

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA Y TÉRMICA DE UN
CONCRETO REFRACTARIO SUSTENTABLE CON ADICIONES DE
ESCORIA DE ALTO HORNO COMO REVESTIMIENTO PARA LA
INDUSTRIA DEL ALUMINIO”**

POR

RICARDO SÁNCHEZ RODRÍGUEZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L

JUNIO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD QUÍMICA Y TÉRMICA DE UN
CONCRETO REFRACTARIO SUSTENTABLE CON ADICIONES DE
ESCORIA DE ALTO HORNO COMO REVESTIMIENTO PARA LA
INDUSTRIA DEL ALUMINIO”**

POR

RICARDO SÁNCHEZ RODRÍGUEZ

TESIS

EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES

SAN NICOLAS DE LOS GARZA N.L

JUNIO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis "Estudio de la estabilidad química y térmica de un concreto refractario sustentable con adiciones de escoria de alto horno como revestimiento para la industria del aluminio", realizada por el estudiante Ricardo Sánchez Rodríguez, con número de matrícula 1651626, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Maestría en Ciencias de la Ingeniería con orientación en Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Director

Dr. Jesús Fernando López Perales
Co-director

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor

Dr. José Eulalio Contreras de León
Revisor

Vo.Bo.


Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 557546

Acta Núm. 4501

Ciudad Universitaria, a 05 de junio de 2025

Dedicatoria

Este trabajo está dedicado a mi familia por apoyarme siempre en todos mis metas y a lo largo de mi carrera universitaria. A mis maestros y asesores, por haberme instruido para poder concluir el presente trabajo, y por haber aportado a mi formación profesional.

Agradecimientos

A mis padres, Ricardo Sánchez Longoria y Cynthia Yadira Rodríguez Maldonado y a mi hermana Naomi Sánchez Rodríguez por ser un ejemplo a seguir y por enseñarme a nunca rendirme y apoyarme siempre.

Al Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos por permitirme trabajar con él, dirigirme en este trabajo de investigación y por su guía en mi formación profesional. Al equipo de trabajo de cerámicos por todo su apoyo brindado tanto en lo aspectos técnicos como científicos, sin dejar de mencionar la parte moral, gracias por todos sus consejos.

Al Dr. Jesús Fernando López Perales por asesorarme en los procedimientos experimentales y en el manejo de los equipos de laboratorio.

Prólogo

Una de las industrias más antiguas e indispensable para el desarrollo científico-tecnológico de la sociedad ha sido la cerámica para refractarios, la cual hoy requiere de la incorporación de nuevas técnicas sustentables en su proceso para seguir a la vanguardia y en continua competitividad.

Por otro lado, una de las preocupaciones crecientes en la sociedad actual son los aspectos medioambientales. La sociedad cada día se encuentra a la expectativa de nuevas implementaciones tecnológicas que ayuden a subsanar problemas medio ambientales. Uno de los problemas medioambientales a lo que nos enfrentamos hoy en día, es la generación desenfrenada de subproductos o desechos industriales. Por lo que, actualmente, el reúso de subproductos industriales en la generación de nuevos materiales se ha convertido en acciones reales y factibles que nos conducen a prácticas amigables con el medio ambiente.

La industria cerámica refractaria consciente de la situación por la que pasamos ha puesto en marcha e implementado acciones de reutilización y reúso de dichos subproductos que provocan gran parte de problemas ecológicos-medioambientales.

Considerando lo anteriormente expresado, la industria cerámica refractaria tiene la inmejorable oportunidad de poner en marcha proyectos relacionados con el reúso y reutilización de subproductos para la obtención de nuevos productos sustentables con propiedades equiparables o superiores a aquellos productos comercialmente disponibles.

Hoy me toca agradecer a Dios y al estudiante Ricardo Sánchez Rodríguez, por haberse interesado en estos temas que solicitan urgente atención e impulso a prácticas tecnológicas basadas en el cuidado del medio ambiente.

He visto progresar paso a paso a Ricardo desde su educación superior hasta sus estudios en posgrado; y pienso firmemente que va por buen camino. Hoy veo en él un interés natural en el área de investigación, lo cual me llena de orgullo y satisfacción. Sé que muy pronto escucharemos de Ricardo aportando en temas de vanguardia en la cerámica. Finalmente, no me queda más que agradecerle profundamente Ricardo por tu perseverancia, paciencia y don de buen ser humano.

*Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Mayo 2025*

Índice General

Contenido

<i>Dedicatoria</i>	<i>iii</i>
<i>Agradecimientos</i>	<i>v</i>
<i>Prólogo</i>	<i>vi</i>
<i>Índice General</i>	<i>vii</i>
Índice de Figuras.....	x
Índice de Tablas	xv
<i>Resumen</i>	<i>xvi</i>
<i>Capítulo I</i>	<i>1</i>
Introducción	1
Hipótesis, objetivos y justificación	5
1.1 Hipótesis.....	5
1.2 Objetivo general.....	5
1.3 Objetivos específicos	5
1.4 Justificación	7
Capítulo II	9
Antecedentes.....	9
2.1 El aluminio y su importancia.....	9
2.2 Aplicaciones de componentes a base de aluminio	10
2.3 Proceso de producción de aluminio.....	11

2.4 Hornos para la producción de aluminio	15
2.5 Revestimiento de los hornos de fundición de aluminio	18
2.6 Refractarios típicamente utilizados en la industria del aluminio.....	18
2.7 Materias primas utilizadas para la manufactura de los revestimientos refractarios y su impacto medioambiental	20
2.8 Uso de residuos industriales como reemplazo de materias primas en la manufactura de revestimiento refractario	25
2.9 La escoria de alto horno, su generación y potencial aplicación en formulaciones de concretos refractarios.....	27
2.10 Requerimientos y propiedades de los refractarios utilizados en la industria del aluminio	28
2.11 El problema de la corrosión del revestimiento refractario al contacto con aluminio fundido.....	29
2.12 El problema de la corrosión del revestimiento refractario al contacto con dross de aluminio	31
2.13 Estrategias para mejorar la vida útil del recubrimiento refractario en hornos de fundición de aluminio	33
2.14 Fases minerales químicamente estables al contacto con el aluminio fundido	34
2.15 Escoria de alto horno como precursor de la fase anortita para el reforzamiento de la matriz refractaria del revestimiento refractario utilizado en la industria del aluminio	35
Capítulo III.....	37
Metodología experimental.....	37
3.1 Análisis de materia prima y diseño de la formulación	37
3.1.1 Descripción del tratamiento térmico de la materia prima refractaria experimental.....	51

3.1.2 Descripción de las pruebas físico-mecánicas que se aplicaron en la materia prima refractaria	51
3.1.3 Cuantificación de fases	52
3.2 Pruebas de resistencia al ataque químico	53
3.2.1 Preparación de muestras para ataque químico mezcla refractario-dross de aluminio	53
3.3 Ensayos de corrosión de mezclas refractario-dross de aluminio.....	58
3.4 Ensayos de corrosión estático por pastilla.....	59
3.5 Caracterización mineralógico (DRX) y microestructural (MEB) de probetas refractarias experimentales sometidas a los ensayos de corrosión.....	61
3.6 Caracterización de propiedades térmicas con los ensayos ATG	63
Capítulo IV	65
Resultados y discusión.....	65
4.1 Análisis por difracción de rayos-X de la prueba ataque químico mezcla refractario-dross de aluminio.	65
4.2 Caracterización de muestras refractarias sinterizadas a 1400°C, análisis termo gravimétrico	97
4.4 Caracterización de refractarios, corrosión estática por pastilla, análisis por MEB	103
Capítulo V.....	125
Conclusiones.....	125
Referencias Bibliográficas.....	126

Índice de Figuras

Figura 1	Producción mundial de aluminio a partir de fuentes primarias y secundarias	14
Figura 2	Patrón de difracción de rayos-X del flint clay calcinado	42
Figura 3	Patrón de difracción de rayos-X de la bauxita calcinada	43
Figura 4	Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80	44
Figura 5	Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita	45
Figura 6	Patrón de difracción de rayos-X de la microsílíce	46
Figura 7	Patrón de difracción de rayos-X de la escoria de alto horno	48
Figura 8	Máquina universal Instron, utilizada para la trituración de la materia prima	54
Figura 9	Muestras refractarias trituradas (base,5EDH,10EDH,15EDH)	55
Figura 10	Molino ROCKLABS, utilizado para la molienda de materia prima (base, 5EDH, 10EDH, 15EDH y dross de aluminio)	55
Figura 11	Materia prima molida (base, 5EDH, 10EDH, 15EDH y dross de aluminio)	56
Figura 12	(a) Malla HUMBOLDT utilizada para el tamizado de la materia prima y dross de aluminio (b) materia prima y dross de aluminio tamizado	56
Figura 13	(A) Balanza digital usada para la medición de dosificación de formulaciones refractarias, (B) Bolsas plásticas utilizadas para la mezcla de formulaciones refractarias, (C) Prensa utilizada, (D) Pastillas refractarias resultantes	57
Figura 14	(a) Horno CARBOLITE utilizado para pruebas de corrosión (mezclas refractario – dross de aluminio y pastilla de dross de aluminio), (b) Interior del horno con probetas refractarias con adición de dross de aluminio	58
Figura 15	(a) Pastilla de dross de aluminio, (b) Prensa utilizada para procesar pastillas de dross de aluminio, (c) Pastillas de dross de aluminio sobre muestras refractarias cortadas	60

Figura 16	Cortadora de disco de diamante LECO modelo VC- 50, utilizada para cortar las muestras refractarias tangencialmente	61
Figura 17	Acondicionamiento de muestras refractarias mezcladas con dross de aluminio para caracterización de DRX	62
Figura 18	(a) Muestra refractaria antes del recubrimiento de oro, (b) Muestra refractaria después del recubrimiento de oro, (c) Equipo utilizado para el recubrimiento de muestras con oro, Quorum Q150R ES	63
Figura 19	Patrón de DRX de la formulación refractaria base sinterizada a 1400°C. M= Mullita, S= Cristobalita, C= Corindón	68
Figura 20	Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria base	72
Figura 21	Patrón de DRX de la de la formulación con 5% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C. M= mullita, S= cristobalita, C= corindón, A= Anortita.	74
Figura 22	Patrón de DRX de la formulación con 10% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C. M= Mullita, S= Cristobalita, C= Corindón, A= Anortita	75
Figura 23	Patrón de DRX de la de la formulación con 15% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C. M= Mullita, C= Cristobalita, C= Corindón, A= Anortita	76
Figura 24	Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 5EDH	79
Figura 25	Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 10EDH	80
Figura 26	Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 15EDH	80
Figura 27	Patrón de DRX de la muestra refractaria base con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 1=800°C, 2=1000°C, 3= 1200°C	82
Figura 28	Patrón de DRX de la muestra refractaria 5EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.	85

Figura 29	Patrón de DRX de la muestra refractaria 10EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.	85
Figura 30	Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	86
Figura 31	Patrón de DRX de la formulación refractaria base con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	88
Figura 32	Patrón de DRX de la formulación refractaria 5EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	89
Figura 33	Patrón de DRX de la formulación refractaria 10EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	89
Figura 34	Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	90
Figura 35	Patrón de DRX de la muestra refractaria base con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	90
Figura 36	Patrón de DRX de la muestra refractaria 5EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C=	91

	Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	
Figura 37	Patrón de DRX de la muestra refractaria 10EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.	91
Figura 38	Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C	92
Figura 39	Termograma de la formulación refractaria base sinterizado a 1400°C	99
Figura 40	Termograma de la formulación refractaria 5EDH sinterizado a 1400°C	102
Figura 41	Termograma de la formulación refractaria 10EDH sinterizado a 1400°C	102
Figura 42	Termograma de la formulación refractaria 15EDH sinterizado a 1400°C	103
Figura 43	Formulación refractaria base	105
Figura 44	Formulación refractaria base y análisis EDS	106
Figura 45	Formulación refractaria 5EDH	108
Figura 46	Formulación refractaria 10EDH	108
Figura 47	Formulación refractaria 15EDH	109
Figura 48	Formulación refractaria 5EDH y análisis EDS	109
Figura 49	Formulación refractaria 10EDH y análisis EDS	110
Figura 50	Formulación refractaria 15EDH y análisis EDS	110
Figura 51	Muestra refractaria 10EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario y EDS	113
Figura 52	Muestra refractaria 10EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario y EDS	113
Figura 53	Muestra refractaria 15EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario y EDS	114

Figura 54	Probeta refractaria base tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior	114
Figura 55	Muestra refractaria 5EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior	116
Figura 56	Muestra refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior	116
Figura 57	Probeta refractaria 15EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior	117
Figura 58	Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara caliente), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, AL, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente	119
Figura 59	Espectro EDX de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara caliente)	120
Figura 60	Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara media), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, AL, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente.	121
Figura 61	Espectro EDX de la probeta refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara media)	122
Figura 62	Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara fría), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, AL, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente	123
Figura 63	Espectro EDX de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara fría)	124

Índice de Tablas

Tabla 1	Puntos de fusión de los óxidos y compuestos químicos usados para la fabricación de refractarios	21
Tabla 2	Composiciones químicas de las materias primas utilizadas expresadas en % en peso	38
Tabla 3	Dosificación de formulaciones refractarias convencionales expresada en % en peso. Escoria de Alto Horno (EDH)	49
Tabla 4	Resumen de propiedades del concreto refractario silicoaluminoso. Escoria de Alto Horno (EDH)	52
Tabla 5	Dosificación de formulaciones refractarias con adición de dross de aluminio	58
Tabla 6	Temperaturas de ataque químico en formulaciones refractarias con adición de dross de aluminio	59
Tabla 7	Composición química de las formulaciones refractarias experimentales	66
Tabla 8	Composición de fases en % de peso de la formulación refractaria base, calculadas por el método Rietveld	72
Tabla 9	Composición de fases en % en peso de las formulaciones refractarias 5EDH, 10EDH y 15EDH calculadas por el método Rietveld	81

Resumen

En este trabajo se evaluó la estabilidad térmica y química de un concreto refractario silicoaluminoso con adiciones de escoria de alto horno, diseñado como un producto sustentable para revestimientos en hornos de fundición en la industria del aluminio. El objetivo principal fue determinar la formulación refractaria más adecuada para resistir la corrosión por aluminio fundido; y así de esta forma, asegurar una vida operativa más prolongada del producto.

La metodología para la ejecución de este proyecto incluyó análisis termogravimétricos (ATG) a muestras refractarias con diferente porcentaje de adición de escoria de alto horno, difracción de rayos-X (DRX) en probetas refractarias mezcladas con diferentes porcentajes de dross de aluminio y microscopía electrónica de barrido (MEB) a las muestras refractarias antes y después de las pruebas de corrosión con pastillas de dross de aluminio aplicadas a distintas temperaturas, así como la cuantificación de fases en las muestras base sin adición de dross.

Los resultados mostraron la formación de la espinela de magnesio-alúmina y la presencia de cloruros y sodio en las fases cristalinas detectadas por DRX. Los análisis de espectrometría de energía dispersa (EDS) mediante MEB indicaron una baja interacción entre el concreto refractario y el dross de aluminio, demostrando así una buena resistencia a la corrosión.

Se concluye que el concreto refractario propuesto presenta características óptimas para su aplicación en hornos de fundición, contribuyendo a mejorar la sostenibilidad y eficiencia en la producción de aluminio.

Capítulo I

Introducción

De acuerdo con informes elaborados por la ONU, se estima que la cantidad de residuos sólidos urbanos pasará de 2,100 millones de toneladas en 2023 a aproximadamente 3,800 millones de toneladas para el año 2050. En el año 2020, el gasto directo a nivel global relacionado con el manejo de estos residuos fue calculado en 252,000 millones de dólares. No obstante, si se consideran los efectos indirectos como la contaminación, los impactos negativos en la salud pública y las consecuencias del cambio climático provocados por una inadecuada disposición de desechos, el costo total asciende a unos 361,000 millones de dólares. Por consiguiente, si no se implementan acciones urgentes para mejorar la gestión de residuos, se proyecta que para 2050 este gasto anual podría casi duplicarse, alcanzando una cifra alarmante de 640,300 millones de dólares [1].

Este tema está preocupando y ocupando a las organizaciones públicas y privadas mundialmente, para tomar conciencia del problema, y trabajar en estrategias para solventarlo a todos los niveles, industrial, doméstico y público.

Por otro lado, la extracción de recursos naturales proyectada hacia el 2060, supone un incremento equiparable al doble de la explotación de recursos llevada a cabo en el 2011. Por ejemplo, en cuanto a los metales, su consumo aumentaría en un 250%, según datos de la OCDE 2018 (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) [2].

Actualmente los modelos de economía lineal, los cuales extraen materia prima, la transforman, comercializan, usan y finalmente la desechan, representa un grave daño

ambiental, y no prevén un diseño que permita reducir los residuos generados, ni su aprovechamiento [2].

Es debido a esto, que se vuelve prioritario hacer una reestructuración de los procesos de producción de forma que tengan el menor impacto ambiental posible, así como que prevengan el agotamiento de recursos por una explotación ineficiente. Actualmente, esta falta de eficiencia ha contribuido significativamente a incrementar los efectos negativos sobre el medio ambiente, evidenciándose en la contaminación del aire, del suelo y del agua, la acidificación de ecosistemas marinos, la pérdida de biodiversidad y su desplazamiento, así como en el empeoramiento del cambio climático [2].

Contrario a la economía lineal, la filosofía de la economía circular es extraer materia prima, transformarla, comercializarla, usarla, deconstruirla y reciclarla, disminuyendo al máximo los residuos generados.

En este sentido, El reciclaje industrial abarca una variedad de procesos destinados a la recuperación y reutilización de materiales, con el propósito de prolongar su vida útil y evitar tanto su eliminación definitiva como su posible incorporación al volumen de residuos contaminantes que deterioran el agua, el aire y los suelos [3].

Por todo esto, se reconoce que una gestión eficiente y el aprovechamiento de los residuos industriales, combinados con una explotación responsable y limitada de los recursos naturales, representan un reto fundamental para avanzar hacia una economía circular y garantizar la sostenibilidad ambiental del planeta [4].

Con este reto en mente, se han investigado formas de reutilizar los subproductos obtenidos de los procesos de producción en la industria para que no se conviertan en simples desechos. Entre los subproductos generados en la industria metalúrgica se encuentran las escorias producidas durante la elaboración del hierro. Estas se originan al fundir diversos fundentes junto con los minerales de ganga —aquellos que acompañan a la mena pero que carecen de

valor económico en el proceso de extracción. Este tipo específico de escoria se conoce como escoria de alto horno (EDH) [4].

Dentro de otro proceso productivo industrial, como lo es la producción de aluminio, identificamos que éste requiere de moldes refractarios que cumplan con ciertas propiedades de resistencia y durabilidad. Los materiales de dichos refractarios están sometidos durante el proceso, a tres tipos de cargas: térmicas, mecánicas y químicas. Pensando en darles un uso de provecho a las escorias de alto horno derivadas del proceso de fabricación de hierro, y para apoyar el proceso de producción de aluminio al contar con otras alternativas refractarias, se han realizado estudios en los que se ha demostrado la factibilidad de la sustitución parcial de arcilla fina por escorias de alto horno en los concretos refractarios dirigidos a la industria del aluminio [5]. Gracias a estos estudios, se obtuvo un concreto refractario convencional sostenible con propiedades mejoradas mediante la incorporación de escorias de alto horno al 10% en peso. Las propiedades desarrolladas por este nuevo concreto refractario representan una alternativa destacada y sostenible para la industria del aluminio como revestimiento refractario. Sin embargo, se deben realizar más estudios que confirmen la estabilidad química y térmica del refractario ante un posible ataque químico que asegure su aplicación como revestimiento refractario en hornos de fundición de aluminio [5].

La composición química y estructura de los refractarios son características muy importantes para poder resistir de manera adecuada los ambientes agresivos del proceso de producción de aluminio. Esta resistencia dependerá en gran medida de la agresividad del medio, así como de las condiciones del proceso de corrosión, especialmente en la interfase entre el refractario y el medio agresivo. Así pues, el ciclo de vida del refractario dependerá de su capacidad para resistir este medio corrosivo.

En este marco, el propósito central de la investigación es estudiar la estabilidad tanto química como térmica de los materiales refractarios durante el ataque químico por dross de aluminio simulando una situación real del proceso de producción de aluminio.

Para lograr este fin, se realizarán pruebas y estudios en laboratorio, con distintas formulaciones refractarias para establecer los niveles óptimos de escoria de alto horno (EDH) al variar las temperaturas de operación del refractario y la concentración de dross del aluminio durante el ataque químico.

Hipótesis, objetivos y justificación

1.1 Hipótesis

El reemplazo parcial o total de “flint clay” de tamaño de grano fino por escoria de alto horno en la formulación de concretos refractarios silicoaluminosos permitirá obtener materiales con propiedades térmicas adecuadas y resistencia química suficiente frente a la corrosión por aluminio fundido, lo que contribuirá al desarrollo de productos sustentables con desempeño comparable al de los concretos refractarios comerciales utilizados como revestimiento en hornos de fundición para la producción de aluminio.

1.2 Objetivo general

Evaluar las propiedades térmicas y la estabilidad química frente al aluminio fundido de un concreto refractario silicoaluminoso formulado con escoria de alto horno, con la finalidad de precisar la composición con mayor potencial para su aplicación como revestimiento en hornos de fundición utilizados en la producción de aluminio, y así contribuir al incremento de la vida útil del material refractario.

1.3 Objetivos específicos

- Diseñar formulaciones experimentales de un concreto refractario silicoaluminoso convencional de referencia y concreto refractario con sustituciones de arcilla fina por escoria de alto horno en 5, 10 y 15% en peso.
- Definir el proceso de elaboración de probetas refractarias silicoaluminosas.

- Definir el tratamiento térmico de sinterizado realizado a las probetas refractarias experimentales de control o referencia y con reemplazos de arcilla fina.
- Evaluar las características físicas (densidad en bulto, porosidad aparente y de gravedad específica o absorción de agua) y sus características mecánicas (resistencia a la compresión en frío y resistencia a la flexión o también llamado módulo de ruptura en frío), obtenidas de las probetas experimentales y composición de fases presentes a la temperatura de 1400°C.
- Cuantificar las fases cristalinas presentes en los sistemas refractarios (probeta refractaria base y probetas que contienen 5, 10 y 15% en peso de EAH-escoria de alto horno) mediante el uso del software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction),
- Definir los parámetros y la relación matriz refractaria/dross de aluminio para las pruebas de corrosión química estática a las probetas refractarias experimentales (método mezclas para compatibilidad química).
- Establecer los parámetros para las pruebas de corrosión química estática con pastilla de dross de aluminio.
- Analizar los resultados de las pruebas de corrosión química estática a probetas refractarias experimentales por el método de la pastilla sometidas a temperaturas de 800°C, 1000°C, 1200°C a una velocidad de 10°C/min y por 4 horas mediante el uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y difracción de rayos-X.
- Analizar los resultados obtenidos de las propiedades térmicas con los ensayos ATG (análisis térmico gravimétrico), para evaluar su eficiencia para su aplicación como revestimiento refractario en hornos de fundición de aluminio.

1.4 Justificación

En los tiempos recientes, la sociedad moderna hace un esfuerzo día a día, para amortiguar y aminorar el impacto ambiental provocado por los procesos industriales, enfocándose en la reutilización de materiales alternos y la disminución de deshecho originado de los procesos industriales. Como respuesta a estas iniciativas, en los procesos productivos que involucran la elaboración de materiales refractarios, se han desarrollado nuevos conceptos de materiales sustentables, elaborados con materiales reciclados, los cuáles pueden alcanzar propiedades similares a los materiales refractarios convencionales, en cuanto a durabilidad y resistencia, pero sobre todo destacando su sustentabilidad.

Por otra parte, los desarrollos recientes en la industria automotriz, el rápido crecimiento urbano y los usos innovadores del aluminio tanto en el campo de la energía como en el de la construcción están contribuyendo al aumento del aluminio como material estructural y de ingeniería dominante. En el 2021, el costo promedio de producción de aluminio usando combustibles fósiles se ubicaba en US\$1,680 por tonelada [6]. El proceso de producción primaria de aluminio contribuye en gran medida a las emisiones, dada la inmensa energía necesaria para la reducción electrolítica de la alúmina a través del proceso Hall-Hérout. Se estima que representa hasta el 3% de todas las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, la extracción de las materias primas, es decir, la bauxita, y la gran cantidad de productos de desecho derivados del Proceso Bayer, también conocido como lodo rojo, constituyen preocupaciones sociales y ecológicas.

Por este motivo, la producción de aluminio se enfrenta actualmente a un reto: cubrir la creciente demanda de consumo y, paralelo a esto, mejorar la sostenibilidad de los procesos productivos para disminuir la huella ambiental. En este marco, el reciclaje de aluminio implica importantes beneficios económicos y ambientales, ya que permite reducir las emisiones y los requisitos energéticos hasta en un 95% en comparación con la producción primaria [7].

Por lo tanto, el proceso de producción de aluminio requiere esfuerzos considerables para mejorar su sostenibilidad. Es ahí, donde garantizar la confiabilidad de las características químicas y térmicas de los productos refractarios alternos utilizados en la producción de aluminio, brindará opciones reales para el desarrollo y uso de materiales que generen un menor impacto al ambiente, disminuyendo el uso de recursos tradicionales.

De tal forma que este proyecto de investigación tiene como finalidad establecer la posibilidad de elaborar productos cerámicos sustentables de bajo impacto ambiental, al adicionar escoria de alto horno en la formulación de un concreto refractario convencional.

Capítulo II

Antecedentes

2.1 El aluminio y su importancia

El aluminio destaca actualmente como uno de los metales más relevantes y multifuncionales, gracias a sus notables propiedades físicas, químicas y mecánicas, que lo hacen adecuado para una gran variedad de usos tanto industriales como cotidianos. Con símbolo Al y número atómico 13, ocupa el tercer lugar en abundancia en la corteza terrestre, constituyendo cerca del 8 % de su composición. Su baja densidad, la facilidad para formar aleaciones y su excelente resistencia a la corrosión son cualidades fundamentales que han favorecido su aplicación en sectores como la construcción, el transporte, la industria eléctrica y la producción de artículos de uso diario [8].

La producción de aleación de aluminio ha aumentado constantemente durante los últimos veinte años (de 2002 a 2022). La producción mundial de aleaciones de aluminio era de alrededor de 68,5 millones de toneladas métricas en 2022, que es 2,6 veces mayor que en 2002. El mayor país fabricante de aleaciones de aluminio es China, que ya para el 2022 representaba aproximadamente el 60% de la producción mundial [8].

Independientemente de si se considera la cantidad o el valor del metal utilizado, los usos industriales del aluminio superan a los de todos los demás metales excepto el hierro/acero. Es un material importante en diversas actividades económicas y también se considera un recurso estratégico en tiempos de conflicto. El aluminio rara vez se utiliza 100 % puro y, por lo general, se alea con otros metales. El aluminio puro se utiliza principalmente en la fabricación de espejos, tanto para uso doméstico como para telescopios reflectores.

Las aleaciones de aluminio tienen una amplia gama de aplicaciones industriales, entre las que se destacan [9]:

- En el sector del transporte, se emplean como material estructural en la fabricación de aviones, automóviles, tanques, embarcaciones, bicicletas, entre otros.
- En la construcción, se utilizan en estructuras portantes dentro de edificaciones.
- En la industria de alimentos, se usan para fabricar envases, como latas y papel aluminio.
- En carpintería metálica, son comunes en la elaboración de puertas, ventanas, cerraduras, herrajes y muebles metálicos.
- También se encuentran en el ámbito doméstico, en productos como utensilios de cocina, herramientas y diversos artículos del hogar.

2.2 Aplicaciones de componentes a base de aluminio

El aluminio también forma compuestos químicos con múltiples aplicaciones en el ámbito industrial.

El óxido de aluminio, por ejemplo, se emplea en la fabricación de adsorbentes, catalizadores, recubrimientos, materiales abrasivos y como base para soportes catalíticos. Además, las cerámicas avanzadas elaboradas a partir de óxido de aluminio (Al_2O_3) se utilizan en el sector médico para la fabricación de prótesis articulares, sistemas de fijación ósea como tornillos, e implantes dentales, gracias a su elevada biocompatibilidad y excelente resistencia mecánica. [10].

El óxido de aluminio también se emplea en la creación de recubrimientos con propiedades aislantes térmicas, cuya función principal es ofrecer protección contra temperaturas elevadas, entornos agresivos y condiciones de abrasión. Se utiliza para escudos térmicos de

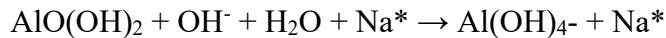
componentes que necesitan soportar altas temperaturas para aumentar la eficiencia del trabajo. Otro ejemplo clásico del uso del óxido de aluminio es su uso como material aislante en bujías de la industria automotriz, y finalmente el uso de nanopartículas como aditivo en recubrimientos orgánicos. Estos aditivos mejoran la resistencia al rayado y por tanto mejoran significativamente las propiedades finales de pinturas y barnices [11].

2.3 Proceso de producción de aluminio

El aluminio y sus aleaciones tienen propiedades únicas, como una relación resistencia-peso muy alta, exhiben una elasticidad perfecta, maleabilidad superior, fácil capacidad de mecanizado, excelente resistencia a la corrosión, buena conductividad térmica y eléctrica, y se pueden reciclar o usar repetidamente sin ningún cambio en sus propiedades. Debido a esto la demanda de producción de aluminio continúa aumentando anualmente, con el mercado mundial creciendo alrededor de un 5% año tras año [12].

Por otra parte, existen dos tipos de aluminio según su método de obtención: el primario, que se produce mediante técnicas convencionales a partir de minerales, y el secundario, que se genera a través del reciclaje de residuos. El aluminio primario se obtiene a partir de la bauxita, un mineral ampliamente distribuido en la corteza terrestre, donde representa aproximadamente el 8 % de su masa. Su producción involucra principalmente dos etapas: el proceso Bayer y la electrólisis. [13].

En el método Bayer, la bauxita se somete inicialmente a una etapa de molienda, seguida de un tratamiento con una solución caliente de hidróxido de sodio (NaOH). Este reactivo permite disolver los compuestos de aluminio presentes, mientras que los demás elementos de la bauxita, al no ser solubles en estas condiciones, permanecen en forma sólida. Esta fase del proceso, conocida como “digestión”, involucra una serie de reacciones químicas específicas [14]:



La temperatura de digestión se selecciona según de la química de la bauxita. Una temperatura de 140°C es suficiente para disolver el hidróxido de aluminio, pero para mezclas de hidróxidos y óxidos, la temperatura debe aumentarse a aproximadamente 240°C [15].

Luego se eliminan los sólidos no disueltos de la solución, principalmente en un decantador, seguido de filtración para eliminar el residuo final. Los sólidos recolectados en los estanques de sedimentación, llamados "lodo rojo", se tratan para recuperar el carbonato de sodio que no ha reaccionado y se reciclan en el proceso. La solución de Al(OH)_4^- , una vez purificada, se somete a un proceso controlado de precipitación para obtener hidróxido de aluminio en estado puro. Para facilitar la formación de cristales, esta etapa se lleva a cabo a bajas temperaturas y se introduce material de partida, es decir, pequeñas partículas de hidróxido de aluminio, que actúan como núcleos de cristalización.



La solución de hidróxido de sodio, una vez separada del aluminio, se concentra mediante evaporación y se reincorpora al inicio del ciclo para su reutilización. Por otro lado, el hidróxido de aluminio obtenido se somete a un tratamiento térmico a unos 1050°C, en una etapa conocida como "calcinación", durante la cual se transforma en óxido de aluminio, liberando vapor de agua como subproducto del proceso.



La alúmina producida se usa primordialmente para la producción de aluminio por electrólisis [18].

Para obtener lingotes de aluminio a partir de bauxita, se involucran tres procesos principales: el método Bayer para procesar alúmina a partir de bauxita (antes mencionado); el proceso de fabricación de ánodos para producir electrodos, y el proceso de fundición con la tecnología Hall-Héroult. El proceso Hall-Héroult se basa en la electrólisis de alúmina disuelta en criolita en estado fundido para producir aluminio líquido que debe ser fundido para producir lingotes de diferentes tipos de aleaciones. Esta tecnología tiene ahora unos 130 años, donde la producción de aluminio ha vivido un desarrollo fenomenal durante las dos más recientes décadas, lo que representa la tasa de crecimiento más alta para un metal básico.

La celda de electrólisis de aluminio está hecha de una carcasa de acero, cuyas superficies internas están cubiertas con una serie de revestimientos aislantes hechos de materiales refractarios. El revestimiento superior, de carbono, está en contacto directo con el metal fundido y actúa como cátodo. El ánodo también está hecho de carbono, suspendido en el electrolito y consumido durante la electrólisis [17].

Se estima que alrededor de un tercio del aluminio producido hoy en día tiene su origen en chatarra. Se espera que esta cantidad aumente drásticamente. Según datos del Instituto Internacional del Aluminio, para 2050, la cantidad de aluminio reciclado, también llamado secundario, representará más del 50% de la producción total de aluminio, tal como se ilustra en la Figura 1 [7].

