

**X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX**  
**MARZO 2023**



# ESTUDIOS POST-MORTEM: HACIA UNA REDUCCIÓN DE RESIDUOS Y UNA MAYOR EFICIENCIA DE LOS REFRACTARIOS



UNIÓN EUROPEA  
Fondo Europeo de  
Desarrollo Regional (FEDER)  
*Una manera de hacer Europa*

Antonio H. De Aza. **Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV) - CSIC**





El Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) es el mayor organismo público de investigación en España, el cuarto en Europa y el séptimo a nivel mundial.

El CSIC tiene como misión el fomento, la coordinación, el desarrollo y la difusión de la investigación científica y tecnológica, con el fin de contribuir al avance del conocimiento y al desarrollo económico, social y cultural.

La investigación en el CSIC se estructura en tres grandes áreas, Sociedad, Vida y Materia, que cubren todas las disciplinas del conocimiento humano y en las que se encuadra la actividad de sus 123<sup>(1)</sup> institutos de investigación distribuidos por toda la geografía española.

**DATOS RRHH**



Datos Dic 2020

**INSTITUTOS Y CENTROS**

123<sup>(1)</sup> INSTITUTOS Y CENTROS

71 PROPIOS | 52 MIXTOS



**DISTRIBUCIÓN POR COMUNIDADES AUTÓNOMAS <sup>(1)</sup>**



**CENTROS Y UNIDADES DE EXCELENCIA <sup>(1)</sup>**



<sup>(1)</sup> Incluidos los Centros Nacionales IEO-CSIC, IGME-CSIC e INIA-CSIC (RD 202/2021)



**Personal = 124**  
**(H=61/M=63)**

**Personal investigador: 35**  
**Pre y postdoctorales 37**  
**Técnicos: 43**  
**Administración: 9**



## OBJETIVO GENERAL

El objetivo General del ICV es llevar a cabo **investigación de alto nivel** en materiales **Cerámicos y Vidrios**, concentrando sus esfuerzos en las **nuevas posibilidades** de estos para generación de **tecnologías punteras** y a la vez manteniendo un gran interés en la **componente tradicional e industrial**, así como en la **histórica**.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar investigación científica y tecnológica y, en su caso, contribuir a su fomento.
- Transferir los resultados de la investigación científica y tecnológica a instituciones públicas y privadas.





## Departamentos y Grupos de Investigación

### DEPARTAMENTO DE CERÁMICA

- Diagramas de equilibrio de fases en sistemas cerámicos: Aplicaciones en cerámica estructural, refractarios y biomateriales.
- Grupo de Cerámica Técnica.
- Síntesis y procesamiento coloidal.

### DEPARTAMENTO DE ELECTROCERÁMICA

- **FUNCERAMICS:** Grupo de investigación en cerámicas funcionales.
- **CSS:** Materiales Cerámicos para Sistemas Inteligentes.



### DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA DE SUPERFICIES Y PROCESOS

- Diseño por Procesamiento Coloidal.
- Grupo de Superficies y Procesos Avanzados.

### DEPARTAMENTO DE VIDRIOS

- **ELAMAT:** Materiales con Aplicaciones Electroquímicas.
- **GLASS:** Vidrios, vitro-cerámicos y materiales sol-gel para una sociedad sostenible.



## Departamentos y Grupos de Investigación

### DEPARTAMENTO DE CERÁMICA

- Diagramas de equilibrio de fases en sistemas cerámicos: Aplicaciones en cerámica estructural, refractarios y biomateriales.
- Grupo de Cerámica Técnica.
- Síntesis y procesamiento coloidal.

### DEPARTAMENTO DE ELECTROCERÁMICA

- **FUNCERAMICS:** Grupo de investigación en cerámicas funcionales.
- **CSS:** Materiales Cerámicos para Sistemas Inteligentes.



### DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA DE SUPERFICIES Y PROCESOS

- Diseño por Procesamiento Coloidal.
- Grupo de Superficies y Procesos Avanzados.

### DEPARTAMENTO DE VIDRIOS

- **ELAMAT:** Materiales con Aplicaciones Electroquímicas.
- **GLASS:** Vidrios, vitro-cerámicos y materiales sol-gel para una sociedad sostenible.

✓ ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS CERAMICOS DE INTERES.

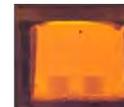
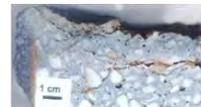
✓ SINTESIS DE MATERIALES POR DIFERENTES METODOS



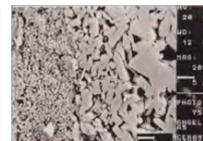
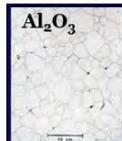
✓ CERAMICAS TRADICIONALES



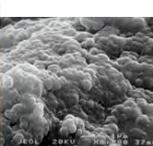
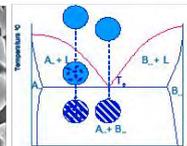
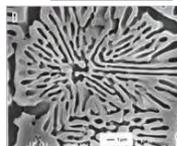
✓ MATERIALES REFRACTARIOS



✓ CERAMICAS AVANZADAS (O CERAMICA TECNICA)



✓ BIOMATERIALES



EXPERIENCIA DEL GRUPO

1965 ... 2023 ...



