

Formulación optimizada del refractario AZS/43-20-37

Fabiola Dávila del Toro

Programa de Doctorado en Ingeniería de Materiales

FIME-UANL

fadt15@hotmail.com

RESUMEN

Los refractarios electro-fundidos con 32-35%, en peso, de ZrO_2 son utilizados en hornos para fundir vidrio. Su alto contenido de ZrO_2 los hacen costosos, lo cual es una de sus desventajas principales. Existen reportes de trabajos en los que se ha buscado producir estos refractarios a un menor costo al mismo tiempo que se mejoran las propiedades que los hacen útiles en la industria del vidrio. La presente investigación está inspirada en esos resultados y está enfocada a encontrar una formulación óptima para los refractarios AZS/43-20-37 modificando parámetros de la materia prima, y del proceso, tales como la composición, el grado de compactación, la temperatura y el tiempo de reacción. Las formulaciones fueron evaluadas de acuerdo al deterioro que mostró el producto cuando se puso en contacto con vidrio fundido. Se confirmó el papel que la ZrO_2 juega en la formación de estructura dendrítica, que ha sido reportada como determinante en la rapidez de degradación del material. Se determinó que se obtienen fases refractarias que favorecen la resistencia al ataque por vidrio aun en productos con menor cantidad de ZrO_2 que las del refractario comercial.



PALABRAS CLAVE

Refractario, ZrO_2 , fundición de vidrio.

ABSTRACT

Electro-fused refractories with 32-35 wt% of ZrO_2 are used in the glass furnaces. One of their main disadvantages is the cost due to the high content of ZrO_2 . There are research reports that were looking to produce these materials at lower cost and improving the properties that made them useful in the glass industry. This research is inspired on those results and is focused to find an optimal formulation of the AZS/43-20-37 refractories, by modifying raw material and processing parameters, such as composition, compaction degree, temperature and reaction time. Formulations were evaluated according to the damage exhibited by the product in contact with molten glass. The role that ZrO_2 plays on the development of dendrite structure, which has been reported as very important to degradation rate of the material, was confirmed. It was determined that refractory phases that promote resistance of the material to glass attack were obtained even in products with less amount of ZrO_2 than commercial refractories.

KEYWORDS

Refractory, ZrO_2 , glass melting.

INTRODUCCIÓN

Los refractarios modernos son el resultado de más de cien años de desarrollo en la fabricación y aplicación de éstos, muchos de los procesos actuales son llevados a cabo mediante el desarrollo de nuevos materiales.

Existen tres óxidos que son químicamente resistentes al vidrio fundido: alúmina, zirconia, y sílice, mediante su combinación se logra una resistencia máxima al ataque por este material.¹ Estos productos son conocidos como AZS.

Los refractarios utilizados para manejar vidrio fundido son escogidos por su resistencia a las altas temperaturas, para incrementar la vida en servicio de los hornos, reducir costos, así como por su resistencia a la corrosión.

Existe una amplia gama de materiales refractarios utilizados en esta industria, siendo los AZS una buena alternativa, especialmente los fabricados mediante electro-fusión, sólo que su principal desventaja es la heterogeneidad estructural debido al método de fabricación utilizado, además de ser costosos.²

La preparación de este tipo de refractarios ha sido objeto de varios estudios,³⁻⁵ la investigación que antecede al presente trabajo se enfocó en la sinterización de formulaciones AZS variando porcentajes de estas materias primas, de lo cual resultó una formulación con bajo contenido en zirconia.⁶

Por lo que el objetivo de este trabajo fue mejorar la formulación AZS/43-20-37 mediante el cambio de tamaño de partícula, temperatura y tiempo de sinterización así como el uso de materias primas alternas.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Caracterización

Las materias primas seleccionadas para la fabricación del refractario mediante un proceso de sinterización fueron alúmina, zirconia, sílice. Además para la realización de una prueba estática fue utilizado vidrio tipo soda-cal.

Estas materias primas y el vidrio se caracterizaron mediante: análisis químicos (absorción atómica y métodos gravimétricos), difracción de rayos X (DRX), análisis térmico diferencial-gravimétrico

(DTA-TGA) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Además de caracterizar vidrio tipo soda-cal con el objetivo de realizar una prueba estática de penetración y ataque.

