

ARTICULO DE REVISION

Refractarios de magnesia-grafito

C. ALVAREZ, E. CRIADO, C. BAUDIN

Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC)

RESUMEN. Refractarios de magnesia-grafito.

El desarrollo de los materiales refractarios básicos ha estado asociado a cambios experimentados en los procesos siderúrgicos, particularmente en el área de los convertidores. En el presente trabajo se hace una revisión pormenorizada de su evolución desde los materiales convencionales de dolomía aglomerados con breas y alquitranes hasta el empleo de grafito de forma masiva.

El empleo del grafito como uno de los componentes mayoritarios dota a los refractarios básicos de características diferenciales fundamentales, en lo que se refiere a los procesos de fabricación y a los comportamientos termoquímico y termomecánico.

La estabilidad de los refractarios de magnesia-grafito durante el uso viene determinada tanto por la agresión de factores externos como por la reducción carbotermal de la magnesia en el interior del material. Se examinan los mecanismos de degradación de estos materiales y la influencia que ejercen sobre ellos las características de las materias primas.

La adición de antioxidantes incrementa el rendimiento de los materiales de magnesia-grafito. Se revisan las principales propiedades de los materiales magnesia-grafito-antioxidante: resistencias a la oxidación y a la corrosión y propiedades mecánicas a alta temperatura y, se analizan las distintas aproximaciones teóricas al comportamiento termoquímico de estos materiales.

PALABRAS CLAVE. Refractarios, magnesia-grafito, siderurgia.

1. INTRODUCCION

A mediados de los años setenta se generalizó en la industria metalúrgica el empleo de refractarios de formulación compleja de tipo óxido -no óxido para revestimiento de convertidores, algunas cucharas de tratamiento de acero y línea de escoria de los hornos eléctricos de arco.

El proceso de fabricación del acero requiere unas condiciones químicas y de temperatura que condicionan el uso del refractario (1, 2). En particular, en los convertidores, el revestimiento debe soportar la acción del baño de acero y de la escoria a elevada temperatura. La misión de la escoria es la de retener los óxidos metálicos procedentes de la oxidación de las impurezas existentes en el baño de acero, por lo que, la escoria que se tiene en dichos convertidores no es

ABSTRACT. Magnesia-graphite brick refractories.

The development of basic refractories has been intimately related to changes in siderurgy. In this work, the evolution of these materials from conventional pitch and tar bonded dolomite to the ones which incorporate graphite as one of the main components is reviewed.

Graphite provides the basic refractories with distinct fabrication, thermochemical and thermomechanical characteristics. Stability during use of magnesia-graphite refractories is determined not only by external factors but also by carbothermal reduction of magnesia inside the brick. Degradation mechanisms in these materials and how they are affected by raw material characteristics are examined.

Antioxidants improve the performance of magnesia-graphite materials. The main properties of magnesia-graphite-antioxidants refractories: oxidation and corrosion resistance and high temperature mechanical behaviour are reviewed. Theoretical interpretations of their thermochemical behaviour are analyzed.

KEY WORDS. Refractories, magnesia, graphite, stainless steel fabrication.

fija, sino que evoluciona a lo largo del proceso metalúrgico. Indirectamente, esta escoria preserva al baño de acero de la oxidación.

Dado que el refractario utilizado para el revestimiento debe ser químicamente compatible con la escoria, de carácter básico, los refractarios utilizados originalmente eran de dolomía y han evolucionado hacia refractarios basados en periclasa. El desarrollo de los refractarios básicos ha estado estrechamente ligado a los cambios experimentados por la industria siderúrgica como consecuencia de la búsqueda de una mejora en la calidad del acero (3-8). La introducción de la colada continua ha implicado una subida de las temperaturas de proceso en el convertidor desde 1.500-1.600 °C hasta 1.650-1.700 °C. Por otra parte, las sollicitaciones mecánicas a las que se ve sometido el convertidor son mayores debido a su mayor tamaño y a los procesos de agitación del baño de acero.

En los convertidores, los refractarios están expuestos a sollicitaciones extremas debido a las altas tempe-

raturas ($>1.650^{\circ}\text{C}$) que se requieren para que se produzcan las reacciones metalúrgicas. Estas condiciones de trabajo implican distintos procesos de desgaste de los refractarios durante su uso (9-15), los cuales están íntimamente relacionados. Desde un punto de vista analítico, los tipos diferentes de degradación que sufre el refractario pueden englobarse en uno de los siguientes grandes grupos:

- Degradación de naturaleza termoquímica (corrosión), debida principalmente al ataque por la escoria y a la interacción del material con la atmósfera del convertidor (O_2 , CO , CO_2).
- Degradación de naturaleza termomecánica, originada por las variaciones y gradientes de temperatura, las tensiones originadas por la agitación del convertidor, el impacto de la carga y la abrasión combinada derivada de la presencia de gases, partículas y líquidos en movimiento.

La severidad, magnitud e importancia de las solicitaciones a las que se ve sometido el revestimiento refractario en el convertidor, varían con respecto a la zona: en la línea de escorias y el cono predominan solicitaciones de naturaleza termoquímica, en los muñones, la zona de carga y el fondo del convertidor predominan solicitaciones de naturaleza termomecánica, (9, 13, 15). De ahí que los refractarios, aún siendo del mismo tipo, tengan diferentes calidades según la zona (revestimiento zonal) (15).

2. REFRACTARIOS DE MAGNESIA

Los refractarios de magnesia-grafito son consecuencia de la evolución de los primeros refractarios de dolomía aglomerados con breas o alquitranes introducidos en el año 1870 (16-19). La escoria ataca de manera preferencial a la CaO de la dolomía, por lo que la optimización de estos materiales pasa por la sustitución gradual de la dolomía por periclase. Kappmeyer y Hubble realizaron, en 1970, una amplia revisión sobre la evolución de los materiales de dolomía y periclase aglomerados con breas, alquitranes y resinas (16), los cuales todavía se utilizan mayoritariamente en muchos países de Europa.

Los materiales de magnesita convencionales poseen muy buenas propiedades refractarias tales como alta resistencia a la compresión en frío ($\sim 400\text{-}800\text{ Kg/cm}^2$) y a temperatura elevada ($T_A \sim 1.500^{\circ}\text{C}$, bajo carga de 2 Kg/cm^2) y alta resistencia al ataque por escorias básicas (20). Sus propiedades se ven afectadas por dos problemas químicos fundamentales: la baja tensión de vapor de la periclase y la formación de fases líquidas como consecuencia de la presencia de impurezas en la magnesita original (21-23). Estas fases líquidas constituyen caminos preferenciales de ataque del refractario durante su uso.

White y col. han desarrollado toda una línea de investigación sobre las relaciones de compatibilidad de fases existentes en los sistemas de interés en el campo de los refractarios básicos. En el sistema MgO-CaO-SiO_2 (22), las temperaturas de formación de la primera fase líquida son función de la relación CaO/SiO_2 . Para relaciones inferiores a 2, las composiciones están situadas en los triángulos de compatibilidad correspondientes a los puntos invariantes más bajos del sistema ($T = 1.320\text{-}1.387^{\circ}\text{C}$). Por el contrario, las temperaturas correspondientes a los puntos invariantes para las composiciones con relaciones CaO/SiO_2 superiores

a 2 son muy elevadas (periclase-calcia-silicato tricálcico, $T = 1.850^{\circ}\text{C}$, periclase-silicato dicálcico-silicato tricálcico, $T = 1.790^{\circ}\text{C}$).