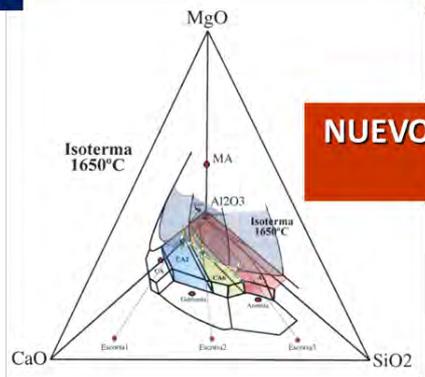
**FILOSOFÍA DE TRABAJO**

EXPERIENCIA TECNOLÓGICA

INDUSTRIA

TRANSFERENCIA DE  
TECNOLOGÍA (PATENTES)

PROYECTOS DE I+D+i  
(Financiación Pública Competitiva)



INVESTIGACIÓN BÁSICA

NUEVOS CONOCIMIENTOS CIENTÍFICOS  
FUNDAMENTALES

DESARROLLO DE  
NUEVOS MATERIALES



CONTRATOS DE I+D+i  
(Financiación Privada)



## RECURSOS MATERIALES E INSTALACIONES DEL INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV-CSIC)

Instrumental científico a la vanguardia de la ciencia y tecnología...

- Microscopios electrónicos de barrido con microanálisis:
    - SEM Zeiss DSM 950. Equipado con un sistema de microanálisis EDS Tracor Northern Micro Z-II.
    - FE-SEM Hitachi S-4700. Equipado con dos sistemas de microanálisis EDS y WDS de Noran.
    - Hitachi TM-1000
  - Microscopio electrónico de transmisión con microanálisis:
    - Hitachi H-7100 (125kV). Equipado con un sistema de microanálisis EDS Rontec.
  - Microscopios ópticos de luz reflejada y transmitida
    - Carl Zeiss Axiophot Stereomicroscope y varios modelos más.
  - Preparación de muestras:
    - Laboratorio de corte medio, fino, rectificado y pulido de muestras densas y porosas. Preparación metalográfica. Sputtering para metalización y/o recubrimientos de muestras.
    - Gatan dual Ion Mill para ataque iónico de muestras densas para transmisión.
  - Difractómetros de Rayos X:
    - Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance
    - Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con detector rápido (lynxeye).
  - Dilatómetros:
    - Diferencial Netzsch Gerätebau modelo 402 EP
    - Adamel Lhomargy DI-24
    - SETARAM TMA Setsys 16/18
  - Viscosímetro de alta temperatura:
    - Haake ME 1700
  - Analizador térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG):
    - Netzsch STA 409/C)
  - Calorímetro diferencial de barrido:
    - SETARAM Setsys Evolution
  - Microscopio de calefacción:
    - Hesse Instruments con óptica de Leica-Microsystems y Análisis de Imagen (EMI)
  - Ángulo de Contacto y Tensión Superficial
    - EasyDrop standard de KRÜSS
  - Rugosimetría
    - Rugosímetro Surtronic 3+ (Taylor Hobson).
  - Perfilómetro: Talystep
  - Elipsometría Espectral
    - M-2000U con cámara de humedad
  - Laboratorio de Caracterización Eléctrica.
- Difusividad Térmica (Pulso Láser)
    - HOLOMETRIX MICROMET. Modelo THERMAFLASH 2200
  - Laboratorio de análisis químico:
    - Espectrómetros de emisión atómica con fuente de plasma (ICP-OES): Espectrómetro IRIS ADVANTAGE de Termo Jarrel Ash
    - Espectrómetro de absorción atómica de llama, cámara de grafito y FIAS. Espectrómetro Perkin Elmer 2100.
    - Ionómetro con electrodos selectivos de F, Cl y pH
  - Espectrómetro de fluorescencia de Rayos X
  - Analizador de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>
    - Analizador diferencial de N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> LECO TC-436.
  - Espectrofotómetros UV-Visible e IR-C
  - FTIR con ART y microscopio:
    - FTIR Perkin Elmer Spectrum 100
  - Microscopio RAMAN CONFOCAL con Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM):
    - WITec / ALPHA 300AR
  - Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM):
    - Cervantes, NANOTEC Electrónica)
  - Spark Plasma Sintering:
    - DR. SINTER SPS-1050-CE
  - Laboratorio de Caracterización de Polvos Cerámicos y Materiales en Verde:
    - Determinación de tamaños de partícula por difracción láser (Mastersizer S, Malvern)
    - Determinación de superficie específica BET (Monosorb Surface Area Analyser MS- 13, Quantachrome)
    - Determinación de la densidad real de polvos por picnometría de helio (Multipycnometer, Quantachrome)
    - Determinación de superficie específica (multipunto) y curvas de adsorción de N<sub>2</sub> (ASAP 2020)
  - Laboratorio de Ensayos Mecánicos.
  - Hornos y muflas de media y alta temperatura
  - Instalaciones de laboratorio general
  - Infraestructura, y experiencia, necesaria para simular Diagramas de Equilibrio de Fases mediante los programas Thermo-Calc y/o FactSage
  - Consultar [www.icv.csic.es](http://www.icv.csic.es) para mayores detalles.