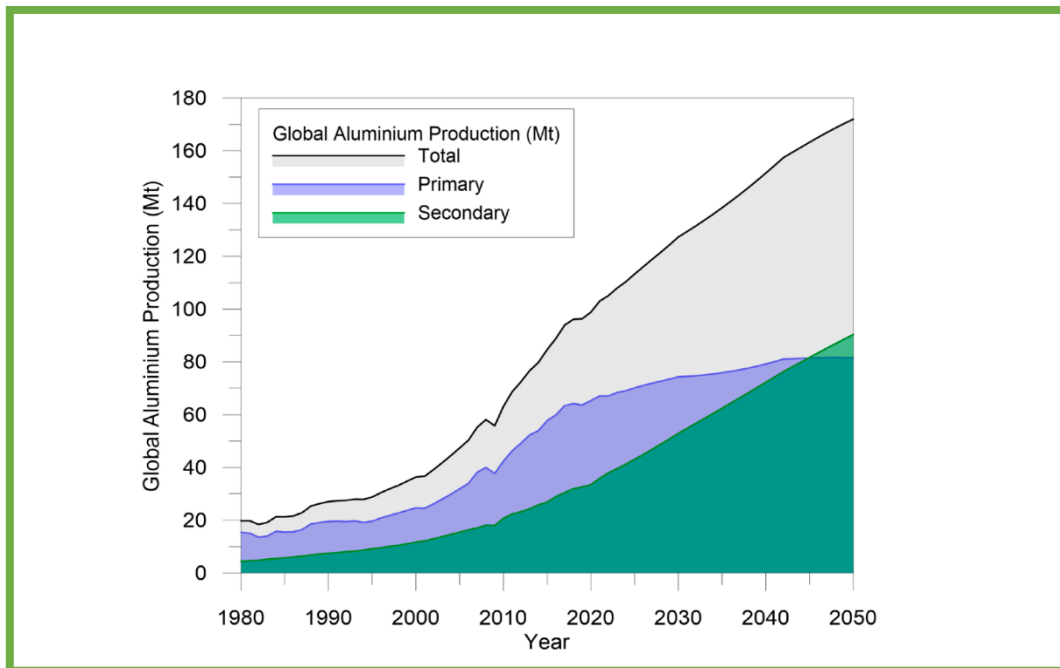


Figura 1. Producción mundial de aluminio a partir de fuentes primaria y secundaria [40].

El reciclaje de aluminio consiste en la clasificación, el fundido de sal y la refundición de varios productos de aluminio como lingotes, latas de bebidas, utensilios, desechos, etc. Durante el proceso de refundición, que se realiza en una planta de fundición, el aluminio fundido entra en contacto con la atmósfera. Por lo tanto, se produce una oxidación superficial, formando una capa semisólida sobre el metal fundido. Después de golpear el metal fundido, se elimina esta desnatada. Esta mezcla, llamada escoria de aluminio, se compone esencialmente de óxido de aluminio, aluminio metálico, espinela de magnesio (MgAl_2O_4), periclasa (MgO), cuarzo (SiO_2) y fundentes de sal con pequeñas trazas de carburos y nitruros de. Los carburos y nitruros se forman debido a las reacciones que tienen lugar después de la remoción de la escoria de aluminio del horno de refundición. Las fundiciones primarias generalmente producen escoria blanca con porcentajes más altos de contenido métrico (15-80%), debido a que la materia prima para la fundición es principalmente lingotes de aluminio. Mientras que las fundiciones secundarias, producen escoria negra, ya que los desechos y desechos de aluminio se utilizan como materias primas. El proceso de refundición requiere fundente de sal, lo que reduce el contenido metálico (7-50%) en la escoria negra. Las tortas

de sal generadas después de la refundición se concentran débilmente en el contenido de aluminio (3-10%) [18].

Al fundir aluminio, solo se pueden seleccionar aquellos cloruros más estables que el cloruro de aluminio para evitar reacciones químicas entre el metal y la sal. Por lo tanto, las opciones disponibles se restringen a las sales de cloruro de metales alcalinos y alcalinotérreos como NaCl, KCl, CaCl₂ y MgCl₂. Además, el NaCl y el KCl son la solución más conveniente, ya que son rentables [7].

2.4 Hornos para la producción de aluminio

Aquí, además de los materiales refractarios silicoaluminosos densos y aislantes, es indispensable destacar la utilización de refractarios de carbono, que forman el sistema de ánodo y cátodo del tanque [19].

- Horno de calcinación de hidratos

En estos hornos el proceso es realizado a una temperatura de aproximadamente 1200°C. Hasta ahora se utilizaban hornos rotativos en los que el producto circula en contracorriente con los gases de combustión. En los últimos años, se han introducido hornos de lecho fluidizado multietapa, en los cuales el material se desplaza en sentido opuesto al flujo de los gases (contracorriente). Esta tecnología ha permitido una significativa reducción en el consumo energético durante la calcinación de alúmina, pasando de 1.000.000 Kcal/t en hornos rotatorios tradicionales a aproximadamente 600.000 Kcal/t en los de lecho fluidizado. Este ahorro se debe principalmente a dos factores: por un lado, una mayor eficiencia en el intercambio térmico entre los gases y el material a lo largo de las distintas etapas del sistema, lo que permite una menor temperatura de salida de los gases y un producto final más frío; por otro, la posibilidad de incorporar materiales refractarios con mayor capacidad aislante,

ya que en este tipo de hornos, de funcionamiento estático, las exigencias mecánicas sobre el revestimiento son menores que en los rotatorios.

En el proceso de calcinación de alúmina no se alcanzan temperaturas extremas ni se presentan condiciones químicas agresivas derivadas de escorias. Por ello, se emplean refractarios con alto contenido de alúmina en las zonas de mayor desgaste por abrasión, en lugar de materiales silico-aluminosos, con el fin de evitar la contaminación por sílice. En los hornos de lecho fluidizado, los revestimientos refractarios utilizados son en su mayoría masas plásticas, tanto densas como aislantes [19].

- Horno de ánodos

Estos hornos son de gran tamaño. Una planta de aluminio de 180,000 toneladas anuales requiere un horno de 64 cámaras con un volumen total de aproximadamente 17,000 metros cuadrados, más de 170 metros de longitud, 20 metros de ancho y aproximadamente 5 metros de profundidad. Los revestimientos refractarios del horno están expuestos a temperaturas de 1350 a 1400°C y están ligeramente expuestos al ataque del monóxido de carbono producido durante la oxidación del coke. El material refractario utilizado en la construcción de este horno es silico-aluminoso de alta densidad, de gran calidad y aislante. Un horno de 64 cámaras como el de una industria de aluminio están constituidos de los refractarios que a continuación se enlistan:

- Piezas densas de silicoaluminosas 8,000 t.
- Ladrillos aislantes 1,300,000 unidades.
- Paneles aislantes 200 m².
- Hormigón resistente al fuego 300 t [19].

- Cubas electrolíticas de revestimiento silico-aluminoso

Las cubas electrolíticas están formadas por una estructura de acero que contiene en su interior un revestimiento compuesto por materiales refractarios silico-aluminosos, tanto densos como aislantes. Sobre este revestimiento se disponen el sistema catódico, el baño electrolítico y el conjunto anódico. La función principal de los refractarios silico-aluminosos en estas cubas es proporcionar aislamiento térmico al baño y al sistema catódico, contribuyendo a mantener las condiciones óptimas de operación.

En este reactor, es muy importante, asegurarse de que las superficies isotérmicas correspondan a la temperatura de solidificación del baño y que el aluminio metálico esté al mismo nivel que el refractario de carbono, más alto que la superficie del aluminio silicio, de modo que, si la masa fundida penetra en las juntas del bloque de carbón y no se solidifica debajo, esto puede causar deformación y rotura de partes del sistema catódico, inutilizando el tanque [20].

Suele tener una vida útil de cuatro o cinco años, que puede bajar a menos de dos si se produce este tipo de incidencias. Este revestimiento se compone de múltiples capas de material denso y aislante. El material denso debe soportar temperaturas moderadas, como máximo alrededor de 900°C. Es posible que haya estado expuesto a un fundido, por lo que debe poder resistirlo.

Se cree que los ladrillos de alúmina-sílice que contienen toda su alúmina combinada, lo que comúnmente ocurre en aquellos que contienen 35% de alúmina o menos, son los más resistentes a este ataque y son el tipo utilizado [19].

Lo anterior significa que, para una planta con una capacidad de producción de aluminio de 180,000 toneladas/año, con dos juegos de tanques, se necesitan los siguientes requisitos [19]:

- Ladrillos refractarios densos 10.500t
- Ladrillos aislantes 3,000,000 piezas

2.5 Revestimiento de los hornos de fundición de aluminio

En los hornos utilizados para la fundición de aluminio, el componente principal del revestimiento es el material refractario. Este tipo de material está diseñado para soportar temperaturas elevadas de forma prolongada sin sufrir alteraciones significativas en sus propiedades físicas, químicas o mecánicas. Los refractarios son compuestos inorgánicos, no metálicos, de naturaleza porosa y estructura heterogénea, formados por agregados minerales, aglutinantes y aditivos que conservan su estabilidad térmica. Para su correcto desempeño, estos materiales deben mantener su integridad estructural bajo calor intenso, ofrecer resistencia a los cambios bruscos de temperatura, ser químicamente estables, presentar baja conductividad térmica y tener un coeficiente de expansión reducido [21].

2.6 Refractarios típicamente utilizados en la industria del aluminio

Una característica de un refractario es la composición mineral. En la industria del aluminio, los más comunes son los refractarios de alúmina-sílice y carburo de silicio [22].

- Refractarios de alta alúmina

Cuando se hace referencia a materiales con alto contenido de alúmina, generalmente se considera que contienen más del 45 % de este óxido. La alúmina es reconocida por ser uno de los óxidos más estables desde el punto de vista químico, además de presentar una gran dureza y excelente resistencia mecánica. Es prácticamente insoluble en agua, vapor a alta temperatura y en la mayoría de los ácidos inorgánicos.

Los ladrillos refractarios de alta alúmina se emplean en diversas aplicaciones industriales donde se requiere un aislamiento térmico eficiente, tales como revestimientos de pozos y soleras en altos hornos, hornos cerámicos, hornos para la producción de cemento, tanques para vidrio fundido y crisoles destinados a la fusión de metales en procesos de tratamiento

térmico. Estos materiales pueden operar eficazmente a temperaturas de hasta 1850 °C y ofrecen una resistencia notable tanto en atmósferas oxidantes como reductoras [21].

La prueba de dureza de refractarios no es un procedimiento cotidiano, sin embargo, es muy útil recordar que la dureza de las de alúmina es de 12 a 16 GPa, que es de tres a cuatro veces mayor que con los refractarios densos de alúmina y sílice [22].

Los refractarios de alta alúmina se utilizan en el método Bayer (producción de alúmina a partir de bauxita), se utilizan en las capas internas como aislantes térmicos en las zonas de mayor temperatura para proteger las paredes del horno de la abrasión y el desgaste.

Temperatura de operación: Entre 950°C y 1100°C [23].

- Refractarios de sílice

Fabricado con un 93% de silicio, es el único ladrillo refractario producido en masa. Presentan una sobresaliente resistencia mecánica a temperaturas aproximadas a su temperatura de fusión. Mientras que, su principal inconveniente es ser propenso a desgastarse al alcanzar temperaturas inferiores a 650°C. La cuarcita no es adecuada para procesos en hornos porque requiere enfriamiento periódico hasta cerca de la temperatura ambiente durante el funcionamiento normal. Se hace uso de ella como cubierta para hornos de fundición de aluminio y hornos eléctricos. No entra en contacto con el material fundido [21].

La relación entre la porosidad permeable y la porosidad general suele ser de alrededor del 40% en los refractarios de sílice [22].

- Refractarios de alúmina y sílice

El revestimiento refractario de la celda de reducción está compuesto por materiales de arcilla refractaria de alúmina y sílice, que actúan como una barrera entre el baño fundido, el aluminio

fundido y los materiales de aislamiento térmico en la parte inferior de la celda de reducción. Este tipo de refractario es más usado debido a que es el más accesible económicamente. Son utilizados en un rango de temperaturas de 900°C a 1000°C [24].

La relación entre la porosidad permeable y la porosidad general suele ser del 15% en los refractarios de alúmina-sílice. En general, la porosidad de los refractarios tradicionales de arcilla refractaria es del 22-25%, mientras que los materiales modernos de alúmina-sílice alcanzan el 13-15%, la permeabilidad del buen ladrillo de alúmina-sílice para hornos de horneado de ánodos es de 0.3-0.6 μm^2 [22].

- Refractarios de carburo de silicio

Gracias a su elevada conductividad térmica, alto punto de fusión, baja expansión térmica, notable relación entre resistencia mecánica y densidad, buena dureza, resistencia al desgaste y a la corrosión, así como su estabilidad mecánica hasta temperaturas cercanas a los 1650°C, este material se adapta a una gran variedad de aplicaciones. Entre ellas se destacan su uso en cámaras de calentamiento de hornos y en tubos radiantes de sistemas de calefacción. Sus propiedades térmicas permiten una transferencia eficiente del calor generado por la fuente térmica, mientras que su baja expansión le proporciona una excelente estabilidad dimensional, actuando además como material refractario [25].

2.7 Materias primas utilizadas para la manufactura de los revestimientos refractarios y su impacto medioambiental

En la Tabla 1, se presenta una relación de materias primas utilizadas en la fabricación de refractarios.

Tabla 1. Puntos de fusión de los óxidos y compuestos químicos utilizados para la manufactura de refractarios [26].

Puntos de fusión de los óxidos y compuestos químicos usados para la fabricación de refractarios		
Fase	Formula química	Temperatura de fusión °C
Sílice	SiO ₂	1723
Alúmina	Al ₂ O ₃	2050
Carburo de silicio	SiC	2500

- Alúmina

El óxido de aluminio (Al₂O₃) puede existir en muchas fases cristalinas, pero sólo dos de ellas están disponibles comercialmente. Entre estos polimorfos, α -Al₂O₃ (forma de corindón) es la única fase cristalina termodinámicamente estable. Tiene excelentes propiedades y una alta dureza, lo que lo hace ideal para aplicaciones eléctricas y estructurales. Otra forma disponible comercialmente es la γ -alúmina, que se utiliza principalmente en aplicaciones catalíticas y de filtración. Es un material metaestable y se transforma fácilmente en varias fases de óxido de aluminio cuando se expone a la temperatura.

Las estructuras metaestables de Al₂O₃ se pueden dividir en dos categorías amplias: disposiciones cúbicas centradas en las caras (fcc) o hexagonales compactas (hcp) de aniones de oxígeno. Todas estas fases metaestables se transforman irreversiblemente en alfa alúmina (α -Al₂O₃) al calentarlas por encima de 1200°C. Las α -alúminas de tamaño submicrónico y nanométrico tienen demanda en catálisis como una alternativa térmicamente estable a las alúminas de transición, que sufren transformaciones de fase a altas temperaturas. El óxido de α -aluminio cristaliza a partir de iones de oxígeno en forma de una estructura hexagonal muy densa y tiene una alta estabilidad termodinámica. La gibbsita, Al(OH)₃ y la boehmita, AlO(OH) son los precursores más utilizados para su producción [28].

En la actualidad, el método predominante para la obtención de alúmina a nivel mundial es el proceso Bayer, que emplea bauxita como materia prima. Este proceso es fundamental para separar la alúmina del mineral y eliminar el residuo conocido como lodo rojo, un subproducto resultante del tratamiento de la bauxita con hidróxido de sodio (soda cáustica) durante la extracción [28].

- Sílice

La sílice se presenta de forma natural en diferentes variedades cristalinas, siendo el cuarzo una de las más abundantes en la corteza terrestre. Otras formas incluyen la tridimita, estable a altas temperaturas.

La estructura del cuarzo está compuesta por tetraedros de silicio y oxígeno organizados tridimensionalmente, donde cada átomo de oxígeno es compartido entre dos átomos de silicio. En esta red no se produce sustitución iónica en el sitio del silicio.

El cuarzo puede encontrarse en diversas tonalidades debido a impurezas, como en los casos del cuarzo rosa, ahumado o lechoso. Este mineral es el componente principal de muchos tipos de arenas y areniscas, y sus partículas se caracterizan por una alta resistencia tanto a la abrasión como al transporte mecánico [29].

La sílice se ha sintetizado a lo largo del tiempo utilizando una variedad de métodos, incluido el método de microemulsión inversa, el método Stover, la síntesis de llama, el método sol-gel más comúnmente utilizado. Desde entonces, han surgido varios métodos nuevos para sintetizar sílice, centrándose en controlar el tamaño, la morfología y la reactividad de la superficie. La síntesis de sílice se puede dividir en dos grupos: síntesis química y biosíntesis.

Los métodos de síntesis química implican un alto consumo de energía y el uso de diversos precursores tóxicos, como el ortosilicato de tetraetilo (TEOS) y el silicato de sodio (NaSiO_4). Estos precursores se usan comúnmente para sintetizar sílices mesoporosas como Santa

Barbara Amorphous15 (SBA-15) y Mobil Composition of Matter-41 (MCM-41), que se usan ampliamente en la industria.

En la síntesis industrial de sílice, se utiliza silicato de sodio como origen de silicio. Sin embargo, el silicato de sodio, producido fundiendo arena de sílice y carbonato de sodio a 1300°C, no sólo consume mucha energía, sino que requiere una mayor purificación y no es respetuoso con el medio ambiente. Actualmente, los químicos utilizados para sintetizar la sílice mediante diversos procesos tradicionales utilizan sustancias tóxicas que no son amigables con el medio ambiente [30].

- Flint clay

El *flint clay* es un material ampliamente empleado en la fabricación de refractarios convencionales gracias a sus destacadas propiedades físicas y mecánicas. Entre sus principales características se encuentra una densidad aproximada de 1.2 g/cm³, lo que le confiere una estructura adecuada para soportar condiciones industriales exigentes [31].

- Bauxita

La *bauxita* es uno de los agregados clave en la fabricación de refractarios convencionales, destacándose por sus características químicas y su potencial para mejorar la resistencia del material. Con un alto contenido de Al₂O₃ (81.17%), la bauxita contribuye significativamente a la resistencia mecánica y térmica de los refractarios, permitiéndoles soportar altas temperaturas sin degradarse. Su excelente estabilidad térmica permite que los refractarios elaborados con bauxita mantengan su integridad estructural incluso en condiciones extremas de calor, lo que lo catapulta en un constituyente esencial en la manufactura de refractarios de alta calidad para usos industriales [32].

- Secar 80

Secar 80 es un cemento de aluminato de calcio ampliamente utilizado como aglutinante hidráulico en la preparación de mezclas de materiales refractarios. Sus propiedades sobresalientes, lo convierten en un componente esencial en aplicaciones de alta temperatura y ambientes industriales exigentes. Una de sus características principales es su alta pureza, con un contenido de Al_2O_3 del 78.76%, lo que le confiere una excelente resistencia y durabilidad en condiciones extremas. Además, Secar 80 está diseñado para soportar temperaturas elevadas, lo que lo hace ideal para entornos donde se requieren materiales que mantengan su integridad estructural bajo calor intenso. Otra ventaja importante de este cemento es su estabilidad química, que le proporciona una excelente resistencia a la corrosión y a posibles reacciones con otros materiales presentes en su entorno de uso [33].

- Kyanite 48

La *Kyanite 48* es un aditivo clave utilizado en la mezcla de materiales refractarios, gracias a sus propiedades químicas y físicas que mejoran el rendimiento del producto final. Una de sus principales virtudes es su potencial para acrecentar la estabilidad térmica del material refractario, lo que permite que los productos soporten mejor las altas temperaturas sin perder sus propiedades mecánicas. Así mismo, la Kyanite 48 contribuye a la densidad y la estructura del material refractario, lo que incrementa su durabilidad y resistencia frente a condiciones exigentes [34].

- Microsílica

La *microsílica* es un aditivo fundamental en la mezcla de materiales refractarios, proporcionando una serie de propiedades que mejoran el rendimiento del producto final. Una de sus principales ventajas es que contribuye a aumentar la densidad del material refractario, lo que refuerza su resistencia mecánica, haciéndolo más robusto y duradero. Además, la microsílica desempeña un papel clave en la reducción de la porosidad aparente y la absorción

de agua, lo que da como resultado una estructura más densa y menos permeable. Esto es esencial para garantizar la integridad del material. Otro beneficio importante es su capacidad para facilitar el proceso de sinterización, promoviendo la formación de una fase líquida que mejora la densificación del cuerpo cerámico durante el tratamiento térmico. Así mismo, la microsilica contribuye a mejorar la resistencia del material a altas temperaturas, lo que la convierte en un aditivo crucial en aplicaciones como la industria del aluminio y otras que operan a temperaturas elevadas [35].

2.8 Uso de residuos industriales como reemplazo de materias primas en la manufactura de revestimiento refractario

La cantidad de residuos industriales en los últimos 100 años está aumentando exponencialmente. En el mundo, año con año se forman más de 25 mil millones de toneladas de residuos sólidos. De estos, un tercio (7,000 millones de toneladas) se encuentra dentro de Rusia. A principios de 2013, en el territorio de la Federación Rusa se habían acumulado más de 90,000 millones de toneladas de residuos de producción. El área ocupada de las zonas de confinamiento organizado de residuos comprende más de 400,000 hectáreas, recursos secundarios de composición inorgánica que pueden utilizarse en cierta medida en la producción de refractarios y cerámicas como componente de carga principal o aditivo funcional.

Cada grupo de materias primas minerales secundarios, contiene a su vez, por regla general, varios materiales tecnogénicos, cada uno de los cuales exhibe no solo suficiente refractariedad, sino también un conjunto de otras propiedades valiosas. De acuerdo con los conceptos polifuncionales contemporáneos, cualquier materia prima primaria (natural y sintética) o secundaria (tecnogénica) tiene un conjunto de propiedades fisicoquímicas que permiten utilizarla como materia prima en dos o más ramas de la industria. Por ejemplo, el corindón y el carburo de silicio no solo son materiales refractarios resistentes al desgaste, sino también abrasivos y cerámicas de alta calidad, y el carburo de silicio es un espléndido

calentador eléctrico de alta temperatura. En consecuencia, cada mineral (compuesto inorgánico) es también un material polifásico, incluso tecnógeno, y es una materia prima multifuncional [36].

- Residuos sostenibles de refractarios silicoaluminosos

Hay reportes de la utilización de residuos síliceos-refractarios (RS) y residuos refractarios silico-aluminoso (RSA). En investigaciones se utilizó como material de referencia una mezcla de refractario disponible llamada MC. La masa del refractario experimental se determinó mediante la incorporación del residuo (que es una combinación parcial o completa de dióxido de silicio (SiO_2) y residuo refractario de silicio-aluminio ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$)), la cual reemplaza la arena de cuarzo usada comercialmente en un 25, 75 y 100% en peso. La densidad promedio del MP control fue de $2.15 \text{ g/cm}^3 \pm 0.07$ y se observaron valores similares para todas las mezclas. Sin embargo, se observaron valores más altos para 25% RS/RSA-1 ($2.25 \text{ g/cm}^3 \pm 0.06$), 75% RS/RSA-1 ($2.30 \text{ g/cm}^3 \pm 0.12$) y 25% RS/RSA -2 ($2.32 \text{ g/cm}^3 \pm 0.01$). En la prueba de corrosión a los especímenes experimentales se observan diferentes niveles de ataque. La penetración capilar a través de los poros se observa en objetos de menor densidad donde las muestras tienen una mayor proporción de poros. Por lo tanto, se puede concluir que una muestra es más susceptible al ataque de escoria que la otra debido a su alto índice de porosidad debido al contenido de residuos en comparación con la masa de referencia. Así mismo, los residuos han contribuido a una mayor resistencia. Este efecto puede explicarse por una mejor distribución del tamaño de partícula de la fracción fina y una disminución en la fracción gruesa, lo que lleva a un aumento en la densidad de empaquetamiento de la muestra. Una mayor densidad reduce la migración de escoria y metal líquido cuando se calienta [37].

2.9 La escoria de alto horno, su generación y potencial aplicación en formulaciones de concretos refractarios

La escoria de alto horno (EAH) es un subproducto no metálico generado durante la fabricación de hierro en los altos hornos. Su composición está dominada por silicatos y aluminosilicatos de calcio, junto con otras fases minerales. Diversos estudios la han clasificado como un material con potencial puzolánico, ya que no presenta propiedades cementantes por sí sola, a menos que se active químicamente mediante la combinación con otros compuestos con capacidad cementante.

En la industria del acero, las escorias se clasifican en cuatro tipos principales según el proceso de enfriamiento aplicado: escoria de alto horno enfriada al aire, escoria expandida (o espumada), escoria peletizada y escoria granulada de alto horno.

La escoria que se enfría al aire no presenta las mismas características hidráulicas que la escoria enfriada rápidamente con agua. Esto se debe a que, al enfriarse de forma lenta, los compuestos contenidos en la escoria tienden a cristalizar en mayor medida, lo cual reduce significativamente su reactividad.

La química de la escoria de alto horno en ciertas ocasiones varía significativamente dependiendo de su procedencia. Sin embargo, para que su desempeño sea como material cementoso, la composición química debe estar en el rango: CaO (30-45%), SiO₂ (30-48%), Al₂O₃ (15-25%), Fe₂O₃ (0.5-2%) y otros óxidos en cantidades limitadas [38].

Normalmente, para una alimentación de mineral que contiene de 60 a 65% de hierro se producen de 0.3 a 0.5 toneladas de escoria por tonelada de arrabio. En 2016, la producción de escorias de alto horno en el mundo fue de 430 millones de toneladas; de eso, el 66% del volumen total fue escoria de alto horno granulado, mientras que el 34% corresponde a escorias de alto horno refrigeradas por aire. A nivel mundial, el 32% de la escoria total se produce en China, que es de aproximadamente 139 millones de toneladas [39].

2.10 Requerimientos y propiedades de los refractarios utilizados en la industria del aluminio

Los refractarios tienen diferentes propiedades, las más importantes a tomar en cuenta son su composición química y porosidad. Según su composición química, son ácidos, básicos y neutros. Según la porosidad, se clasifican en refractarios densos y refractarios aislantes.

Refractarios densos: se consideran densos aquellos refractarios cuyo valor de porosidad total no supere el 39% en volumen y cuyas propiedades refractarias sean iguales o superiores a 1500°C. Mientras que los refractarios aislantes: se consideran aislantes aquellos refractarios cuya resistencia al fuego está por encima de los 1500°C y la porosidad total es de al menos el 45% en volumen [26].

Los refractarios son materiales de construcción que son utilizados en el revestimiento de hornos o ciertas partes de hornos en metalurgia no ferrosa como la del aluminio. La selección de refractarios está determinada por condiciones específicas del servicio del horno: la temperatura, el ciclo de trabajo, la interacción con fundidos y gases agresivos, la interacción mecánica del material en el horno, etc. El punto de fusión del aluminio (Al) es de 660°C, la fundición de aleaciones a base de Al tiene lugar a 700-800°C y la temperatura en una celda de reducción de Al es de aproximadamente 950-970°C.

La mayoría de los hornos están revestidos con materiales a base de aluminio-silicato debido a su facilidad de disponibilidad y ventajas de costo. A menudo, se utilizan diferentes calidades para las zonas superior e inferior del horno con el fin de satisfacer mejor sus distintos requisitos. Generalmente, el refractario en contacto con el metal se desgasta como resultado de reacciones químicas del aluminio con los componentes del revestimiento, daños mecánicos resultantes de la limpieza para eliminar la escoria de las paredes / fondo del horno y choque térmico más daños mecánicos debido a la práctica de carga mientras la zona superior está expuesta a altas temperaturas, álcalis y choque térmico resultante de la apertura

de la puerta del horno. La banda del vientre forma parte de los refractarios de la zona inferior, aunque tiene que soportar todos los desafíos anteriores y, además, temperaturas extremas intermitentes y localizadas [41].

Una selección no óptima de los refractarios conduce a una disminución de la vida útil de un horno, a un mayor consumo de refractarios, a un aumento de las reparaciones de los hornos, a una degradación de la calidad de la producción y a unas malas características económicas del proceso industrial. A veces, los refractarios de mala calidad pueden provocar averías de emergencia de los hornos y accidentes [22].

2.11 El problema de la corrosión del revestimiento refractario al contacto con aluminio fundido

Debido a su reducido precio y buen desempeño térmico y mecánico, los refractarios de aluminosilicatos se han utilizado ampliamente en diversos procesos involucrados en la producción de aluminio, en particular, los moldeables de aluminosilicatos se emplean a menudo para el revestimiento de los hornos de mantenimiento y fusión en las casas de fundición de aluminio. Estos materiales pueden describirse a grandes rasgos como una mezcla de agregados de diferente composición y tamaño y finos polvos reactivos, compuestos principalmente de alúmina, sílice y óxido de calcio. Una vez mezclados con la cantidad necesaria de agua y secados, los hormigones deben cocerse a una temperatura adecuada para que adquieran las propiedades requeridas. Durante la cocción, las partículas finas del refractario reaccionan para formar las nuevas fases sólidas que actúan como un cemento continuo entre los agregados y constituyen una matriz rígida que rodea cada agregado. Esto proporciona al refractario las propiedades necesarias para resistir los abusos termo-mecánicos durante el funcionamiento del horno [42].

Sin embargo, teniendo en cuenta la cantidad de energía en cuestión y otras condiciones que surgen en cada caso individual, el uso de aislamiento es de gran importancia, ya que este tipo de material refractario es uno de los materiales más utilizados. Las fábricas de aluminio requieren un control estricto de la conductividad térmica [19].

Se utilizan con frecuencia los refractarios silicio-aluminios, esto debido a su bajo precio y sus adecuadas propiedades termo-mecánicas, pero la corrosión sigue siendo una problemática recurrente en la industria. Cuando las aleaciones de Al fundidas entran en contacto con refractarios, la corrosión inicia debido a dos mecanismos principales de falla: corrosión química y la erosión. [16]

La corrosión química está relacionada con la penetración de aleaciones fundidas, en este caso del aluminio, y reacciones que conducen a la disolución de los materiales refractarios para formar una nueva capa de interfase. Mientras que la erosión está formada por el flujo de aleación formada en el horno.

Existen dos productos indeseables principales que surgen de la reacción entre el Al y la sílice libre de los materiales refractarios de aluminosilicato, es decir, la espinela y el corindón, que provocan el desconchado de las paredes refractarias y reducen su espesor. Esto genera una pérdida en las propiedades del refractario y acorta su tiempo de uso, también el desprendimiento contamina al aluminio y altera su composición. Toda esta reacción se produce debido a la infiltración del Al fundido difundándose en el refractario a través de grietas existentes y poros abiertos. La cantidad y velocidad de difusión están relacionadas con el tamaño de los poros y la temperatura principalmente [12,16].

Ecuaciones de reacción [12]

(Ec. 4)

- | | | |
|----|--|-----------------------|
| 1) | $4\text{Al(l)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}$ | formación de alúmina |
| 2) | $3\text{SiO}_2\text{(s)} + 4\text{Al(l)} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)}^* + 3\text{Si(s)}$ | formación de corindón |
| 3) | $3\text{Mg(l)} + 4\text{Al}_2\text{O}_3\text{(s)} \rightarrow 3\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{(s)}^{**} + 2\text{Al(l)}$ | formación de espinela |

Cuando el refractario está en contacto con aluminio fundido puro, se forma una capa continua de alúmina. Por el contrario, cuando el Mg está presente en el metal fundido como agente de aleación, se forman espinela y alúmina. Ambas capas, es decir, la espinela y alúmina, se forman de manera discontinua, como consecuencia, el metal fundido puede permear fácilmente a través de estas capas y atacar la parte interior del refractario y; por lo tanto, continúa la corrosión del refractario por el metal fundido. En resumen, la película de óxido recién formada actúa como una barrera para la interacción refractaria del aluminio fundido sin Mg. Sin embargo, este no es el caso cuando el Mg está presente como elemento de aleación [43].

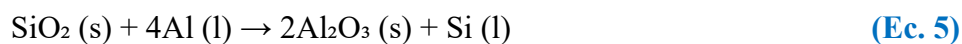
La degradación de los refractarios debido a la penetración de aluminio fundido se produce tanto por sus interacciones físicas como químicas. La interacción física, que implica principalmente la penetración del aluminio fundido, provoca la densificación de la textura del refractario. La densificación textural, a su vez, disminuye su flexibilidad estructural. El resultado final, por lo tanto, es la falla refractaria debido al desconchado térmico. La interacción química del metal fundido penetrado con el refractario conduce a la formación de corindón dentro de los poros [43].