Tanto las temperaturas de formación de líquidos como la naturaleza de éstos, están condicionadas por la presencia de otras impurezas tales como Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y TiO_2 . En el ya clásico libro de Rait (21) se efectúa una detallada revisión sobre el efecto de las impurezas presentes en la magnesita en las temperaturas de formación de fases líquidas. White y col. han estudiado el efecto de estas impurezas sobre la formación de espinelas y la mojabilidad de los granos de periclase por los líquidos de silicatos formados (23).

El empleo masivo de la magnesita de agua de mar, de elevada pureza pero alto contenido en B_2O_3 , planteó la necesidad de minimizar el contenido en dicho óxido debido a que disminuye notablemente la viscosidad de las fases líquidas formadas (24-26). La especificación actual para materiales de magnesita de alta calidad, recomienda que el contenido de B_2O_3 sea inferior al 0.02 % (27).

El ataque del material por la atmósfera del convertidor y por las escorias, depende tanto de los factores químicos anteriormente mencionados como de factores microestructurales. La accesibilidad de los factores atacantes viene determinada por la porosidad del material y el tamaño de los granos define la superficie atacable.

La reducción de la porosidad se consigue mediante procesos de prensado apropiados y tratamientos térmicos a temperaturas elevadas. No obstante, la fabricación de materiales de alta densidad implica la aparición de problemas termomecánicos debido al aumento de la rigidez del material (módulo de Young $\sim 70\text{ GPa}$) (8) como consecuencia del enlace cerámico MgO-MgO y la baja porosidad. Este hecho, unido al alto coeficiente de dilatación de la magnesia ($\sim 13.8 \cdot 10^{-6}\text{ C}^{-1}$) (20) y a su baja conductividad térmica ($\sim 4\text{ Kcal/mh}^{\circ}\text{C}$) (8), dota a los refractarios de magnesia de una pobre resistencia a las variaciones y gradientes de temperatura.

La necesidad de optimizar las características de la periclase dio origen al empleo de granos de periclase electrofundida, de baja porosidad interna y mayor tamaño ($50\text{ }\mu\text{m}$ en la periclase convencional y $300\text{-}400\text{ }\mu\text{m}$ en la periclase electrofundida) (28). Aunque la primera patente sobre el uso de periclase electrofundida para la fabricación de refractarios de magnesia data de 1899 (29), su uso no se generalizó hasta la segunda guerra mundial (14). La sustitución de toda la periclase convencional por periclase electrofundida no es factible desde un punto de vista económico, por lo que, únicamente se sustituye parte de la fracción fina (20-30 %), que es la más atacable, sobre todo en las zonas del convertidor expuestas a un mayor desgaste.

La revisión realizada por Kappmeyer y Hubble en 1970 (16) y, posteriormente, las realizadas por Fittchet y col., en 1984 (17), y por Michael y col., en 1985 (30), ponen claramente de manifiesto cómo todos los mecanismos de degradación mencionados anteriormente se ven afectados tanto por la cantidad como por la distribución del carbón residual formado a partir de los ligantes orgánicos después de los tratamientos de temperizado (eliminación de volátiles a una temperatura de $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$) y de coquizado (formación de enlaces C-C a temperaturas iguales o superiores a 900°C) y modificado durante el uso del material.

El carbón residual puede llegar a reducir la porosidad de los refractarios de periclase desde 18 hasta 12 % sin que ello implique un aumento de la rigidez del material. De hecho, una distribución óptima de este carbón, envolviendo a los

granos de periclusa, eliminaría el enlace cerámico y protegería a los granos de periclusa del ataque externo. Sin embargo, incluso en los materiales con mayores contenidos en carbón residual (5-7 %), la película de carbón formada tiene un espesor muy reducido (0.1-0.3 mm) y desaparece durante el uso debido a la baja resistencia a la oxidación que posee el carbón amorfo. Consecuentemente, aumenta la porosidad, el material se debilita frente a la abrasión por la escoria y se favorecen los contactos MgO-MgO.

El estudio de la influencia de las características del carbón residual en su resistencia a la oxidación demostró claramente que el grado de grafitización alcanzado por éste era determinante (16, 31). En Estados Unidos, durante la década de los setenta se ensayaron materiales en los que se añadían pequeñas cantidades de grafito a los aglomerantes orgánicos, pero este método de fabricación fue abandonado porque el grafito afectaba a las propiedades reológicas de los aglomerantes, dificultando el proceso de fabricación y no se obtenían mejoras en la resistencia de los refractarios a la oxidación (32).

3. REFRACTARIOS DE MAGNESIA-GRAFITO

La introducción masiva de los materiales de magnesia-grafito tiene lugar en la siderurgia japonesa en los años 1975-1980, aunque gran parte de los conceptos empleados procede de las experiencias, anteriormente mencionadas (16, 31, 32). El empleo de esta nueva familia de materiales se consolidó totalmente en Japón en la década de los ochenta (8, 33-37) (fig. 1). En la sesión inaugural de la Primera Conferencia Internacional de Refractarios que tuvo lugar en Tokyo (Japón) en 1983, se reconoce la importancia decisiva del empleo de grafitos en la industria de refractarios japonesa. En esta conferencia se dedicó una sesión específica a los problemas relacionados con los materiales de magnesia-carbón y, en las sesiones dedicadas a convertidores, cucharas y buzas sumergidas, se presentaron comunicaciones de grupos japoneses sobre materiales de carácter mixto óxido-grafito, recogidas en el libro de comunicaciones de la Conferencia (38, 39). A partir de entonces, el estudio de estos materiales se desarrolla rápidamente en América, Japón y Europa. En el coloquio internacional de refractarios

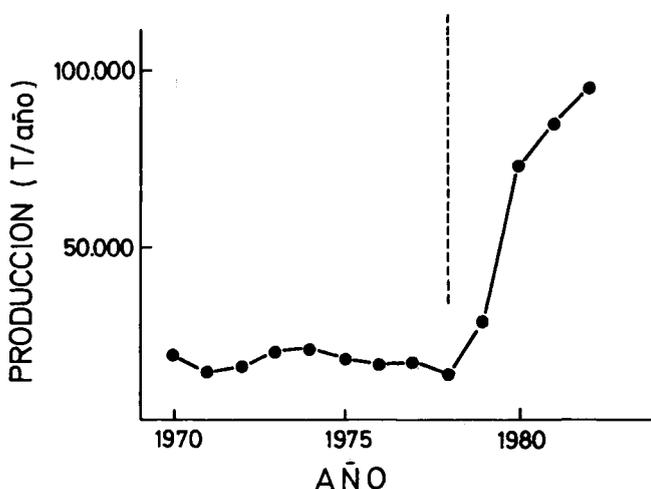


Fig. 1. Cambios anuales en la producción de refractarios MgO-C (8).

que tuvo lugar en Aquisgrán (Alemania), en 1984, dedicado a refractarios en convertidores (40), un 50 % de los trabajos presentados fueron de origen europeo.

En los materiales de magnesia-grafito, el grafito empleado de forma masiva (10-20 %) juega un papel cualitativamente diferente al que jugaba el carbón residual procedente de las breas, alquitranes y resinas (41, 42). Las propiedades que confiere el grafito a los refractarios básicos (fig. 2) modifican radicalmente las características en uso de estos

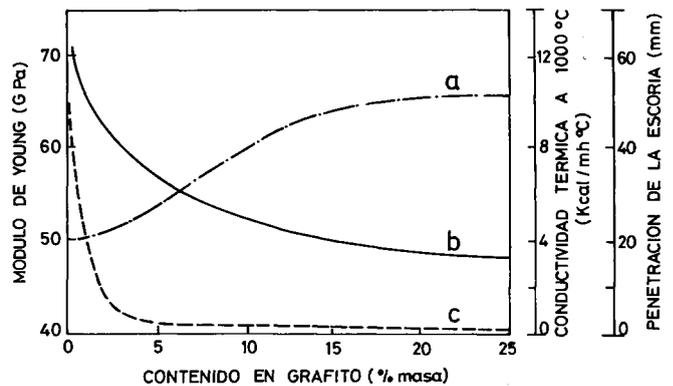


Fig. 2. Efecto de la adición de grafito en los refractarios MgO-C (8).

materiales. La no mojabilidad del grafito por el acero fundido y su mayor resistencia a la oxidación respecto al carbono amorfo originado a partir de los ligantes orgánicos, hacen que el ataque por las escorias y la formación de zonas decarburizadas se vean totalmente reducidos. Desde el punto de vista de las propiedades termomecánicas, la adición de grafito disminuye la rigidez del refractario, al evitar el enlace cerámico, y aumenta su conductividad térmica, mejorando sensiblemente la resistencia del material a las variaciones de temperatura. La menor decarburación del refractario durante el uso unido a su mayor capacidad para absorber las tensiones mecánicas, aumentan su resistencia a la abrasión.