Campus Internacional  
**excelencia** UAM  
**CSIC**

# EL ICV EN CERES ♀



✓ Disminución de residuos

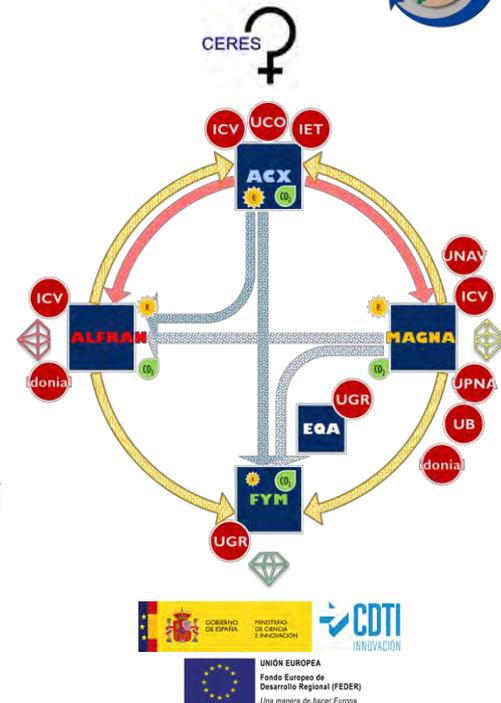


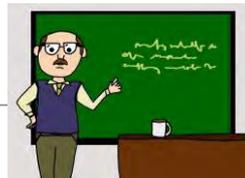
✓ Valorización de residuos para nuevos productos



A.H. De Aza, S. Serena, C. Baudín

M.A. Rodríguez, S. Martínez, M.A. Sainz, A. Caballero  
+ personal apoyo





“Refractario es todo material capaz de soportar, a temperaturas elevadas, las condiciones del medio en que está inmerso, durante un periodo de tiempo económicamente rentable, sin deterioro excesivo de sus propiedades fisicoquímicas”

*Prof. S. De Aza*



*alfran*





EL ICV  
EN CERES ♀



✓ Disminución de residuos



1. Análisis y formulación de propuestas para ajustar la composición de las **escorias utilizadas en proceso** → mayor compatibilidad con los materiales refractarios → menor corrosión → mayor durabilidad → MENOS RESIDUOS
2. Análisis y desarrollo de propuestas para aumentar la eficiencia energética y durabilidad de los **refractarios** → MENOS RESIDUOS



# 1 ESCORIAS

Estudio de la compatibilidad  
entre la escoria de proceso y 2 tipos de refractarios de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$

- Establecimiento del mecanismo de reacción de los materiales con la escoria:
  - experimentalmente (post-mortem) y
  - mediante análisis termodinámico en los sistemas implicados (cálculo y modelización).
- Valoración de propuestas para ajustar la **composición de las escorias**, utilizadas por ACERINOX.