Fabricación de la formulación AZS/43-20-37

Se fabricaron especímenes refractarios a nivel laboratorio de Al_2O_3 , ZrO_2 y SiO_2 , cuyo tamaño de partícula inicial fue 150-300 μm . Se realizó una molienda resultando en un tamaño de partícula promedio de 45 μm . Se prensaron los polvos de acuerdo a la relación de la formulación (tabla I), homogeneizando en seco posteriormente en húmedo, formando pastillas con un tamaño de 3cm de diámetro y de 0.5cm de altura aplicando una carga de 10 toneladas. Las cuales fueron sinterizadas en aire a temperaturas de 1500 y 1600°C durante 5 y 8 horas. Finalmente, se caracterizaron mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.

Tabla I. Composiciones en porcentaje en peso para cada formulación.

Formulación AZS	Composición % Peso
Al_2O_3	43
ZrO_2	20
SiO_2	37

Prueba de corrosión estática por vidrio fundido

Considerando que el principal criterio de servicio de este tipo de refractarios es su resistencia al efecto del vidrio fundido, se efectuó una prueba de ataque por este material tomando en cuenta la norma ASTM C 6217, la sinterización se llevó a cabo en condiciones semejantes pero, en este caso el tamaño de la pastilla fue de 3 cm de diámetro y 1.5 cm de altura maquinando un orificio en el centro donde se colocó el vidrio conteniendo los siguientes porcentajes 71.16% SiO_2 , 7.80% Na_2O , 0.16% MgO , 7.14% CaO , 0.92% Al_2O_3 , 0.226% K_2O .

Las pastillas se colocaron dentro de un horno de alta temperatura llevándolas a 10°C/min hasta 1450°C con una permanencia de 4 horas y posteriormente un enfriamiento lento dentro del horno. Posteriormente se analizará mediante microscopía electrónica de barrido un corte transversal de estas.

RESULTADOS

La sinterización y formación de fases refractarias de interés en el material fue posible sin la adición de algún ligante o aditivo debido al tamaño de partícula alrededor de $45\mu\text{m}$ y de formas angulares permitiendo la interacción entre éstas.

En la figura 1 se muestra un comparativo de los difractogramas de las pastillas sinterizadas a 1600°C durante 5 y 8 horas. El análisis de la formulación indica en ambos la presencia de zirconia, corindón y cristobalita, mullita y zircón, los tres primeros procedentes de las materias primas aún sin reaccionar; mediante la baja intensidad de las reflexiones características de cuarzo y zirconia, se observa la importancia que tiene el tamaño de partícula ya que, aumenta el grado de reacción combinándose entre sí fácilmente para producir zircón (ZS). El cuarzo remanente tiende a transformarse en cristobalita, observando la presencia de mullita (Al_3Si_2), que al igual que el zircón provee de ciertas propiedades al refractario, tales como resistencia al choque térmico, estabilidad química además que el zircón proporciona estabilidad volumétrica.

En las figuras 2 y 3 se observa una reacción entre los componentes (Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) con la formación de una fase vítrea compuesta de aluminosilicato actuando como matriz, entre granos de corindón y

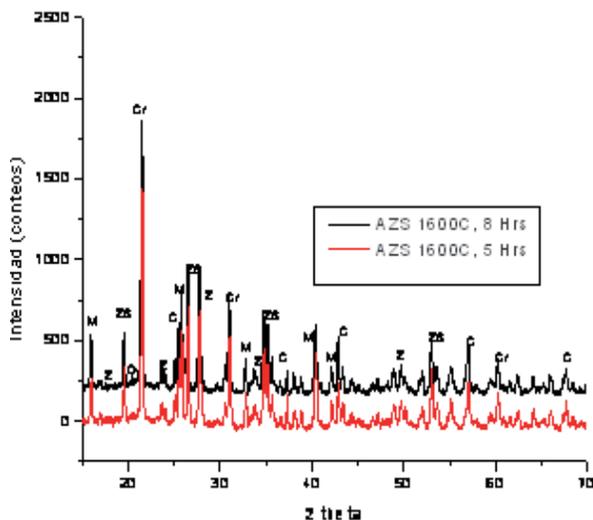


Fig. 1. Comparativo de los espectros de difracción de las pastillas AZS sinterizadas a 1600°C durante 5 y 8 hrs. (Z-zirconia, C- corindón, Cr-cristobalita, M-mullita, ZS-zircón).

