

**Tesista:** Marcos Moliné

**Título al que aspira:** Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

**Tema:** "Corrosión de refractarios MgO-C de uso siderúrgico"

**Directora de tesis:** Dra. Analía Tomba Martínez

**Co-director:** Dr. Pablo Galliano

**Lugar de Trabajo:** Facultad de Ingeniería, UNMdP

**Fecha de Defensa:** 13 de diciembre de 2021

**Jurados:**

Dra. Ana Paula Luz (Universidade Federal de São Carlos, Brasil)

Ing. Edgardo Fabián Irassar (Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires)

Dr. Pablo Martín Botta (CDS, Universidad Nacional de Mar del Plata)

**Resumen**

Los refractarios óxido-C, desde su aparición en el mercado en los ´80, se han consolidado como los principales materiales para el revestimiento de recipientes y piezas en contacto con fluidos metalúrgicos, acero líquido y escoria fundida. Dentro de esta familia, los refractarios MgO-C son los más utilizados en el revestimiento de trabajo de hornos de arco eléctrico, convertidores y cucharas. Las excelentes propiedades de este verdadero compuesto, donde cada componente aporta una cualidad única al material, promovieron el uso extendido de este producto en la industria, y generaron numerosa literatura sobre los principales factores que gobiernan su desgaste químico, mecánico y termomecánico. Pese a que la tecnología de estos materiales se encuentra en una fase madura, los requisitos siderúrgicos, cada vez más exigentes, obligan a continuar los trabajos de investigación en vistas a mantener o mejorar el rendimiento de estos refractarios. Incluso hay aspectos que aún requieren de una mayor atención, como es el efecto combinado de ciertas variables composicionales consideradas críticas sobre el comportamiento en servicio de los ladrillos.

La corrosión es la condición que más frecuentemente limita el tiempo de vida útil de los refractarios MgO-C, debido en parte a las elevadas temperaturas que prevalecen en el servicio, las cuales favorecen la reactividad química con el entorno, tanto gaseoso como líquido. En consecuencia, existe actualmente un amplio abanico de conocimiento generado en torno a este tema. Sin embargo, los estudios reportados sobre la oxidación de los materiales MgO-C, se han limitado casi exclusivamente a evaluar la reactividad frente al aire atmosférico, siendo poco exploradas otras condiciones que se producen durante el servicio del ladrillo, y que pueden tener un efecto similar sobre la pérdida de los componentes carbonosos. Por otra parte, aún quedan aspectos en relación al efecto de la composición del refractario sobre la resistencia a la corrosión por escoria que son cuestión de debate, como es el caso de la presencia de antioxidantes. Este trabajo de tesis se propone realizar un análisis sistemático de la influencia de variables composicionales consideradas críticas sobre distintas situaciones en las que se produce la corrosión de refractarios MgO-C. Tales variables

corresponden al tipo de ligante (resina fenólica sola o combinada con alquitrán químicamente modificado), el contenido de grafito (8 o 12 % m/m) y la incorporación de antioxidante (aluminio). Los materiales utilizados en la tesis fueron diseñados y fabricados especialmente en planta con la metodología usualmente utilizada para los productos comerciales. A diferencia de la mayoría de las investigaciones reportadas en la literatura, que han sido llevadas a cabo en materiales preparados en laboratorio, el uso de materiales fabricados industrialmente facilita la extrapolación de resultados a las condiciones de planta.

En relación con las diferentes condiciones en las que se evalúa la corrosión de los refractarios MgO-C estudiados, se consideran situaciones a las que se enfrentan los ladrillos en el caso de ser usados como revestimiento de cucharas de acería, de forma que los resultados obtenidos no sólo sirvan para generar conocimiento básico en aspectos poco abordados o que no han sido completamente resueltos, sino que también impacten en la práctica industrial. En vista a estos objetivos, se abordaron las siguientes condiciones:

- La *corrosión gaseosa*, producto del contacto con atmósferas gaseosas de diferente contenido de oxígeno. Esta parte de la tesis está enfocada en el comportamiento del refractario y cómo las variables composicionales tienen injerencia en su degradación. Para llevar a cabo esta tarea, se utilizó un equipo que fue diseñado y construido en el marco de la tesis, que permite el seguimiento continuo de la evolución del peso de la muestra y de la concentración de oxígeno en la atmósfera.