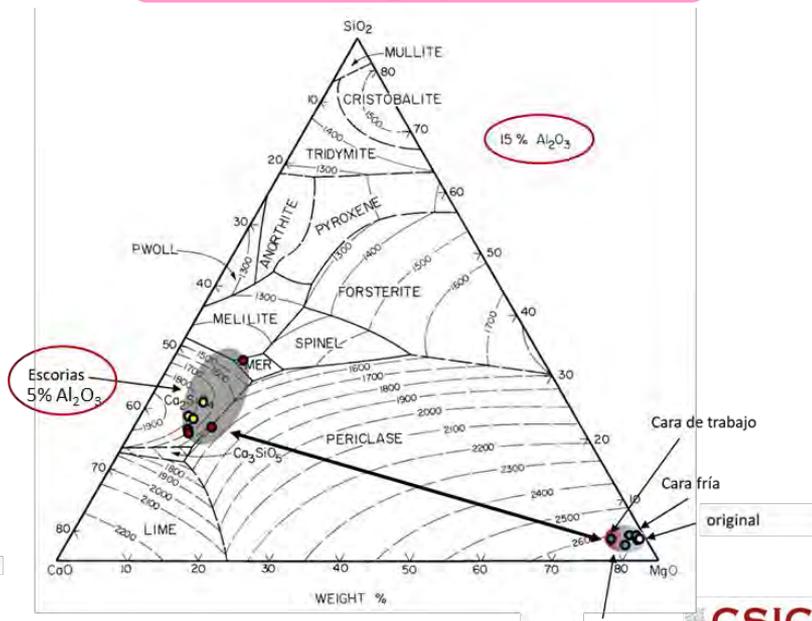
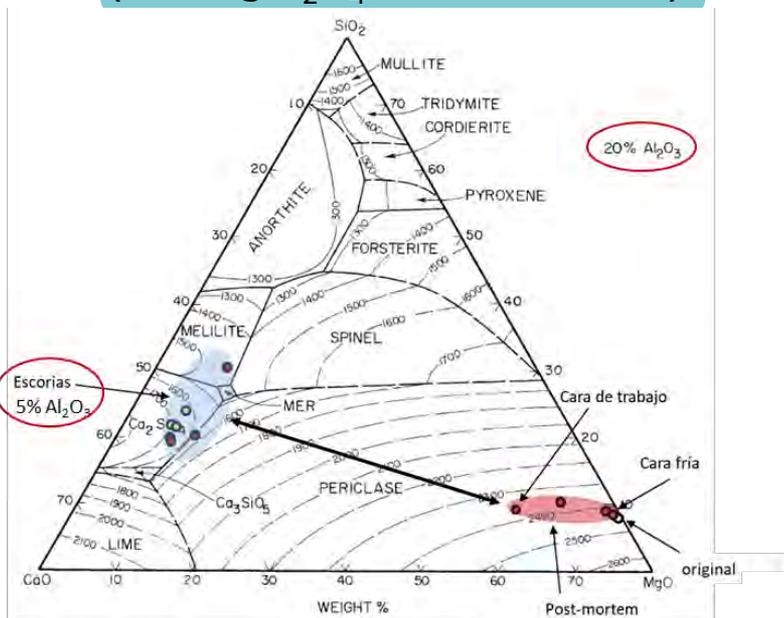


# 1 ESCORIAS

Estudio de la compatibilidad entre la escoria de proceso y 2 tipos de refractarios de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C

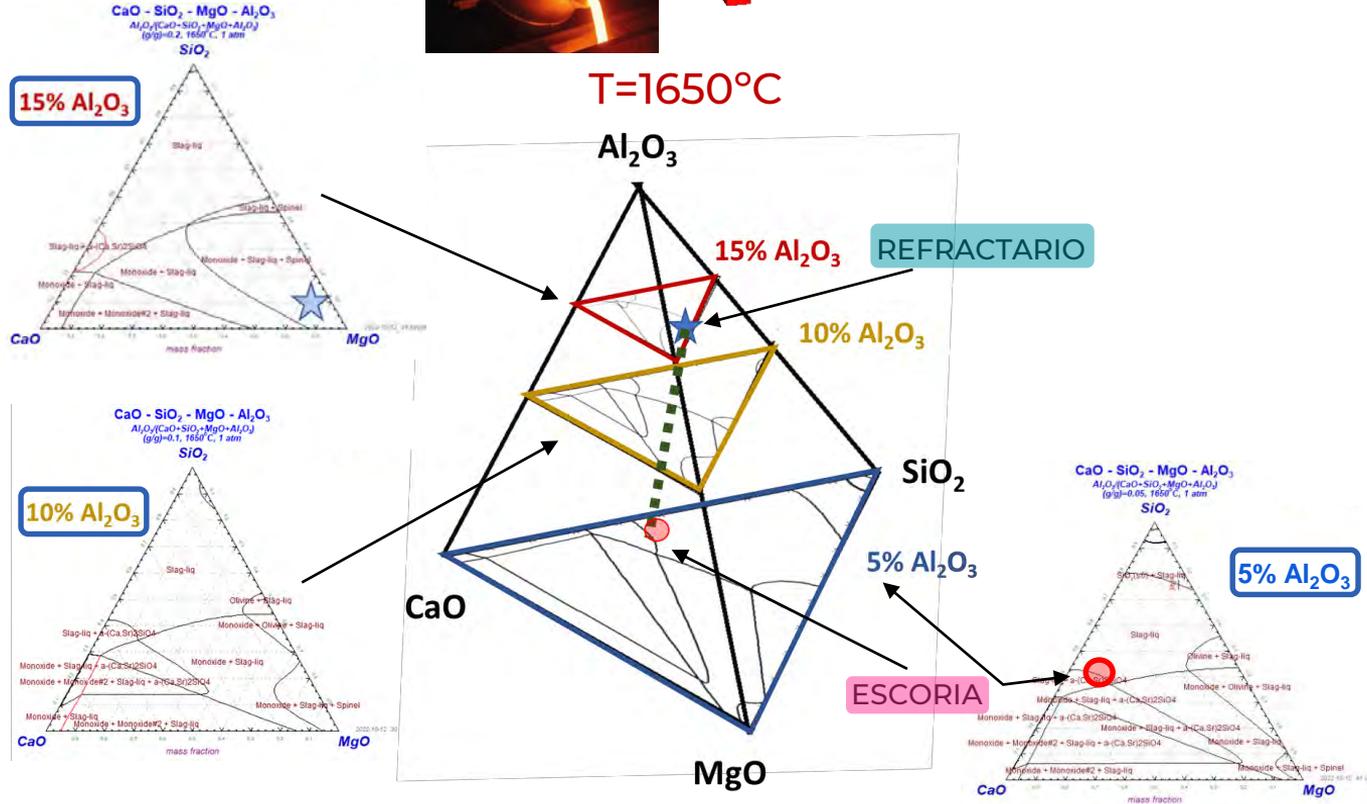
Refractario de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (con MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formada *in-situ*)