El carácter mixto de estos materiales les dota de tres características diferenciales fundamentales:

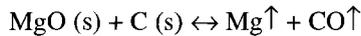
1. En relación a sus procesos de fabricación, no sintetizan según los métodos clásicos.
2. Respecto al comportamiento termoquímico, no son materiales termodinámicamente estables a altas temperaturas.
3. Respecto al comportamiento termomecánico, no obedecen las leyes clásicas de mecánica lineal.

El desarrollo de los materiales de magnesia-grafito ha tenido lugar de una manera fundamentalmente empírica, ligada a su uso en la industria siderúrgica. En general, el estudio de los mecanismos básicos que afectan al comportamiento de estos refractarios en uso ha estado rezagado respecto a su desarrollo.

3.1. Estabilidad química interna de refractarios MgO-C

El principal factor desestabilizante del equilibrio interno de los refractarios de MgO-C es la reducción de la periclusa

por el grafito, la cual conduce a la formación de magnesio gas y monóxido de carbono, de acuerdo con la siguiente ecuación:



Esta reacción tipo redox se conoce desde los trabajos iniciales de tipo termodinámico de grupos norteamericanos, previos al empleo del grafito como componente masivo del material y situados, por lo tanto, en la línea de optimización de los materiales convencionales (43-45). Las primeras evidencias experimentales en materiales comerciales de magnesia-grafito fueron analizadas por Uchimura y col. (46), otros trabajos de investigación orientados a evaluar las condiciones termodinámicas en que dicha reacción tiene lugar se recogen en las referencias (47, 48).

La temperatura a la cual tiene lugar la reducción carbotermal de la MgO por el C, cuando ambos compuestos son puros y en condiciones de presión de CO y de Mg de 1 atmósfera es, de acuerdo con los diagramas de Ellingham, 1.860 °C. Pero, esta temperatura puede disminuir significativamente en función de las impurezas y de las presiones parciales existentes en el interior del refractario. Los estudios de Carniglia (43) demuestran que esta temperatura puede disminuir considerablemente (hasta 1.600 °C) en función de las presiones de CO, hecho que ha sido comprobado en experiencias de grupos japoneses ($T = 1.650\text{-}1.670$ °C).

Debido al carácter gaseoso de los productos, la cinética de la reacción anterior está condicionada por la posibilidad de circulación de los gases producto en el interior del revestimiento y por la accesibilidad de los gases externos. Ambos fenómenos están relacionados y vienen determinados por la permeabilidad del material (49-52). Para determinar el mecanismo de reacción entre la periclasa y el grafito, Ishii y col. (47) utilizó sistemas modélicos formados por escama de grafito-grano de MgO sinterizada y escama de grafito-grano de MgO electrofundida, tratados en distintas atmósferas (Ar y CO) y a diferentes temperaturas (rango 1.600-1.750 °C). De la observación de los cambios sufridos en la superficie de la MgO libre y/o en contacto con grafito, dedujo que la velocidad de reacción en la superficie de los granos de MgO está determinada por las discontinuidades (impurezas, fronteras entre cristales) existentes en los mismos. Por el contrario, el ataque del grafito está condicionado por la facilidad de escape de los gases producto (Mg y CO). Este trabajo demuestra claramente que, además de la temperatura y de la atmósfera, la microestructura del material es un factor determinante de la velocidad de degradación del material.

La reducción carbotermal de la periclasa se produce en aquellas zonas del refractario donde las presiones parciales de oxígeno son más bajas ($\sim 10^{-18}$ atm.), fundamentalmente en la zona central (53). El gas metálico generado se difunde en función de los gradientes térmicos y de presión existentes en la pieza. Si la difusión tuviera lugar hacia el exterior del revestimiento, el Mg entraría en contacto con zonas donde la presión parcial de oxígeno es mayor ($\sim 10^{-2}$ atm), por lo que, en estas zonas se produciría una reoxidación del Mg formándose la llamada capa densa de periclasa. Esta capa sellaría los poros, reduciendo la penetración de las escorias y de los gases exteriores (53).

Las experiencias de determinación de propiedades mecánicas realizadas por Brezny y col. en laboratorio con muestras de pequeño tamaño (53, 54), demuestran la existencia de esta capa densa de MgO. Sin embargo, los estudios post-mortem de materiales MgO-C utilizados en conver-

tores, no han proporcionado una evidencia clara de la formación de dicha capa (55). Las discrepancias pueden explicarse en función de las distintas condiciones de gradiente de temperatura y presión a los que se ven sometidos los materiales. Estos gradientes son mínimos en las muestras utilizadas en laboratorio, por el contrario, en los convertidores existen gradientes de temperatura de hasta 1.500 °C y, la composición de la atmósfera en la cara caliente, es distinta a las existentes a través del espesor del revestimiento y en la cara fría. Por otra parte, la abrasión que sufre la cara caliente del refractario en uso puede arrastrar a la capa formada, dado que está constituida por micropartículas de MgO muy reactivas y que no han sido sometidas a ningún proceso de sinterización.

3.2. Estabilidad del material en contacto con los agentes externos

En los refractarios de magnesia-grafito es este último componente el que constituye la fase intergranular, por lo que determina el grado de cohesión del material y el aislamiento de la magnesia frente al exterior. Por lo tanto, la estabilidad de estos materiales en contacto con los agentes externos viene determinada fundamentalmente por la oxidación del grafito por la atmósfera del horno (O_2 , CO, CO_2) y los óxidos de hierro presentes en la escoria. La creación de zonas decarburizadas facilita la infiltración de las escorias y el arrastre por el baño de los granos de MgO.

En general se admite que el uso de grafito de alta calidad con unas características mineralógicas adecuadas reduce su grado de oxidación (56-58). Pero, dado que no es posible correlacionar los ensayos de oxidación del grafito en escamas con el comportamiento de la materia prima una vez mezclada y prensada en las piezas comerciales (10, 59-61), no es posible fijar unas normas generales para la selección del grafito más adecuado a cada aplicación.

Los métodos de fabricación con prensado a vacío o el uso de mezcladores de alto rendimiento, producen refractarios de baja permeabilidad y por ello, de mayor resistencia a la oxidación (50). El problema fundamental de estos métodos es que contribuyen a hacer más compleja la tecnología de fabricación, y por tanto, encarecen el producto.

3.3. Influencia de las características de las materias primas

Los apartados anteriores están íntimamente relacionados, afectan grandemente a la estabilidad interna del material y dependen de las características (pureza, tamaño de grano y densidad) de las materias primas utilizadas para la fabricación del refractario y del mismo proceso de fabricación. Existe un gran nivel de coincidencia en cuanto a la necesidad de maximizar el tamaño de grano de periclasa, al igual que en los refractarios de magnesia convencionales. La alta cristalinidad del grafito natural en escamas, lo hace adecuado para el uso refractario; en este caso, es preciso llegar a un compromiso entre el tamaño de las escamas y la posibilidad de fabricación de la pieza.