2.12 El problema de la corrosión del revestimiento refractario al contacto con dross de aluminio

Como se mencionó anteriormente, los concretos refractarios silicoaluminosos, compuestos principalmente por alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2), se utilizan ampliamente en la industria del aluminio debido a sus favorables propiedades térmicas y mecánicas. Sin embargo, su interacción con el dross de aluminio—un subproducto rico en aluminio metálico, óxidos y sales—presenta importantes desafíos, ya que conduce a la degradación química y a una disminución de la vida útil del revestimiento refractario.

Se distinguen 3 mecanismos principales de corrosión propuestos para estos refractarios en contacto con el dross de aluminio, los cuales se describen a continuación:

i) Reacciones químicas: cuando están en contacto con aluminio fundido o su dross, el componente de sílice del refractario puede sufrir una reacción de reducción:



Esta reacción produce corindón (Al_2O_3) y silicio libre, lo que provoca cambios volumétricos que generan tensiones y agrietamiento en la estructura del refractario.

Además, el aluminio metálico presente en el dross puede reaccionar con la sílice del refractario, formando fases como aluminato de sodio (NaAlO_2) y liberando hidrógeno, lo que compromete la estructura del material.

ii) Penetración e infiltración: el aluminio fundido puede infiltrarse en la red porosa del refractario, reaccionando con sus componentes y acelerando la degradación. La presencia de sales en el dross, como cloruros y fluoruros, facilita aún más la penetración en la matriz del cuerpo refractario, provocando la formación de compuestos secundarios que reducen el punto de fusión e incrementar la fluidez. Esta formación de fases secundarias puede aumentar la porosidad, lo que reduce la resistencia mecánica y térmica.

iii) Ataque por cloruros y fluoruros: estos compuestos pueden reaccionar con los componentes del refractario, formando productos volátiles o corrosivos que degradan el material.

iv) Formación de fases de bajo punto de fusión: las interacciones entre los componentes del refractario y los del dross pueden llevar a la formación de fases eutécticas de bajo punto de fusión, lo cual compromete la integridad estructural del refractario a temperaturas operativas.

2.13 Estrategias para mejorar la vida útil del recubrimiento refractario en hornos de fundición de aluminio

Existen estrategias para incrementar la resistencia contra los fenómenos de corrosión en los concretos refractarios silicoaluminosos, las cuales se detallan a continuación:

i) Incorporación de aditivos no humectantes: la adición de agentes no humectantes, como sulfato de bario (BaSO_4) y fluoruro de calcio (CaF_2), han demostrado mejorar la resistencia a la corrosión de los refractarios silicoaluminosos. Estos aditivos reducen la mojabilidad de la superficie del refractario, dificultando la infiltración del aluminio fundido. Además, se ha reportado que, los aditivos antihumectantes mejoran la resistencia a la corrosión mediante la formación de nuevas fases que crean una barrera que reduce la velocidad de difusión de la aleación de Al fundido a través de los poros existentes de los materiales refractarios. Como anteriormente se hizo mención, los antihumectantes más comúnmente usados son CaF_2 y BaSO_4 , pero se ha reportado que estos últimos no terminan siendo los más adecuados y en algunos casos incluso, se ha descubierto que tales aditivos pueden disminuir la resistencia a la corrosión de los materiales refractarios. Mientras que la literatura ha demostrado que la eficiencia de la adición de CaF_2 depende de la cantidad utilizada y las temperaturas involucradas. Por lo tanto, se necesita utilizar aditivos que den como resultado la formación de fases cristalinas que difícilmente reaccionan con la aleación de aluminio fundido. [44]

Cabe destacar que la combinación de BaSO_4 y CaF_2 ha mostrado efectos sinérgicos, promoviendo la formación de fases protectoras como la anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) y minimizando la formación de fases perjudiciales como la espinela (MgAl_2O_4).

Como se expresó, una de las alternativas latentes es la existencia de la fase anortita, ya que se ha reportado que es una fase cristalina con buenas propiedades para soportar la corrosión del aluminio fundido. El CaO puro reacciona fácilmente con la alúmina y la sílice en el material refractario para producir fases de silicato de aluminio y calcio (anortita y gehlenita), de las cuales la anortita a menudo se etiqueta como una fase relativamente estable en contacto

con el aluminio fundido. El Ca (producto de la reducción de anortita) se concentra como partículas precipitadas de $\beta\text{-Al}_2\text{CaSi}_2$, que se adhieren a la interfaz, disminuyendo así la intensidad de la reacción entre la aleación de aluminio y el refractario [44, 45].

ii) Optimización microestructural: mejorar la densidad y reducir la porosidad del material refractario puede limitar las vías disponibles para la infiltración del metal fundido. Esto se puede lograr mediante una adecuada distribución granulométrica y el uso de cargas finas.

iii) Recubrimientos superficiales: la utilización de recubrimientos protectores sobre la superficie del refractario puede actuar como barrera frente al ataque químico. Estos recubrimientos pueden diseñarse específicamente para resistir los agentes corrosivos presentes en el dross.

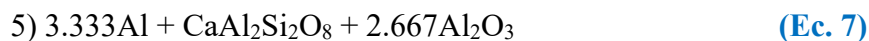
2.14 Fases minerales químicamente estables al contacto con el aluminio fundido

Para dificultar o prevenir estas reacciones a causa de la humectación se han introducido aditivos antihumectantes como CaF_2 y BaSO_4 . Las cerámicas que contienen estos aditivos se tratan térmicamente a temperaturas típicamente entre 900°C y 1200°C , estos aditivos contienen fases secundarias, como anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; con CaF_2) o celsiana ($\text{Ba Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$; con BaSO_4). La formación de estos aluminosilicatos mejorará la resistencia a la corrosión frente al ataque de Al respecto a las fases originales (SiO_2 y $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). La siguiente ecuación muestra la reacción entre CaF_2 , alúmina y sílice que conduce a la formación de anortita:

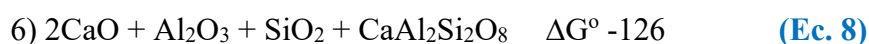


Esta reacción también puede ocurrir si se utilizan como aditivos otros compuestos que contienen Ca, como CaCO_3 , CaSO_4 ó CaO . Además de las reacciones inducidas por aditivos, la presencia de cemento de aluminato de calcio moldeable puede contribuir a la formación

de anortita. Una comparación con las ecuaciones del apartado 2.11 con la ecuación 5, muestran que la anortita es la más estable de las tres cerámicas en contacto con la reacción con Al: [46]



De la ΔG° las ecuaciones (7) y (8) indican la formación de anortita como una fase estable, ya que difícilmente puede descomponerse para producir corindón.



La resistencia a la corrosión de los refractarios generalmente se mejora mediante la adición de agentes no humectantes para limitar las interacciones entre la masa fundida y el refractario. Se utilizaron barita (BaSO_4), fluorita (CaF_2), fluoruro de aluminio (AlF_3), wollastonita (CaSiO_3) para mejorar las propiedades no humectantes. Los aditivos no humectantes reaccionan con los componentes principales de los refractarios y el aluminio fundido para formar compuestos complejos como el hexa-celsiano ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), el borato de aluminio ($\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$) que reducen la humectabilidad del refractario y, por lo tanto, la penetración del metal a través de la superficie refractaria que mejora su resistencia a la corrosión [47].

2.15 Escoria de alto horno como precursor de la fase anortita para el reforzamiento de la matriz refractaria del revestimiento refractario utilizado en la industria del aluminio

En este estudio publicado por J.F. Lopez Perales, se investigó el reciclaje de escoria de alto horno como sustituto parcial de la fracción fina de arcilla en la producción de muestras

refractarias moldeables a nivel de laboratorio. La sustitución se realizó en incrementos de 5, 10, 15 y 20% en peso, y las muestras se sinterizaron a temperaturas de 120, 850, 1050 y 1400°C. Para evaluar el desempeño de las muestras, se midieron propiedades físicas como la contracción lineal, densidad aparente, porosidad y gravedad específica o absorción de agua, y se analizó el comportamiento mecánico mediante pruebas de resistencia a la compresión en frío y módulo de ruptura de tres puntos en frío. Las características microestructurales y mineralógicas se examinaron mediante las técnicas por MEB y DRX. Los resultados mostraron que la adición de un 10% en peso de escoria de alto horno mejoró las propiedades del material moldeable, alcanzando una densidad aparente de 2.61 g/cm³, una porosidad de 10.64%, absorción de agua de 4.08% y una resistencia a la compresión de 94.5 MPa. Este aumento de densidad se logró mediante la formación de anortita, generada a partir de una fase líquida rica en SiO₂ y CaO, lo que redujo la porosidad y elevó la resistencia mecánica en aproximadamente un 74%. Estas características físicas y la aparición de la fase de anortita hacen de este material refractario una opción sostenible y adecuada para su uso en la industria del aluminio, especialmente en el revestimiento de hornos de fundición [48].

Capítulo III

Metodología experimental

3.1 Análisis de materia prima y diseño de la formulación

Con la finalidad de evaluar las características térmicas y estabilidad química frente al aluminio fundido de un concreto refractario silicoaluminoso formulado con escoria de alto horno como sustituto parcial de materia prima de partida convencional, se puso en marcha un proceso metodológico que partió de la selección de las materias primas y el análisis de su composición química en el que se incluyó la escoria de alto horno.

La Tabla 2 presenta la constitución química de las materias primas de partida elegidos para la fabricación de las probetas experimentales refractarias, la cual fue determinada por la técnica de fluorescencia de rayos-X (FRX). El análisis de fluorescencia de rayos-X fue llevado a cabo utilizando un espectrómetro de la marca Philips, modelo PW 2400. Esta técnica analítica permite identificar y cuantificar los elementos presentes en las muestras con alta precisión, proporcionando información esencial para asegurar la adecuada formulación de los materiales refractarios. El análisis por FRX es especialmente útil en el control de calidad, ya que detecta variaciones en la composición que podrían afectar las características mecánicas y térmicas del producto final. La Tabla 2 permite comparar la materia prima tradicional que será sustituida parcialmente por la escoria de alto horno. En el caso de la arcilla de pedernal (flint clay), su composición está dominada por Al_2O_3 y SiO_2 . Por otro lado, la escoria de alto horno contiene principalmente CaO , seguido de SiO_2 , además de un porcentaje considerable de Al_2O_3 y MgO .

Tabla 2. Composiciones químicas de las materias primas expresadas en % en peso.

Materia prima	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	LOI
Flint clay	47.85	43.59	0.14	2.23	0.22	2.4	0.65		2.24
Bauxita	9.18	81.17	0.12	4.93	-	3.29	-	-	0.21
Secar 80	0.40	78.76	17.80	0.61	0.17	-	-	1.26	0.65
Kyanite 48	41.20	54.73	0.11	1.47	-	1.46	-	0.08	0.4
Microsílice	94.33	0.78	0.72	1.04	0.61	-	0.49	0.19	1.46
Escoria de alto horno (EDH)	35.56	10.87	37.71	0.94	7.12	2.28	1.03	0.68	-

En base a su constitución química, el *flint clay* está formado mayormente por dióxido de silicio (SiO₂) en un 47.85% y óxido de aluminio (Al₂O₃) en un 43.59%. También presenta pequeñas cantidades de otros compuestos, como Fe₂O₃, MgO, TiO₂, K₂O y Na₂O, que influyen en sus propiedades físicas y térmicas. El flint clay o arcilla de alta dureza, recibe su denominación por su notable resistencia mecánica. Es un material clave en la industria de los refractarios gracias a su adecuada plasticidad y contracciones relativamente controladas. Esta variedad de arcilla muestra propiedades favorables y una buena compatibilidad al combinarse con agua.

La composición química de la *bauxita* incluye un 81.17% de Al₂O₃ y un 9.18% de SiO₂. Además de pequeñas cantidades de Fe₂O₃ (4.93%), TiO₂ (3.29%) y CaO (0.12%). Como se puede observar, la bauxita es una materia prima rica en alúmina (Al₂O₃), compuesta principalmente por óxidos de aluminio en forma hidratada. Gracias a su elevado contenido de alúmina, se emplea frecuentemente en la industria de materiales refractarios, especialmente en la elaboración de productos de carácter ácido. Además, la bauxita se utiliza en la producción de cemento de aluminato de calcio (CAC), arcillas sometidas a calcinación y alúminas reactivas. En el presente trabajo de investigación, se empleó una bauxita previamente calcinada.

Acerca de su composición química, el *Secar 80* está formado mayormente por óxido de aluminio (Al_2O_3) en un 78.16% y óxido de calcio (CaO) en un 17.8%. También presenta pequeñas cantidades de otros compuestos, como Na_2O , Fe_2O_3 , SiO_2 , entre otros. Dentro de la formulación refractaria, el Secar 80 actúa como el agente de unión principal. Este cemento hidráulico de aluminato de calcio (CAC) se incorporó en una proporción superior al 10 % del total de la mezcla. El nivel de adición empleado permite clasificar al material resultante como un concreto refractario convencional o denso, caracterizado por su elevada densidad, baja porosidad y buena resistencia mecánica. Estos concretos son ampliamente utilizados en aplicaciones donde se requieren propiedades estructurales robustas y alta durabilidad frente a ambientes de alta temperatura.

Para la *Kayanite 48*, su composición incluye un 54.73% de Al_2O_3 y un 41.20% de SiO_2 . Además de pequeñas cantidades de Fe_2O_3 , TiO_2 y Na_2O , convirtiéndola en un material de alta calidad para desempeño industriales. La kyanita es un mineral que forma parte del grupo de los silicatos de aluminio, también conocidos como compuestos silicoaluminosos ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$). En este mismo grupo se engloban otros minerales como la andalusita y la silimanita. Estos minerales, cuando son sometidos a tratamientos térmicos prolongados a elevadas temperaturas, experimentan modificaciones en su red cristalina, lo que conduce a su transformación en una fase compuesta en un 88 % por mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) y un 12 % por sílice (SiO_2) libre.

La descomposición térmica de la kyanita hacia mullita y sílice ocurre aproximadamente a 1325°C , mientras que la silimanita y la andalusita, lo hacen a temperaturas cercanas a los 1530°C y 1350°C , respectivamente [21].

La fase mulítica ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es poco común de forma natural, aunque puede encontrarse en pequeñas cantidades en ciertas materias primas. Este compuesto se valora por sus excelentes propiedades mecánicas y su estabilidad a nivel termodinámico. Se forma principalmente a través de la interacción a alta temperatura entre alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2). Debido a estas características, la mullita se considera un material estructural apto para

altas temperaturas. En los concretos refractarios, esta fase se genera in situ cuando se alcanzan temperaturas iguales o superiores a 1300°C. Los cristales de mullita crecen adoptando una forma alargada similar a agujas, lo que refuerza significativamente la matriz cerámica al generar una unión más resistente, contribuyendo así a una mejora en sus propiedades mecánicas [22].

En los productos refractarios compuestos por materiales silicoaluminosos, la formación de mullita es esencial tanto por su función como fase de unión como por su elevada capacidad refractaria. Además, ofrece baja expansión térmica, alta resistencia química a temperaturas extremas y excelente solidez mecánica.

La composición química de la *microsílice* incluye un 94.33% de SiO₂, 0.78% de Al₂O₃ y 1.04% de Fe₂O₃ y 0.72% de CaO. Además de pequeñas cantidades de MgO, Na₂O y K₂O. La *microsílice* es un material ultrafino de naturaleza amorfa que presenta propiedades aglutinantes. Se incorpora en pequeñas cantidades (menos del 4 %) dentro de las formulaciones, ya que, debido a su tamaño de partícula extremadamente reducido, es capaz de ocupar los diminutos espacios vacíos entre las partículas más grandes en la matriz cerámica refractaria. Al rellenar estos poros, mejora significativamente el empaquetamiento de las partículas y contribuye a densificar la estructura. Estudios han demostrado que la inclusión de *microsílice* favorece el incremento de la resistencia mecánica tanto a bajas como a altas temperaturas, además de disminuir notablemente la porosidad del material final. Estas mejoras en las propiedades estructurales también repercuten positivamente en la durabilidad del refractario frente a ciclos térmicos severos y ambientes agresivos [19, 20].

La *escoria de alto horno* es un subproducto no metálico formado a través la fabricación de hierro en los altos hornos. Está constituida principalmente por fases de silicatos, aluminosilicatos de calcio y otros compuestos secundarios. La composición química de esta escoria puede variar de manera considerable en función de las materias primas utilizadas y de las condiciones de operación del proceso siderúrgico. Un ejemplo de su composición típica incluye: óxido de calcio (CaO) en un 37.71 %, dióxido de silicio (SiO₂) en un 35.56 %,

óxido de aluminio (Al_2O_3) en un 10.87 %, óxido de hierro (Fe_2O_3) en un 0.94 %, óxido de magnesio (MgO) en un 7.12 %, dióxido de titanio (TiO_2) en un 7.28 % y óxido de potasio (K_2O) en un 1.03 %.

Debido a su riqueza en compuestos reactivos, la escoria de alto horno ha sido ampliamente aprovechada en diversas aplicaciones industriales, como en la producción de cementos de escoria, concretos especiales, y como componente en la formulación de materiales refractarios y geopoliméricos, donde contribuye a mejorar propiedades como la durabilidad, la resistencia mecánica y la estabilidad química a altas temperaturas.

La identificación de fases en las distintas materias primas de partida empleadas para la fabricación de las probetas refractarias experimentales fue determinada mediante el análisis por DRX, haciendo uso de la técnica de polvos. Para dicha caracterización estructural se utilizó un difractómetro Empyrean de PANalytical, equipado con una fuente de radiación de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Las condiciones operativas establecidas fueron de 45 kV de voltaje, 40 mA de corriente, y se utilizó un detector de tipo PIXcel 1D para la adquisición de los datos. El análisis se llevó a cabo en un intervalo de ángulo 2θ de 10° a 90° , con un incremento de paso de 0.01° y un tiempo de permanencia de 20 segundos por punto en modo continuo.

La técnica de DRX permite identificar de manera precisa las fases mineralógicas presentes, proporcionando información fundamental para correlacionar la composición estructural con las características físicas y mecánicas de los refractarios.

El flint clay calcinado, utilizado como material de partida para el desarrollo de este trabajo de investigación, es una arcilla refractaria constituida predominantemente por silicatos de aluminio hidratados ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Durante el proceso de calcinación, este material pierde sus moléculas de agua estructural, provocando su transformación en fases cristalinas como la mullita y la cristobalita. Estas fases confieren al material las propiedades necesarias para su uso en la fabricación de productos refractarios de alta resistencia térmica. La Figura

2 presenta los resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos-X realizado sobre el flint clay calcinado. El difractograma reveló que la mullita es la fase cristalina predominante, mientras que la cristobalita y el rutilo fueron identificados como fases secundarias. La formación de mullita, en particular, es fundamental para elevar la estabilidad mecánica y térmica de los refractarios bajo condiciones extremas de operación.

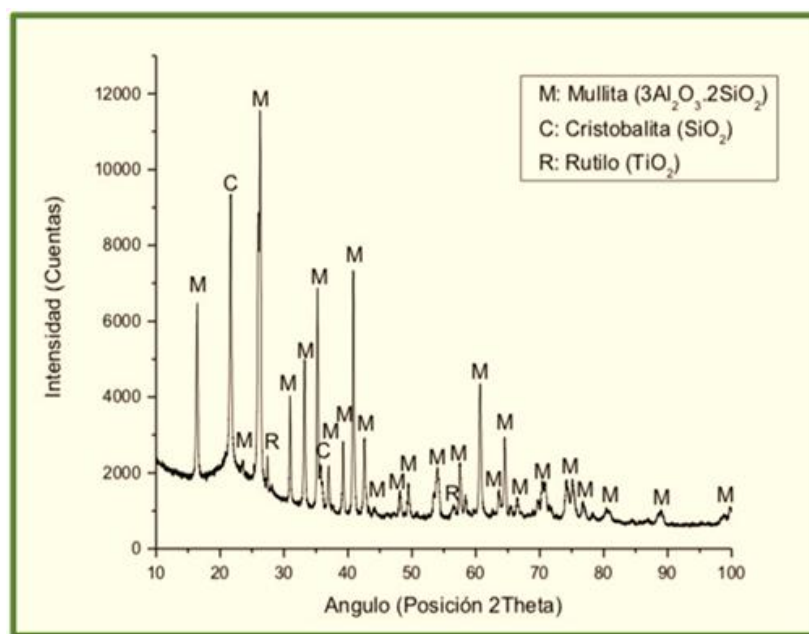


Figura 2. Patrón de difracción de rayos-X de la arcilla flint clay calcinado.

La bauxita calcinada fue seleccionada en esta investigación como materia prima por su elevado contenido de alúmina (Al_2O_3), superior al del resto de los materiales utilizados. El alto porcentaje de alúmina en las mezclas refractarias favorece la formación de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) cuando el material es sometido a temperaturas elevadas. Además, la alúmina puede entrar en reacción con la sílice fundida para generar mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) a temperaturas superiores a los 1200°C . Ambas fases, corindón y mullita, son altamente valoradas en materiales refractarios silicoaluminosos debido a su excelente estabilidad térmica, resistencia mecánica y baja reactividad química a altas temperaturas.

La Figura 3 presenta la respuesta del análisis por DRX de la bauxita calcinada. El difractograma obtenido muestra al mineral corindón como la fase cristalina dominante, mientras que la mullita, el cuarzo (SiO_2) y el titanato de aluminio (Al_2TiO_5) fueron detectados como fases secundarias. La presencia de estas fases mejora notablemente las propiedades de los refractarios, proporcionando resistencia a la deformación y a la corrosión en ambientes severos.

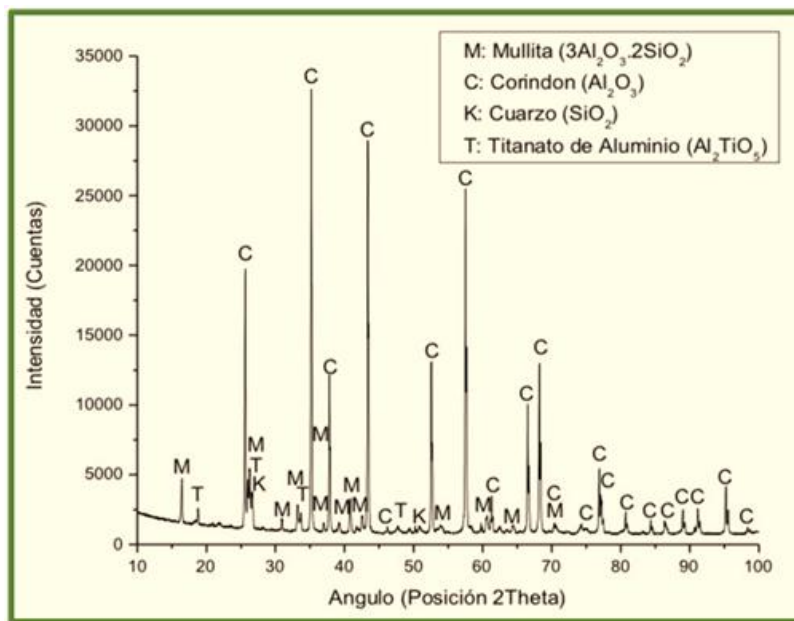


Figura 3. Patrón de DRX de la bauxita calcinada.

En esta investigación, el Secar 80 fue empleado como material de base para funcionar como aglutinante hidráulico en las mezclas refractarias. Este producto corresponde a un cemento de aluminato de calcio, cuya composición incluye fases cristalinas como el monoaluminato de calcio (CA) y el dialuminato de calcio (CA_2). Al reaccionar con el agua, estas fases desencadenan el proceso de hidratación, promoviendo el desarrollo de la unión hidráulica necesaria para cohesionar las partículas de la mezcla. Además, permiten el fraguado del sistema a temperatura ambiente, facilitando la consolidación inicial del material.

El Secar 80, por su contenido mineralógico y su rápida reactividad hidráulica, es ampliamente utilizado en la formulación de concretos refractarios de fraguado rápido, ya que proporciona resistencia temprana, reduce los tiempos de curado y mejora el desempeño del refractario en operaciones sometidas a ciclos térmicos intensos.

La Figura 4 presenta los difractogramas obtenidos del análisis por DRX realizado sobre el Secar 80. En el difractograma correspondiente se detectaron las fases cristalinas previamente mencionadas: el monoaluminato de calcio (CA) y el dialuminato de calcio (CA₂), así como la presencia adicional de corindón (α -Al₂O₃).

La existencia de estas fases confirma la naturaleza del Secar 80 como un cemento de aluminato de calcio de alta pureza, capaz de desarrollar propiedades hidráulicas eficientes. La detección de corindón, en particular, sugiere una elevada resistencia térmica, lo cual es favorable para el desempeño de los concretos refractarios en entornos de elevada temperatura y condiciones de operación exigentes.

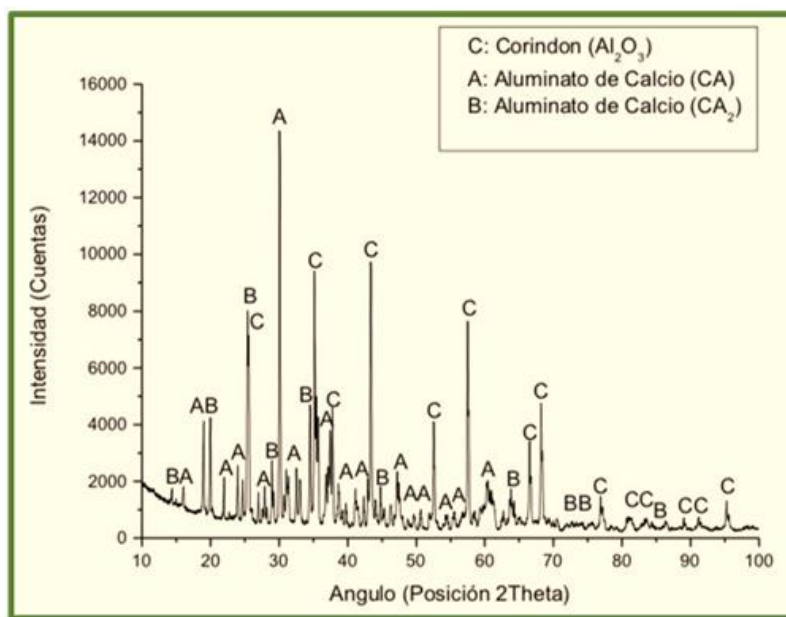


Figura 4. Patrón de difracción de rayos-X del Secar 80.

La kyanita se seleccionó como materia prima inicial en esta investigación, ya que su estructura cristalina presenta una gran similitud con la de la mullita. Bajo tratamiento térmico, a temperaturas comprendidas entre 1250°C y 1450°C, este mineral experimenta una transformación en la que el Al_2O_3 se convierte en fases de mullita y cristobalita. Este fenómeno es de gran interés, ya que la formación de mullita contribuye significativamente a mejorar la estabilidad térmica, la resistencia mecánica y la refractariedad de los cerámicos.

La Figura 5 ilustra los resultados del análisis de DRX para la kyanita. El difractograma evidenció que la kyanita (Al_2SiO_5) constituye la fase cristalina principal, mientras que el cuarzo (SiO_2) y el rutilo (TiO_2) fueron identificados como fases secundarias. La presencia de estos compuestos también puede influir en las características finales del refractario, particularmente en su comportamiento frente a choques térmicos y resistencia a la corrosión química.

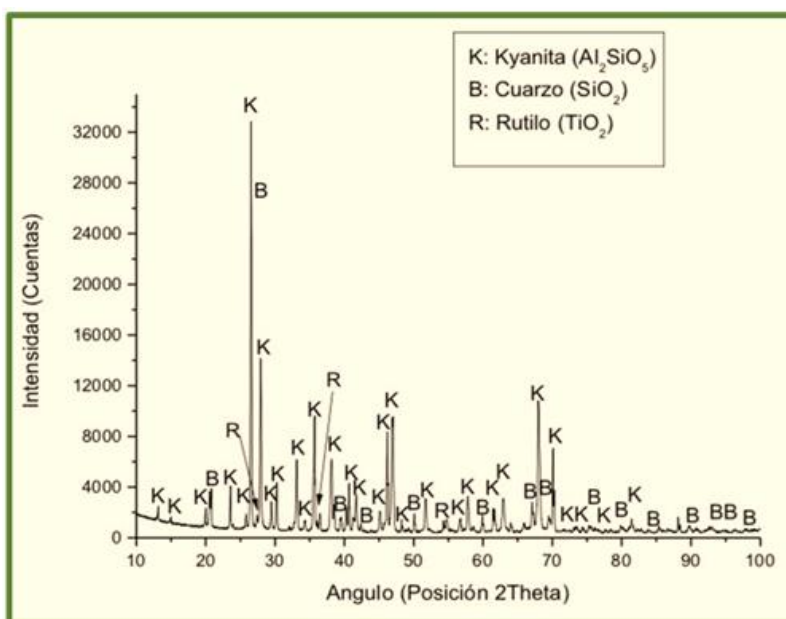


Figura 5. Patrón de difracción de rayos-X de la kyanita.

La microsílice se incorporó como material de partida en esta investigación con el objetivo de optimizar la trabajabilidad de las mezclas refractarias, rellenar los huecos microscópicos generados por la distribución de partículas de distintas granulometrías y favorecer la generación de cristales de mullita mediante su reacción con la alúmina (Al_2O_3) a altas temperaturas.

La Figura 6 presenta los resultados del análisis por DRX realizado a la microsílice. Mediante el difractograma obtenido no se tuvo evidencia de la presencia de fases cristalinas definidas; en su lugar, se identificó un halo amorfo o "joroba" característico en el intervalo de 2θ entre 15° y 35° , lo cual es típico de materiales de estructura desordenada o amorfa. Esta ausencia de orden cristalino confirma que la microsílice posee una fase vítrea, que contribuye significativamente a la mejora en densificación y las virtudes mecánicas de los refractarios tras su tratamiento térmico [48].

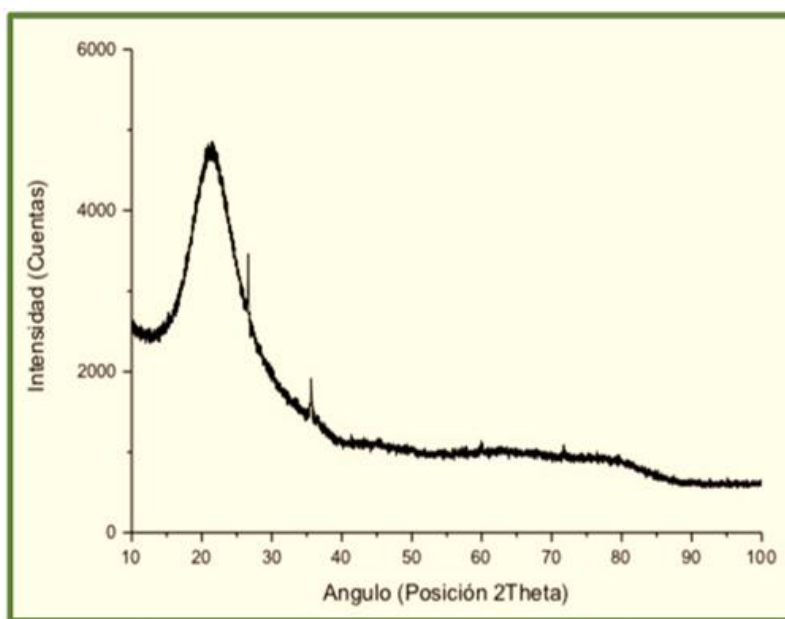


Figura 6. Patrón de difracción de rayos-X de la microsílice.

La escoria de alto horno se seleccionó como material alternativo para reemplazar parcialmente una de las materias primas de partida clave en la fabricación de concretos refractarios silicoaluminosos, concretamente la arcilla flint clay. Esta elección es debido a que la escoria está compuesta principalmente por óxidos de calcio (CaO) y sílice (SiO_2), además de contener menores proporciones de óxidos de aluminio (Al_2O_3) y magnesio (MgO), los cuales contribuyen al desempeño del material refractario.

La Figura 7 presenta los resultados del análisis por DRX aplicado a la escoria de alto horno. El difractograma obtenido revela a la akermanita como la fase cristalina predominante, mientras que la pseudowollastonita fue identificada como fase secundaria.

El análisis de DRX confirma la presencia de minerales que pertenecen al grupo de la melilita, caracterizados por su alta estabilidad química a temperaturas elevadas. Estos minerales suelen hallarse en rocas ígneas y metamórficas, meteoritos, así como en subproductos industriales como las escorias de alto horno. Según Puertas, en sus estudios sobre la composición y comportamiento hidráulico de escorias cristalizadas, la melilita (formada por una disolución sólida de gellenita y akermanita) constituye el mineral dominante. Por su parte, Minato, mediante técnicas de microscopía óptica y electrónica, describió que los cristales de melilita crecen en forma dendrítica, mostrando una composición química heterogénea: las zonas centrales son más ricas en gellenita, mientras que las regiones intermedias y periféricas tienden hacia composiciones de akermanita [46,49,50].