Refractario de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C (con MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> sintética)



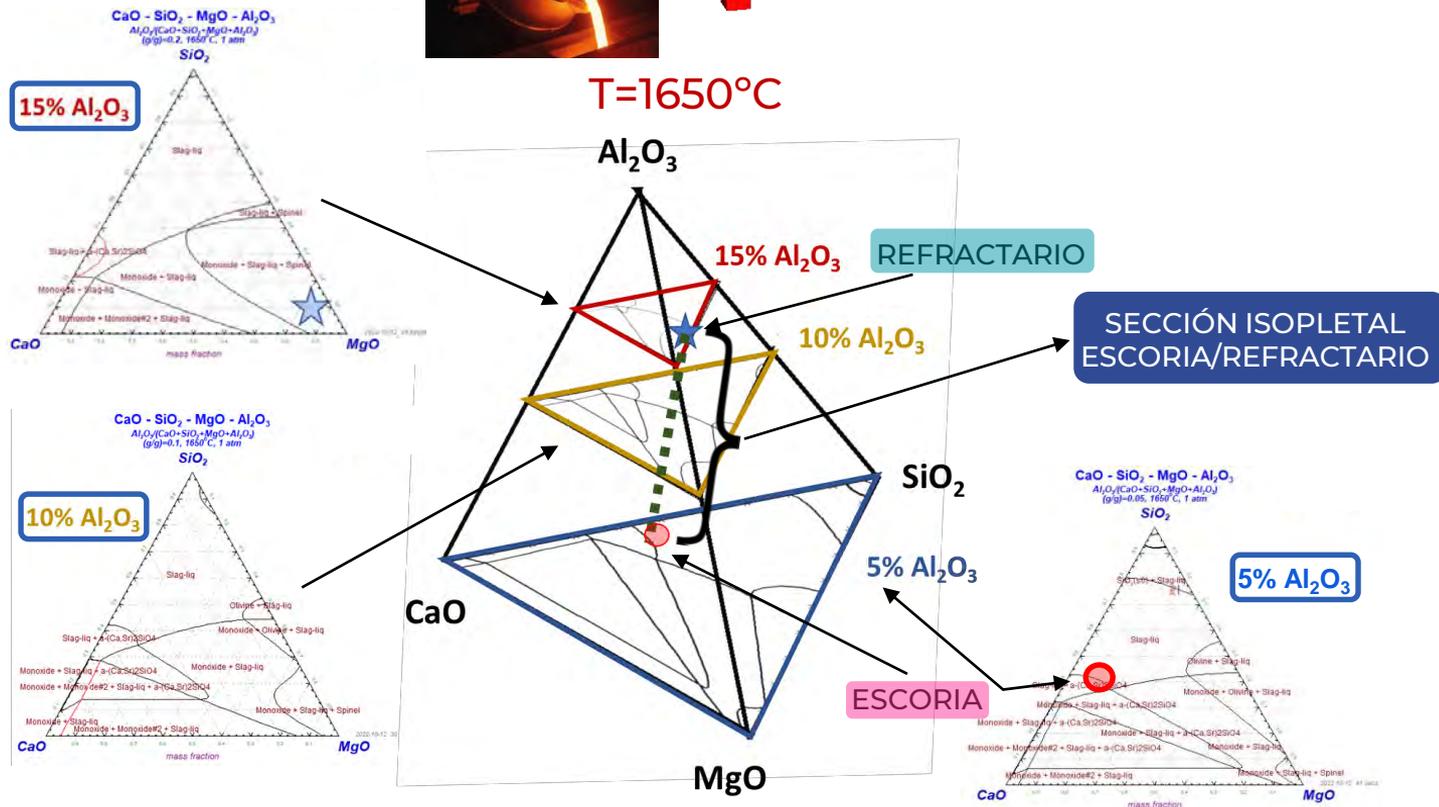


# 1 ESCORIAS





# 1 ESCORIAS

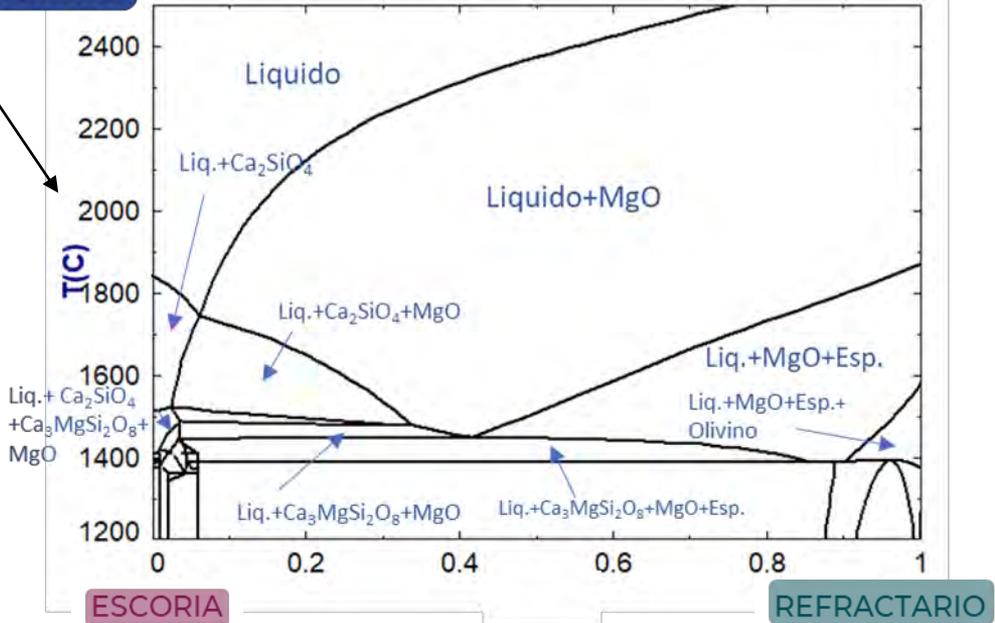
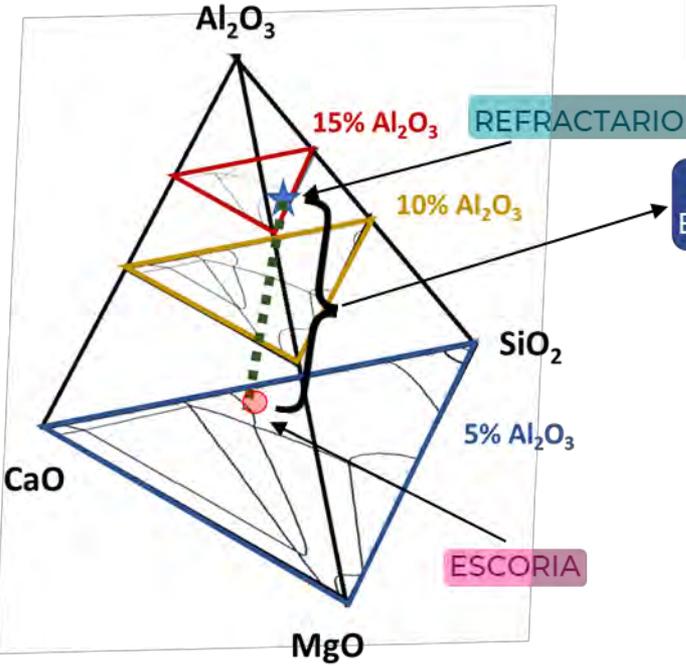




# 1 ESCORIAS

T=1650°C

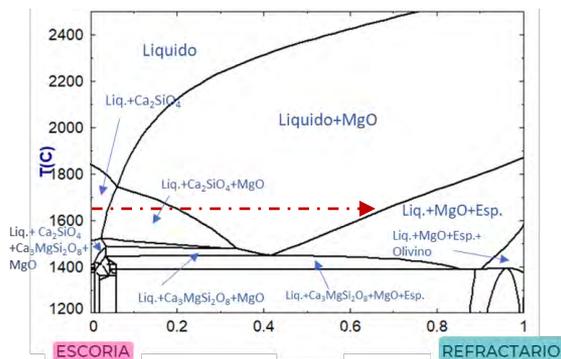
SECCIÓN ISOPLETEL  
ESCORIA/REFRACTARIO





# 1 ESCORIAS CONCLUSIONES

- Los diagramas de fase de los sistemas multicomponentes que contienen el refractario y la escoria dan una idea del límite de corrosión del refractario en la escoria fundida.
- Si la composición de la escoria fundida está en la línea de líquidus del MgO a la temperatura del proceso, se puede minimizar la corrosión química del refractario de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C en la escoria fundida.
- La **diferencia** entre la **composición** de la **escoria** fundida y la **composición** que se encuentra en la **línea de líquidus** del MgO a esa temperatura define el **impulso termodinámico** que promueve la corrosión química del refractario de MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C.