Existen numerosos trabajos que estudian de forma individualizada el papel de las impurezas y del tamaño de grano de las materias primas sobre las propiedades de los refractarios de magnesia-grafito. Respecto a la periclasa como materia prima pueden citarse (11, 14, 15, 53, 55, 62-67). En el caso del grafito se pueden referenciar (11, 15, 33, 55, 59, 63-65).

Sin embargo, hay pocos trabajos que relacionen la influencia recíproca de las impurezas de ambos componentes (33). A título de ejemplo, el trabajo de Foroglou y col. (62) estudia el efecto de las impurezas presentes en distintas materias primas de periclusa sobre los mecanismos de desgaste en refractarios de MgO-C, llegando a la conclusión de que la relación CaO/SiO₂ y el contenido en B₂O₃ y Al₂O₃ son factores de gran importancia para evitar la formación de fases líquidas y reducir el desgaste. Sin embargo, no hace mención a la influencia que pueden ejercer las impurezas del grafito sobre la relación CaO/SiO₂ de la periclusa o sobre las características de las fases líquidas formadas.

Un método de estudio global debería también abordar el tema de la interacción escoria-grafito-metal tal como plantea White y col. en sus trabajos sobre diagramas de equilibrio de fases para el estudio de la interacción entre la escoria y los refractarios básicos (68, 69).

4. REFRACTARIOS MgO-C-ANTIOXIDANTE

El empleo de antioxidantes en los materiales MgO-C viene determinado por la necesidad de incrementar su rendimiento, evitando la oxidación del grafito presente en los mismos. Los primeros antioxidantes utilizados fueron metales que mostrasen una mayor tendencia a la oxidación que el grafito para las condiciones de trabajo (temperatura y P_{O2}) reales de los materiales. El efecto que se esperaba de su empleo era la reducción de la presión parcial de oxígeno dentro del material, por formación de los óxidos de los metales correspondientes, y la reducción paralela del CO a C. Los antioxidantes más utilizados han sido el aluminio, silicio, magnesio y sus aleaciones.

Los primeros estudios sobre la aplicación de antioxidantes en refractarios tienen lugar a comienzos de los años ochenta (70), de la misma época proceden algunas patentes japonesas (71-73) y la primera exposición sistemática sobre su efecto se plantea en la ya mencionada primera conferencia internacional sobre refractarios celebrada en Japón (38). En particular, el trabajo de Watanabe y col. (74), es uno de los primeros en estudiar la influencia de los aditivos metálicos sobre el comportamiento de los materiales de MgO-C a alta temperatura. En este trabajo se relacionan las propiedades mecánicas y la resistencia a la oxidación de los materiales, con la naturaleza de las fases generadas en su interior a diferentes temperaturas. Las primeras aproximaciones termodinámicas fueron realizadas por Yamaguchi (75) y Rymon-Lipinski (76, 77). Los trabajos de estos autores plantean las posibles reacciones y las compatibilidades de fase existentes en los sistemas MgO-C-Metal. Las reacciones que tienen lugar en el interior del refractario, están condicionadas por la accesibilidad de los gases existentes en la atmósfera del convertidor, fundamentalmente CO y CO₂, los cuales interaccionan tanto con los componentes sólidos (MgO, grafito y metales) como con los productos gaseosos de las reacciones que tienen lugar en el interior del revestimiento. Este conjunto de reacciones conduce a la existencia de zonas con distinta composición gaseosa en función del gradiente térmico existente en el revestimiento y de la microestructura del material. De estos hechos se desprende claramente la complejidad de análisis global del conjunto de fenómenos desde un punto de vista termodinámico y cinético.

En paralelo al empleo masivo de los materiales de MgO-C-antioxidante, se ha desarrollado una serie de trabajos

sistemáticos encaminados a correlacionar las predicciones termodinámicas con el comportamiento en uso de dichos materiales. Estos trabajos pueden ser englobados en una de las siguientes grandes líneas de investigación:

I. Trabajos de investigación centrados en el estudio del comportamiento de los refractarios de MgO-C-Antioxidante (9, 11, 30, 46, 53, 59, 61, 63, 65, 74, 78-94).

II. Trabajos de investigación referidos al estudio de la evolución química y mineralógica de estos materiales en función del tratamiento térmico (13, 54, 55, 68, 75-77, 95-100).

4.1. Propiedades de los materiales de MgO-C-Antioxidante

El primer grupo de trabajos está encaminado a la determinación de las principales propiedades de estos materiales: resistencia a la oxidación, corrosión y propiedades termomecánicas. En general se parte del problema de la inexistencia de técnicas normalizadas de ensayo.

En lo que se refiere a los ensayos de resistencia a la oxidación (9, 53, 61, 74, 82, 85-87) no existe unanimidad en cuanto al tamaño de las muestras, temperatura de ensayo y tiempo de permanencia a dicha temperatura. En general, todos coinciden en que la utilización de aditivos metálicos mejora la resistencia a la oxidación de los refractarios MgO-C pero, es preciso llegar a un compromiso con respecto al porcentaje de aditivo metálico añadido, ya que éste afecta al resto de las propiedades de los materiales. En particular, un alto porcentaje de antioxidante puede disminuir la resistencia a la corrosión (85).

Los ensayos de resistencia a la corrosión más comunes son el modelo rotatorio y el horno de inducción (9, 65, 84-86). En muchos casos, los resultados obtenidos mediante estos dos métodos no coinciden, ni son indicativos del comportamiento de los materiales en uso, debido a la dificultad que conlleva la simulación en laboratorio de las condiciones atmosféricas del convertidor, determinantes del grado de oxidación del grafito (85). Uno de los trabajos más completos es el realizado por Asano (84) que han estudiado la resistencia a la corrosión de los materiales de MgO-C por escorias de CaO-SiO₂-Fe₂O₃-MgO en función de la pureza del grafito, la adición de antioxidantes y las características de la MgO.

Actualmente, la propiedad mecánica más empleada para caracterizar a los materiales refractarios en general y a los de MgO-C en particular es el módulo de rotura a temperatura ambiente y a alta temperatura. El problema principal que presenta esta propiedad es que su concepto se deriva de los principios de la mecánica lineal, de los cuales se alejan, en mayor o menor grado, todos los materiales refractarios. Es opinión generalizada que, la optimización del comportamiento termomecánico de los materiales refractarios pasa por su diseño microestructural en base a propiedades sensibles a los procesos no lineales que tienen lugar en el interior del refractario durante la fractura. En los materiales de MgO-C, este problema se ve agudizado tanto por la presencia de grafito (90, 94) como por la inexistencia de enlace cerámico. Sin embargo, existen pocos trabajos en los que la caracterización de los materiales refractarios que incorporan grafito se realice en base a propiedades distintas al módulo de rotura en caliente (MDRC) (53, 91-93). El carácter no lineal de estos refractarios hace que los valores del MDRC

determinados presenten una fuerte dependencia de las variables mecánicas del ensayo: tamaño de las muestras, distancia interapoyos y velocidad de carga.

Por otra parte, en los refractarios convencionales, el módulo de rotura presenta la ventaja de ser un ensayo rápido y sencillo, que aporta información sobre el estado de los enlaces en el interior del material en función de la temperatura. La determinación de esta propiedad en un ambiente no agresivo, junto con un análisis cuidadoso de la microestructura del material una vez ensayado, proporcionan una idea clara de las reacciones y de los cambios microestructurales que tienen lugar en el interior del refractario por efecto de la temperatura, independientemente de las condiciones de uso.