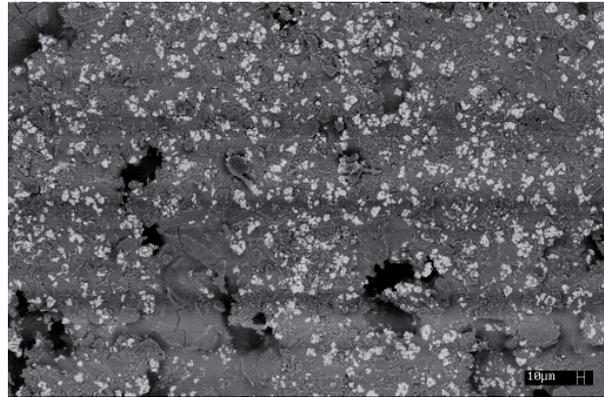


Fig. 2. Micrografía que muestra la microestructura desarrollada por las pastillas sinterizadas.

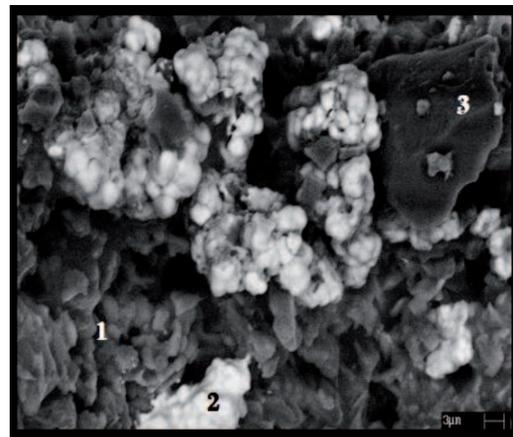


Fig. 3. Microestructura de las muestras sinterizadas a 1600°C durante 8 horas (aglomerados de zirconia (2), fase vítrea (1) y granos de corindón (3)).

aglomerados de zirconia, además de promover la densificación debido a que la temperatura de fusión de la sílice a comparación de los otros compuestos es más baja, así como la presencia de las características agujas de mullita (figura 4). A través de estas micrografías no es posible observar las regiones de ZrSiO_4 en estas muestras, pero el espectro de difracción de rayos X correspondiente sugiere que se encuentra presente.

Se observan estructuras porosas, una distribución de fases homogéneas y se tiene la presencia en la mayor parte, de poros de forma isométrica con tamaño de $15\text{-}50\mu\text{m}$, algunos comunicados entre ellos.

Algunos investigadores⁸ han reportado que las fases presentes en microestructuras de refractarios AZS fabricados mediante el proceso de sinterización básicamente dependen de la composición de las

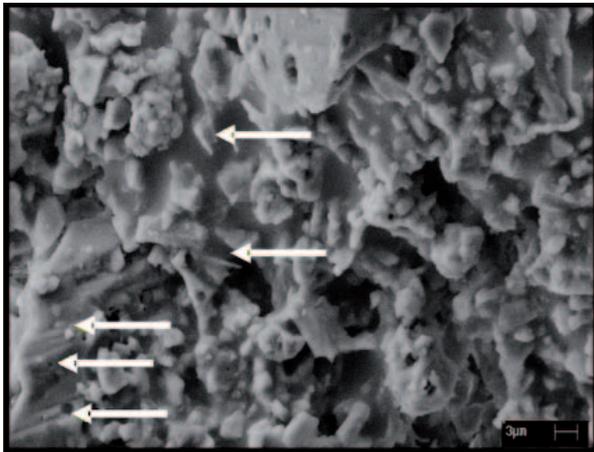


Fig. 4. Análisis microestructural mediante electrones secundarios donde se observan algunas agujas de mullita.

materias primas y la curva de quemado aplicada normalmente e incluye mullita, zirconia monoclinica y tetragonal, una fase vítrea y alúmina residual, las cuales han sido observadas.

Las micrografías posteriores a la prueba de corrosión revelaron que como resultado del efecto del vidrio a altas temperaturas se tiene claramente la formación de una zona de reacción bien definida (interfase), presentando un espesor de ~ 3mm, además de una coloración más clara comparada con la masa principal de la muestra. Apariencias después de determinada la prueba de penetración y deterioro por vidrio son mostradas en las figuras 5 y 6.

