tamaño de grano CSi muestra que éste ha reaccionado también con el agente alcalino o con la fase vítrea resultante del ataque de la matriz de Si_3N_4 . Puesto que no se ha detectado carbono en esta fase vítrea, existe la posibilidad de que el CSi se haya oxidado a SiO_2 liberando CO (o CO_2), y que la sílice haya reaccionado a continuación con el compuesto alcalino para formar la fase vítrea. Nótese también la porosidad que rodea las partículas de CSi en la zona atacada de la fig. 20: este espacio entre el grano

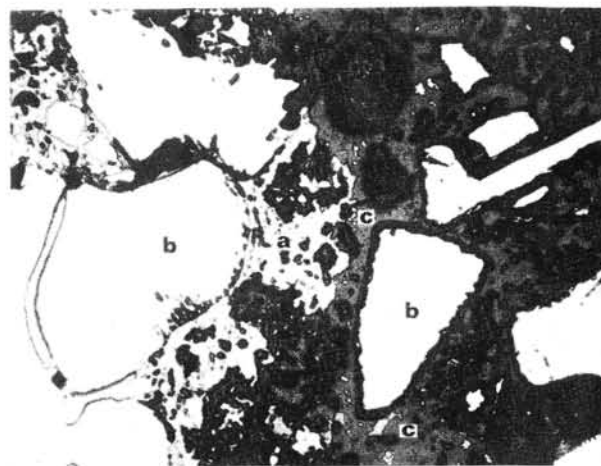


Fig. 20. Zonas afectada (derecha) y no afectada (izquierda) de la muestra de la fig. 19. La cara caliente en servicio se sitúa a la derecha, fuera de la figura. El ligante de Si_3N_4 (a) ha formado una fase vítrea (c) hacia el centro de la figura. Luz reflejada, 130 X.

de CSi y la fase vítrea es de unos $8\ \mu\text{m}$ de ancho, es decir, notablemente mayor que el espesor de la capa de cristobalita que rodea los granos de CSi en el refractario original; lo cual indica que no sólo esta capa de sílice, sino también parte del grano de CSi, ha desaparecido en la reacción. Probablemente el mecanismo sea la evaporación de Si en forma de SiO .

Se puede concluir en este punto que tanto el grano de CSi como la fase ligante son atacados por las sales fundidas de potasio, tal como han hecho notar Herron y Beecham (28). La reacción que tenga lugar con la fase ligante dependerá de la naturaleza de ésta. Si la fase ligante contiene sílice o silicatos, reaccionará bastante rápidamente con el agente agresivo alcalino tal como se ha puesto de manifiesto en la primera parte de este trabajo, dejando las partículas de CSi expuestas al ataque alcalino. La fase ligante de Si_3N_4 reaccionará formando una fase vítrea. En el caso del ligante de Si_3N_4 , la velocidad de reacción y la intensidad del ataque son, en general, mucho menores que para el caso del ligante a base de sílice o silicatos; es posible que la presencia de impurezas oxidadas en el ligante de Si_3N_4 desempeñen un papel importante en la reacción. En lo que se refiere a los refractarios de CSi denominados *auto-ligados* (cuya fase ligante es CSi β), no se dispone aún de información sobre el posible mecanismo de ataque alcalino. Al estudiar estos materiales en el ensayo de ataque alcalino por carbonato potásico fundido se han observado resultados muy diversos de un producto a otro, que van desde un ataque relativamente ligero hasta la casi total destrucción de la muestra. Parece pues que bajo la denominación común de "refractarios de CSi *auto-ligados*" se agrupan materiales bastante diferentes cuyos mecanismos de ataque alcalino aún no se han estudiado suficientemente.