En cuanto a la pseudowollastonita, este mineral es extremadamente raro en la naturaleza, aunque su presencia es común en productos industriales como escorias y cerámicos. Se considera un polimorfo de baja presión del metasilicato de calcio (CaSiO_3), junto con la wollastonita. La pseudowollastonita presenta una estructura basada en anillos aislados de trisilicato (Si_3O_9), es termodinámicamente estable a temperaturas superiores a 1125°C y su punto de fusión congruente se sitúa alrededor de los 1548°C [51,52].

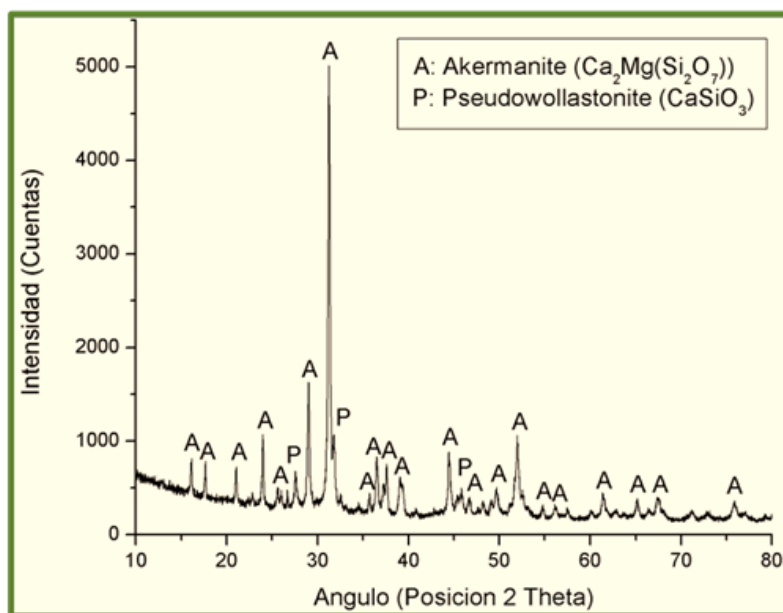


Figura 7. Patrón de DRX de la escoria de alto horno.

Con el fin de evaluar la factibilidad de la incorporación de escoria de alto horno como materia prima alterna en la manufactura de refractarios silicoaluminosos, fue primeramente diseñada una formulación experimental de referencia como se puede observar en la Tabla 3.

Posteriormente, la fracción de agregados finos de la arcilla dura (arcilla-flint clay) utilizada como material de partida fue reemplazada gradualmente en un 5, 10 y 15 % en peso por la escoria de alto horno con respecto al peso total de la mezcla de polvos. Es importante señalar que el flint clay fue seleccionado como material de reemplazo por escoria de alto horno en las formulaciones refractarias, ya que ambos materiales presentan una composición química similar, como se muestra en la Tabla 2.

Las mezclas refractarias diseñadas fueron identificadas con las siglas 5EDH, 10EDH y 15EDH, siguiendo el siguiente esquema de nomenclatura: los números representan el porcentaje de reemplazo de flint clay por escoria de alto horno, mientras que la letra "EDH" alude específicamente a este último material.

Esta estrategia de sustitución busca evaluar el efecto de diferentes niveles de reemplazo sobre las propiedades térmicas y químicas de los concretos refractarios silicoaluminosos, optimizando su desempeño en aplicaciones para la industria del aluminio.

La Tabla 3 presenta la química detallada de cada una de las formulaciones experimentales refractarias desarrolladas para la producción de los concretos silicoaluminosos, objeto de estudio en esta investigación. Asimismo, se especifican las distintas fracciones granulométricas empleadas, junto con los porcentajes correspondientes que fueron considerados en el diseño de mezclas.

El control de la distribución de tamaños de partícula resulta fundamental para optimizar la densificación, reducir la porosidad y mejorar las características mecánicas y térmicas del material refractario final, asegurando así su desempeño en condiciones severas de operación.

Tabla 3. Dosificación de formulaciones refractarias convencionales expresada en % en peso. Escoria de Alto Horno (EDH).

Materia prima	Tamaño de grano	Base	5EDH	10EDH	15EDH
Flint clay	(6.3-4 mm)	5	5	5	5
	(4-2 mm)	10	10	10	10
	(<2 mm)	5	5	5	5
	MB	20	15	10	5
Bauxita	(4-2 mm)	10	15	10	10
	(<2 mm)	10	10	10	10
	MB (<75 µm)	20	20	20	20
Secar 80	<75 µm	12.5	12.5	12.5	12.5
Kyanite 48	<75 µm	5	5	5	5
Microsílice	<75 µm	2.5	2.5	2.5	2.5
Escoria de alto horno	<75 µm	-	5	10	15
Agua de mezcla	-	11	11.25	11.50	11.75

La elaboración de las muestras comenzó con el mezclado en seco de los materiales para cada formulación refractaria en la dosificación indicada en la Tabla 3, en un intervalo de 3 minutos utilizando una mezcladora convencional. El paso siguiente fue adicionarles el porcentaje indicado de agua para cada formulación y el mezclado en húmedo continuo por 4 minutos. La consistencia de la mezcla que se obtuvo al finalizar los procesos de mezclado en seco y en húmedo se comprobó por la prueba llamada “bola en mano”, de acuerdo con la norma ASTM-C860, 2000.

Una vez realizado lo anterior, esta misma mezcla fue vaciada en moldes de acrílicos en forma de cubos y prismas rectangulares para obtener probetas experimentales de dimensiones 50 x 50 x 50 mm y 25 x 25 x 150 mm, respectivamente. Para eliminar el aire ocluido que pudiera encontrarse en las mezclas fue necesario colocarlas en una mesa vibratoria (CONTROLS, modelo 55-C0160) por un lapso de 3 minutos, después se colocó una película plástica y se mantuvieron así durante 24 horas para evitar la pérdida de humedad durante su proceso de curado.

En la preparación de la mezcla de materiales refractarios, se utilizó aproximadamente un 11% de agua con el fin de garantizar una buena dispersión de los componentes, alta homogeneidad y una trabajabilidad adecuada. Este procedimiento se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM-C862 (2000), la cual establece las condiciones necesarias para lograr una mezcla uniforme y manejable.

Además, se realizó un ajuste en la cantidad de agua usada en función del porcentaje de escoria de alto horno añadido a la mezcla, asegurando que las muestras refractarias mantuvieran la consistencia y las propiedades deseadas durante su elaboración.

3.1.1 Descripción del tratamiento térmico de la materia prima refractaria experimental

La etapa de secado se realizó inmediatamente después del curado. Primero, se desmoldaron las muestras experimentales, se identificaron según su formulación y se colocaron en un horno de secado (Heratherm-Thermo Scientific) a una temperatura de 120°C durante 24 horas. Luego, se reservaron 6 muestras cúbicas y 6 prismáticas rectangulares de cada formulación refractaria para determinar sus propiedades a temperatura de secado.

Finalmente, grupos de 6 probetas cúbicas y 6 rectangulares de cada formulación fueron sujetas a la etapa de quemado en un horno eléctrico Lindberg Blue M/1700 de Thermo Scientific, operando a una velocidad de calentamiento de 170°C/h según la norma ASTM-C865, hasta alcanzar las temperaturas máximas de 850, 1050 y 1400°C, manteniéndose a esa temperatura durante 4 horas. La etapa del enfriado de los refractarios El enfriamiento se llevó a cabo por convección natural en el interior del mismo horno cerrado.

3.1.2 Descripción de las pruebas físico-mecánicas que se aplicaron en la materia prima refractaria

Las probetas experimentales cúbicas se emplearon para estudiar las propiedades físicas, como la densidad en bulto, porosidad aparente y absorción de agua, utilizando el método de agua hirviente, bajo la norma ASTM-C20. Los valores obtenidos representan promedios y porcentajes de error, calculados a partir de al menos cinco mediciones para cada formulación refractaria evaluada a diferentes temperaturas de secado y sinterización.

Las propiedades mecánicas se analizaron en términos de resistencia a la compresión en frío y resistencia a la flexión (o módulo de ruptura en frío), utilizando probetas cúbicas y prismas rectangulares, respectivamente, siguiendo la norma ASTM-C133. Para estas pruebas, se

utilizó una máquina Instron de ensayos universales con una capacidad máxima de 250 kN. Dado que la densidad en bulto de todas las formulaciones refractarias, a las distintas temperaturas de interés, fue superior a 1.60 g/cm³, la máquina fue configurada para operar a una velocidad de 31.2 kN/min para medir la resistencia a la compresión y a 0.774 kN/min para determinar la resistencia a la flexión o también llamado módulo de ruptura. La Tabla 4 muestra el condensado de todas las propiedades físico-mecánicas obtenidas.

Tabla 4. Resumen de propiedades del concreto refractario silicoaluminoso. Escoria de Alto Horno (EDH).

Muestra	Base	5EDH	10EDH	15EDH
Densidad <i>g/cm³</i>	2.31	2.47	2.61	2.46
Porosidad %	25.21	19.63	10.64	16.35
Resistencia a la compresión (MPa)	54.4	70.2	94.5	62.7
Módulo de ruptura (MPa)	19.6	22.8	26.2	26.5
Absorción de agua %	10.9	8	4.3	7

3.1.3 Cuantificación de fases

La cuantificación de fases cristalinas para las formulaciones experimentales (base, 5EDH, 10EDH y 15EDH) se realizó mediante un refinamiento de datos de rayos-X en condiciones de Rietveld, utilizando el software MAUD (Materials Analysis Using Diffraction).

3.2 Pruebas de resistencia al ataque químico

Con la finalidad de determinar las características de estabilidad química frente al aluminio fundido de un concreto refractario silicoaluminoso formulado con escoria de alto horno como sustituto parcial de material de partida convencional, se llevó a cabo una serie de exámenes químicos y térmicos a las formulaciones refractarias.

3.2.1 Preparación de muestras para ataque químico mezcla refractario-dross de aluminio

El método de corrosión propuesto por Jacques Serbá es una técnica de evaluación que simula el contacto real entre un material refractario y un agente corrosivo en estado fundido. En este procedimiento, el refractario se mezcla en proporciones controladas con un fundente o agente agresivo (como una escoria sintética) y se somete a altas temperaturas en condiciones estáticas, es decir, sin agitación externa.

La mezcla refractario-corrosivo se calienta hasta alcanzar la temperatura deseada, permitiendo que ocurran reacciones químicas y fenómenos de disolución o penetración. Luego del tratamiento térmico, el material resultante es analizado para determinar el grado de deterioro, formación de nuevas fases, pérdida de masa o modificaciones estructurales.

Este ensayo proporciona información precisa sobre la resistencia química y la estabilidad de los refractarios ante escorias o fundidos agresivos, siendo especialmente útil para aplicaciones industriales en hornos, reactores o sistemas de alta exigencia térmica.

Por lo tanto, esta prueba de ataque químico en la presente investigación consistió en elaborar pastillas reactivas constituidas de un porcentaje de la matriz refractaria y otro porcentaje del material reactivo. En este caso específico, un porcentaje del refractario con variaciones en la adición de escoria de alto horno y el otro porcentaje de dross de aluminio.

El primer paso metodológico para la realización de pruebas químicas consistió en el acondicionamiento del refractario sinterizado. La materia prima usada en esta etapa son probetas refractarias con forma de prisma rectangular, las cuales debían de ser condicionadas para esta prueba química. Para esto, es requerido transformar la probeta experimental refractaria sinterizada en un estado en polvo. Debido a que las probetas refractarias son grandes para la molienda a través del uso del molino vibracional de disco se optó por romperlas con una máquina de ensayos de pruebas universales (Figura 8). Una vez que el tamaño de los refractarios fue adecuado (Figura 9) se realizó su transformación en un molino de disco marca ROCKLABS modelo Benchmil (Figura 10), de tal manera que se obtuviera un polvo fino con el cual poder trabajar la prueba química (Figura 11). El paso siguiente fue tamizar las muestras refractarias y el dross de aluminio con una malla número 200 de la marca HUMBOLDT, esto para rectificar el tamaño de los granos de las muestras pulverizadas. El tamaño de partícula promedio $\leq 75 \mu\text{m}$. (Figura 12).

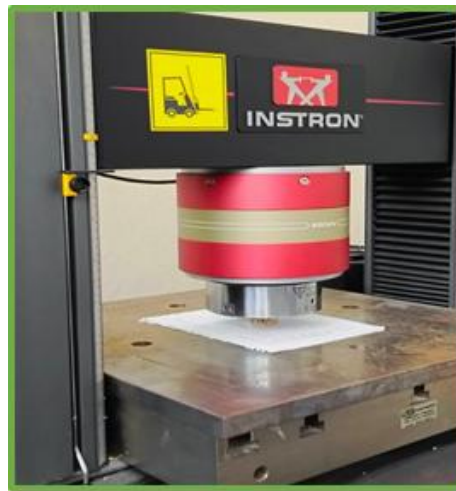


Figura 8. Máquina universal Instron, utilizada para la tritución de la materia prima.



Figura 9. Muestras refractarias trituradas (base, 5EDH,10EDH,15EDH).



Figura 10. Molino ROCKLABS, utilizado para la molienda de materia prima (base, 5EDH, 10EDH, 15EDH y dross de aluminio).



Figura 11. Materia prima molida (base, 5EDH, 10EDH, 15EDH y dross de aluminio).



Figura 12. (a) Malla HUMBOLDT utilizada para el tamizado de la materia prima y dross de aluminio (b) materia prima y dross de aluminio tamizado.

Para analizar el ataque químico por pastillas reactivas refractario-dross de aluminio se optó por hacer pastillas reactivas de 10 gramos. Las relaciones matrices refractarias/dross de aluminio son mostradas en la Tabla 5. Las matrices refractarias sinterizadas a 1400°C con adición de escoria de alto horno estudiadas fueron la Base, 5EDH, 10EDH y 15EDH. Para cada una de estas formulaciones se realizaron 3 pastillas.

El proceso de elaboración de pastillas reactivas experimentales comenzó al pesar los polvos de las matrices refractarias y el polvo de escoria de aluminio (dross) en una balanza digital marca OHAUS modelo E12140, en los porcentajes mostradas en la Tabla 5. El siguiente paso, consistió en elaborar una mezcla en seco, la cual es confinada en bolsas de plástico y agitadas durante 15 minutos para su correcta dispersión, así de esta manera lograr una homogenización adecuada.

Finalmente, la mezcla homogenizada se prensó a una presión de 3000 PSI durante 2 minutos en un dado cilíndrico en donde se utilizó una prensa marca DOGO TOOLS, El resultado final de este paso generó pastillas reactivas matriz refractaria-dross con dimensiones de 30 mm de diámetro y 10 mm de alto. (Figura 13).

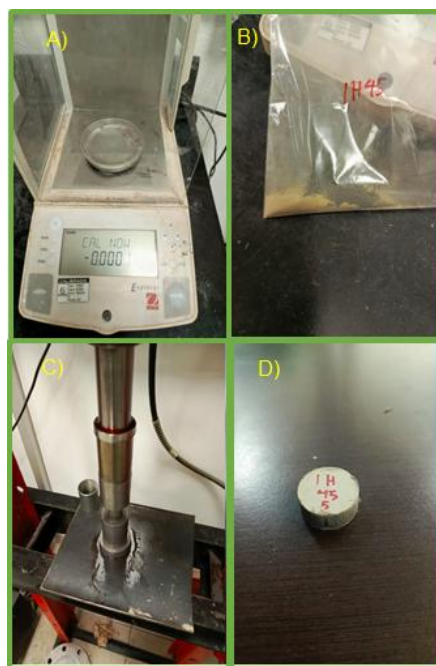


Figura 13. (A) Balanza digital usada para la medición de dosificación de formulaciones refractarias, (B) Bolsas plásticas utilizadas para la mezcla de formulaciones refractarias, (C) Prensa utilizada, (D) Pastillas refractarias resultantes

Tabla 5. Dosificación de formulaciones refractarias con adición de dross de aluminio.

Materia prima	% en peso		
Refractario	80	70	50
Dross de aluminio	20	30	50

3.3 Ensayos de corrosión de mezclas refractario-dross de aluminio

Las pastillas reactivas de refractario-dross de aluminio preparadas como se explicó en el punto anterior, fueron sujetas al análisis de corrosión en el rango de temperaturas indicadas en la Tabla 6, manteniendo la temperatura indicada por 4 horas a una velocidad de 10°C/min. Cabe mencionar, que se decidió trabajar con diferentes temperaturas para poder analizar las posibles reacciones de los componentes refractarios versus dross de aluminio. Para este ensayo se utilizó un horno de la marca CARBOLITE (Figura 14).



Figura 14. (a) Horno CARBOLITE utilizado para pruebas de corrosión (mezclas refractario – dross de aluminio y pastilla de dross de aluminio), (b) Interior del horno con probetas refractarias con adición de dross de aluminio.

Tabla 6. Temperaturas de ataque químico en formulaciones refractarias con adición de dross de aluminio

Temperatura (°C)	Base	5EDH	10EDH	15EDH
800	↑	↑	↑	↑
1000	↑	↑	↑	↑
1200	↑	↑	↑	↑

3.4 Ensayos de corrosión estático por pastilla

La prueba de corrosión estática por pastilla es una técnica utilizada para determinar la resistencia de materiales refractarios frente al ataque químico de escorias o fundidos a altas temperaturas. Consiste en colocar una pequeña cantidad (pastilla o "pill") del agente corrosivo sobre la superficie plana de una probeta refractaria previamente preparada. Posteriormente, el conjunto es sujeto a un tratamiento térmico en un horno, bajo condiciones controladas de temperatura y tiempo. Al finalizar el ensayo, se analiza el grado de penetración, reacción o degradación que ha sufrido el material alrededor y debajo de la pastilla, permitiendo determinar su comportamiento frente a agentes agresivos típicos de ambientes industriales, como hornos metalúrgicos.

Para esta prueba de corrosión estática fue utilizados los refractarios en forma de prisma rectangular, estos mismos se cortaron con un disco de diamante para cerámicos haciendo uso de una esmeriladora marca DEWALT. Después de realizar el corte, se obtuvieron muestras refractarias con las dimensiones 3 x 3 cm de lado y 2 cm de alto. Enseguida, se pulieron las muestras refractarias con una lija de desbaste de carburo de silicio de número 80 para nivelar la superficie.

Para esta prueba se hizo uso de polvo de dross de aluminio con un tamaño de partículas por debajo de las 75 μm para elaborar pastillas cilíndricas. El polvo de dross de aluminio se

transformó en una pastilla a través de un conformado a presión uniaxial a una presión de 3000 psi, con lo cual se obtuvieron pastillas de 1.3 gramos con dimensiones de 1.2 cm de diámetro y 0.7 cm de alto. Al tener las pastillas de dross preparadas, se colocaron en la parte superior del refractario (ver Figura 15). Para esta prueba se utilizó el mismo rango de temperaturas, velocidad de calentamiento y tiempo descrito en la sección anterior; es decir manteniendo la temperatura indicada (800°C, 1000°C y 1200°C) por 4 horas a una velocidad de 10° C/min.

Una vez finalizado el tratamiento térmico, se analizó la adherencia de las pastillas de dross a la superficie de las probetas refractarias. Posteriormente, las probetas refractarias fueron cortadas tangencialmente con una cortadora de disco de diamante de la marca LECO modelo VC- 50, todo esto con la finalidad de medir la distancia o el grado de profundidad de penetración de la escoria de aluminio en las probetas refractarias (Figura 16).

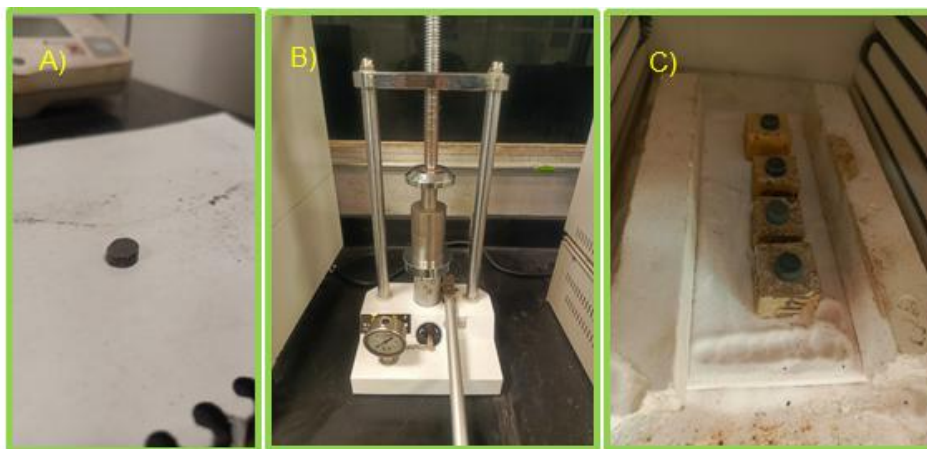


Figura 15. (A) Pastilla de dross de aluminio, (B) Prensa utilizada para procesar pastillas de dross de aluminio, (C) Pastillas de dross de aluminio sobre muestras refractarias cortadas.



Figura 16. Cortadora de disco de diamante LECO modelo VC- 50, utilizada para cortar las muestras refractarias tangencialmente.

3.5 Caracterización mineralógico (DRX) y microestructural (MEB) de probetas refractarias experimentales sometidas a los ensayos de corrosión

Con la finalidad de determinar las fases mineralógicas generadas por el ensayo de corrosión en las pastillas reactivas matriz refractaria-dross de aluminio se hizo uso de la técnica de difracción de rayos-X en polvo.

Para este análisis, se trituraron, molieron y tamizaron las pastillas tratadas a 1200°C, ya que el resultado del tratamiento térmico que recibieron generó gran dureza, lo cual hizo que fuera muy difícil triturarlas a base de un mortero. Mientras que para las pastillas tratadas a 800°C y 1000°C fue un poco más sencillo ya que solo se utilizó un mortero de ágata y después se tamizaron con la malla 200.

La Figura 10 muestra el molino utilizado para la trituración de los fragmentos de las pastillas tratadas a 1200°C hasta obtener un polvo fino, lo cual es necesario para los análisis de DRX en modo continuo (Figura 17). Todos los análisis fueron llevados a cabo mediante el uso de un detector PIXcel 1D con geometría Bragg-Brentano HD, con radiación de Cu, $K\alpha = 1.5406^\circ$ y las condiciones de trabajo fueron 45kV, 40 mA y el barrido se realizó en un rango 2Theta de 10° a 90° con un paso de 0.01 y 20s de permanencia en modo continuo.



Figura 17. Acondicionamiento de muestras refractarias mezcladas con dross de aluminio para caracterización de DRX.

Por otra parte, la microestructura bajo ataque químico se analizó por medio de microscopía electrónica de barrido (MEB) sobre la superficie de las muestras. Primero se analizaron las muestras refractarias sin ataque de dross de aluminio, para así de esta manera poder compararlas contra los refractarios que fueron tratados en el ensayo de corrosión estático (pastilla de dross de aluminio).

Cabe mencionar que previo a la realización del análisis microestructural, fue necesario acondicionar todas las secciones de las muestras refractarias. El primer paso fue montar las muestras refractarias en resina, todo esto para facilitar el proceso de desbaste de los refractarios tratados. El proceso de desbaste se realizó utilizando papel abrasivo de carburo de silicio, aplicando una secuencia progresiva desde granulometrías gruesas hasta finas (80, 120, 180, 220, 500, 600, 800, 1000 y 1200).

Como etapa final, las muestras refractarias fueron recubiertas con una fina capa de oro, con el fin de dotarlas de conductividad eléctrica adecuada para su posterior análisis microestructural (ver Figura 18).

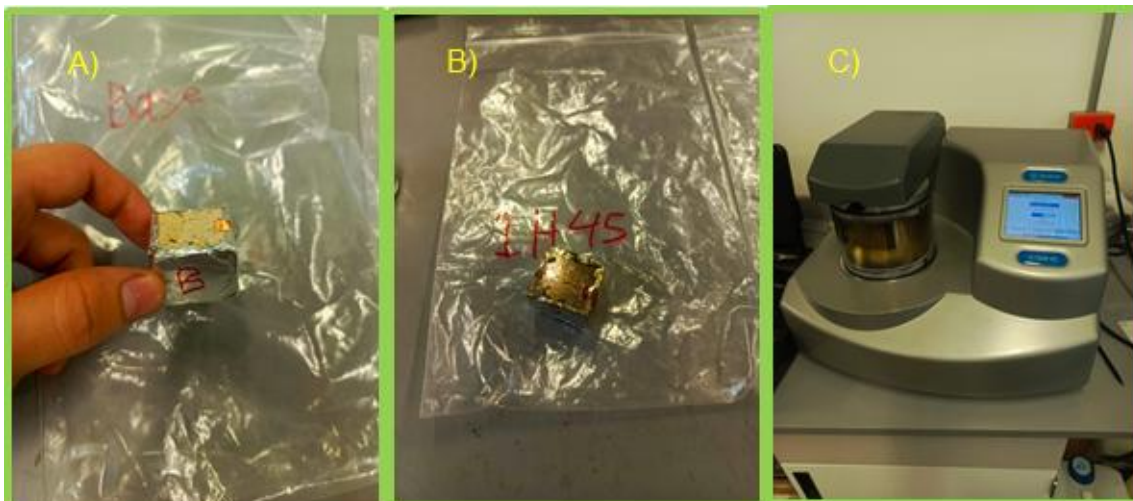


Figura 18. (a) Muestra refractaria antes del recubrimiento de oro, (b) Muestra refractaria después del recubrimiento de oro, (c) Equipo utilizado para el recubrimiento de muestras con oro, Quorum Q150R ES.

El MEB (microscopio electrónico de barrido) usado para el análisis microestructural es un microscopio JEOL JSM-6510LV, que está equipado con un detector de espectroscopía de dispersión de energía para el análisis semicuantitativo de las fases que componen la microestructura de las muestras refractarias investigadas.

3.6 Caracterización de propiedades térmicas con los ensayos ATG

ATG (Análisis Termogravimétrico) es una técnica térmica que permiten estudiar el comportamiento de los materiales al ser sometidos a un aumento controlado de temperatura. ATG registra la variación de masa de una muestra en función de la temperatura o del tiempo, y permite detectar procesos como descomposición térmica, pérdida de agua de hidratación u oxidación.

En el caso de materiales refractarios, esta técnica es fundamentales para determinar su estabilidad térmica y los rangos de temperatura en los que ocurren cambios estructurales.

También nos ayuda a evaluar la resistencia a la descomposición o a reacciones no deseadas con gases o fundidos. Verificar la presencia de fases hidratadas, carbonatadas u orgánicas que puedan afectar su desempeño a altas temperaturas.

ATG ayuda a predecir el comportamiento térmico del refractario en condiciones reales de servicio, asegurando una mejor selección de materiales para ambientes industriales severos.

Para los ensayos de ATG, se usaron muestras de polvo refractario de tamaño menor a 75 μm , en un ambiente de flujo de aire seco. Se requirió un crisol de platino (Pt) para las mediciones.

ATG (Análisis Termogravimétrica): En el ATG, se midió la variación de la masa de las muestras 5H, 10H, 15H en función de la temperatura (1200°C) o el tiempo (4 horas), mientras se calentaban, en una atmósfera controlada. Este método se usó para evaluar la confiabilidad o estabilidad térmica de las muestras, identificar componentes volátiles, y cuantificar la composición de las muestras.

Capítulo IV

Resultados y discusión

4. Introducción

El Capítulo IV tiene como propósito exponer y analizar los resultados derivados de las distintas evaluaciones experimentales realizadas durante esta investigación. En esta sección, se realiza una comparación detallada y una discusión técnica sobre las características químicas y térmicas obtenidas a partir de las muestras refractarias experimentales, elaboradas con las distintas formulaciones diseñadas con contenidos de escoria y sometidas a ataque químico a diversas temperaturas.

Asimismo, se establece una correlación entre dichas propiedades y los cambios observados en la composición mineralógica y la estructura microestructural de las probetas, con el fin de comprender mejor el comportamiento del material refractario frente a condiciones de alta temperatura y en un ambiente corrosivo. Este análisis integral permite evaluar el desempeño de las mezclas estudiadas y sustentar su posible aplicación en ambientes industriales exigentes como lo es la industria del aluminio.

4.1 Análisis por difracción de rayos-X de la prueba ataque químico mezcla refractario-dross de aluminio.

Antes de comenzar el análisis por difracción de rayos-X fue importante determinar la composición química de las formulaciones de estudio; es decir, la formulación base, 5EDH, 10EDH y 15EDH. En la Tabla 7 se plasma la concentración de óxidos de dichas formulaciones experimentales.

Tabla 7. Composición química de las formulaciones refractarias experimentales.

(% en peso)	Base	5H	10H	15H
SiO ₂	29.6	26.7	26.0	25.4
Al ₂ O ₃	60.5	60.9	59.2	57.6
Fe ₂ O ₃	2.8	3.0	2.9	2.8
CaO	2.4	4.2	6.1	8.0
MgO	0.1	0.2	0.8	1.2
Na ₂ O	0.2	0.3	0.2	0.3
K ₂ O	0.3	0.1	0.3	0.3
P ₂ O ₅	0.1	0.4	0.1	0.1
Cr ₂ O ₃	0.4	0.4	0.4	0.4
TiO ₂	2.2	2.3	2.3	2.3
ZrO ₂	0.2	0.2	0.2	0.2
PxI	1.2	1.0	0.9	0.9
Total	100	100	100	100

La Figura 19 presenta las fases cristalinas identificadas en la probeta refractaria experimental base sin adición de dross de aluminio. Mientras que las Figuras 20 a la 22 muestran las fases cristalinas detectadas por DRX a una temperatura de 1400°C en las formulaciones refractarias experimentales que contienen escorias de alto horno; es decir, 5EDH, 10EDH y 15EDH, respectivamente sin adición de dross de aluminio. Se seleccionó la temperatura de 1400°C, ya que es la condición de sinterizado que presento las mejores propiedades físicas, como se mencionó anteriormente.

En la Figura 19, se observa en el patrón de DRX las fases cristalinas principales identificadas: mullita, cristobalita y corindón. El análisis evidencia la alta concentración de la fase cristalina mullita. A la temperatura de 1400°C, de manera muy limitada, el corindón reacciona con el SiO₂ para formar cristales de mullita secundaria, la cual se identificó en el pico correspondiente al ángulo 2Theta comprendido entre 23-24°.

Según lo reportado por Liu y Thomas, cuando las temperaturas son iguales o inferiores a 1300°C, la interacción entre la arcilla caolinítica y la α -alúmina es limitada, provocando que los granos de α -alúmina permanezcan inactivos y que solo se desarrollen cristales de mullita primaria, caracterizados por una distribución de tamaño estrecha dentro de ese intervalo térmico [58].

Por otro lado, Chen y su equipo señalan que la mullita primaria se genera entre los 1000 y 1300°C, mientras que la mullita secundaria se desarrolla en el rango de 1300 a 1400°C [57].

La aparición de la mullita secundaria dentro del sistema caolinita–alúmina a temperaturas de hasta 1700°C, puede explicarse mediante tres rutas principales: i) difusión sólida entre las fases de SiO_2 y Al_2O_3 , ii) disolución de Al_2O_3 en un líquido eutéctico metaestable (por encima de 1260°C), generando una fase líquida transitoria que facilita la cristalización de mullita, y iii) disolución de Al_2O_3 en un medio fundido con alto contenido de sílice e impurezas, lo cual también produce una fase líquida pasajera —posible desde 980°C si hay presencia de K_2O — que favorece la generación de cristales de mullita [59].

El segundo de estos mecanismos no depende de impurezas para que se origine la fase líquida transitoria, aunque solo ocurre a temperaturas elevadas. Es ampliamente reconocido que ciertas impurezas presentes en la composición de un refractario pueden inducir la generación de una fase rica en sílice a temperaturas más bajas, estimulando así la nucleación y el crecimiento de mullita secundaria mediante la disolución de la alúmina [59].

Considerando los niveles de óxidos alcalinos y alcalinotérreos (Na_2O , K_2O , MgO y CaO , consultar Tabla 7), se deduce que la mullita secundaria identificada en el difractograma de la formulación base tratada a 1400°C se originó probablemente a través del mecanismo de difusión sólida entre partículas de alúmina y sílice [59].

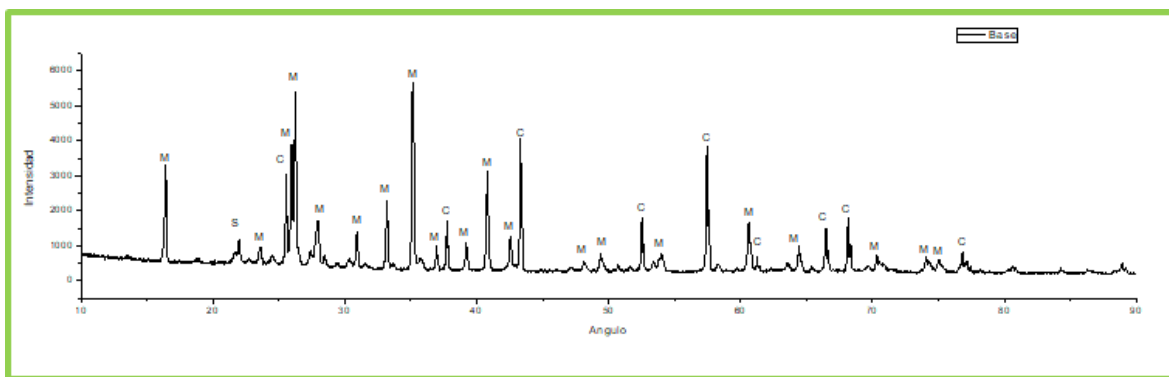


Figura 19. Patrón de DRX de la formulación refractaria base sinterizada a 1400°C. M= Mullita, S= Cristobalita, C= Corindón.

La mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es una fase cristalina de gran importancia en los concretos refractarios silicoaluminosos debido a sus destacadas propiedades fisicoquímicas y su estabilidad a altas temperaturas. Esta fase no ocurre comúnmente en la naturaleza, pero se forma in situ durante la cocción o sinterización de materiales con adecuada relación $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$, típicamente por encima de los 1200–1300°C. Además, la mullita es una fase termodinámicamente estable hasta temperaturas superiores a los 1800°C, lo que la hace ideal para aplicaciones en entornos de alta temperatura. Posee una baja conductividad térmica comparada con otros óxidos cerámicos, lo que mejora la eficiencia energética de los recubrimientos refractarios. Así mismo, los cristales de mullita crecen con una morfología acicular (en forma de aguja), generando una red interconectada que actúa como refuerzo en la matriz del concreto, aumentando la resistencia mecánica a la compresión y a la flexión, especialmente a altas temperaturas [1]. Sumado a esto, la mullita presenta coeficientes de expansión térmica relativamente bajos ($\sim 4.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$), lo cual contribuye a la resistencia al choque térmico del concreto refractario [2]. También es conocido que es una fase altamente resistente a la corrosión por escorias ácidas y bases moderadas, lo cual prolonga la vida útil del material refractario en condiciones agresivas [3].

En base a las propiedades presentadas por la mullita, el incorporar esta fase en concretos refractarios silicoaluminosos mejora de la integridad estructural del refractario a altas temperaturas. Incrementa la resistencia a ciclos térmicos, reduce la porosidad y mejora del

comportamiento frente a escorias y refuerza las propiedades mecánicas natural de la matriz gracias a la formación acicular.

Existen algunas posibles desventajas o limitaciones referentes a la formación de mullita en los concretos refractarios. Por ejemplo, si hay una formación incompleta en la matriz; es decir si la proporción $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ o el perfil térmico no son adecuados, puede que no se forme mullita suficiente o se obtenga mullita de baja cristalinidad. Además, se pudiera presentar contracción volumétrica, esto debido a que la transformación de materias primas como caolinita o kyanita en mullita puede inducir tensiones internas o fisuras debido a la contracción durante la sinterización [4]. Por último, hay una limitación en cuanto al costo energético, ya que la mullita requiere temperaturas elevadas para su formación, lo que aumenta el consumo energético durante el procesamiento.

Por otra parte, la cristobalita (SiO_2) es una fase polimórfica de la sílice que cristaliza en el sistema tetragonal o cúbico y se forma principalmente a temperaturas superiores a los 1470°C , aunque también puede desarrollarse por la transformación de otras formas de sílice amorfa o cuarzosa durante la calcinación de materias primas ricas en sílice. En el contexto de concretos refractarios silicoaluminosos, su presencia suele originarse por la calcinación de arcillas ricas en sílice o por la transformación de componentes como la kyanita, que al descomponerse a altas temperaturas genera mullita y cristobalita como productos de reacción.

La cristobalita es estable a temperaturas elevadas (alta refractariedad), lo que contribuye a mantener la integridad estructural del concreto refractario. Se integra adecuadamente con fases como la mullita (compatibilidad mineralógica), con la cual suele coexistir en materiales calcinados, sin generar reacciones perjudiciales. Presenta buena estabilidad frente a ciertos agentes químicos (resistencia química), lo que mejora la durabilidad del refractario en ambientes corrosivos.

En la matriz refractaria la cristobalita mejora de la resistencia térmica, ya que ésta actúa como un refuerzo estructural a temperaturas elevadas, ayudando a soportar ciclos térmicos repetidos. Su morfología cristalina favorece un empaquetamiento más compacto en la estructura refractaria calcinada, así reduciendo la porosidad en la matriz.

Una desventaja o limitación de la cristobalita es su alto coeficiente de expansión térmica en su transición de fase: la cristobalita presenta transformación de fase de baja a alta temperatura ($\sim 220\text{--}270^\circ\text{C}$), la cual implica un cambio abrupto en volumen (expansión), lo que puede generar tensiones internas, fisuras o microgrietas en el material. Dicha transformación puede comprometer la resistencia del material a ciclos térmicos (fragilidad inducida por choques térmicos) si no está debidamente controlada mediante diseño microestructural y selección adecuada de fases complementarias. [1–4]

Podemos decir que la cristobalita aporta beneficios estructurales y térmicos a los concretos refractarios silicoaluminosos cuando está presente en proporciones moderadas y adecuadamente distribuida. No obstante, su incorporación debe ser cuidadosamente gestionada para evitar problemas derivados de su comportamiento térmico expansivo.

El corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) es una fase cristalina de óxido de aluminio con una estructura romboédrica compacta, altamente estable tanto térmicamente como mecánicamente. En los concretos refractarios silicoaluminosos, su presencia suele deberse a la adición de materias primas con alto contenido de alúmina (como la bauxita calcinada o alúmina reactiva), o a la transformación de fases aluminosas a temperaturas elevadas.

Debido a la alta dureza del corindón (9 en la escala de Mohs) mejora la capacidad de resistir al desgaste ocasionado por fenómenos de fricción o erosión del refractario. Además, posee elevada refractariedad ($>2050^\circ\text{C}$), lo que permite que el refractario resista temperaturas extremas sin deformarse. Su baja porosidad y alta densidad contribuye a una mejor resistencia mecánica y menor permeabilidad a gases y escorias. Posee estabilidad química resistiendo la acción de agentes corrosivos, especialmente en atmósferas oxidantes o neutras.

Presenta un coeficiente de expansión térmica moderado, lo que contribuye a su resistencia a choques térmicos en ciertas condiciones.

De esta manera podemos decir que el corindón mejora significativa la resistencia mecánica a la compresión y a la abrasión del refractario. Aumenta la vida útil del refractario en condiciones severas de operación y reduce la reactividad frente a escorias básicas si está bien disperso y combinado con fases como la mullita. Sin embargo, algunas desventajas o limitaciones son su baja capacidad de sinterización por sí sola, lo que puede dificultar el desarrollo de enlaces fuertes sin la presencia de fases reactivas o fundentes. Aunque es duro, puede fracturarse con facilidad (fragilidad) en condiciones de impacto térmico. Los materiales ricos en corindón o alúmina reactiva suelen ser más caros que otras alternativas, como arcillas calcinadas. [1–4]

Las fases de la formulación refractaria base sinterizada a 1400°C fueron cuantificadas a través del uso del método de Rietveld. En la Figura 20 se puede observar el perfil experimental (punteado con círculos rojos), el perfil teórico (línea continua de color negro), las posiciones de las líneas de difracción correspondientes a cada componente (barras verticales) y la diferencia entre el teórico y el experimental (en la base línea azul). En la Tabla 8 se presentan los resultados de la cuantificación de fases por el método Rietveld. Las fases de cuarzo y cristobalita se descartaron de la medición, ya que eran porcentajes menores a 3%, y el programa lo detectaba como error. Para la Figura 20, las fases están identificadas con diferentes colores azul para mullita, rojo para corindón y verde para anortita.

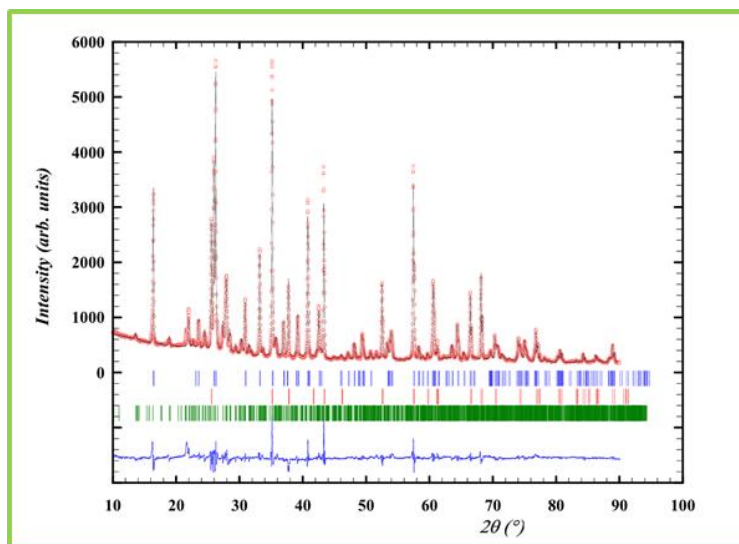


Figura 20. Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria base.

Tabla 8. Composición de fases en % de peso de la formulación refractaria base, calculadas por el método Rietveld.

Fases	%
Mullita	57.3
Corindón	42.7
Anortita	-

De la Figura 21 a la 23 se pueden observar los patrones de DRX de las formulaciones 5EDH, 10EDH y 15EDH, respectivamente, en donde al igual que la formulación base las fases cristalinas principales identificadas son la mullita, cristobalita y corindón. Sin embargo, aparece una cuarta fase, la anortita. Algo peculiar que se puede apreciar en estos patrones de DRX es como los picos de la fase mullita (ángulo 2θ de 15° y 20°) decrecen, mientras que los picos de la fase anortita aumentan en medida que aumenta la adición de escoria de alto horno.

La Figura 21 muestra las fases detectadas mediante la técnica de DRX de la formulación refractaria 5EDH a una temperatura de 1400°C. En el difractograma no se evidenció un aumento en la intensidad de los picos asociados con la fase mullita comparándola con la formulación base. Al contrario, se detectó una leve disminución en la intensidad de los picos correspondientes a la mullita y de forma paralela se observa un incremento en la intensidad de los picos atribuidos a la anortita.

El diagrama de fases binario entre akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) y gelenita ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) es un ejemplo representativo de soluciones sólidas con puntos de fusión mínimos. En la versión revisada del diagrama binario propuesta por Osborn y Schairer en 1941, se establece que los puntos de fusión para la gelenita y la akermanita son de 1593°C y 1454°C, respectivamente. No obstante, también se identifica un punto de fusión mínimo en 1390°C para una composición con un 73 % molar de akermanita [49,61].

La aparición prematura de una fase líquida favorece tanto al proceso de difusión como a los mecanismos de disolución y posterior precipitación dentro del material cerámico, facilitando así su densificación a temperaturas comparativamente bajas [54,62]. La cantidad de fase líquida producida está en función de la composición química de la mezcla, especialmente del nivel de impurezas, y de la temperatura de cocción. En este contexto, los óxidos alcalinos (Na_2O , K_2O), alcalinotérreos (CaO , MgO), y otros óxidos fundentes como Fe_2O_3 y TiO_2 como constituyentes en la formulación 5H (ver Tabla 7), actúan como agentes reductores de la temperatura de formación de la fase líquida [18,41,63]. Esta fase líquida facilitó la disolución de la akermanita ($\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$) a temperaturas inferiores a su punto mínimo de fusión (1390°C) conforme se elevaba la temperatura del sinterizado a 1400°C. Esto posibilitó la incorporación de impurezas como CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O y Na_2O en la fase vítrea rica en SiO_2 . La presencia de estas impurezas en la fracción líquida sugiere que actuaron como fuerza impulsora para la disolución de mullita primaria en el sistema y la subsecuente precipitación de la fase anortita.

La generación de anortita inicia a partir de temperaturas superiores a los 1000°C a través de dos vías principales: i) la disminución de la intensidad de los picos de gelenita, indicando su transformación en anortita, ya que la alta temperatura promueve de mejor manera la movilidad de los iones Si^{4+} y, en consecuencia, la anortita reemplaza a la gelenita, considerada una fase metaestable; ii) la formación de una fase vítrea con presencia de CaO a través del proceso de cocción, que propicia la nucleación y el desarrollo de cristales de anortita [8,63].

El aumento en la proporción de CaO al sustituir el flint clay por escoria de alto horno estimuló la formación de anortita, producto de la reacción entre la fase líquida rica en SiO_2 y cal con el Al_2O_3 presente en el sistema, inclusive a temperaturas tan bajas como 1050°C. Esta reacción inhibió la aparición de mullita secundaria.

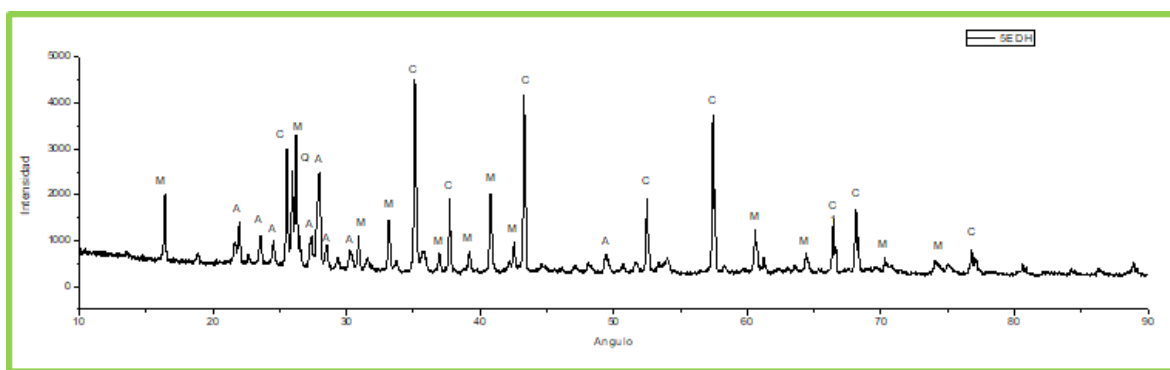


Figura 21. Patrón de DRX de la formulación con 5% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C. M= mullita, S= cristobalita, C= corindón, A= Anortita.

La Figura 22 ilustra las fases cristalinas identificadas mediante DRX para la composición refractaria 10EDH, sinterizada a 1400°C. El patrón de DRX obtenido revela que la mezcla 10EDH está constituida principalmente por las fases cristalinas de mullita, corindón y anortita; además de presentar en menor cantidad cristobalita.

De manera similar a lo observado en la formulación 5EDH, el aumento en la intensidad de los picos correspondientes a la anortita es evidente. El incremento en la proporción de CaO al sustituir el flint clay por escoria de alto horno promovió la formación de anortita, producto de la reacción entre la fase líquida rica en SiO_2 y CaO con el Al_2O_3 presente en el sistema, incluso a temperaturas tan bajas como 1050°C . Esta reacción inhibió la aparición de mullita secundaria.

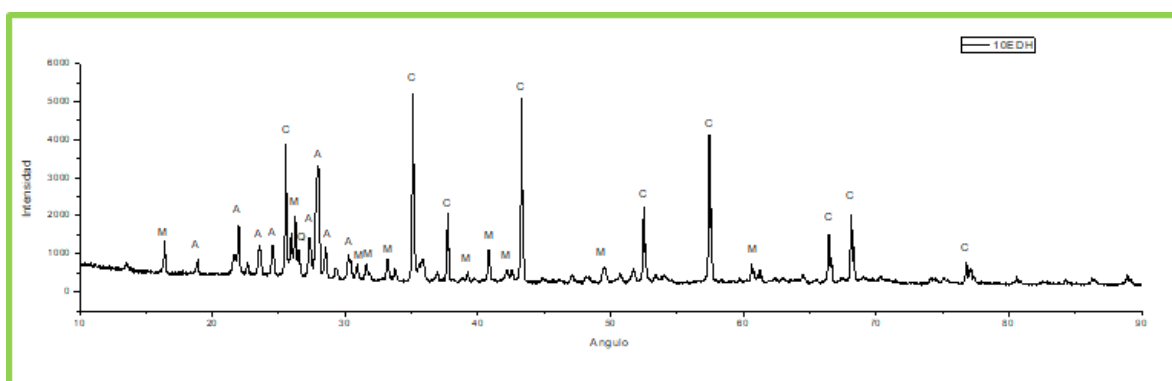


Figura 22. Patrón de DRX de la formulación con 10% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C . M= Mullita, S= Cristobalita, C= Corindón, A= Anortita.

La Figura 23 presenta las fases minerales identificadas mediante análisis por DRX en la formulación refractaria 15EDH a una temperatura de 1400°C . Mediante lo observado se detectaron picos de mayor intensidad comparado con la formulación base correspondientes a la fase anortita. En cuanto a las fases cristalinas de mullita y corindón, se evidenció una disminución en la intensidad de sus picos. Por otro lado, se registró un incremento en la intensidad de los picos vinculados con la cristobalita.

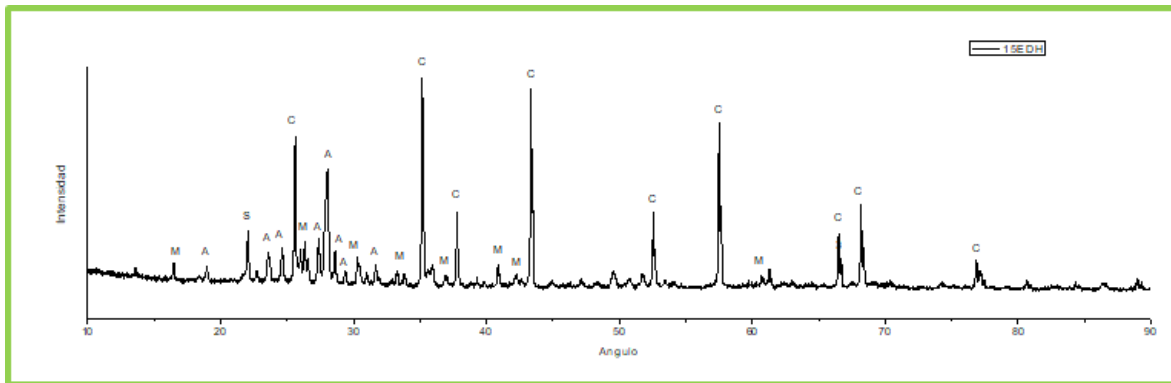


Figura 23. Patrón de DRX de la de la formulación con 15% de escoria de alto horno sinterizada a 1400°C. M= Mullita, C= Cristobalita, C= Corindón, A= Anortita.

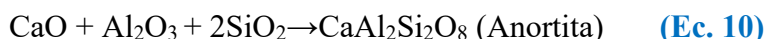
De manera general, la fase de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) podría formarse a temperaturas superiores a los 1000°C mediante dos mecanismos: i) la elevada temperatura favorece la difusión de los iones Si^{4+} , ii) la cristalización y crecimiento de anortita con origen de una fase vítrea rica en CaO generada durante el proceso de cocción.

La anortita es un feldespato cálcico que puede formarse durante el tratamiento térmico de concretos refractarios silicoaluminosos, especialmente cuando se utilizan materias primas que contienen CaO, Al_2O_3 y SiO_2 , como el cemento de aluminato de calcio, escorias de alto horno o calizas.

La formación de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) en concretos refractarios silicoaluminosos durante el tratamiento térmico ocurre como resultado de una reacción en estado sólido entre los óxidos de calcio (CaO), alúmina (Al_2O_3) y sílice (SiO_2) que se liberan o están disponibles en la matriz a temperaturas generalmente entre 1100°C y 1400°C.

Cuando se utilizan como materias primas el cemento de aluminato de calcio (CAC) o escorias de alto horno, estos materiales aportan los óxidos necesarios. El CAC aporta principalmente CaO y Al_2O_3 (en forma de fases como CA y CA_2) y la escoria de alto horno aporta CaO, SiO_2 y también algo de Al_2O_3 .

La reacción general de formación de anortita:



A partir de los productos de hidratación y posterior deshidratación del CAC (o de la descomposición de fases vítreas de escoria), se liberan los óxidos necesarios. Al calentar el sistema por encima de 1100°C, estos óxidos reaccionan para formar anortita, que actúa como fase de unión en la matriz del concreto refractario. Esta fase se identifica por difracción de rayos-X como un pico característico entre 22–30° 2θ.

Si en una mezcla refractaria se utilizan escoria de alto horno + microsílíce + CAC, puede esperarse la siguiente secuencia:

Microsílíce → aporta SiO₂ amorfo.

Escoria → aporta CaO, SiO₂ y algo de Al₂O₃ (al disolverse parcialmente o reaccionar).

CAC → libera CaO y Al₂O₃ al descomponerse térmicamente (CA → CaO + Al₂O₃). [1–3]

La anortita presente una temperatura de formación moderada (1100–1200°C); es decir, puede generarse durante la sinterización sin necesidad de temperaturas extremas, favoreciendo la cohesión temprana de la matriz. Además, la anortita presume de una buena estabilidad térmica, ya que se mantiene estable hasta aproximadamente 1550°C. La anortita ayuda a reducir la generación de esfuerzos internos durante los ciclos térmicos, lo que se traduce en una expansión térmica controlada. La anortita contribuye a la integridad estructural del refractario, ya que presenta moderada resistencia mecánica a altas temperaturas. Así mismo, la anortita mejora el empaquetamiento de partículas, rellenando poros intergranulares, lo que contribuye al desarrollo de una fase de unión densa.

La anortita en la matriz refractaria facilita la sinterización, ya que su presencia a temperaturas relativamente bajas favorece la formación de una microestructura densa sin necesidad de temperaturas extremas. En la matriz refractaria actúa como una fase de relleno eficaz que

contribuye al cierre de poros (reduciendo la porosidad), mejorando la densidad aparente. La anortita al integrarse con otras fases como la mullita, ayuda a mantener la integridad estructural del refractario (mejora la resistencia mecánica en caliente). En ambientes neutros o ligeramente ácidos, la anortita presenta buena resistencia a la corrosión química. Económicamente hablando lo más atractivo de la anortita yace en la reducción de costos, ya que puede formarse a partir de materiales industriales secundarios (como escorias), disminuyendo el uso de materias primas puras o costosas.

Algunas de las desventajas o limitaciones que pudiese presentar la anortita en la matriz refractaria se encuentran relacionadas al desarrollo de una menor refractariedad que la mullita o corindón. La anortita funde a menor temperatura ($\sim 1553^{\circ}\text{C}$), por lo que limita el rango de uso a temperaturas moderadamente altas. Si se encuentra en exceso o si las condiciones de sinterización no son adecuadas, puede inducir fragilidad térmica o reducción en la resistencia al choque térmico atribuido a la posible formación de fases vítreas. La anortita presenta reactividad en ambientes básicos o muy agresivos. En atmósferas alcalinas o con presencia de escorias ricas en álcalis, puede sufrir degradación.

Por otra parte, durante el tratamiento térmico de las formulaciones refractarias, las fases cristalinas de cristobalita y cal pueden haberse precipitado a partir de una fase líquida rica en sílice que contenía impurezas, al enfriarse en condiciones de no equilibrio. La sílice presenta una estructura transitoria y reversible entre orden y desorden a temperaturas de entre 110°C y 1470°C , lo que permite la formación de cuarzo, tridimita y cristobalita. A 1000°C , el cuarzo no participa en la formación de nuevas fases cristalinas, pero al aumentar la temperatura, comienza la cristalización de cristobalita [48].

El incremento en la intensidad máxima de la cristobalita en los difractogramas se atribuye a su vitrificación a partir de sílice amorfa, generalmente a temperaturas por encima de 1400°C . No obstante, la presencia de ciertas impurezas (CaO , Na_2O y K_2O) puede facilitar que este proceso ocurra a temperaturas más bajas. La presencia de mayores cantidades de CaO disminuye la viscosidad de la fase vítrea a medida que aumenta la temperatura, lo cual

favorece la formación y expansión de poros desconectados (porosidad cerrada) e incluso puede provocar la deformación de la estructura cerámica [48].

En las Figuras 24–26 se presenta los difractogramas con su correspondiente refinamiento mediante el método de Rietveld para las formulaciones refractarias 5EDH, 10EDH y 15EDH, respectivamente con agregado de escoria de alto horno. Además, se observa el perfil experimental (punteado con círculos rojos), el perfil teórico (línea continua de color negro), las posiciones de las líneas de difracción correspondientes a cada componente (barras verticales) y la diferencia entre el teórico y el experimental (en la base línea azul). La cuantificación por Rietveld de las fases se presenta en la Tabla 9. Las fases de cuarzo y cristobalita se descartaron de la medición, ya que eran porcentajes menores a 3%, y el programa lo detectaba como error. Para la Figura 24–26 las fases están identificadas con diferentes colores azul para corindón, rojo para anortita y verde para mullita.

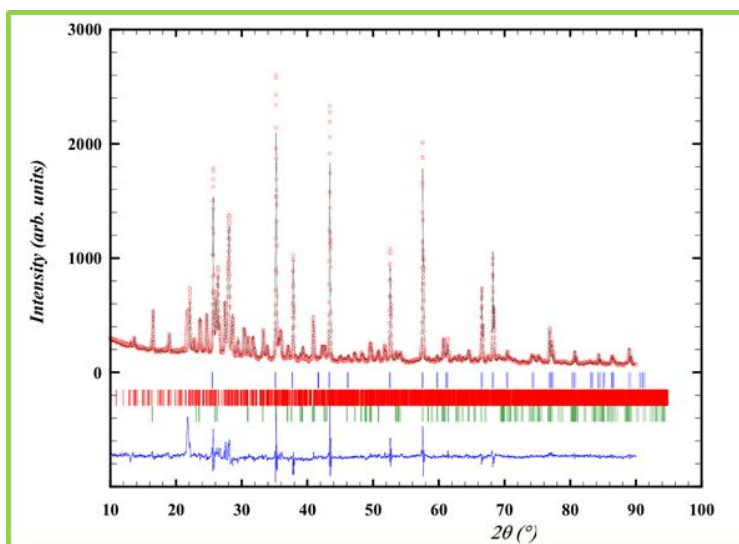


Figura 24. Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 5EDH.

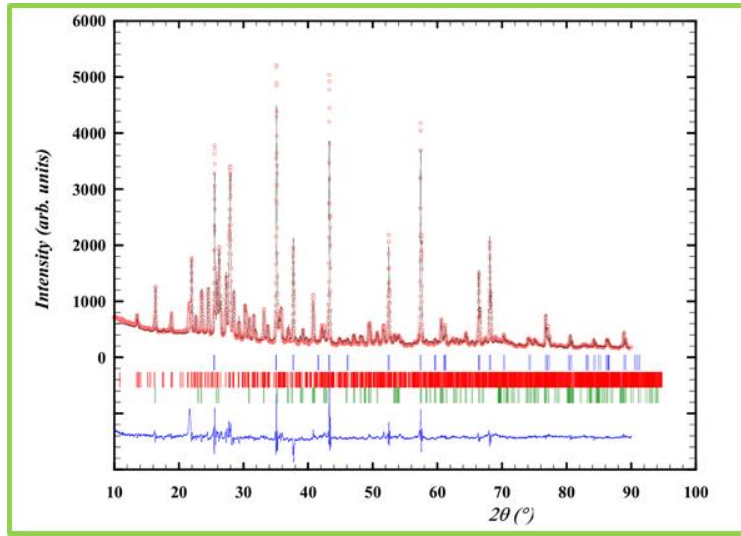


Figura 25. Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 10EDH.

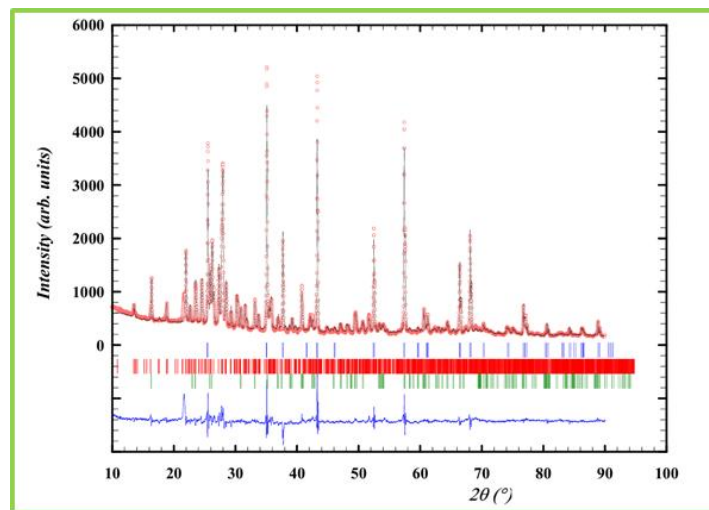


Figura 26. Refinamiento de Rietveld de la formulación refractaria 15EDH.

Según los resultados de la cuantificación de fases mostrados en la Tabla 9, el corindón tiende a estar estable casi sin reaccionar a medida que es añadido la escoria de alto horno, mientras que la mullita sufre un decremento en su concentración y paralelo a ello, la anortita experimenta incrementos en su concentración a medida que es añadida la escoria de alto horno. Como anteriormente se explicó, en esta ocasión no se pudo obtener los resultados de cuantificación de la cristobalita y el cuarzo debido principalmente a su baja concentración.

Tabla 9. Composición de fases en % en peso de las formulaciones refractarias 5EDH, 10EDH y 15EDH calculadas por el método Rietveld.

Fase	% en peso		
	5EDH	10EDH	15EDH
Mullita	30.5	18.6	14.3
Corindón	41.9	41.6	41.4
Anortita	27.6	39.8	44.3

De la Figura 27 a la 30 se muestran las fases cristalinas detectadas por la técnica DRX para la formulación refractaria base y aquellas formulaciones refractarias sinterizadas a la temperatura de 1400°C que contienen escorias de alto horno, 5EDH, 10EDH y 15EDH; y que fueron preparadas con adición de dross de aluminio como agente corrosivo. Lo anterior, con la finalidad de emular las posibles reacciones que se susciten en el refractario en presencia de un compuesto presente en la producción de aluminio. Cabe señalar que en estas Figuras (Figuras 27–30) se puede apreciar una etiqueta marcado como 55 en la parte superior izquierda, este número nos indica que las muestras contienen un 50% de refractario y un 50% escoria de aluminio.

La Figura 27 presenta el patrón de DRX resultado de la prueba de corrosión para la formulación base o control mezclada con 50% de adición de dross de aluminio. En dicho patrón se identificaron las fases cristalinas propias del refractario (mullita, corindón, cristobalita y anortita); sin embargo, se detecta la aparición nuevos picos que corresponden a nuevas fases cristalinas detectadas; tales como, cuarzo, silvita, halita y espinela. Las nuevas fases encontradas se deben a la interacción de las sales y el magnesio presentes en el dross de aluminio.

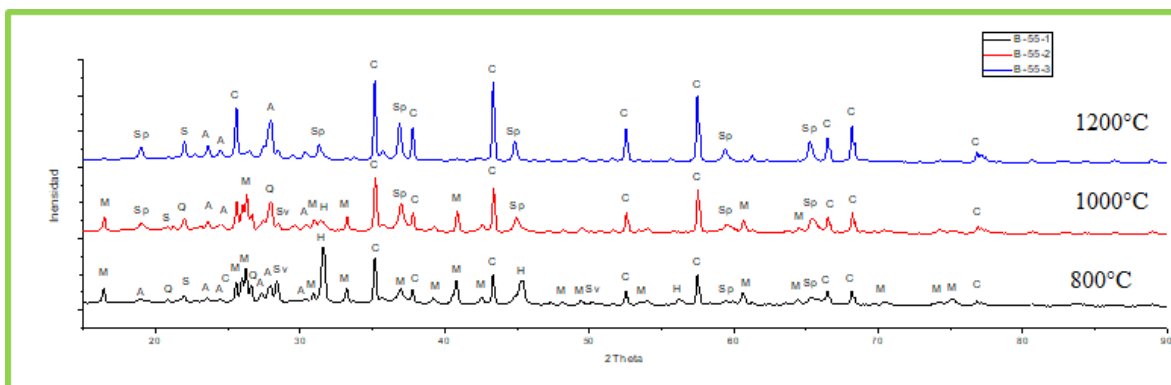


Figura 27. Patrón de DRX de la muestra refractaria base con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 1=800°C, 2=1000°C, 3= 1200°C.

El dross de aluminio, subproducto de la industria del reciclaje de aluminio, contiene diversos compuestos reactivos como cloruros y fluoruros de metales alcalinos (KCl , NaCl , CaF_2), así como óxidos y nitruros de aluminio. Cuando este residuo entra en contacto con refractarios silicoaluminosos durante la operación a alta temperatura (700–1000°C), se pueden generar reacciones químicas que promueven la formación secundaria de fases salinas, siendo una de las más comunes la silvita (KCl). Esta sal cristaliza fácilmente a partir del vapor o del contacto directo entre el potasio (presente en el dross) y el cloro disponible en el sistema o en la atmósfera del horno.