Mediante la realización de esta prueba se determina qué tanto es atacada la pastilla refractaria por el material fundido. En la zona de la interfase

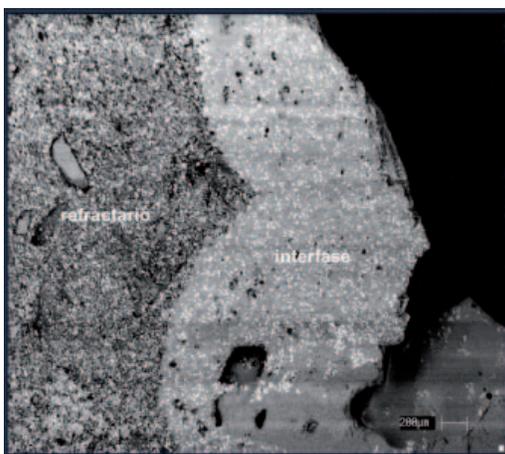


Fig. 5. Sección transversal de la pastilla después del contacto con el vidrio a 1450°C durante 4 horas.

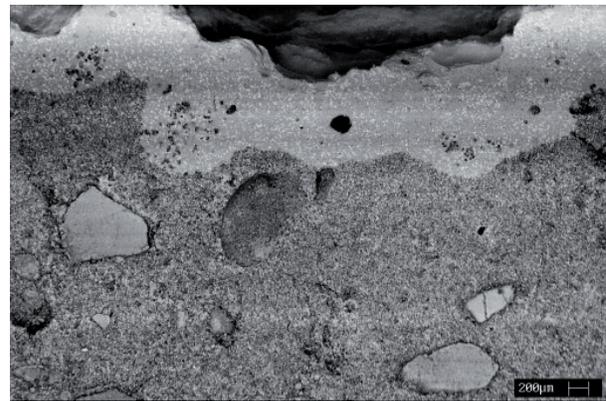


Fig. 6. Pastilla sinterizada después de realizar la prueba de resistencia y ataque por vidrio fundido (sección transversal).

(figura 7) se muestra un espectro mediante EDS de esta zona donde se detecta la presencia de álcalis provenientes del vidrio, esta zona de reacción o interfase es seguida por una zona llamada refractario, en donde se detectan únicamente los compuestos correspondientes al sistema refractario (figura 8). (No difiere en composición a la microestructura presentada por las pastillas sinterizadas).

Al entrar en contacto con el vidrio fundido la fase menos resistente formada de alúmina-fase vítrea es completamente atacada y disuelta, observándose únicamente zirconia presente en su forma inicial. Esta zona ahora formada por dos fases, una matriz

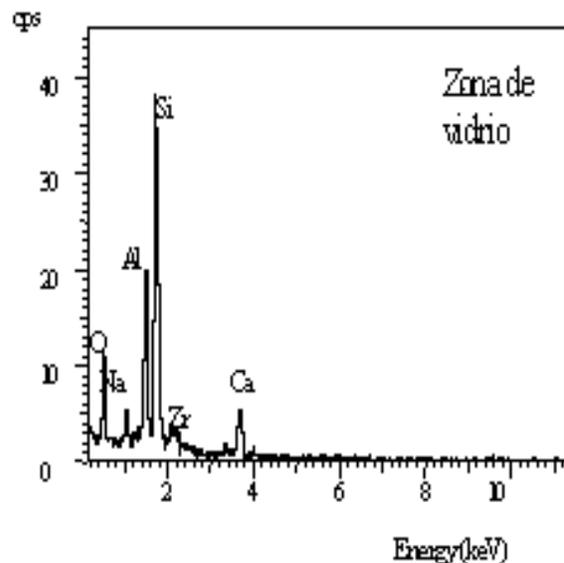


Fig. 7. Análisis correspondiente de la zona penetrada por el vidrio (interfase).