- La *oxidación en aire en presencia de escoria* la cual, solidificada sobre el refractario, actúa como barrera al paso del oxígeno (lo cual se conoce en la práctica industrial, pero de lo cual no hay reportes en la literatura). Además del efecto de las variables composicionales sobre la oxidación por el aire atmosférico, se tiene en cuenta el hecho de que las escorias siderúrgicas pueden sufrir degradación al estar expuestas a la humedad y CO<sub>2</sub> ambiental, lo cual produce su pulverización, afectando su función protectora. Esta parte del trabajo de tesis también incluyó el diseño y construcción de un equipo y una metodología *ad-hoc* para los ensayos, la cual incorpora ensayos de oxidación luego de diferentes tiempos de estacionamiento de la escoria.

La *corrosión líquida*, en la cual se produce el ataque químico de la escoria fundida al refractario y se busca establecer, mediante un análisis sistemático, el efecto de las variables composicionales. Para los ensayos de laboratorio se implementó el método de crisol (ensayo estático) y se utilizó como herramienta de análisis la simulación termodinámica.

## **Abstract**

Since the appearance of oxide-C refractories in the market in the 80's, they have been used as the main materials for vessels' lining and parts in contact with metallurgical fluids: liquid steel and molten slag. Among them, MgO-C refractories are the most widely used in the working lining of electric arc furnaces, converters and ladles. The excellent properties of this true composite, where each component brings a unique quality to the material, promoted the wide use of this product in the industry, and the abundant literature on the main factors that govern its chemical, mechanical and thermomechanical wear. Even though the technology of these materials is in a mature stage, steelmaking requirements, increasingly demanding, make it necessary the continuous research work to maintain or improve their performance. There are even aspects that still require more attention, the combined effect of certain compositional variables considered as critical ones on the service behavior of the bricks.

The lifetime of MgO-C refractories is most frequently limited by corrosion, due to the high temperatures on service, which favor their chemical reactivity with gases and liquids present in their environment. Consequently, a great knowledge has been currently generated around this topic. However, the reported studies regarding the oxidation of MgO-C bricks have been limited almost exclusively to the reactivity against the atmospheric air, with few searches under other conditions that occur during the brick service, which may have a similar effect on carbonaceous components loss. On the other hand, there are aspects in relation to the effect of the refractory's composition on its slag corrosion resistance that are still in discussion, such as the case of antioxidants. This thesis work aims to carry out a systematic analysis of the influence of compositional variables considered as critical ones on different situations in which the corrosion of MgO-C refractories occurs. Such variables correspond to the type of binder (phenolic resin alone or combined with chemically modified tar), graphite content (8 or 12 wt.%) and antioxidant addition (aluminum). The materials used in the thesis were designed and manufactured specially in plant with the methodology usually used for commercial products. Unlike most of investigations reported in the literature which have been carried out on materials prepared in laboratory, the use of industrially manufactured bricks facilitates extrapolation of the obtained results to the plant conditions.

Some conditions which the MgO-C bricks are exposed to when they are used as lining for steelmaking ladles are evaluated, so that obtained results not only can be used to generate basic knowledge in aspects little explored, or not completely resolved, but also have impact on the industrial practice. In view of these objectives, the following conditions were addressed:

- *Gaseous corrosion*, produced by contact with gaseous atmosphere of different oxygen content. This part of the thesis is focused on refractory behavior and how compositional variables impact on its degradation. This task was carried out using an equipment designed and built *ad-hoc* for this thesis which allows the simultaneous monitoring of sample weight and oxygen concentration in the atmosphere in tracking.

- *Oxidation in air in presence of a slag layer* solidified over the refractory surface, which acts as an oxygen barrier (this phenomenon is known in the industry, but there are no reports in the literature). In addition to the effect of compositional variables on the oxidation by atmospheric air, the fact that steelmaking slags can suffer degradation when they are exposed to environmental humidity and CO<sub>2</sub> producing pulverization and affecting its protective function is considered. This part of the thesis also included the design and construction of an equipment, and the implementation of an *ad-hoc* methodology which incorporates oxidation tests after different storage times.

- *Liquid corrosion*, in which the chemical attack of the molten slag to the refractory occurs, and the effect of compositional variables is evaluated through a systematic analysis. For laboratory tests, a crucible method (static test) was implemented, and the thermodynamic simulation was used as a tool for the analysis of results.