El grano de carburo de silicio se ve atacado por el carbonato potásico en mucha menor medida que la fase ligante. La reacción parece tener lugar entre el agente alcalino y el grano de CSi, aunque no se debe descartar la posibilidad de que el CSi reaccione en realidad con la fase vítrea resultante del ataque del ligante. La película de cristobalita que rodea las partículas de CSi probablemente desaparezca rápidamente, pero parece claro que el ataque progresa luego en el mismo grano de CSi. Los productos de reacción no han sido identificados todavía.

Se ha observado que el ataque por carbonato potásico fundido es más intenso que el ataque por el potasio en fase gaseosa. Esta observación sugiere que, en el horno alto, el ataque alcalino en fase líquida puede desempeñar un papel importante en la destrucción del refractario. En la fig. 21 se representa un modelo según el cual el vapor de potasio, acompañado por CO , penetraría en la porosidad abierta del refractario y se condensaría en forma de CO_3K_2 en el

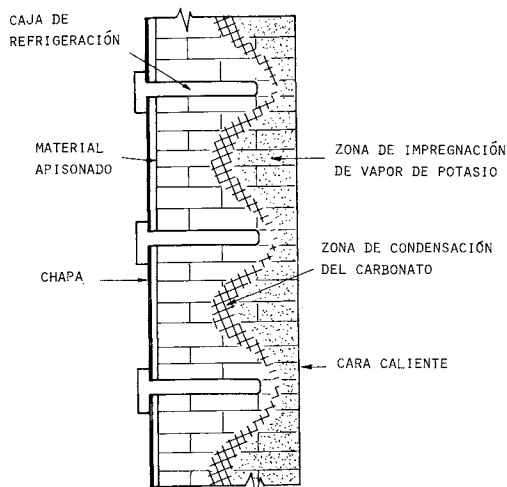


Fig. 21. Esquema del ataque alcalino por carbonato potásico fundido en el revestimiento de un horno alto.

interior de la pared refractaria, a lo largo de una isoterma conveniente. El oxígeno necesario para la condensación del carbonato lo proporcionaría el CO, el oxígeno adsorbido químicamente en la porosidad, o incluso el oxígeno atmosférico que se pueda difundir desde el exterior a través del revestimiento. El carbonato potásico en estado líquido atacaría el refractario en una zona comprendida entre los 891°C (punto de fusión del carbonato) y otra temperatura, aún no identificada, a la cual las especies alcalinas gaseosas serían la fase estable en vez del carbonato fundido. En resumen, la posición de esta zona de compuestos alcalinos en estado líquido quedará determinada por la temperatura en la cara caliente y el gradiente térmico a través del revestimiento, el cual a su vez dependerá del sistema de refrigeración empleado y de la conductividad térmica del sistema. Es muy importante, por tanto, el disponer de un buen sistema de refrigeración y el disminuir en lo posible las barreras térmicas representadas por el mortero y los materiales apisonados entre el refractario por una parte y la chapa y los elementos de refrigeración por otra. Este ataque por carbonato potásico fundido se desarrollaría simultáneamente con otro ataque en fase gaseosa que tendría lugar en la cara caliente del refractario, pero de importancia notablemente menor. En estudios futuros se intentará comprobar

la validez de este modelo y se tratará de identificar los productos de la reacción y los factores que influyen en el proceso.

5. CONCLUSION.

El ataque alcalino sobre los refractarios de horno alto está bien documentado en el caso de los refractarios sílico-aluminosos y de alta alúmina: se han identificado los productos de reacción, y se cree que la destrucción del refractario se debe a las tensiones mecánicas y termomecánicas ocasionadas por la formación de unos productos con un volumen específico y un coeficiente de dilatación térmica mayores que los del refractario original.

El caso de los refractarios de carbono no está todavía completamente aclarado. Los compuestos alcalinos pueden actuar como catalizadores en la oxidación del carbono; por otra parte, la formación de compuestos de intercalación K-C de fases oxidadas condensadas en la porosidad del refractario puede llevar a su destrucción mediante tensiones termomecánicas.