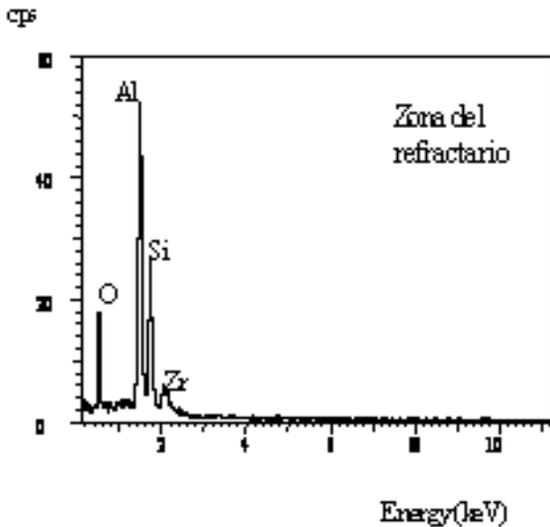


Fig. 8. Análisis correspondiente de la zona del refractario.

vítrea rica en alúmina conteniendo a la zirconia, se convierte en una barrera que protege al refractario contra la corrosión mediante la formación de una red de morfología dendrítica presentada por la zirconia y los componentes formados de esta reacción (figura 9).

Esto es debido a que la presencia de CaO principalmente actúa como fundente y al contacto con la zirconia, esta genera puntos de nucleación en donde empieza la formación de zirconatos de Ca, Si y Al.

De acuerdo a la mayoría de los estudios se presta atención especial a la relación de la estructura y composición de fases, ya que tiene un efecto inmediato en cuanto a resistencia a la corrosión.



Fig. 9. Microestructura presentada por la zirconia a partir de su contacto con el vidrio.

Los resultados de la prueba mostraron una morfología dendrítica similar a la reportada por los autores⁹, además de una microestructura conocida como de esqueleto, en materiales de alta alúmina, mullita, con un contenido menor de 12.7% de ZrO₂.

CONCLUSIONES

Dentro del proceso de sinterización se observó la importancia que tiene el factor de tamaño de partícula (homogeneidad) entre las materias primas para la formación de fases.

El mecanismo de ataque por el vidrio fundido es la disolución de la fase alúmina-sílice con la formación de una nueva fase vítrea y presenta la formación de una red de dendritas a partir de la zirconia que ayuda a detener dicho ataque.

Para obtener un producto refractario que cumpla con las necesidades de resistencia a la corrosión y larga vida útil es necesario asegurar la formación de fases refractarias, además de una baja porosidad.

REFERENCIAS

1. Modern Refractory Practice, Harbison Walker Refractories and Canadian Refractories, Fifth Edition (1992).
2. Primachenko Vladimir V, Dr. Galchenko Tatyana G, Ukrainian Research Institute of Refractories named after A.S. Berezhnoj, Ukraine. "The development of sintered blocks on the basis of system instead of fused casted blocks of the lining in the glass melting furnace".
3. Duverrier, Gerard; Zanolli, M.; E. Sertain, "Fused cast AZS adapted for superstructure applications in Today's glass furnaces", Ceramic Engineering and Science Proceedings, Glass Industry, 12, (3-4), (1991), pag. 249.
4. Fredericci, C. Morelli, M. R., "Corrosion of AZS and AZ crucibles in contact with a blast furnace slag based glass", Materials Research Bulletin, (2000), Vol. 35; Num.14-15, pages: 2503-2514.
5. Klinger, W. Zimmermann, H. Gentsch, D. Melzer, "Unitecr proceedings"-(1999), 6TH, pages: 190-192.

6. A. M. Guzmán Hernández, Sinterización de materiales refractarios base alúmina-zirconia-sílice, Tesis doctoral, UANL-FIME. (2001).
7. ASTM C621-84 (1995) Standard method for Isothermal corrosion resistance of refractories to molten glass. ASTM International USA.
8. L.J. Manfredo, R.N. Mac Nally, "Journal Materials Science" 19 (1984) 1272.
9. F.I. Dávila del Toro, Optimización de la formulación AZS/43-20-37. Tesis de Maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL. (Agosto 2003).

CURSO CORTO

Power System Voltage Stability

Fecha del evento: 4 y 5 de diciembre de 2006

Fecha límite de inscripción al curso: 30 de octubre de 2006

Impartido por el:

Dr. Prabha Kundur

Fellow Member y Conferencista Distinguido del IEEE



INFORMES:

Calle Reforma 113, Col. Palmira, C. P. 62490 Cuernavaca, Morelos, México
Teléfono: (777) 3623811, ext. 7443. Fax: (777) 3189854 y 3623849
Correo electrónico: Adrián Inda Ruiz (aindar@iie.org.mx)
Dora E. Flores A. (deflores@iie.org.mx)