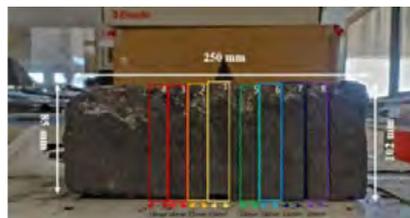
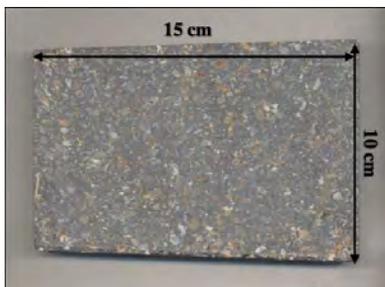
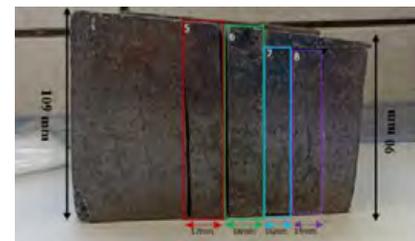
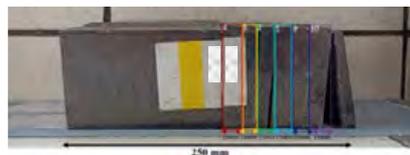
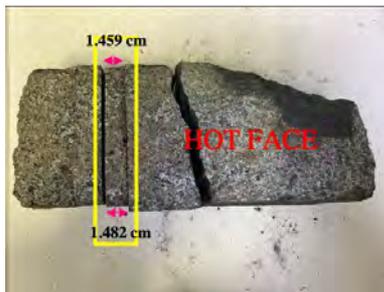
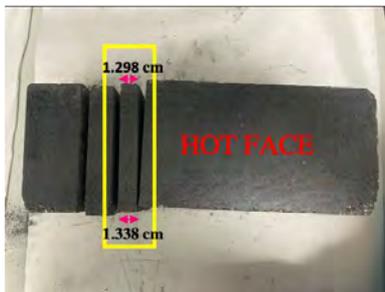
# 2 REFRACTARIOS

Revestimiento refractario usado en línea de escoria de las cucharas de colada

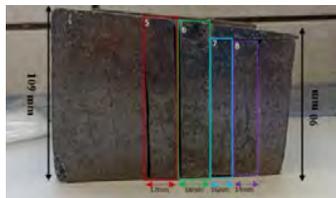
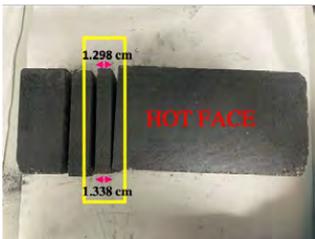
Refractario de  $MgO-Al_2O_3-C$   
(con  $MgAl_2O_4$  formada *in-situ*)



Refractario de  $MgO-Al_2O_3-C$   
(con  $MgAl_2O_4$  sintética)

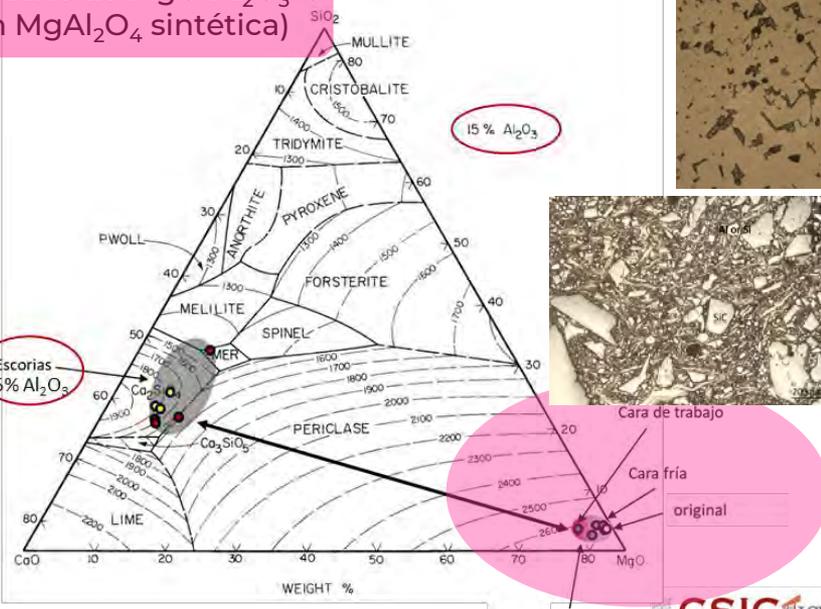
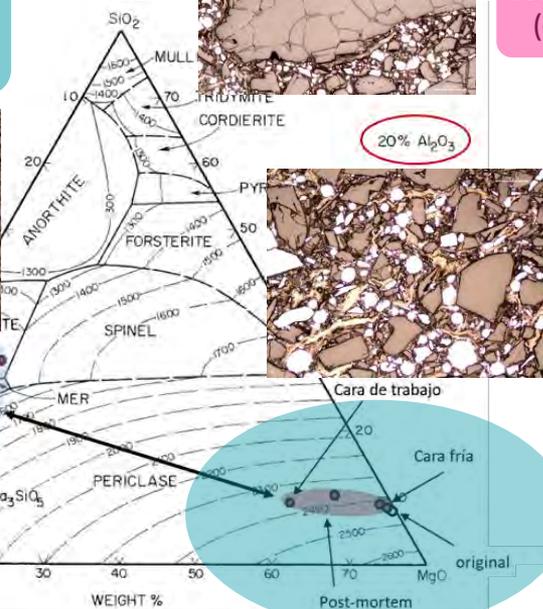