Ec. 11)

Una de las desventajas de la presencia de silvita en el refractario es su punto de fusión de solo 771°C (bajo punto de fusión), lo que lo hace propenso a fundirse e infiltrar los poros del refractario, generando degradación estructural. Al solidificarse nuevamente en los poros, el KCl puede causar presión interna, promoviendo microgrietas y debilitando la cohesión de la matriz refractaria; es decir incrementa la porosidad y fisuración. La silvita es altamente higroscópica y soluble en agua, lo que hace al material refractario vulnerable a la absorción de humedad, a la lixiviación de fases y a una rápida pérdida de propiedades mecánicas por corrosión. El KCl puede reaccionar con otros componentes del refractario, como la mullita o

la alúmina, generando fases secundarias expansivas o favoreciendo la formación de eutécticos de bajo punto de fusión; es decir puede ser propensa a generar reacciones secundarias perjudiciales.

Por otra parte, la halita (NaCl) es una fase cristalina que puede formarse en concretos refractarios silicoaluminosos durante su exposición al dross de aluminio, el cual como se mencionó con anterioridad es un residuo generado en el reciclaje del aluminio que contiene óxidos, nitruros y cloruros metálicos, principalmente cloruros de sodio y potasio (NaCl, KCl). Estos compuestos, presentes en el fundente utilizado en los hornos de fusión secundario, reaccionan o se infiltran en los poros del refractario a temperaturas operativas entre 700 y 1000°C.

Durante el proceso, el cloruro de sodio puede depositarse en el interior del refractario, generando la formación secundaria de halita, bien por cristalización directa de vapor o por infiltración y posterior solidificación:



Una de las desventajas de la presencia de halita en la matriz refractaria es que funde a 801°C y puede moverse con facilidad en estado líquido o vaporoso, lo que favorece su penetración capilar en los poros finos del refractario. Además, ésta favorece el agrietamiento y la expansión interna ya que su solidificación dentro de la matriz puede generar tensiones internas y microfisuras, debilitando la integridad del material. La halita tiende a absorber humedad atmosférica, lo que genera reacciones con el agua, corrosión acelerada y pérdida de propiedades a temperaturas moderadas. En presencia de NaCl, la halita puede generar reacciones con alúmina o sílice que den lugar a fases eutécticas de bajo punto de fusión, reduciendo la refractariedad. El contenido de halita está relacionado con una disminución de la resistencia a la corrosión salina y la erosión química, especialmente en atmósferas de trabajo ricas en cloruros; es decir impacta drásticamente en la durabilidad del refractario y su resistencia química.

Finalmente, la espinela es una fase cristalina con estructura cúbica cuya fórmula general es AB_2O_4 , siendo la más común en refractarios la espinela de magnesio y aluminio ($MgAl_2O_4$). Esta fase puede formarse in. situ cuando materiales ricos en alúmina (como bauxita, corindón o cementos de aluminato de calcio) reaccionan con fuentes de óxido de magnesio (MgO) o compuestos que lo contienen, incluso si estos provienen del dross de aluminio, el cual puede contener MgO , $MgCl_2$ o Mg metálico oxidado en la superficie:



Este tipo de formación es frecuente a temperaturas por encima de $1200^\circ C$, comunes en procesos industriales donde se recicla aluminio secundario.

Una de las ventajas de la fase espinela en la matriz refractaria es su alta estabilidad térmica y resistencia a choque térmico. La espinela posee una excelente resistencia térmica (estabilidad hasta $1900^\circ C$) y una buena capacidad para resistir ciclos térmicos sin degradarse. Tiene un coeficiente de expansión térmica menor al de otras fases, lo que ayuda a reducir las tensiones internas y previene agrietamientos. La espinela es resistente frente a ataques de cloruros, óxidos metálicos y sales fundidas presentes en el dross de aluminio; es decir posee buena resistencia química al ataque del dross. Se sabe que la espinela, mejora la resistencia mecánica a la compresión en caliente y la integridad estructural del concreto refractario.

Una posible desventaja de la formación de espinela en refractarios es su reacción expansiva in. situ. La formación de espinela implica un incremento de volumen ($\sim 8\%$) que puede inducir microfisuras internas si no se controla correctamente el diseño del material. Además, parte de la alúmina que podría formar mullita (fase también deseable) se destina a formar espinela, lo cual puede alterar el equilibrio de fases. La incorporación de espinela sintética o la formación in. situ puede afectar la fluidez de la mezcla, haciendo el moldeado más difícil si no se ajusta la formulación, lo que se traduce a una posible reducción de trabajabilidad en estado fresco.

En los difractogramas de estudio (Figuras 27–30), se puede apreciar que los picos de silvita aparecen a la temperatura de 800°C; sin embargo, estos van disminuyendo conforme se incrementa la temperatura debido a que este tipo de sal funde a 771°C. El mismo fenómeno sucede con los picos de halita, apareciendo a 800°C y posteriormente, disminuyendo su intensidad a temperaturas más altas debido a que esta fase funde a 801°C. Con esto, se confirma por qué en el difractograma de 1200°C, estas fases desaparecen [7].

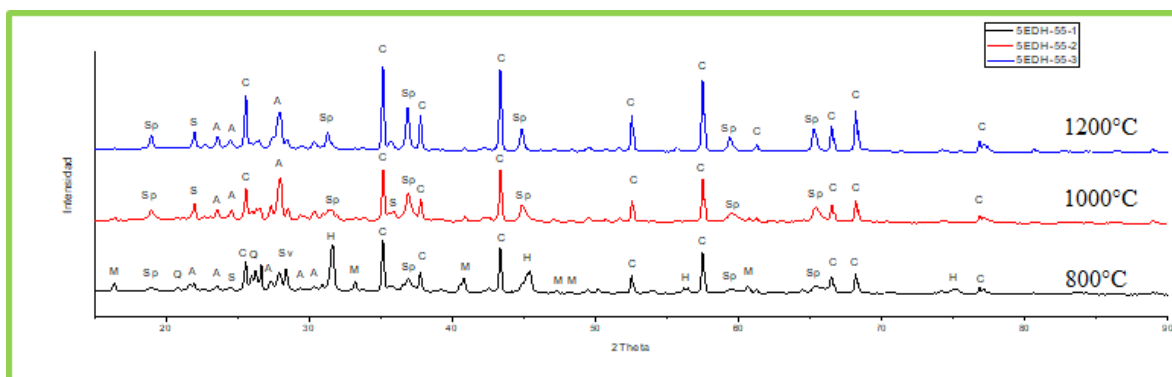


Figura 28. Patrón de DRX de la muestra refractaria 5EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

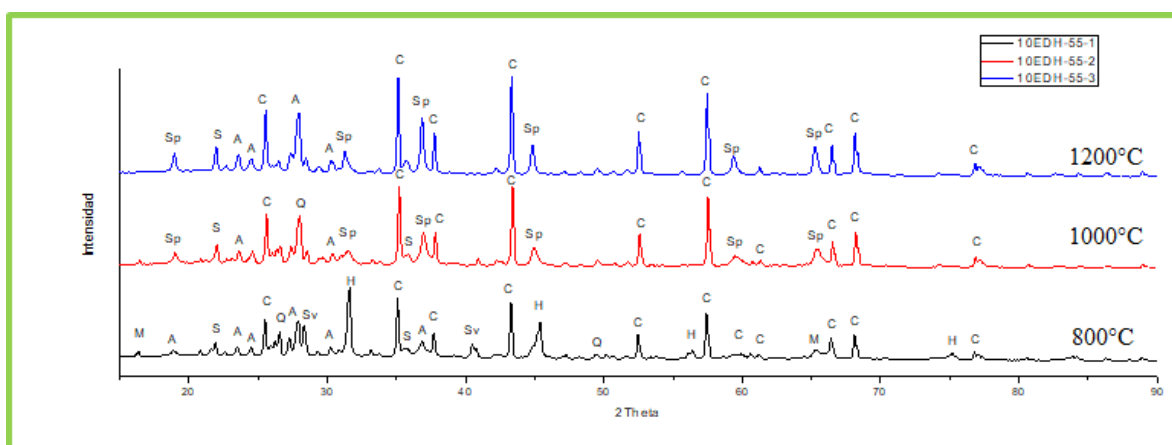


Figura 29. Patrón de DRX de la muestra refractaria 10EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

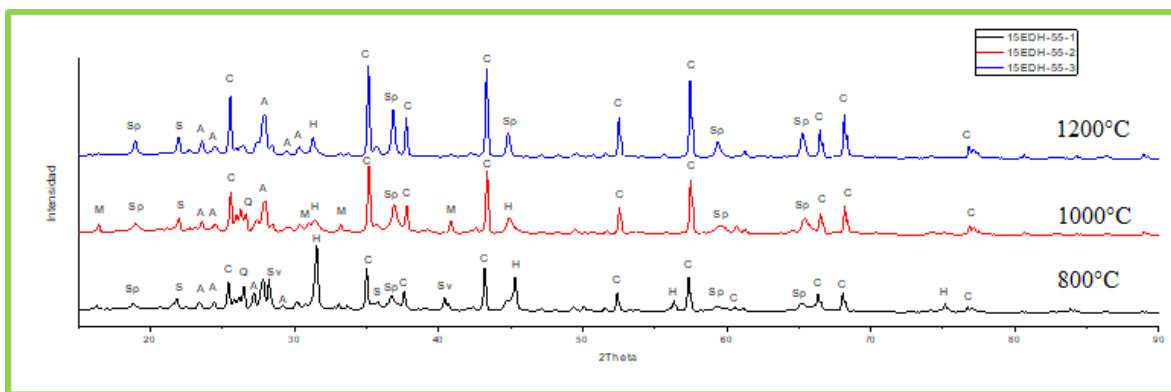
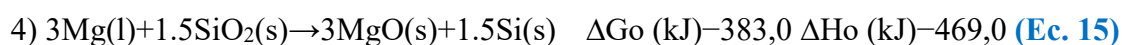
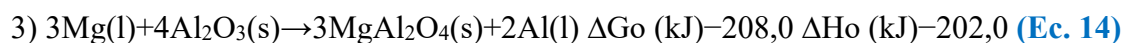


Figura 30. Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 50% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

En el caso específico de los picos de espinela, la fase espinela puede hacerse presente desde 750°C y conforme aumenta la temperatura los picos crecen en intensidad, esto debido a que el magnesio reacciona con el aluminio para producir la espinela; en pocas palabras el magnesio puede reducir la alúmina para formar la espinela– MgAl_2O_4 basada en la ecuación (9), o también puede reducir el SiO_2 para formar MgO y Si libre como se indica en la ecuación (10). [12]



La ecuación 10 explica porque los picos de mullita están disminuyendo con forme aumenta la temperatura, ya que la mullita es un compuesto de silicio; por lo tanto, el magnesio está reaccionando con este compuesto para reducir el óxido del silicio. Las ecuaciones (9) y (10) tienen valores de entalpía/energía libre ($\Delta H/\Delta G$) todas las reacciones son negativas. Esto implica que termodinámicamente las reacciones son factibles [49].

Comparando el difractograma de la Figura 28 en comparación con la Figura 27, se pueden apreciar como los picos de cristobalita entre los ángulos 20° y 25° son un poco mayores. Este

efecto es más sensible al comparar el difractograma de la Figura 27 con los difractogramas de las Figuras 29 y 30. Estos resultados indicarían poca interacción del magnesio presente en el dross de aluminio con el silicio presente en el refractario, lo que se traduce que las fases presentes en el refractario son química y térmicamente estables.

En resumen, en las Figuras de la 28–30 se muestra los cambios en los difractogramas con las diferentes adiciones de escoria de alto horno más el dross de aluminio. En ellas podemos observar que la anortita y el corindón permanecieron estables a las diferentes temperaturas y no mostraron disminución en intensidad. En los difractogramas de la Figura 29 se puede apreciar que en la formulación 10EDH, los picos de anortita crecieron más en intensidad o estuvieron más estables que en las demás formulaciones. Mientras que, los difractogramas de la Figura 30 correspondientes a la formulación 15EDH presenta un comportamiento muy similar a los difractogramas de la formulación 10EDH (Figura 29).

Finalmente, es importante señalar que los fundentes que se utilizan en la producción de aluminio están diseñados para facilitar la separación de la capa de escoria (dross) compuesta de Al_2O_3 que se forma en la superficie del baño de metal fundido. Normalmente, las escorias (dross) y los metales líquidos o sólidos se encuentran mezclados en la capa de escoria. Estos fundentes están formulados para reaccionar con el Al_2O_3 presente en la escoria, permitiendo la recuperación de metal. Además, contienen compuestos que son capaces de generar reacciones exotérmicas. Esto significaría que los fundentes podrían reaccionar con el Al_2O_3 , lo que significaría que el NaCl y el KCl son significativamente agresivos y dañinos para el material refractario [17].

En las Figuras 31–34 se muestran las fases detectadas en los difractogramas de la formulación refractaria base y de las formulaciones refractarias sinterizadas a 1400°C que contienen escorias de alto horno, 5EDH, 10EDH y 15EDH por la técnica DRX con adición de dross de aluminio como se mencionó anteriormente. En estas Figuras, se puede identificar un 82 en la parte superior izquierda, este número nos indica que las muestras contienen un 80% de refractario y un 20% escoria de aluminio (dross).

En los patrones de difracción de las Figuras 31–34 se aprecian picos de halita y silvita, como se mencionó anteriormente. En literatura se menciona que el compuesto de NaCl podría no expandirse con el aumento de la temperatura; sin embargo, podría estar formando compuestos amorfos que no pueden ser detectados en el DRX [50].

Así mismo en las Figuras 31 a la 34 se puede apreciar una similitud de fases identificadas en para las formulaciones con adición del 50% de dross de aluminio, ya que se reportan patrón de difracción muy parecidos, en donde se identifica la espinela (MgAl_2O_4), halita (NaCl) y silvita (KCl) como fases secundarias. La diferencia más evidente está en la intensidad de los picos siendo mayor en la que se le adiciono un 50% de dross de aluminio.

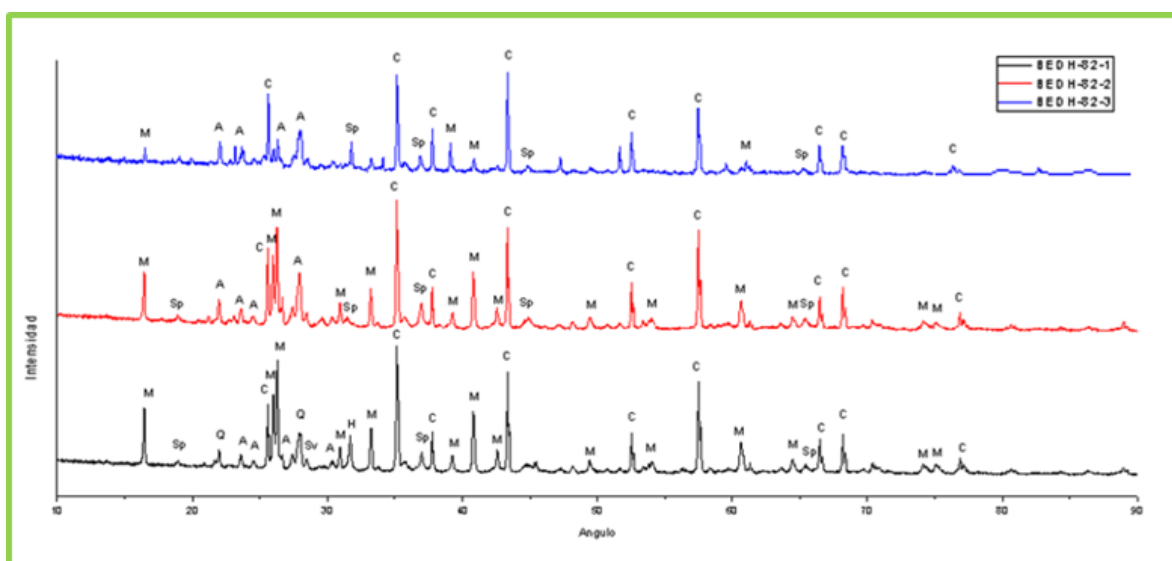


Figura 31. Patrón de DRX de la formulación refractaria base con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

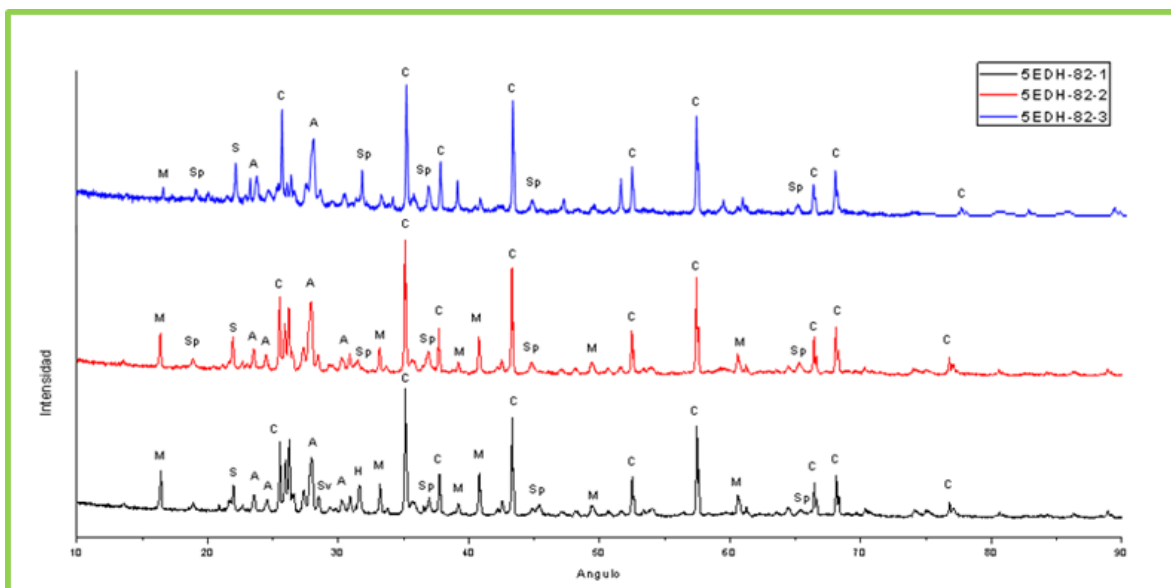


Figura 32. Patrón de DRX de la formulación refractaria 5EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

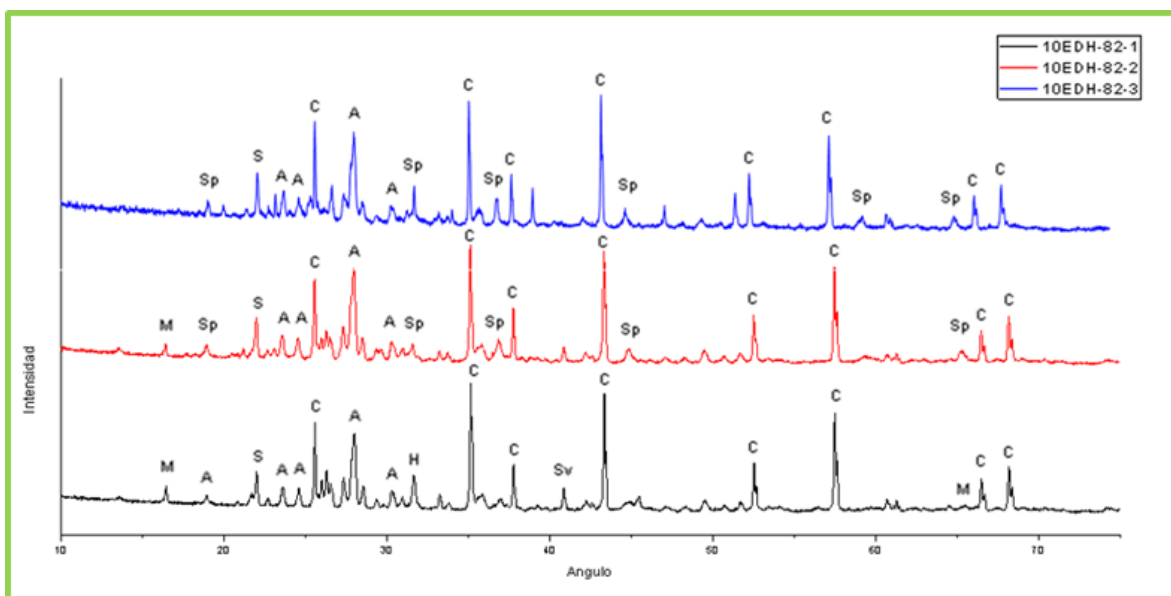


Figura 33. Patrón de DRX de la formulación refractaria 10EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

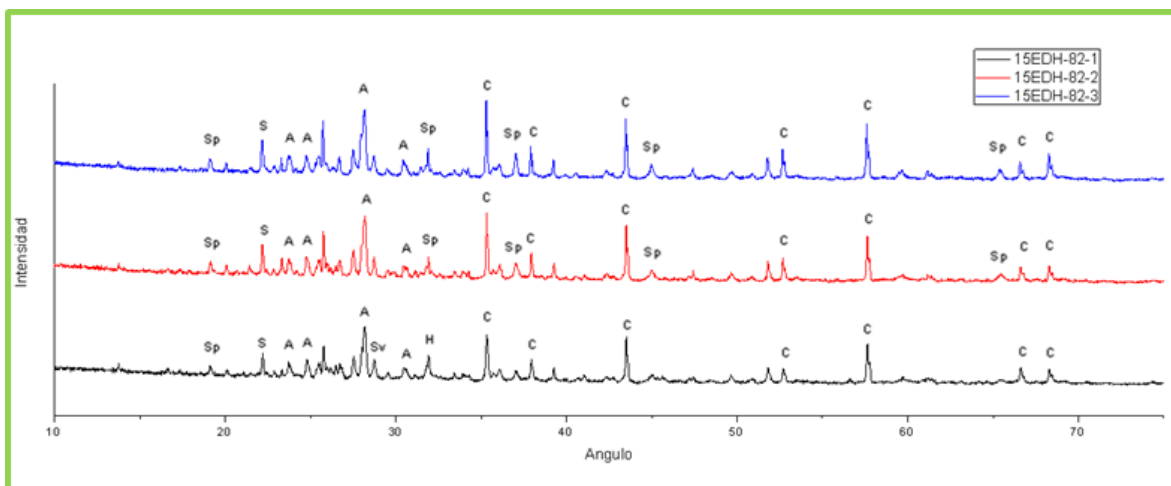


Figura 34. Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 20% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

En las Figuras 35–38 se muestran las fases cristalinas detectadas en los difractogramas de la formulación refractaria base y las formulaciones refractarias sinterizadas a 1400°C que contienen escorias de alto horno, 5EDH, 10EDH y 15EDH por la técnica DRX con adiciones de dross de aluminio. En estas Figuras se puede identificar un 73 en la parte superior izquierda, este número nos indica que las muestras contienen un 70% de refractario y un 30% escoria de aluminio.

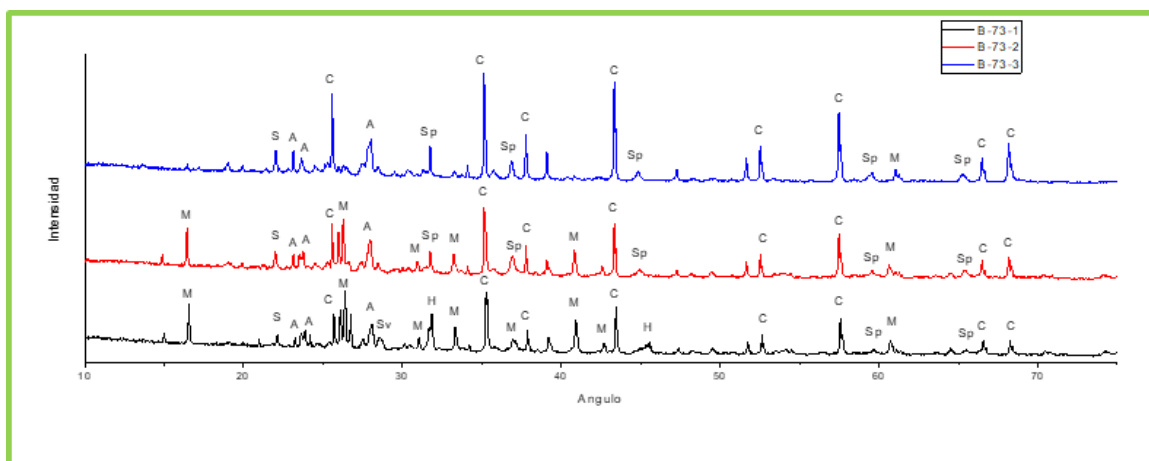


Figura 35. Patrón de DRX de la muestra refractaria base con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Cuarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

En las formulaciones a las que se le adiciono un 30% de dross de aluminio tienen un comportamiento muy similar a las que se le adiciono un 20% de dross de aluminio, ya que en las de 30% de adición de dross de aluminio no se apreciaron formaciones de fases diferentes a las del 20%.

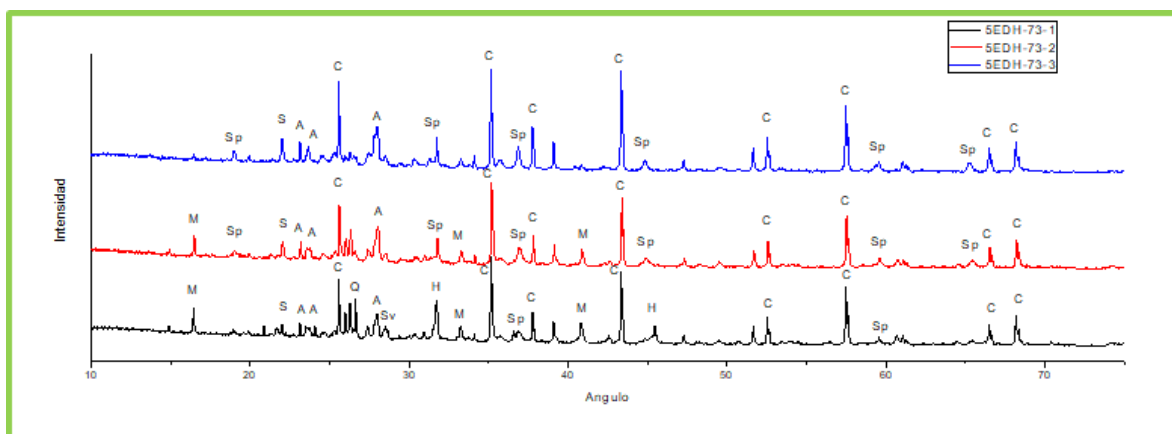


Figura 36. Patrón de DRX de la muestra refractaria 5EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C

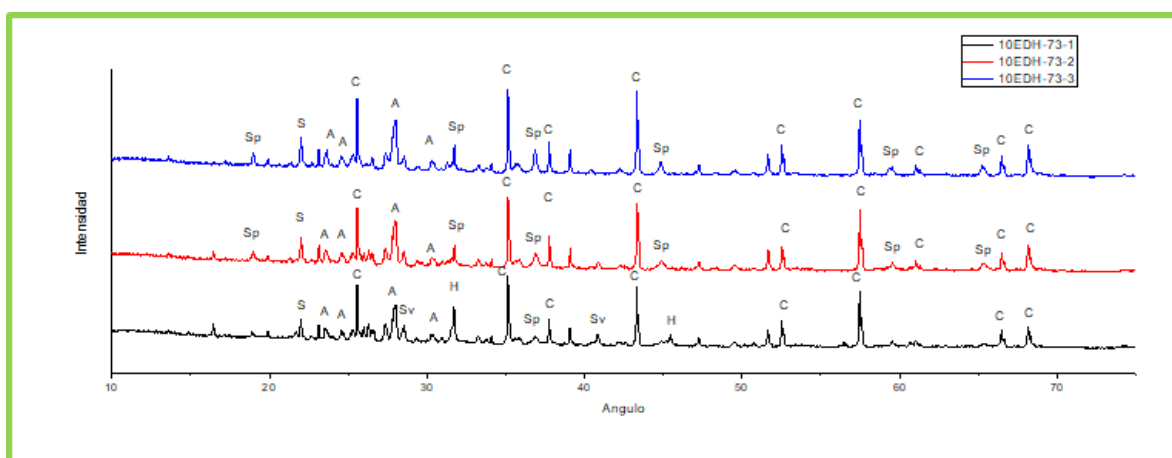


Figura 37. Patrón de DRX de la muestra refractaria 10EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

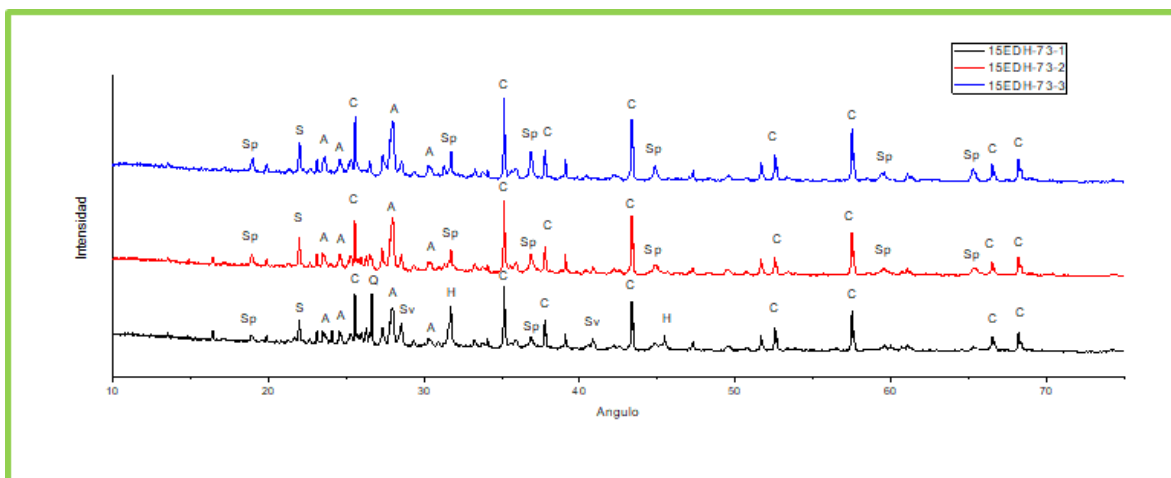


Figura 38. Patrón de DRX de la muestra refractaria 15EDH con adición de 30% de dross de aluminio a diferentes temperaturas. M= Mullita, C= Corindón, S= Cristobalita, Q= Quarzo, A= Anortita, Sp= Espinela, H= Halita, Sv= Silvita. 3= 1200°C, 2=1000°C, 1=800°C.

A continuación, se detalla el comportamiento químico en contacto con el dross de aluminio más significativo de las fases cristalinas arrojadas por el análisis de DRX de las formulaciones experimentales.

El corindón posee elevada refractariedad ($>2050^{\circ}\text{C}$), lo que permite que el refractario resista temperaturas extremas sin deformarse. Posee estabilidad química resistiendo la acción de agentes corrosivos, especialmente en atmósferas oxidantes o neutras. Presenta un coeficiente de expansión térmica moderado, lo que contribuye a su resistencia a choques térmicos en ciertas condiciones. Reduce la reactividad frente a escorias básicas si está bien disperso y combinado con fases como la mullita.

El corindón presenta muy baja reactividad química frente al aluminio metálico y a las sales fundidas (NaCl , KCl , MgCl_2), que son componentes comunes del dross de aluminio. Su estructura cristalina densa y su bajo coeficiente de difusión dificultan la penetración de agentes corrosivos, otorgando alta resistencia a la infiltración y disolución química. El corindón actúa como fase inerte y estructuralmente estable hasta temperaturas superiores a

los 1700°C, lo que lo convierte en un componente ideal en aplicaciones donde el contacto con aluminio fundido o escorias salinas es frecuente [1,2].

En comparación con otras fases como la mullita, el corindón es aún más resistente a la reducción por aluminio metálico activo, manteniéndose estable incluso en atmósferas ligeramente reductoras.

A pesar de su estabilidad, el corindón puede sufrir ataque localizado si existen impurezas o fases secundarias en la matriz (como sílice libre o vidrio residual), que sí reaccionan con el dross y permiten su penetración. La alta densidad del corindón puede generar diferencias de retracción térmica dentro del concreto si no se maneja adecuadamente su distribución granulométrica. Además, la formación de compuestos secundarios como espinelas (MgAl_2O_4) puede ocurrir si hay presencia de óxidos como MgO en el sistema, lo cual puede ser beneficioso o perjudicial según el entorno operativo [3].

La mullita es una fase termodinámicamente estable hasta temperaturas superiores a los 1800°C, lo que la hace ideal para aplicaciones en entornos de alta temperatura. También es conocido que es una fase altamente resistente a la corrosión por escorias ácidas y bases moderadas, lo cual prolonga la vida útil del material refractario en condiciones agresivas

La mullita posee ciertas cualidades tales como, elevada estabilidad térmica y química en presencia de agentes fundentes y escorias con alto contenido de cloruros. La mullita no reacciona fácilmente con sales fundidas (como NaCl y KCl), lo que la convierte en una barrera efectiva contra la penetración del dross. La mullita presenta baja solubilidad en fases líquidas de escorias salinas, incluso en temperaturas elevadas (~1300–1500°C), lo que favorece una vida útil prolongada del refractario [1, 2].