Tanto en los refractarios oxídicos como en los no oxídicos, es posible seleccionar una atmósfera inerte respecto al material para realizar el ensayo del MDRC. El carácter mixto óxido-no óxido de los materiales de MgO-C hace esta selección imposible, por lo que los valores del MDRC obtenidos son función de las siguientes variables: tamaño de las muestras, tratamiento térmico previo y atmósfera de ensayo. Para este tipo de materiales, la única vía es fijar unas condiciones de ensayo en las que la degradación del material sea mínima y, fundamentalmente, controlable. En estos momentos existen varios métodos de ensayo del MDRC:

— Ensayos en atmósfera inerte, neutra o reductora (53, 60, 64, 74, 80, 81).

— Ensayos en atmósfera oxidante (60, 74, 80, 81, 85) y

— Ensayos en atmósfera oxidante con encapsulado (59, 60).

La mayor parte de los trabajos en los que se determinan o mencionan valores de MDRC de materiales de MgO-C muestran la dependencia de este parámetro con propiedades de los materiales tales como la composición (9, 30, 61, 74, 78) o las características de las materias primas (11, 30, 53, 59). En general, la descripción del ensayo es deficiente y resulta imposible la comparación entre los valores obtenidos por distintos autores. Los trabajos más significativos en este campo son los dedicados a la determinación de la influencia que tienen las variables del ensayo en los valores obtenidos. En este sentido es preciso mencionar los trabajos de Le Doussal y col. (80, 81), Bell y Palin (79) y Guenard y col. (59).

4.2. Termoquímica de los materiales MgO-C-Antioxidante

El estudio de la termoquímica de los materiales de MgO-C-Antioxidantes ha sido abordado por grupos de trabajo tanto americanos como europeos y japoneses. Sobresalen los grupos de Moore y col. (55, 96, 100) y de Baker y Brezny (54) en América, los grupos de Brant y col. (13, 97, 98) y de Lipinski (76, 77) en Europa y de Yamaguchi (75, 99) en Japón.

El mecanismo exacto de la protección frente a la oxidación por los antioxidantes no es conocido aún con certeza. Un trabajo fundamental es determinar las fases estables en estos materiales bajo diferentes condiciones de atmósfera y temperatura, debido a que estas fases dependen de la zona del revestimiento, caracterizada por una temperatura y una atmósfera específicas. En la tabla I queda reflejada la se-

cuencia de fases estables en función de la temperatura y de la zona del revestimiento propuesta por Moore y col. para distintos aditivos metálicos (55).

El aluminio forma carburos Al_4C_3 a temperaturas cercanas a los 600 °C, los cuales descomponen a temperaturas

TABLA I

PRODUCTOS FINALES DE REACCION EN CADA ZONA, RESPECTO AL METAL AÑADIDO (55)

Zona I (CO ₂ , CO, N ₂)		
MgO + MA MA = MgO Al ₂ O ₃ (Espinela)	MgO	MgO + M ₂ S M ₂ S = 2MgO SiO ₂
Zona II (CO, N ₂)		
> 2080 K: MgO + AlN + C	MgO + C	> 1800 K: MgO + M ₂ S + C
< 2080 K: MgO + MA + C		< 1800 K: MgO + SiC + C
Zona III (N ₂)		
MgO + AlN + C	> 1600 K: MgO + Mg + C	> 1700 K: MgO + SiC + C
	< 1600 K: MgO + Mg ₃ N ₂ + C	< 1700 K: MgO + Si ₃ N ₄ + C
Zona IV (Zona neutral)		
> 1380 K: MgO + Mg + C	MgO + Mg + C	> 1810 K: MgO + M ₂ S + Mg + C
< 1380 K: MgO + Al ₄ C ₃ + C		< 1810 K: MgO + SiC + C
Zona V (Material sin modificar)		
MgO + Al + C	MgO + Mg + C	MgO + Si + C

superiores a 1.107 °C. En atmósfera de nitrógeno forma nitruros y en atmósfera oxidante, en el rango de temperaturas 1.300-1.807 °C, forma la espinela Al_2MgO_4 . Esta espinela provoca una expansión en volumen y decrece el número de poros abiertos del refractario, especialmente en la zona decarburizada. Este hecho, unido a la elevada refractariedad de la espinela hace que este aditivo metálico sea uno de los más utilizados (55, 63, 74). El magnesio se suele añadir conjuntamente con el aluminio para favorecer la formación de la espinela refractaria Al_2MgO_4 (63).

La utilización de silicio se propuso en base a que la formación a elevadas temperaturas de SiC decrecería la permeabilidad del ladrillo. Este carburo se forma a temperaturas cercanas a los 1.200 °C y se descompone a temperaturas alrededor de los 1.525 °C. Por otra parte, forma la forsterita (2MgO·SiO₂) en atmósfera oxidante a temperaturas superiores a 1.527 °C, la cual actúa de igual manera que la espinela de aluminio. El problema que plantea este metal es la formación de SiO₂, la cual puede afectar a la relación CaO/SiO₂ del refractario (55, 74).

Ultimamente, ha surgido otra vía de reducción de la oxidación que consiste en añadir compuestos intermetálicos de boro (ZrB₂ y B₄C) (85-88) capaces de generar a elevadas temperaturas líquidos que cierran los poros e impidan la penetración de gases hacia el interior del material. Sin embargo, la utilización de compuestos de boro no resulta

beneficioso teniendo en cuenta los efectos negativos que tiene el óxido de boro sobre la viscosidad de las fases líquidas formadas a elevadas temperaturas.

A pesar de que a lo largo de los años ochenta ha existido un notable grado de coincidencia sobre la ventaja genérica que significa desde el punto de vista de revestimiento el empleo de refractarios de MgO-C con la adición de antioxidantes (13, 55, 76, 97-100), no se han solucionado los problemas planteados. Por una parte, la necesidad de utilizar metales de elevada pureza y tamaño de grano controlado y distribuidos homogéneamente, encarece la fabricación. Por otra, dado que no están determinados con exactitud los mecanismos de actuación de los antioxidantes durante el uso del refractario, se desconoce, para cada tipo de aditivo, el porcentaje óptimo a utilizar. En los últimos años, han surgido trabajos que apuntan, una vez más, a que con una adecuada optimización de las calidades de MgO y grafito se pueden obtener buenos resultados en servicio desde el punto de vista técnico y económico, sin necesidad de la adición de antioxidantes (101). El tema sigue abierto y sólo se llegará a una conclusión clara si se logra un conocimiento profundo de la influencia que tienen la termoquímica y la microestructura de los materiales de magnesita-grafito en su comportamiento durante el uso.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido subvencionado por Altos Hornos de Vizcaya y la CICYT proyecto mat 91-0499.

Los autores agradecen al Dr. R. E. Moore, de la Universidad de Missouri-Rolla (EE.UU.), la revisión del manuscrito.