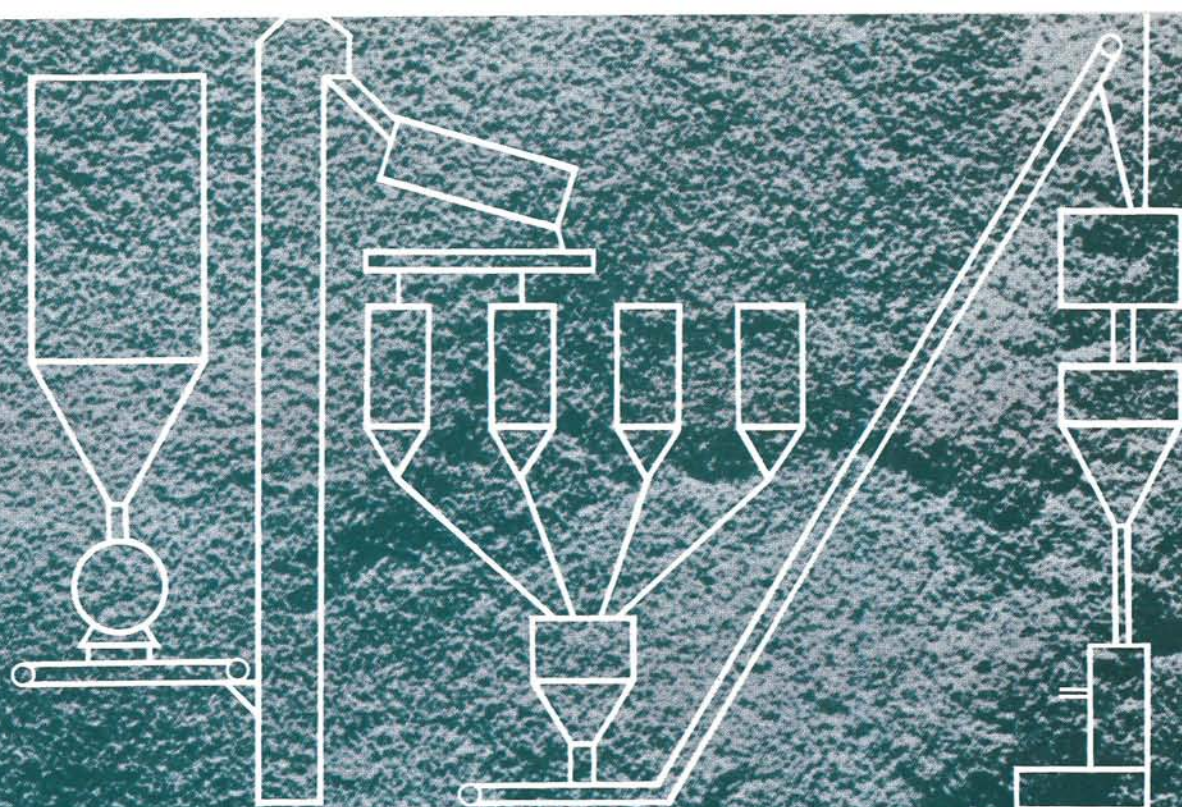
En lo que se refiere a los refractarios de carburo de silicio, se han presentado nuevos datos que muestran que el ataque alcalino sobre estos refractarios tiene lugar sobre todo en fase líquida, coexistiendo con un ataque en fase gaseosa, menos severo, en la cara caliente del revestimiento. Este modelo concuerda con la opinión expresada por Herron y Beecham (28) sobre la mínima temperatura crítica (T_c) para la ecuación de Koenig (29) para el cálculo del espesor de equilibrio en un revestimiento refractario. Según Herron y Beecham, la temperatura crítica para los refractarios sílico-aluminosos y de alta alúmina sería 593°C, correspondiendo a la desintegración por los alcalinos. Para los refractarios de carbono, T_c es de 800°C. Los refractarios de carburo de silicio se disuelven lentamente en las sales fundidas de los metales alcalinos, y T_c es de 871°C correspondiendo al punto de fusión del carbonato potásico que se condensa en la porosidad del refractario.