La mullita presenta algunas desventajas relativas, aunque estable, puede verse levemente atacada en la interfase si el dross contiene elevadas concentraciones de aluminio metálico activo, el cual puede reducir selectivamente óxidos. Si se presenta sílice libre en la matriz,

esta sí puede reaccionar con el aluminio líquido para formar fases de baja viscosidad, lo cual indirectamente compromete a la mullita por deterioro de la matriz en su entorno [3,4].

La cristobalita es estable a temperaturas elevadas (alta refractariedad), lo que contribuye a mantener la integridad estructural del concreto refractario. Se integra adecuadamente con fases como la mullita (compatibilidad mineralógica), con la cual suele coexistir en materiales calcinados, sin generar reacciones perjudiciales. Presenta buena estabilidad frente a ciertos agentes químicos (resistencia química), lo que mejora la durabilidad del refractario en ambientes corrosivos.

La cristobalita reacciona fácilmente con el aluminio metálico presente en el dross, en un proceso de reducción que genera aluminato de calcio y gases, debilitando la microestructura del refractario. La cristobalita participa en la formación de fases no deseadas, como aluminato de sodio (NaAlO_2) y silicatos alcalinos, si hay presencia de cloruros o fundentes en el dross.

A temperaturas alrededor a los 200–270°C, la cristobalita experimenta una transición de fase reversible ($\alpha \leftrightarrow \beta$) con un cambio de volumen significativo (~3%), lo cual puede inducir microfisuración interna, facilitando aún más el ingreso del dross.

La cristobalita es más vulnerable que la mullita o el corindón, debido a su mayor reactividad química y menor estabilidad en atmósferas reductoras. Su presencia en la matriz refractaria debe ser limitada o controlada, especialmente en entornos donde el aluminio líquido o las escorias salinas están presentes. [1, 2, 3, 4]

La anortita presume de una buena estabilidad térmica, ya que se mantiene estable hasta aproximadamente 1550°C. En ambientes neutros o ligeramente ácidos, la anortita presenta buena resistencia a la corrosión química. Algunas de las desventajas o limitaciones que pudiese presentar la anortita en la matriz refractaria se encuentran relacionadas al desarrollo de una menor refractariedad que la mullita o corindón. La anortita funde a menor temperatura (~1553°C), por lo que limita el rango de uso a temperaturas moderadamente altas. Si se

encuentra en exceso o si las condiciones de sinterización no son adecuadas, puede inducir fragilidad térmica o reducción en la resistencia al choque térmico atribuido a la posible formación de fases vítreas. La anortita presenta reactividad en ambientes básicos o muy agresivos. En atmósferas alcalinas o con presencia de escorias ricas en álcalis, puede sufrir degradación.

En contacto con el dross de aluminio, la anortita tiende a reaccionar con los cloruros y óxidos presentes, especialmente con NaCl, KCl y MgCl₂, dando lugar a fases secundarias no deseadas como gehlenita (Ca₂Al(AlSiO₇)), silvita (KCl), halita (NaCl) o incluso compuestos fundidos de bajo punto de fusión, lo que facilita la formación de porosidad secundaria y la erosión interna del refractario. La reacción con estas sales puede provocar una disolución parcial de la anortita, disminuyendo su estabilidad química. Además, estas reacciones desestabilizan la matriz cerámica, originando fases con bajo punto de fusión y permitiendo la formación de líquidos corrosivos a temperaturas relativamente bajas, lo que acelera el deterioro del refractario. Además, se ha observado que la anortita se disuelve más fácilmente en presencia de fundentes (cloruros) que otras fases como mullita o corindón, generando microfisuras, pérdida de cohesión y reducción de vida útil.

En ambientes ricos en MgO (por ejemplo, cuando el dross contiene magnesio oxidado), puede producirse la formación de espinela, consumiendo parte de la alúmina disponible y alterando el equilibrio de fases.

En resumen, la anortita presenta ciertas desventajas específicas en contacto con el dross de aluminio tales como: baja resistencia a la penetración de sales fundidas, reacción eutéctica con sales y óxidos del dross, inestabilidad térmica y química frente a ciclos de escoria/dross y contribuye a la formación de una zona de reacción blanda y porosa que favorece la infiltración capilar del fundente.

Una de las ventajas de la fase espinela en la matriz refractaria es su alta estabilidad térmica y resistencia a choque térmico. La espinela posee una excelente resistencia térmica (estabilidad hasta 1900°C) y una buena capacidad para resistir ciclos térmicos sin degradarse. Tiene un coeficiente de expansión térmica menor al de otras fases, lo que ayuda a reducir las tensiones internas y previene agrietamientos. La espinela es resistente frente a ataques de cloruros, óxidos metálicos y sales fundidas presentes en el dross de aluminio; es decir posee buena resistencia química al ataque del dross.

La espinela es altamente inerte frente a la gran mayoría de los compuestos presentes en el dross, incluidos los cloruros y fluoruros alcalinos, evitando su disolución o reacción significativa. La fase espinela, presenta baja afinidad química y energética con el aluminio metálico fundido, lo cual reduce la infiltración capilar y la penetración del metal en la matriz. La espinela resiste notablemente la acción de sales como NaCl y KCl, comunes en el dross, evitando la formación de fases secundarias indeseables como aluminatos sódicos. En formulaciones silicoaluminosas, puede actuar como una fase protectora, complementando la resistencia química general del sistema; es decir conjuntando sus características con la mullita y el corindón [1, 2, 3].

En atmósferas fuertemente reductoras (presencia de aluminio metálico en exceso), la espinela podría presentar una desventaja potencial al reaccionar de forma limitada, formando aluminato de magnesio reducido o causando reducción parcial del MgAl_2O_4 . Sin embargo, esto ocurre solo en condiciones extremas y no es común en operación normal [4].

A partir de los resultados presentados podemos observar que el corindón y la anortita permaneció estable, incluso en la adición de dross de aluminio de 50%. Mientras que la fase espinela y cristobalita aumentan ligeramente en intensidad al aumentar la temperatura. Se ha reportado en literatura que las propiedades de los refractarios de aluminosilicato dependen positivamente en gran medida de la abundancia de las fases cristalinas, mullita y corindón, y obviamente de forma negativa la fase vítrea [52].

4.2 Caracterización de muestras refractarias sinterizadas a 1400°C, análisis termo gravimétrico

El propósito del análisis termogravimétrico fue evaluar la estabilidad térmica, identificar procesos de descomposición o reacciones residuales y caracterizar cambios de masa asociados a fases o impurezas remanentes tras el sinterizado a 1400°C.

La Figura 39 presenta el termograma de la formulación refractaria base. A través del análisis se puede constatar varios eventos térmicos relacionados a:

i) Rango de 25–200°C se lleva a cabo la desorción de agua físicamente adsorbida con una pérdida de masa de alrededor de ~0.2–0.4 %. Este porcentaje en pérdida de masa se atribuye a la evaporación de humedad residual superficial atrapada en los poros del concreto, común en muestras almacenadas a temperatura ambiente.

ii) Rango 200–500°C se presenta la posible eliminación de materiales orgánicos residuales (si los hubiera) con una pérdida de masa de alrededor de ~0.3–0.6 % (puede no presentarse si el material fue puramente inorgánico). Esta etapa podría reflejar la combustión de aditivos orgánicos (dispersantes, defloculantes o aglutinantes) que no se eliminaron completamente durante la sinterización. Si no se detecta pérdida, se confirma la pureza del sistema post-cocción.

iii) Rango 500–800°C hay una posible descomposición de fases carbonatadas o sales residuales con una pérdida de masa de alrededor de ~0.1–0.3 %.

Ejemplo de reacción:



Debido a alguna impureza o componentes calcáreos, podría quedar trazas de carbonatos que se descomponen liberando CO₂.

iv) Rango 800–1200°C se pueden llevar a cabo transformaciones de fase y se alcanza la estabilidad térmica con una pérdida de masa de alrededor de ~0.2 %. No se observan eventos de pérdida de masa significativos, lo que indica que el material es térmicamente estable en este rango y que la mayor parte de las transformaciones ya han ocurrido durante el sinterizado a 1400°C. Sin embargo, pueden presentarse posibles fenómenos como liberación de trazas gaseosas provenientes de impurezas en la escoria (Fe_2O_3 , TiO_2), reacciones de solidificación o vitrificación en la fase líquida silicoaluminosa presente en el sistema y transformación o reordenamiento estructural de fases como gellenita a anortita o la redistribución de fases vítreas.

La baja pérdida total de masa (<8.6 %) sugiere un buen grado de sinterización y eliminación de componentes volátiles. La estabilidad térmica entre 800–1000 °C confirma que las principales fases formadas (como mullita, corindón, y anortita) son estables en este intervalo.

La presencia de eventos leves de descomposición sugiere posibles residuos de impurezas no eliminadas completamente o la presencia de fases secundarias metaestables.

La formulación base analizada presenta excelente estabilidad térmica, con pérdidas de masa mínimas y procesos de descomposición que no comprometen su desempeño a altas temperaturas. El ATG corrobora la efectividad del sinterizado a 1400 °C, validando la formación de una microestructura densa y resistente.

Este tipo de análisis respalda su uso en aplicaciones expuestas a altas temperaturas, como hornos de la industria del aluminio.

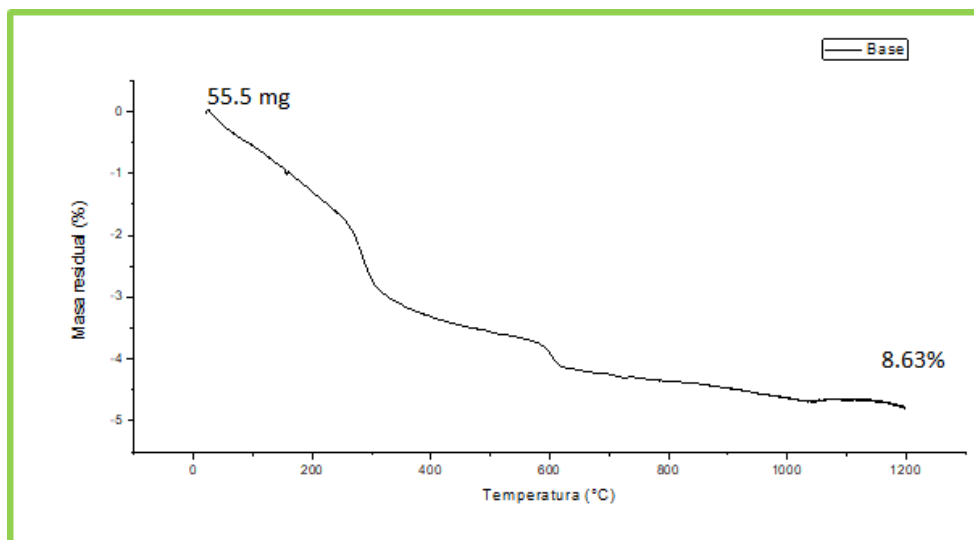


Figura 39. Termograma de la formulación refractaria base o de control sinterizado a 1400°C.

De la Figura 40 a la 42 se muestran los termogramas correspondientes a las formulaciones refractarias 5EDH, 10EDH y 15EDH. El análisis tuvo como finalidad evaluar la estabilidad térmica, identificar eventos de descomposición residual y estudiar los efectos térmicos relacionados con la presencia de fases provenientes de la escoria de alto horno (principalmente CaO, MgO, SiO₂ y trazas de Fe₂O₃), posterior al proceso de sinterización a 1400 °C.

A través del análisis de los termogramas, en general para las formulaciones refractarias 5EDH, 10EDH y 15EDH se puede constatar varios eventos térmicos relacionados a cuatro zonas térmicas de interés, con eventos claramente diferenciados de pérdida de masa:

Zona I: 25 – 200°C se presenta la desorción de humedad superficial con una pérdida de masa de ~0.3 %. Esto se le atribuye a la evaporación de agua físicamente adsorbida en la superficie porosa de la matriz refractaria, reabsorbida tras el sinterizado durante la manipulación o almacenamiento.

Zona II: 200 – 600°C se suscita la descomposición de residuos orgánicos y productos de hidratación con una pérdida de masa de ~0.5 %. Esto se le atribuye a la eliminación de restos orgánicos (aglutinantes, aditivos dispersantes no eliminados completamente). Descomposición de fases hidratadas como hidróxidos de calcio y magnesio formados por rehidratación superficial:



Zona III: 600 – 900°C se presenta la descomposición de carbonatos residuales con una pérdida de masa de ~0.6 %. Existe una posible descomposición de carbonatos de calcio y magnesio formados por carbonatación superficial de la escoria:



Las fases carbonatadas podrían haberse originado por reacción del CaO libre con CO₂ atmosférico tras el sinterizado.

Zona IV: 900 – 1200°C se lleva a cabo las transformaciones de fase y estabilización térmica con una pérdida de masa de ~0.2 %.

A este rango de temperatura (900 – 1200°C), los posibles fenómenos que se presentan son: i) la liberación de trazas gaseosas provenientes de impurezas en la escoria (Fe₂O₃, TiO₂). ii) reacciones de solidificación o vitrificación en la fase líquida silicoaluminosa presente en el sistema. iii) Transformación o reordenamiento estructural de fases como gelenita a anortita o la redistribución de fases vítreas.

La pérdida de masa total moderada (~1.6 %) confirma una buena estabilidad térmica del concreto tras su sinterización, típica en formulaciones densificadas y parcialmente vitrificadas.

La escoria de alto horno contribuye al desarrollo de una fase líquida transitoria rica en sílice y CaO, que favorece la formación de anortita y la incorporación de impurezas metálicas, ayudando a la sinterización, pero también a la posible formación de compuestos volátiles en pequeña proporción.

La baja pérdida de masa en el tramo de 900–1200°C indica que el material es estable térmicamente en su rango de aplicación, con escasa volatilización o reacción remanente.

En base a los resultados, el concreto refractario silicoaluminoso modificado con escoria de alto horno, tras ser tratado térmicamente a 1400°C, presenta un comportamiento térmico estable con mínimos eventos de descomposición atribuidos a transformaciones típicas de materiales que contienen escoria.

Las pérdidas de masa se asocian mayormente a fenómenos secundarios (hidratación superficial, carbonatación, residuos orgánicos), sin comprometer su integridad estructural a temperaturas elevadas. La sinterización a 1400°C favoreció la formación de una microestructura densa, con mínimas fases volátiles residuales.

Este análisis respalda la adecuación de la formulación para aplicaciones de alta temperatura, destacando el rol funcional de la escoria como fundente reactivo y generador de fases densificantes (como anortita), sin inducir inestabilidad térmica significativa. Además, este comportamiento respalda la viabilidad del uso de escoria como sustituto parcial de arcillas ricas en alúmina o sílice (flint clay), sin comprometer la estabilidad térmica del concreto refractario.

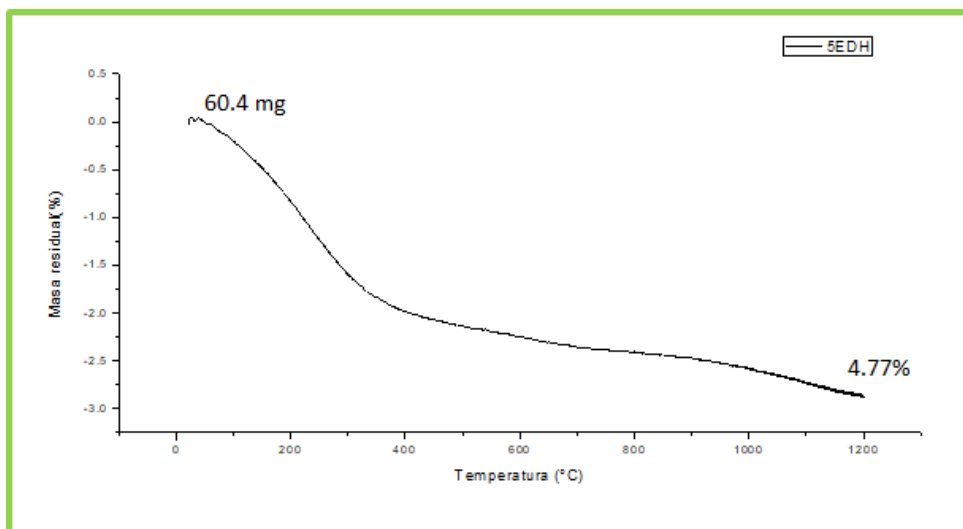


Figura 40. Termograma de la formulación refractaria 5EDH sinterizado a 1400°C.

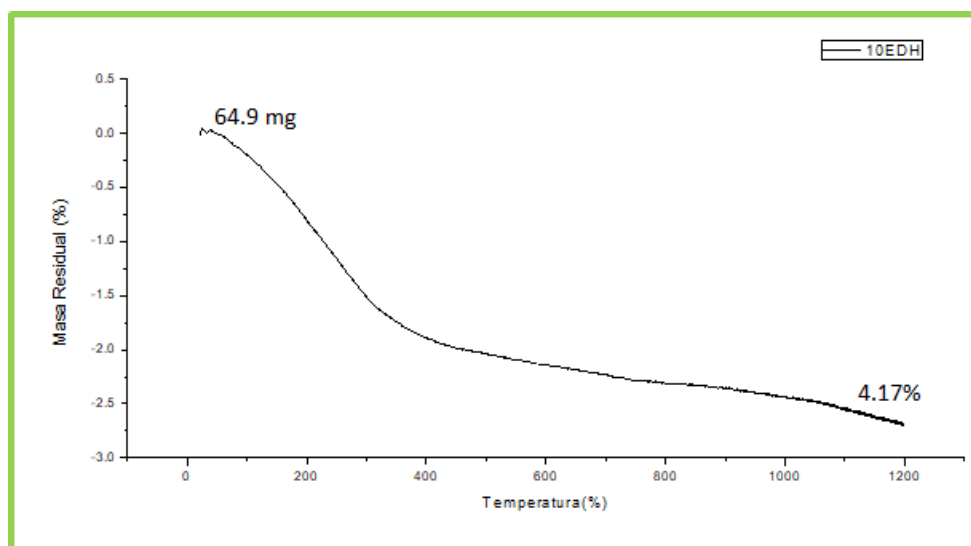


Figura 41. Termograma de la formulación refractaria 10EDH sinterizado a 1400°C.

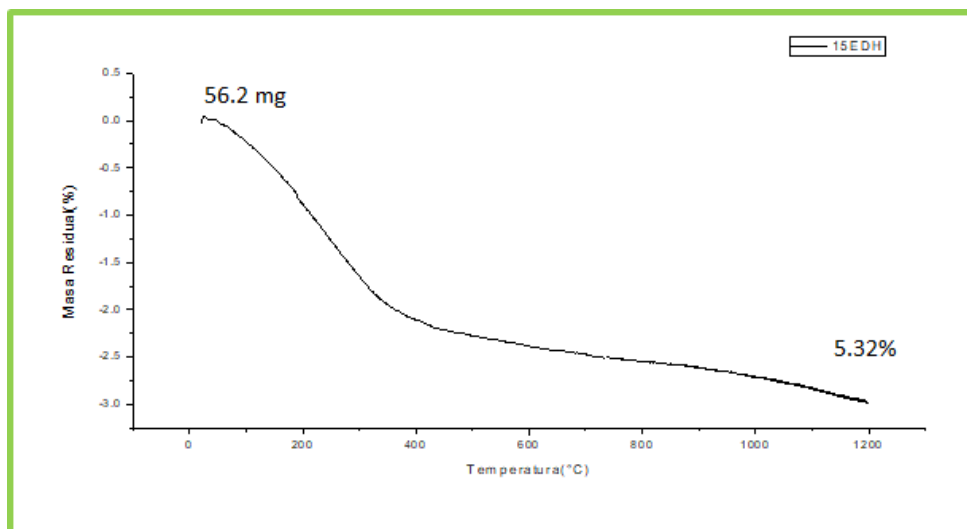


Figura 42. Termograma de la formulación refractaria 15EDH sinterizado a 1400°C.

4.4 Caracterización de refractarios, corrosión estática por pastilla, análisis por MEB

El propósito del análisis por MEB es caracterizar la microestructura del concreto refractario sinterizado, observando: la morfología de los agregados y matriz, presencia de porosidad residual, formación e interacción de nuevas fases formadas, indicios de reacciones entre componentes y la evaluación del grado de densificación y sinterización.

El análisis microestructural se realizó en las probetas refractarias base, 5EDH, 10EDH y 15EDH sinterizadas a 1400°C, antes y después de los respectivos ataques químicos.

La Figura 43 presenta la microestructura de la muestra refractaria de control o base. La microestructura muestra una matriz densa con agregados (granos gruesos– ~1.2 mm) distribuidos homogéneamente. Estos granos gruesos como agregados (etiquetados en la imagen como A) están unidos por una matriz (etiquetados en la imagen como M) compuesta de granos finos (menores a 0.5 mm) que contienen porosidad (etiquetada en la imagen como P). En este tipo de microestructura es común que se presenten cristales alargados tipo mullita

($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), formados a partir de la descomposición térmica de kyanita, con morfología acicular o prismática ($\sim 5\text{--}10\ \mu\text{m}$ de largo) cuando son revelados por ataque químico usando ácido fluorhídrico. Además, se presentan granos de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) como partículas isométricas embebidas en la matriz, derivados principalmente de la bauxita y del Secar 80. Se observan inclusiones redondeadas o intergranulares de fase vítrea rica en sílice se detectan, especialmente en regiones adyacentes a la microsílíce o flint clay.

En las interfases entre agregados y matriz se aprecian puentes de fase vítrea, resultado de la reacción entre SiO_2 amorfa (microsílíce) y óxidos alcalinotérreos del Secar 80. Se identifican zonas con reacciones de borde, donde la fase líquida o vítrea ha reaccionado parcialmente con el corindón o mullita, formando películas intergranulares (fase intergranular). La fase vítrea cumple una función de ligante térmico, favoreciendo la cohesión de los agregados refractarios durante el sinterizado.

La porosidad observada en general es cerrada y limitada, en forma de vacíos intergranulares menores a $5\ \mu\text{m}$, concentrados principalmente en regiones con baja cantidad de fase líquida. Sin embargo, los distintos tipos de poros identificados en la muestra refractaria, se podrían clasificar de la siguiente manera: i) poros ubicados dentro de los agregados, ii) microfisuras que atraviesan los agregados transversalmente, conocidas como porosidad intragranular, iii) poros presentes en la matriz refractaria, denominados porosidad intergranular, y iv) microfisuras que separan los agregados de la matriz, denominadas porosidad tipo fractura. La matriz cerámica muestra un alto grado de densificación, sin evidencias significativas de grietas o zonas sin consolidar.

Mediante el análisis EDS (energía dispersiva de rayos-X) de la Figura 44 se revela en la matriz la presencia dominante de Al, Si, O, con trazas de Ca y Fe, indicativos de la formación de mullita, corindón y vidrio cálcico-silíceo. En regiones brillantes (fases densas) se detecta mayor concentración de Al (corindón). En fases intersticiales se detecta Ca, Si y Al, evidenciando la presencia de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) o fases vítreas complejas.

En conclusión, podemos establecer que el concreto refractario sinterizado a 1400 °C presenta una microestructura compacta y bien desarrollada, con una adecuada interacción entre agregados y matriz. La formación de mullita acicular confirma la descomposición de la kyanita y contribuye al refuerzo térmico y mecánico del material. La escasa porosidad y presencia de fase vítrea homogéneamente distribuida favorecen el buen grado de sinterización. El uso combinado de microsílíce y Secar 80 permitió el desarrollo de fases ligantes secundarias (vítreas y posiblemente anortita), que mejoran la cohesión interna sin comprometer la refractariedad. No se observaron fenómenos de degradación, microgrietas ni segregación de fases, lo que sugiere que el concreto posee una excelente estabilidad microestructural post-tratamiento.

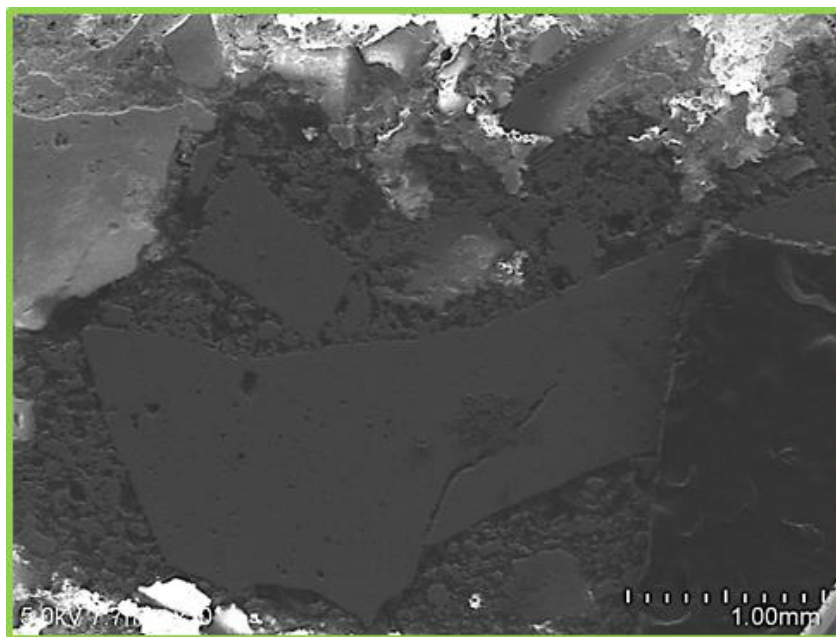


Figura 43. Formulación refractaria base.

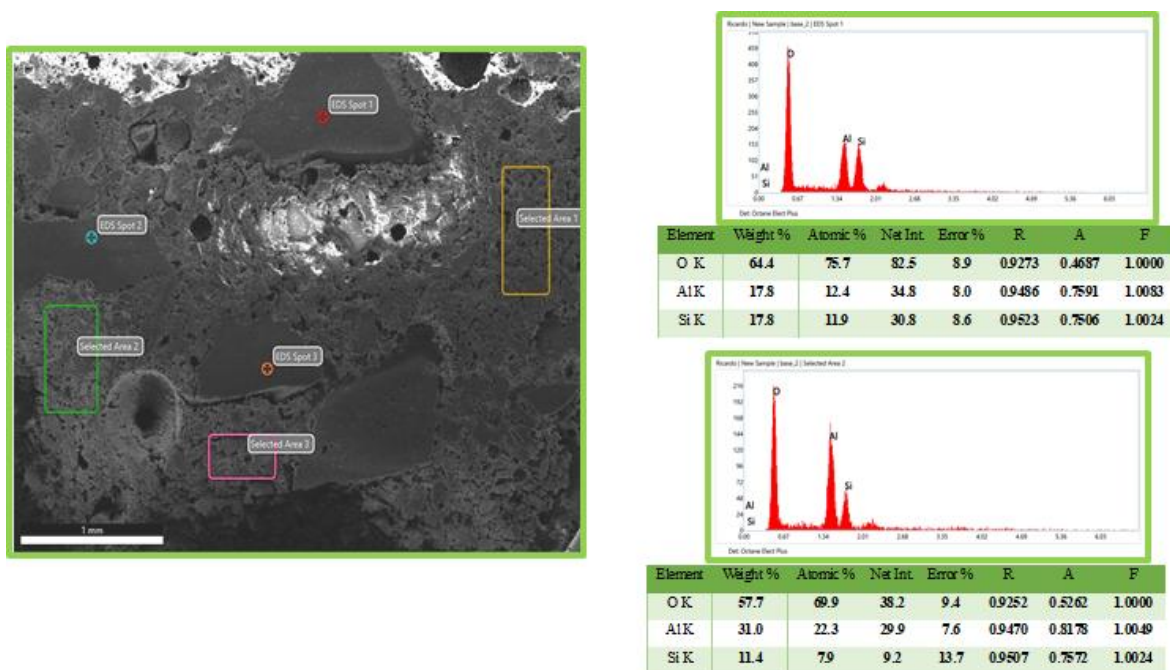


Figura 44. Formulación refractaria base y análisis EDS.

La finalidad del análisis microestructural de las formulaciones 5EDH, 10EDH y 15EDH fue caracterizar la microestructura post-sinterizado del concreto refractario con distintos contenidos de escoria, evaluando: interacción entre materias primas y escoria, formación de nuevas fases (como anortita o mullita secundaria), distribución de fases vítreas y cristalinidad, morfología de la matriz y agregados, y grado de sinterización y porosidad residual.

Las matrices refractarias de las formulaciones 5EDH, 10EDH y 15EDH (Figura 45–50) presentan una textura densa, compacta e interconectada, con presencia de agregados embebidos en una fase continua. Mediante un ataque por ácido fluorhídrico, es típico en los concretos refractarios silicoaluminosos observar cristales de mullita acicular bien desarrollados (5–15 μm), producto de la transformación de kyanita durante el tratamiento térmico. Se aprecian granos isométricos y brillantes de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se identificaron en la matriz, derivados de la bauxita y del cemento Secar 80.

Solo en la formulación 5EDH (Figura 45), se puede apreciar un agregado grueso con grietas, esto debido a que las probetas experimentales de dicha formulación fueron sometidas a ensayo mecánico de 3 puntos, llegando a la fractura. Además, se observa la presencia de porosidad cerrada y no interconectada. Con 5 % de adición de escoria de alto horno (formulación 5EDH), la fase vítrea aparece discretamente en los límites de grano, actuando como ligante parcial. No hay segregación evidente.

En las Figuras 46 y 47; es decir con 10 y 15 % adición de escoria de alto horno se observa un incremento en la fase vítrea intersticial, lo que sugiere formación de fases de bajo punto de fusión (anortita y gehlenita/anortita modificada). La presencia de nuevas fases con morfología irregular y baja cristalinidad en zonas ricas en Ca y Si apunta a la formación de anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), favorecida por el aporte de CaO y SiO_2 de la escoria.

Se detectan regiones amorfas intergranulares que funcionan como fase líquida transitoria durante el sinterizado, solidificadas al enfriamiento. Estas fases vítreas mejoran la cohesión entre partículas, favoreciendo la difusión y precipitación de fases cristalinas.

A mayor contenido de escoria (15 % de adición de escoria), se observan zonas más extensas de vidrio residual, con posible disminución en la refractariedad y aumento de la densificación.

En las microestructuras de las formulaciones de 5EDH, 10EDH y 15EDH ((Figura 45–50)), la porosidad intergranular cerrada y reducida, menor en las formulaciones con 10–15 % de adición de escoria de alto horno debido a la acción fundente del vidrio, que rellena vacíos.

En estas microestructuras, se observa una mejor integración matriz-agregado conforme aumenta el contenido de escoria, aunque en exceso puede inducir fases secundarias con menor estabilidad térmica.

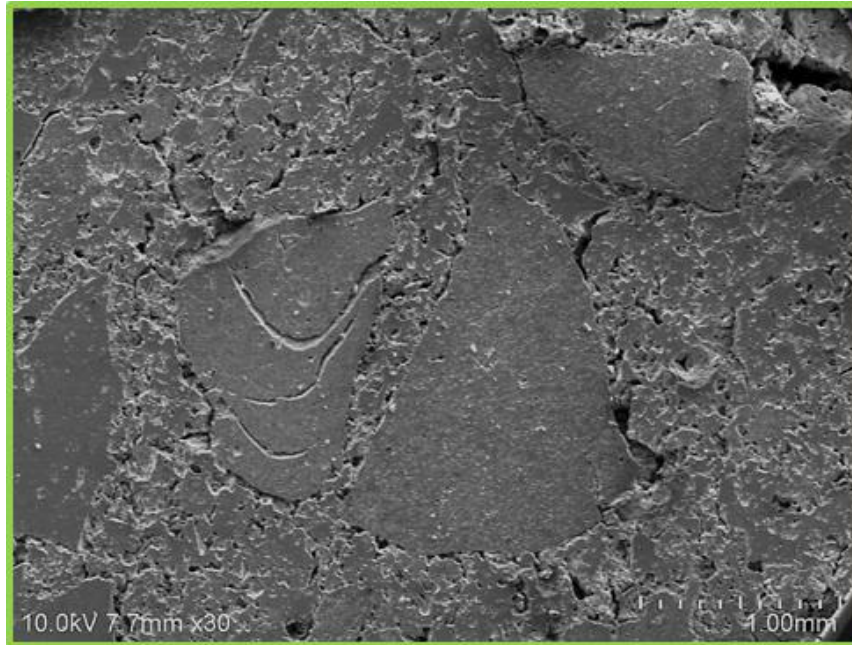


Figura 45. Formulación refractaria 5EDH.