6. BIBLIOGRAFIA

- 10 Années de Recherche Acier CECA. Commission des Communautés Européennes, Luxemborg, Bruxelles, 1982, 106.
- El Proceso siderúrgico. UNESID, segunda edición, Madrid, octubre 1987, 10-200.
- KOLTERMANN, M. y PASCHMANN, D.: Refractories 1980- Future Trends and Developments. *Steel Times*, 208 (1980), 8, 545-550.
- WARMAN, M. O.: Ironmaking Refractories. *Refract. J.*, 6, 1979, 11-20.
- SCHROTH, P.: Trends and Problems of Refractory Materials in the American Iron and Steel Industry. *Fachber Huetttenprax Metallweiterverarb*, 19 (1981), 5, 347-354.
- OHTE, A.; SOEJIMA, T.; SAITO, T.; WAKASUGI, I.; KAWASAKI, H.; MINE, T. y HORIKAWA, K.: Life Improvement of BOF with Shell Cooling and MgO-C Brick. UNITECR'89 Proceedings, American Ceramic Society, Westerville, OH, 1 (1989), 357-368.
- BARTHEL, H.; BUCHEBNER, G. y KALTNER, E.: Magnesite Lining of Oxygen-Blown Converters in Adaption to Changing Demands. International colloquium on Refractories, Aachen, Germany, 1984.
- HAYASHI, T.: Recent Development of Refractories Technology in Japan. First International Conference on refractories, Tokyo (Japón), 1983, 5-33.
- BRANT, P. O. R. C.; DUARTE, A. K. y GONZALVES, G. E.: Refractories for BOF in Brazil. *Interceeram. Special Issue* 1985, 18-21.
- DE BOER, J. y BEELEN, M.: Characterization of Magnesia-Carbon Bricks. *Radex-Rundschau*, 2 (1984), 401-406.
- POIRIER, J.; ETIENNE, F. y BEURLOTTE, M.: Role of Raw Materials and Physico-Chemical Properties of Magnesia-Carbon Bricks in the Wear Mechanisms of LD Converter Refractory Linings. En referencia 6, 1 (1989), 336-347.
- BARTHEL, H.; BUCHEBNER, G. y KALTNER, E.: The Magnesia-Based Lining of Oxygen Steel Converters to Conform with Changed Requirements. En referencia 9, 7-10.
- BRANT, P. O. R. C.; JUNIOR, A. O. y LARA, G. I.: Evolution of BOF Refractory Lining in Brasil. UNITECR'91 Congress, German Refractories Association, segunda edición, Bonn, 1991, 1-12.
- RIEPL, K. y BARTHEL, H.: Large-Crystal Magnesia Clinker for Advanced Refractories, an Update and Overview. En referencia 13, 97-102.
- PEREZT, I. y BREZNY, B.: Magnesia-Graphite Refractories for BOF Converters. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 71 (1992), 9, 1383-1390.
- KAPMEYER, K. K. y HUBBLE, D. H.: Pitch-Bearing MgO-CaO Refractories for the BOP Process. En *High Temperature Oxides*, ALPER A. M., Academic Press, New York, 1970, 2-76.
- FITCHETT, A. M. y WILSHIRE, B.: Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia I. Pitch-Bonded Magnesia. *Br. Ceram. Trans. J.*, 83 (1984), 54-59.
- FITCHETT, A. M. y WILSHIRE, B.: Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia. II. Pitch-Bonded Magnesia Graphite. *Br. Ceram. Trans. J.*, 83 (1984), 59-62.
- FITCHETT, A. M. y WILSHIRE, B.: Mechanical Properties of Carbon-Bearing Magnesia. III. Resin-Bonded Magnesia and Magnesia Graphite. *Br. Ceram. Trans. J.*, 83 (1984), 73-76.
- DE AZA PENDAS, S.: Ladrillos Refractarios Básicos Aglomerados Químicamente en Frío, tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1966, 12-13.
- RAIT, J. R.: Basic Refractories Their Chemistry and Their Performance. Iliffe, London, 1950, 52-60.
- HATFIELD, T.; RICHMOND, C. FORD, W. F. y WHITE, J.: Relaciones de Compatibilidad entre las Fases de Periclasa y Silicato en Refractarios de Magnesita a Altas Temperaturas. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidr.*, 10 (1971), 6, 667-684.
- WHITE, J.: Magnesia Based Refractories. En referencia 16, 77-142.
- RICHARDSON, H. J.; LESTER, M.; PALIN, F. T. y HODSON, P. T. A.: The Effect of Boric Oxide on some Properties of Magnesia. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 68 (1969), 1, 29-32.
- DAVIES, B. y HAVRANEK, P. H.: Refractory. U. S., Patent nr. 3, 275, 461 (IX-1966).
- TAYLOR, M. I.; FORD, W. F. y WHITE, J.: The Mechanism of the Boric Oxide Effect in Magnesite Refractories. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 68 (1969), 4, 173-180.
- TAYLOR, M. I.; FORD, W. F. y WHITE, J.: Phase Relationships in Sections of the System CaO-MgO-