Parece pues que ni los refractarios a base de óxidos ni los refractarios de carbono pueden sobrevivir mucho tiempo al ataque alcalino en las zonas críticas del horno alto. Los refractarios de carburo de silicio, combinados con una refrigeración eficiente, presentan una resistencia mucho mayor al ataque alcalino, y su uso permitirá alargar las campañas del horno alto y conducirá a una mayor eficiencia del combustible (30).

BIBLIOGRAFIA

(Las referencias 1 a 17 se encuentran al final de la primera parte de este trabajo).

18. NELSON, R.T.: "Destructive Effect of Alkali on Carbon Brick", Amer. Ceram. Soc. Bull. 35 (1956) 5, 188.
19. HALM, L.: "Mecanisme d'Ataque des Réfractaires de Haut Fourneau en Bas de Cuve et Etalages", Commission Européenne des Hauts Fourneaux, Düsseldorf, Marzo 1979.
20. HAWKINS, R.J., MONTE, R.L., y WATERS, J.J.: "Potassium Attack of Blast Furnace Refractory Carbons", Ironmaking and Steelmaking Quarterly, núm. 3 (1974) 151.
21. ROBINSON, G.C., SCHROTH, P., y OSTERHOLTZ, C.L.: "Properties of Carbon Brick and Their Relative Significance in the Blast Furnace Environment", AISS Project 43-262.
22. SCHROTH, P., y ROBINSON, G.C.: "The Effects of Alkali Attack on Various Carbon Refractories", AIME Ironmaking Proc. 35 (1976) 303.
23. CHOW, C.K., y LU, W-K.: "Degradation of Coke in the Blast Furnace Due to Alkali Vapors", AIME Ironmaking Proc 38 (1979) 201.
24. SPIRKO, E.J.: "Discussion of 'The Effect of Alkali Attack on Various Carbon Refractories'", AIME Ironmaking Proc. 35 (1976) 318.
25. KO, Y.C., CHIEN, Y.T., LEE, T.F., y CHEN, K.J.: "Evaluation of Refractories for Bosh and Lower Stack of Blast Furnace". China Steel Corporation, Kaohsiung, Taiwan (sin fecha).
26. GUGEL, E., y otros: "Investigations of the Scorifications of Silicon Carbide Materials in the Blast Furnace". Stahl und Eisen 92 (1972) 4, 144.
27. HERRON, R.H. The Bethlehem Steel Corporation. Comunicación personal.
28. HERRON, R.H., y BEECHAM, C.R.: "Effect of Surface Alteration of Refractory Linings and Process Variables on Corrosion Kinetics by Ironmaking and Steelmaking Furnaces". Conferencia pronunciada en la reunión de la American Ceramic Society en Washington, D.C., 5 de mayo de 1981.
29. KOENIG, G., y WEIDEMUELLER, C.: "Wear of Refractory Blast Furnace Walls. New Concepts and Their Application". Stahl und Eisen 91 (1971) 2, 63.
30. BROWN, R.W.: "Properly Cooled Silicon Carbide Refractories, Another Major Milestone in Blast Furnace Technology". Industrial Heating, Agosto 1981.



**materias primas dignas
de su tecnica**

**A.G.S-
ARCILLAS
Y CHAMOTAS**

ARCILLAS Y CHAMOTAS a granel o bien trituradas en todas granulometrias siguiendo las especificaciones del consumidor : para industrias CERÁMICA, REFRACTARIO, METALÚRGICA, QUÍMICA, FUNDICIÓN, etc...

Representante para España:
ANTONIO SALA-Apartado 631-BILBAO
Tél. 431 39 59 - 431 40 81.

ARGILES ET MINERAUX A.G.S

Clérac - 17270 MONTGUYON - Tél. : (46) 04.17.11
Télex 790 297