# 2 REFRACTARIOS



Refractario de  $MgO-Al_2O_3-C$  (con  $MgAl_2O_4$  formada *in-situ*)

Refractario de  $MgO-Al_2O_3-C$  (con  $MgAl_2O_4$  sintética)





## 2 REFRACTARIOS

- Los materiales que nos ocupan están compuestos por fases que no son compatibles entre sí, esto es: que reaccionan entre ellas.
- Incluso sin estar en contacto con agentes agresivos (como son el metal fundido y la escoria) experimentan modificaciones a alta temperatura debido a reacciones entre sus componentes.
- En estas reacciones interviene la atmósfera de trabajo y tienen gases como productos.
- A la hora de analizar las modificaciones sufridas por el material en uso es preciso considerar, no sólo las que tienen lugar en la **cara de trabajo**, debidas a la interacción directa con el metal fundido y la escoria, sino, también, las posibles **modificaciones a través de todo el espesor de revestimiento**.
- Tanto la resistencia a la corrosión del revestimiento como otras **propiedades**, como la conductividad térmica, están **determinadas** por las **fases formadas a través de todo su espesor durante el uso**.



## 2 REFRACTARIOS

CONCLUSIONES



- El análisis presentado permite la caracterización de todo el revestimiento y la identificación de las nuevas fases formadas tras la zona de reacción. Estas nuevas microestructuras formadas son las que condicionan su comportamiento y rendimiento y no las del material original.
- La combinación de estudios termodinámico (en sistemas no condensados y condensados) y estudios post-mortem ofrecen una descripción completa del proceso de reacción que tiene lugar en los materiales de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  estudiados y de su interacción con la escoria.
- Todo lo cual está abriendo el camino hacia el análisis y desarrollo de propuestas para aumentar la eficiencia y durabilidad de los refractarios con vistas a una reducción de residuos y una mayor eficiencia de los materiales refractarios empleados.

- A.H. De Aza *et al.* POST-MORTEM STUDY OF  $\text{MgO-C}$  BASED BRICKS FROM STAINLESS-STEEL LADLES. International Colloquium on Refractories (ICR). ICR® 2022 28-29-Sept 2022 Aachen, Germany.

- A.H. De Aza *et al.* THE BRAZILIAN TEST FOR THE CHARACTERIZATION OF  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-GRAPHITE}$  REFRACTORIES. Grupo Español de Fractura 22-24 marzo 2023 Gijón, Spain.

# AGRADECIMIENTOS

PROYECTO **CERES**

PROYECTO COFINANCIADO POR **CDTI** Y LA **UNIÓN EUROPEA**

FONDO EUROPEO DE DESARROLLO REGIONAL (**FEDER**) 2014-2020 – “PROGRAMA OPERATIVO PLURIRREGIONAL DE ESPAÑA”

A TRAVÉS DEL PROGRAMA “**MISIONES CDTI**”, EN EL MARCO DEL PROGRAMA ESTATAL DE LIDERAZGO EMPRESARIAL EN I+D+I DEL PLAN ESTATAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y TÉCNICA Y DE INNOVACIÓN 2017-2020.

**ACERINOX**

**UCA**

**X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX**  
**MARZO 2023**



# ESTUDIOS POST-MORTEM: HACIA UNA REDUCCIÓN DE RESIDUOS Y UNA MAYOR EFICIENCIA DE LOS REFRACTARIOS

ANTONIO H. DE AZA. **INSTITUTO DE CERÁMICA Y VIDRIO (ICV) - CSIC**

---

## CONTACTO:



+34 91 735 58 40 ICV-CSIC



aaza@icv.csic.es / www.icv.csic.es



## X JORNADAS CÁTEDRA ACERINOX