- B₂O₃-SiO₂ Relevant to Magnesite Refractories Containing B₂O₃. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 70 (1971), 2, 51-59.
28. MÖRTL, G.: A User View of Challenges for the Magnesite Industry. *Industrial Minerals*, julio 1986, 29-42.
 29. German Patent Degussa nr. 113817 (19-IX-1899).
 30. MICHAEL, D. J.; RENKEY, A. L. y WALTHER, F. H.: Recent Developments in BOF Refractories, with Emphasis on Hot Strength. En referencia 9, 14-17.
 31. BAKER, B. H.; BREZNY, B. y SHULTZ, R. L.: Role of Carbon in Steel Plant Refractories. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 55 (1976), 7, 649-654.
 32. MOORE, R. E.: Advances in American Refractory Sciences and Technology in Response to Steelmaking Practice over the Period of 1925-Present. Proceedings of the 75th Steelmaking Conference, Toronto, Canadá, 75 (1992), 139-145.
 33. ISHIBASHI, T.; MATSUMURA, T.; HOSOKAWA, K. y MATSOMOTA, K.: Behaviors of Flake Graphites on Magnesia Clinkers in Magnesia-Carbon Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 3 (1983), 4, 3-13.
 34. NAMEISHI, N.: Influence of Magnesia Clinker on the Properties of Unburned Magnesia-Carbon Bricks. *Translated from Taikabutsu*, 32 (1980), 583-587.
 35. WATANABE, A. y TAKEUCHI, Y.: Application of Magnesia-Carbon Bricks to Converter Linings. *Taikabutsu Overseas*, 1 (1981), 1, 40-48.
 36. KYODEN, H.; NISHIO, H. y MATSUMOTO, T.: Magnesia Carbon Tuyere Bricks for Combined Blowing in LD Converter. *Taikabutsu Overseas*, 3 (1983), 1, 10-16.
 37. NARUSE, Y.; FUJIMOTO, S.; KAMADA, Y. y ABE, M.: Results of Investigation of Mag-Carbon Bricks Used in Converter. *Taikabutsu Overseas*, 3 (1983), 2, 3-7.
 38. First International Conference on Refractories.: Refractories for the Steel Industry. TARJ (Technical Association Refractories of Japan), Tokyo (Japón), 1983.
 39. Special Issue on the First International Conference on Refractories: Abstracts of the Papers. *Taikabutsu Overseas*, 3 (1983), 4.
 40. XVII International Colloquium on Refractories, Aquisgrán, Alemania, 1984.
 41. COOPER, C. F.: Flake Graphite, its Function in Modern Refractories. *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 84 (1985), 2, 48-53.
 42. BARTHEL, H. y KALTNER, E.: The effect of Carbon in Carbon-Containing Magnesia Bricks on the Wear in Basic Oxygen Furnaces. En referencia 38, 91-104.
 43. CARNIGLIA, S. C.: Limitations on Internal Oxidation-Reduction Reactions in BOF Refractories. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 52 (1973), 2, 160-165.
 44. LEONARD, R. J. y HERRON, R. H.: Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BOF Refractories. *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 55 (1972), 1, 1-6.
 45. PICKERING, C. D. y BATCHELOR, J. D.: Carbon-MgO Reactions in BOF Refractories. *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 50 (1971), 7, 611-614.
 46. UCHIMURA, R.; KUMAGAI, M.; OHISHI, I.; OGASAHARA, K. y MORIMOTO, T.: Development of High Performance Magnesia-Carbon Bricks for BOF. En referencia 9, 63-66.
 47. ISHII, H.; NAGAFUNE, M. y TSUCHIYA, I.: Reactions between Magnesia and Carbon at High Temperature. *Taikabutsu Overseas*, 11 (1989), 2, 9-16.
 48. TABATA, K.; NISHIO, H. e ITOH, K.: A Study on Oxidation-Reduction Reaction in MgO-C Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 8 (1987), 4, 3-10.
 49. LUBABA, N. C.; RAND, B. N y BRETT, N. H.: Effect of Carbon Binders on the Development of Porosity in MgO-C Composite Refractories. *Br. Ceram. Trans. J.*, 87 (1988), 164-167.
 50. LUBABA, N. C.; RAND, B. y BRETT, N. H.: Compaction Studies of MgO-Flake Graphite Mixtures Relevant to the Fabrication of Composite Refractory Materials. *Br. Ceram. Trans. J.*, 87 (1988), 158-163.
 51. LUBABA, N. C.; RAND, B. y BRETT, N. H.: Microstructure and Strength of MgO-C Composite Refractory Materials. *Br. Ceram. Trans. J.*, 88 (1989), 47-54.
 52. NAGAI, B.; MATSUMURA, T.; HOSOKAWA, K. y MORISHIRE, K.: Method of Forming High-Quality Magnesia-Carbon Brick. En referencia 6, 2 (1989), 1399-1410.
 53. BREZNY, B. y PERETZ, I.: Reactivity of Periclase with Carbon in Magnesia-Graphite Refractories. En referencia 6, 1 (1989), 369-395.
 54. BAKER, B. H. y BREZNY, B.: Dense Zone Formation in Magnesia-Graphite Refractories. En referencia 13, 242-247.
 55. MOORE, R. E.: Understanding the Behavior of Refractories Containing Carbon and Metal Additions - Some Recent Advances. 18th Mc Master Symposium on Iron and Steel Making, Canadá, mayo 1990.
 56. VELLUET, P.; GUENARD, C.; GLEITZER, C. y STEINMETZ, P.: Oxidation Resistance of Magnesia-Carbon Bricks. En referencia 9, 95-98.
 57. CRIADO, E.; BARBA, F. y CARDÍN, J.: Caracterización de Grafitos Empleados en Refractorios. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 28 (1989), 2, 105-115.
 58. DARROUDI, T.; HUGHES, R. H. y LANDY, R. A.: Effects of Temperature and Several Gases on the Oxidation Characteristics of a Variety of Carbon-Magnesia Brick and Their Raw Materials. En referencia 38, 105-124.
 59. GUENARD, C. y VELLUET, P.: Characterization of the Properties of Magnesia-Carbon Bricks. *Radex-Rundschau*, 2 (1984), 391-400.
 60. HAYNES, P. y PALIN, F. T.: Testing of Carbon Containing Refractories. *Radex-Rundschau*, 2 (1984), 407-416.
 61. ZOGLMEYR, G.: Oxidation Behavior of Carbon Containing Basic Refractories. *Radex-Rundschau*, 2 (1984), 382-390.
 62. FOROGLU, Z.; STOURNARAS, C.; BOUKOYIANIS, N.; VOULTSIDIS, P. y KANDIANIS, F.: Properties of Natural Magnesia Clinker and Their Effect in the Manufacture of Carbon Containing Bricks. En referencia 38, 266-283.
 63. BREZNY, B.; VEZZA, T. F. y LEITZEL, T. A.: Selected Refractory Advances in Steel-Handling Systems. *MRS. Bull.*, 1989, 38-44.
 64. ZOGLMEYR, G.: Carbon Bonded BOF Brick for High Wear Areas. En referencia 9, 56-59.
 65. NAEFE, H.; SEEGER, M. y STÜSSER, D.: The Influence of Carbon Carriers and Antioxidants on the Service Life of Magnesia Bricks for the Oxygen Steel Converter. En referencia 9, 37-40.

66. RYDER, A. M.: A New Large Crystal Sintermagnesia-Production, Properties, Performance. En referencia 13, 85-91.
67. STEINWENDER, W. y BUGAJSKI, J.: Periclase Crystal Size-Importance, Determination, Propagation. En referencia 13, 91-97.
68. SMITH, P. L.; LIDDLE, J. y WHITE, J.: Equilibrium Relationships of Carbon-Metal Oxide Refractories. *Br. Ceram. Trans. J.*, 84 (1985), 62-69.
69. WHITE, J.: Investigaciones Recientes en Materiales para Altas temperaturas y sus Repercusiones en el Futuro de los Refractarios. *Bol. Soc. Ceram. Vidr.*, 11 (1972), 1, 11-31.
70. BREZNY, B.: Magnesia Brick Containing Metallic Magnesium. 65th Steelmaking Conference Proceedings, Pittsburg, EE.UU., 1982.
71. KAWASAKI STEEL CORP.: Magnesia-Carbon Bricks for Lining of Steelmaking Furnaces. Japan, nr. 83213657 (1983).
72. TOKYO YOGYO CO.: Magnesia-Carbon Bricks with High Endurance in High-Temperature and Strongly Reducing Atmospheres. Japan, nr. 82188458 (1982).
73. En referencia 71, nr. 83213674 (1983).
74. WATANABE, A.; MATSUKI, T.; TAKAHASHI, H. y TAKAHASHI, M.: Effects of Metallic Elements Addition on the Properties of Magnesia Carbon Bricks. En referencia 38, 125-134.
75. YAMAGUCHI, A.: Affects of Oxygen and Nitrogen Partial Pressure on Stability of Metal, Carbide, Nitride and Oxide in Carbon-Containing Refractories. *Taikabutsu Overseas*, 7 (1987), 1, 4-13.
76. RYMON-LIPINSKI, T.: Oxidation Inhibiting Effect of Metal Additives in Refractory Carbonaceous Materials. *Stahl u. Eisen*, 108 (1988), 25-26, 61-65.
77. RYMON-LIPINSKI, T.: Reactions of Metal Additives in Magnesia-Carbon Bricks in a Oxygen Converter. *Stahl u. Eisen*, 108 (1988), 22, 47-57.
78. BAKER, B. H. y SHULTZ, R. L.: The importance of High Temperature Properties in Refractory Material Selection. En referencia 6, 1 (1989), 396-415.
79. BELL, D. A. y PALIN, F. T.: Measurement of High Temperature Mechanical Properties of Refractories Containing Carbon. En referencia 6, 2 (1989), 1219-1224.
80. TAMMERMANN, E. y LE DOUSSAL, H.: Influence of Experimental Conditions on Hot Mechanical Strength of Refractory Products Used in the Iron and Steel Industry. En referencia 13, 192-197.
81. LE DOUSSAL, H. y PRIEUE, C.: Les Nouveaux Refractories: Aspect, Caracterisation et Normalisation. *L'Industrie Ceramique*, 837 (1989), 4, 255-262.
82. KYODEN, H.; NISHIO, H. y WATANABE, J.: Application of MgO-C Brick for Tap Hole of LD Converter. En referencia 9, 59-62.
83. WATANABE, A.: Some Properties of Magnesia-Carbon Bricks Containing Mg and Al. *Taikabutsu Overseas*, 5 (1985), 2, 7-12.
84. ASANO, K.: Corrosion of Basic Refractories by CaO-SiO₂-Fe₂O₃-MgO Slags and Application of MgO-C Brick for Converters. En referencia 9, 77-79.
85. SAKAMOTO, S. y YUKINAWA, T.: Improvement of MgO-C Brick for Steel Making and Development of It's Evaluation Technique. En referencia 6, 1 (1989), 348-356.
86. KURATA, K.; MATSUI, T. y KONO, K.: Oxidizing Prevention of MgO-C Bricks for Converter. *Taikabutsu Overseas*, 11 (1991), 2, 17-22.
87. HAYASHI, S.; TAKANAGA, S.; TAKAHASHI, H. y WATANABE, A.: Behavior of Boric Compounds Added in MgO-C Brick. *Taikabutsu Overseas*, 11 (1991), 3, 12-19.
88. RIGAUD, M.; RICHMOND, C. y BOMBARD, P.: Oxidation Kinetics of Graphite in Basic Refractory Compositions. *Wie Oben*, S. 266-269.
89. POIRIER, J.; LE RUNIGO, I.; TROUSSET, A.; BERTHAUD, Y.; SCHMITT, N.; ROBIN, J. M. y BURRA, A.: Mechanical Behaviour of Magnesia Carbon and Alumina Carbon Refractory Products from 20 °C to 1.500 °C. En referencia 13, 181-186.
90. SAKAI, M.: Fracture Mechanics of Refractory Materials. *Taikabutsu Overseas*, 8 (1988), 2, 4-12.
91. UCHIDA, S.; ICHIKAWA, K. y NISHIO, H.: Fracture Energy of Al₂O₃-SiC-C Bricks at High Temperature. En referencia 13, 187-192.
92. LIDA, M.; TAKESHITA, S.; MIYAGAWA, S.; ARATANI, K. y OGUCHI, Y.: Effects of Particle Size of Raw Materials and Oxide Content on Fracture Behaviour of Graphite-Containing Refractories. En referencia 13, 356-361.
93. BELL, D. A.: Thermal Shock of Magnesia-Graphite Refractories. En referencia 13, 485-487.
94. SAKAI, M. y BRADT, R. C.: Graphical Methods for Determining the Nonlinear Fracture Parameters of Silica and Graphite Refractory Composites. *Fracture Mechanics of Ceramics*, Plenum Publishing co., New York, 7 (1986), 127-142.
95. ARTELT, P.: Recent Findings in the Development of Magnesia-Carbon Brick. *Ceramic Forum International*, 69 (1992), 10, 385-390.
96. MOORE, R. E.; RAMSAY, C. W.; KARAKUS, M. y WESLING, J. G.: Research on Raw and Beneficiated Minerals Systems for Steel Plant Refractories. Proceedings of the 75th Steelmaking Conference, Toronto, Canadá, 75 (1992), 277-286.
97. BRANT, P. y RAND, B.: Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-C Composites: I. Effects on Porosity and Microstructure. En referencia 13, 247-250.
98. MAPIRAVANA, J.; ARGENT, B. B. y RAND, B.: Reactions of Silicon and Aluminium in MgO-Graphite Composites: II. Reactions Products. En referencia 13, 251-253.
99. YAMAGUCHI, A. y TANAKA, H.: Role and Behavior of Non-Oxide Compounds Added to Carbon-Containing Refractories. En referencia 13, 32-38.
100. MOORE, R. E.; SMITH, J. D.; CRAMER, D. y RAMSAY, W.: Reactions between Magnesia-Graphite-Metal Components of BOF-Type Refractories: Role of Impurities. En referencia 13, 238-241.
101. TROELL, P. T. y MICHAEL, D. J.: Advances in the Development and Application of Magnesia-Carbon Brick. En referencia 13, 351-356.

PUBLICACIONES DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

	PRECIO (sin IVA)	
	Socios	No socios
I Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1961)	2.000	2.500
II Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
III Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1963)	2.000	2.500
IV Semana de estudios cerámicos (Madrid, 1967)	2.000	2.500
XI Congreso Internacional de Cerámica (Madrid, 22-28 septiembre 1968)	6.000	7.000
Terminología de los defectos del vidrio (Madrid, 1973)	2.500	3.000
Horno eléctrico de arco (I Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Marbella, 28-30 mayo 1973). AGOTADO	—	—
El caolín en España (Madrid, 1974). E. Galán Huertos y J. Espinosa de los Monteros	2.000	2.500
Refractarios en colada continua (Madrid, 1974)	—	—
Refractarios en la industria petroquímica (III Reunión Monográfica de la Sección de Refractarios, Puerto de la Cruz, 2-3 mayo 1976)	2.000	2.500
Refractarios para la industria del cemento (Madrid, 1976). AGOTADO	—	—
Refractarios para tratamiento de acero y cucharas de colada, incluyendo sistemas de cierre de cucharas (XX Coloquio Internacional sobre Refractarios, Aachen, 13-14 octubre 1977) (Edit. E. Criado)	6.500	7.500
Primeras Jornadas Científicas. El color en la cerámica y el vidrio (Sevilla, 1978)	2.000	2.500
Pastas Cerámicas (Madrid, 1979). E. Gippini. AGOTADO	—	—
Segundas Jornadas Científicas. Reactividad de sólidos en cerámica y vidrio (Valencia, 1979)	2.500	3.000
Terceras Jornadas Científicas (Barcelona, 1980)	3.000	4.000
Cuarta Jornadas Científicas (Oviedo, 1981)	3.000	4.000
Separación de fases en vidrios. El sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (Madrid, 1982). J. Ma. Rincón y A. Durán	2.500	3.000
I Congreso Iberoamericano de Cerámica, Vidrio y Refractarios (dos volúmenes) (Torremolinos, 7-11 junio 1982) (Madrid, 1983)	4.500	6.000
Quintas Jornadas Científicas (Santiago de Compostela, 1984)	2.500	3.000
Tablas Cerámicas (Instituto de Química Técnica, Universidad de Valencia). AGOTADO	—	—
Vocabulario para la industria de los materiales refractarios (español-francés-inglés-ruso). UNE 61-000 (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Jornadas sobre materiales refractarios y siderurgia (Arganda del Rey, 4-5 mayor 1984) (Madrid, 1985) (Edit. E. Criado)	4.500	6.000
Diccionario cerámico científico-práctico (español-inglés-alemán-francés). C. Guillem Monzonis y M. ^a C. Guillem Villar (Valencia, 1987)	5.000	6.000
Curso sobre materias primas para cerámica y vidrio (Edit. J. M. ^a González Peña, M. A. Delgado Méndez y J. J. García Rodríguez) (Madrid, 1987)	5.800	6.500
Processing of Advanced Ceramics (Edit. J. S. Moya y S. de Aza) (Madrid, 1987)	6.000	7.000
Los materiales cerámicos y vítreos en Extremadura (Edit. J. Ma. Rincón) (Mérida, 1988)	2.000	3.000
Glasses and Glass-Ceramics for Nuclear Waste Management (Edit. J. Ma. Rincón) (2. ^a Edición) (también en microficha)	4.000	5.000
Materiales refractarios en siderurgia. Revisión bibliográfica. 1980-1987.—Refractory Materials in Iron & Steelmaking a Bibliographic Review (Edit. E. Criado, A. Pastor y R. Sancho)	6.000	7.000
Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos y Vítreos. España'89 (Edit. J. Ma. Rincón) (Faenza Editrice y SECV) (Castellón, 1990)	5.000	5.800
Cerámica y Vidrio'91 (Edit. J. Ma. Rincón, F. Capel y A. Caballero) (Palma, 1991)	2.000	3.000
Nuevos productos y tecnologías de esmaltes y pigmentos cerámicos (Edit. J. Ma. Rincón, J. Carda y J. Alarcón) (1991) (Faenza Editrice y SECV)	4.000	5.000

Los pedidos pueden dirigirse a: SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO
Ctra. de Valencia, km 24,300
ARGANDA DEL REY (Madrid)

Los envíos se realizarán por transporte urgente a PORTES DEBIDOS

SERVICIOS DE DOCUMENTACION DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO

La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio ofrece a sus socios los siguientes servicios de documentación:

- Fotocopias de artículos
- Traducciones de artículos
- Perfiles bibliográficos
- Revisiones monográficas