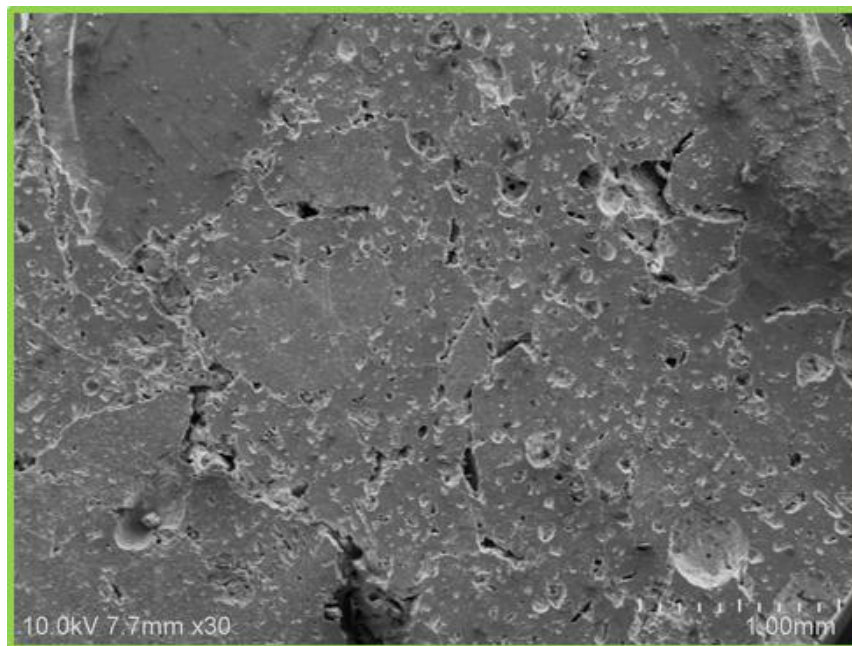


Figura 46. Formulación refractaria 10EDH.

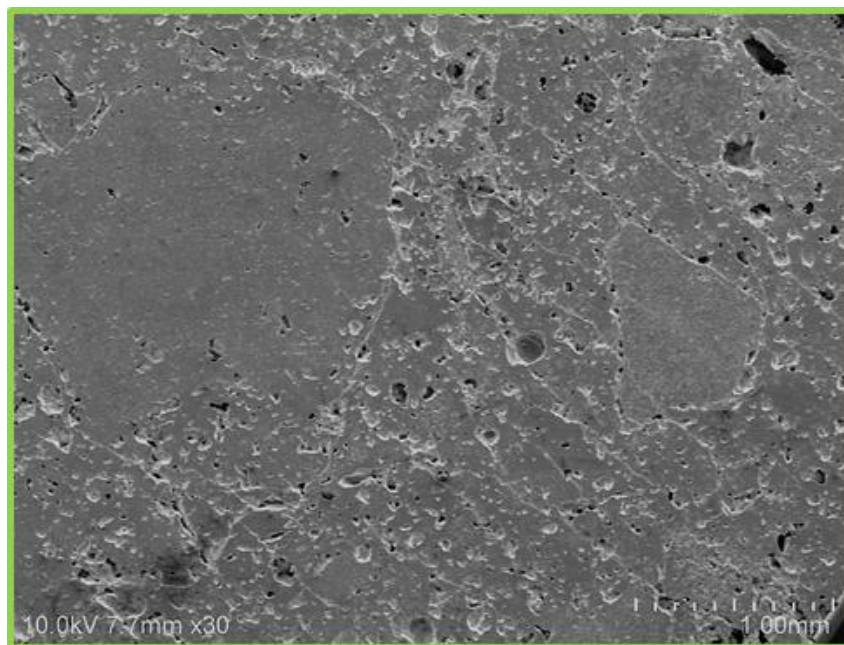


Figura 47. Formulación refractaria 15EDH.

En las Figuras 48–50 se presentan los análisis de EDS de las microestructuras de las formulaciones 5EDH, 10EDH y 15EDH. En la fase acicular se presenta un alto contenido de Al y Si, confirmando mullita.

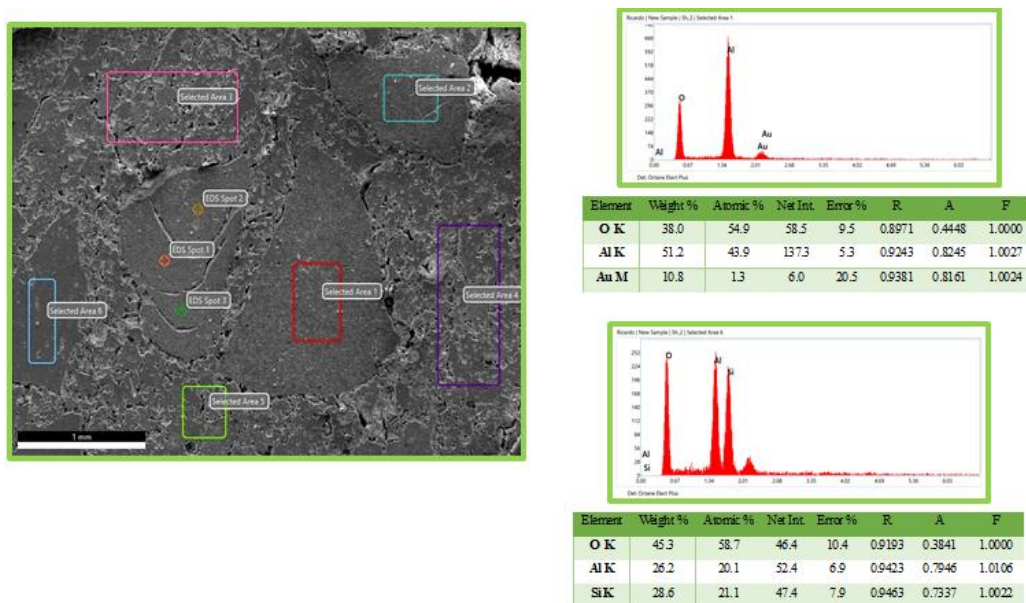


Figura 48. Formulación refractaria 5EDH y análisis EDS.

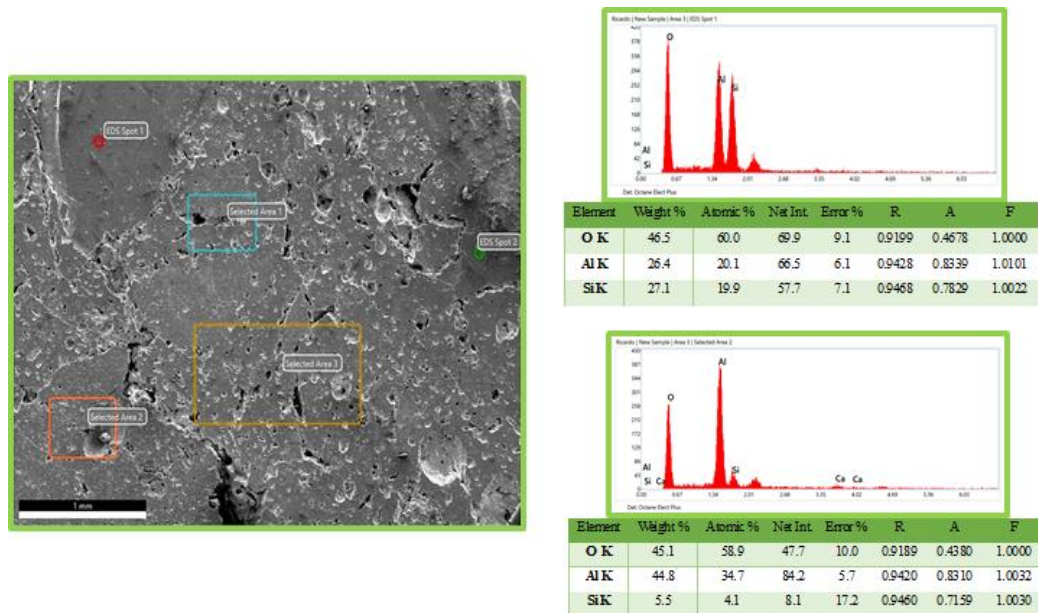


Figura 49. Formulación refractaria 10EDH y análisis EDS.

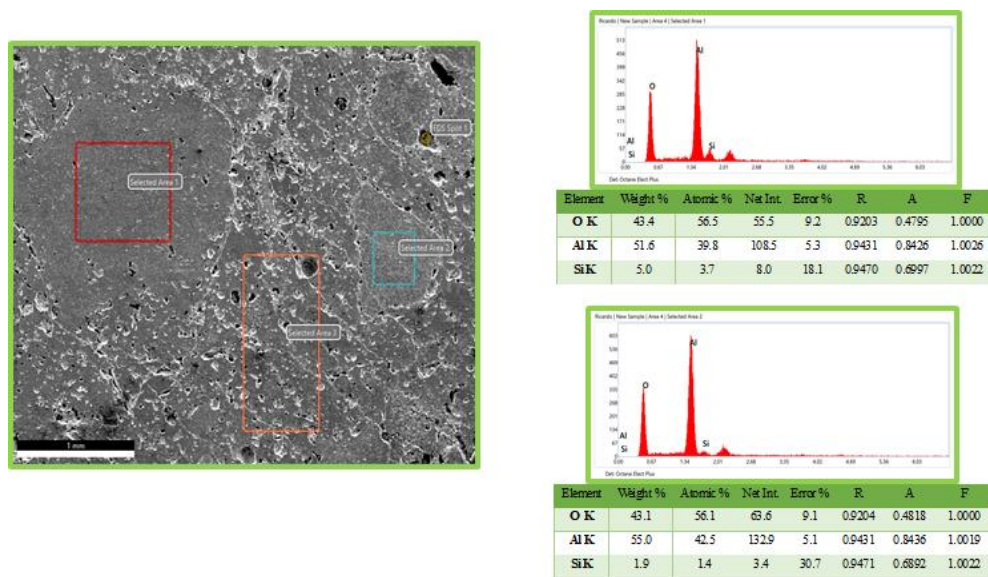


Figura 50. Formulación refractaria 15EDH y análisis EDS.

En la fase vítrea se presenta proporciones variables de Ca, Si, Al, con trazas de Mg y Fe, lo que sugiere inclusión de productos derivados de la escoria. Las inclusiones ricas en Ca y Si corresponden a anortita, detectada especialmente en muestras con contenido mayor de 10 % de escoria. La proporción Al/Si en la matriz vítrea se reduce con más escoria, lo que puede afectar la cristalización posterior y la resistencia térmica.

La sustitución de la arcilla pedernal por escoria de alto horno en diferentes proporciones en peso tuvo un impacto positivo en la microestructura refractaria tras la cocción a 1400°C, atribuible principalmente al aumento en el contenido de CaO.

En base al análisis microestructural, el concreto silicoaluminoso con escoria de alto horno sinterizado a 1400°C presenta una microestructura densificada y homogénea, con buena integración entre agregados y matriz. La formación de mullita acicular y corindón aporta estabilidad térmica y refuerzo mecánico. Las adiciones de escoria entre 5 y 10 % promueven la formación de fase líquida que mejora el proceso de sinterizado sin comprometer la refractariedad. A 15 % de escoria, la cantidad de fase vítrea aumenta, lo que puede favorecer la precipitación de fases como anortita, pero también podría disminuir la resistencia térmica en condiciones severas.

La presencia de fases vítreas y secundarias sugiere que el sistema favorece reacciones eutécticas y difusión intergranular, fundamentales para el desarrollo de una estructura sólida consolidada.

Por otra parte, previo a la realización de pruebas de corrosión por pastilla de dross de aluminio, se estableció el tipo de adherencia que tuvieron las pastillas de dross con los respectivos refractarios variando la temperatura.

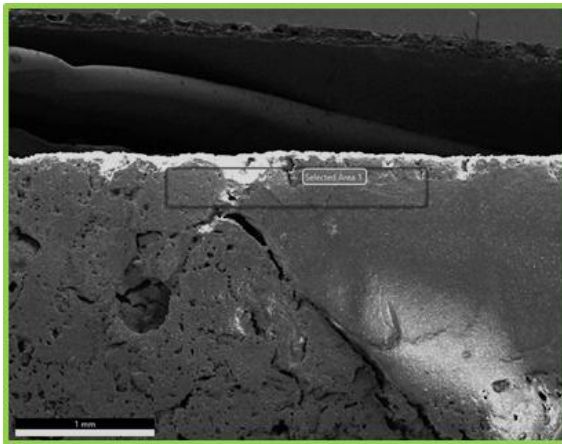
La adherencia de las pastillas a 800°C fue nula, prácticamente esto indicaría una nula reacción. Para las muestras de 1000°C, la adherencia fue un poco diferente que a 800°C resultando en poca adherencia con tendencia a nula. En el caso de las pastillas a 1200°C, la adherencia fue similar a 800°C prácticamente nula.

Las Figuras 51–53 muestran la microestructura por MEB a las probetas refractarias con adición de escoria de alto horno, sometidas al ataque químico estático por pastillas de dross de aluminio a 800°C en la parte superior. Dichas imágenes incluyen sus respectivos análisis EDS. Los análisis por EDS indican la presencia de cloro y potasio en diferentes porcentajes, pero solo para la probeta refractaria 5EDH. En las probetas refractarias 10EDH solo indica la presencia de sodio y en la 15EDH solo nos indica la presencia de aluminio y silicio.

En la Figura 51 se muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la probeta refractaria 5EDH como se mencionó anteriormente, estos análisis indican un 14% en peso de Al, 7.1% de Si, 0.8% de Cl y 0.9% de K.

En la Figura 52 se muestra el microanálisis de la probeta refractaria 10EDH, estos indicaron un 0.8% en peso de Na, 20% de Al y un 18% de Si.

En la Figura 53 se presenta el microanálisis de la probeta refractaria 15EDH en donde se indica la presencia de un 23.7% en peso de Al, 8.3% de Si.



Element	Weight %	Atomic %	Error %
O	41.8	71.8	12.0
Al	14.8	15.1	10.9
Si	7.1	7.0	17.5
Cl	0.8	0.6	78.2
K	0.9	0.7	70.6
Au	34.5	4.8	14.5

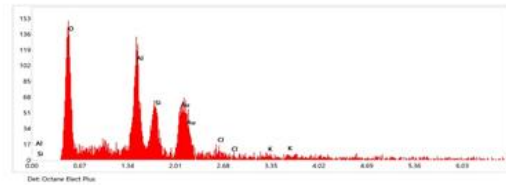
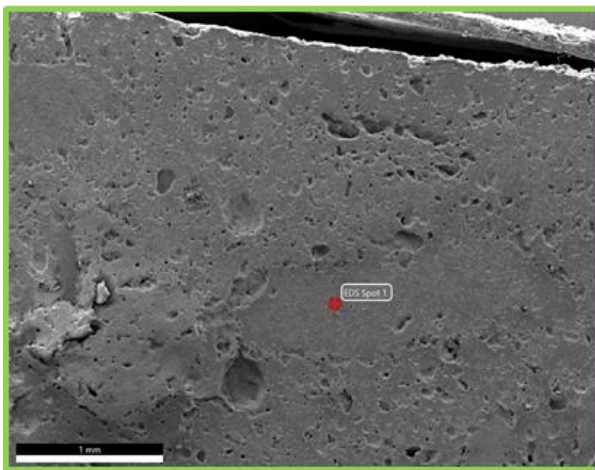


Figura 51. Muestra refractaria 5EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario.



Element	Weight%	Atomic %	Error %
O	43.6	64.2	11.1
Na	0.8	0.8	74.1
Al	20.0	17.5	8.2
Si	18.4	15.4	9.1
Au	17.1	2.0	21.7

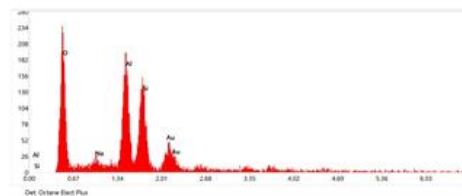


Figura 52. Muestra refractaria 10EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario y EDS.

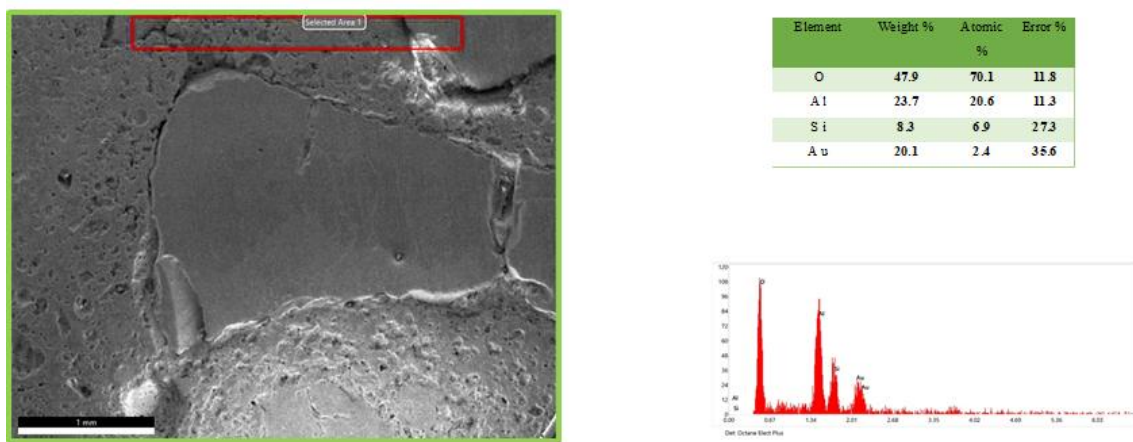


Figura 53. Muestra refractaria 15EDH, tratada a 800°C con pastilla de dross en la parte superior del refractario y EDS.

En la Figura 54 se muestra la microestructura por MEB de la formulación refractaria base tratada con la pastilla de dross de aluminio a 1200°C, colocada en la parte superior de las probetas.

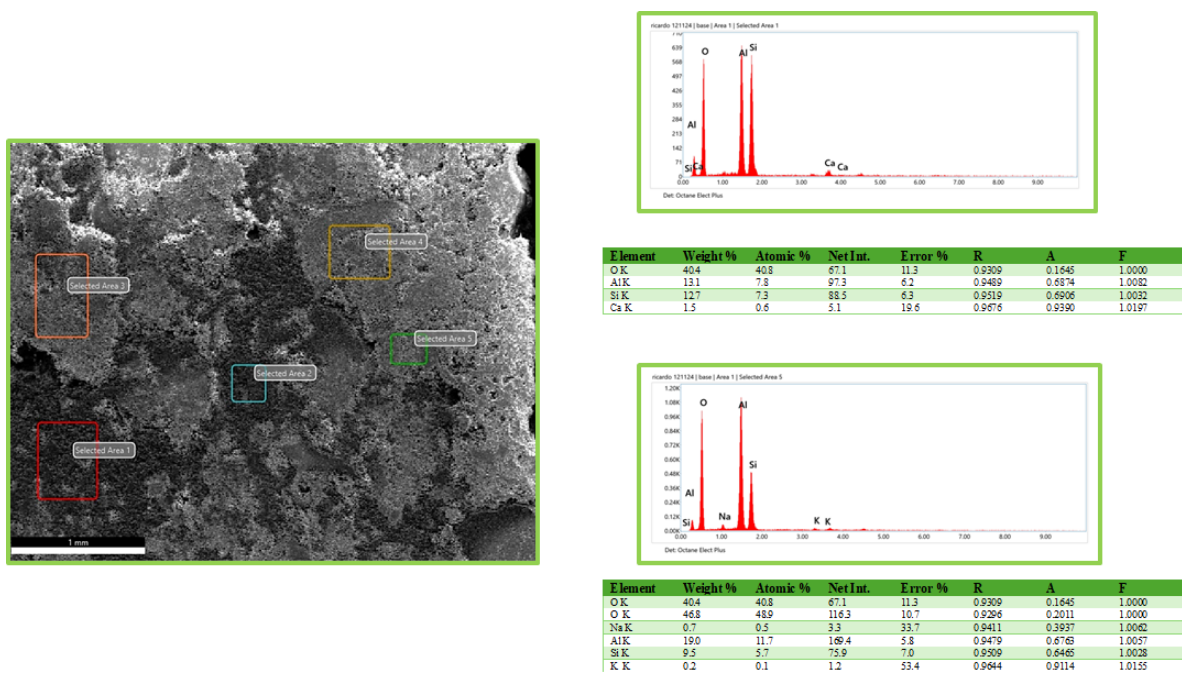


Figura 54. Probeta refractaria base tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior.

Adicionalmente, se muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la probeta refractaria base, y los resultados detectados en la cara fría marcada con el nombre de área 1 son, 13.1% en peso de Al, 12.7% de Si. Los análisis de la cara caliente indicada por el nombre de área 5 son los siguientes, 0.7% en peso de Na, 19% de Al, 9.5% de Si y 0.2% de K (ver Figura 54).

Las Figuras 55–57 muestran las microestructuras por MEB de los refractarios con adición de escoria de alto horno, tratadas con la pastilla de dross de aluminio a 1200°C, colocada en la parte superior de las probetas. Estas Figuras también incluyen sus respectivos análisis EDS. En el análisis por EDS se indica la presencia de cloro, potasio y silicio en diferentes porcentajes, pero este solo se encuentra en la parte más cercana a la orilla o también llamada cara caliente. Los análisis puntuales y de área más cercana al otro extremo de las muestras o también llamada cara fría solo indicaron la presencia de aluminio y silicio, la misma información obtenida antes de la prueba de corrosión.

Para la probeta refractaria 5EDH se detectó la presencia de magnesio (ver Figura 54), pero en cantidades pequeñas.

En la Figura 55 se muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la probeta refractaria 5EDH. Los resultados detectados en la cara caliente marcada con el nombre de spot 2 son los siguientes, 11.9% en peso de Al, 12.2% de Si y 3.4% de Ca. Los análisis de la cara intermedia indicada por el nombre de spot 3 indican, 0.5% en peso de Mg, 19.8% de Al y 8.8% de Si.

En la Figura 56 se muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la probeta refractaria 10EDH, los resultados detectados en la cara caliente marcada con el nombre de spot 4 son, 0.8% en peso de Na, 13.5% de Al, 6.7% de Si y 1.6% de Ca. Los análisis de la cara fría indicada por el nombre de spot 2 indican, 12.5% en peso de Al y 1.6% de Si.

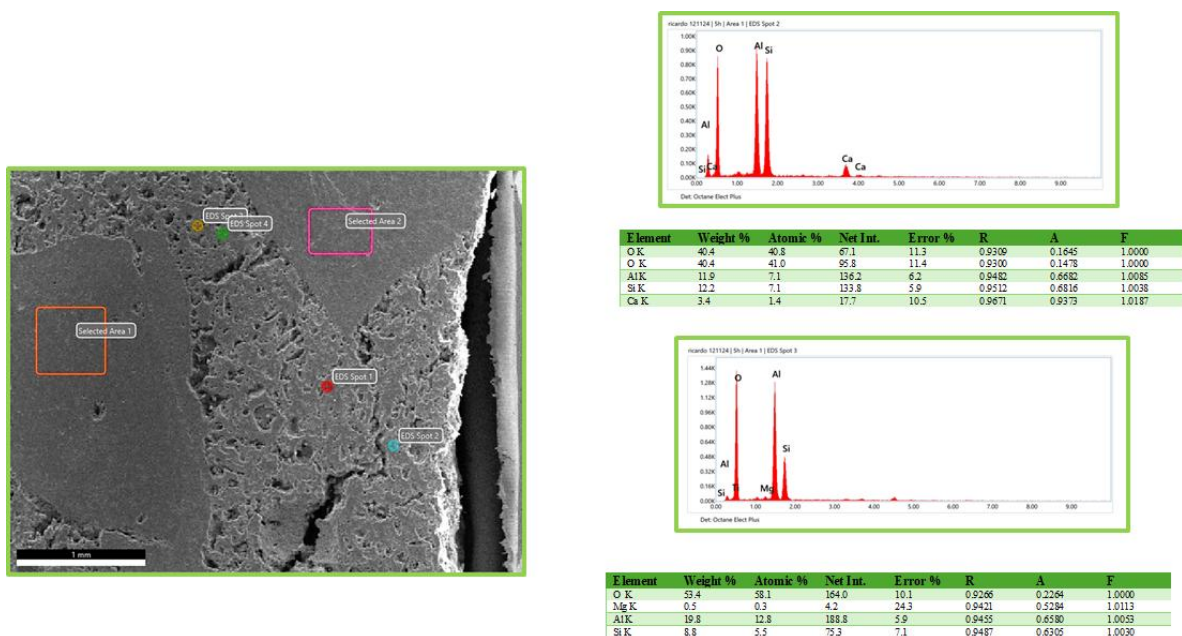


Figura 55. Muestra refractaria 5EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior.

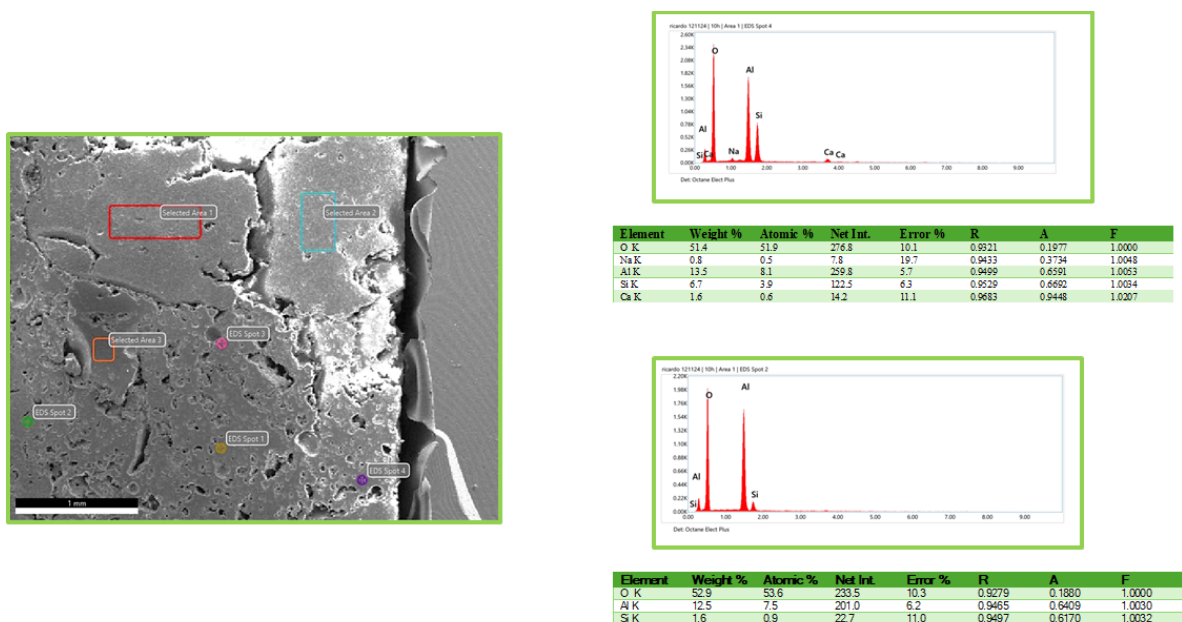


Figura 56. Muestra refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior.

En la Figura 57 se muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la probeta refractaria 15EDH. Los resultados detectados en la cara caliente marcada con el nombre de spot 4 son, 9.3% en peso de Al, 1.3% de Si y 0.4% de Ca. Los análisis de la cara fría indicada por el nombre de spot 3 indican, 14.9% en peso de Al y 12.5% de Si y 0.9% de Ca.

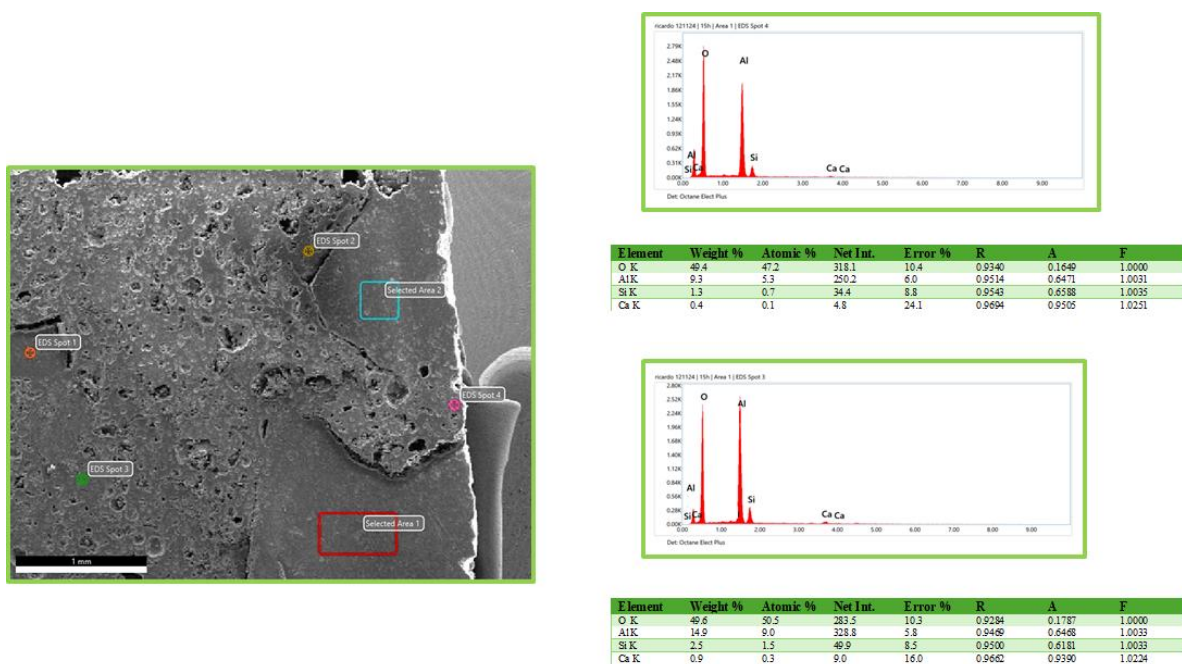


Figura 57. Probeta refractaria 15EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior.

En general, en la microestructura de la zona de ataque directo-cara caliente se observa una microestructura modificada, con presencia de fase vítrea expandida con infiltración de sales alcalinas. Se pudiera presentar disolución parcial de mullita y corindón, especialmente en regiones cercanas a poros. Como se corroboró en los análisis EDS puede presentarse inclusión de partículas metálicas de Al embebidas en la fase vítrea. Se detectan zonas eutécticas ricas en Ca–Na–Si–Al, indicando interacción entre el refractario y componentes del dross. El análisis EDS revela concentración de Na, Cl, K, Ca, Mg en la matriz, provenientes de sales fundidas (NaCl, KCl) y escoria.

En la zona de interfase-zona de reacción se observa la transición de una microestructura densificada hacia una degradada, con: cristales disueltos de mullita, reemplazados por una matriz amorfa rica en Ca y Na. Posible formación de aluminatos cálcicos secundarios (tipo gehlenita y anortita) asociados a la presencia de CaO y Al. Disminución gradual del contenido de Al_2O_3 hacia la cara caliente. Presencia de microgrietas radiales asociadas a esfuerzos térmicos y ataques localizados por sales fundidas. Podemos decir que la microestructura es altamente reactiva, particularmente en composiciones con $\geq 10\%$ de escoria, debido al mayor contenido de fundentes (CaO, MgO).

Finalmente, la cara fría-núcleo no afectado, conserva una microestructura típica pos-sinterización; es decir, presencia de mullita acicular, corindón, y fase vítrea dispersa. Porosidad cerrada sin evidencia de infiltración. No se detecta presencia de sales ni modificación química significativa. Los EDS muestran únicamente elementos originales del sistema Al-Si-Ca con muy bajo contenido de Na o K.

El grado de penetración corrosiva a 5 % de escoria se aproxima a un rango de 200–300 μm , siendo baja penetración, mayor resistencia del refractario contra el dross. La penetración corrosiva a 10 % resulta en ser moderada, aproximándose a rango de 400–600 μm , en este rango hay evidencias de reacción en interfase. Una alta infiltración se presenta en un 15% de escoria en un rango de 700–900 μm , en donde la mayor formación de fases secundarias y daño estructural se presenta. La fase líquida rica en Ca y Si promovida por la escoria favorece la penetración de las sales corrosivas y el deterioro del refractario.

El concreto silicoaluminoso sinterizado a 1400°C con escoria muestra una estructura densa y desarrollada, pero su resistencia frente al ataque por dross de aluminio depende significativamente del contenido de escoria.

La cara caliente sufre degradación por disolución de mullita y formación de una fase vítrea contaminada con sales, más pronunciada a mayor contenido de escoria. La zona de interfase actúa como región de transformación química activa, con precipitación de fases secundarias

como anortita y aluminatos. La cara fría permanece estructuralmente estable, confirmando la profundidad limitada del ataque bajo las condiciones del ensayo.

Se recomienda mantener el contenido de escoria por debajo de 10 % para aplicaciones en contacto con aluminio fundido y dross, a fin de equilibrar densificación y resistencia química.

La Figura 58 muestra imágenes MEB típicas con escaneos de mapeo EDX de la formulación refractaria 10EDH después de la prueba de corrosión por pastilla de dross (en la zona denominada cara caliente). Como el análisis DRX de los ensayos de corrosión de mezclas refractario–dross de aluminio, detectaron las fases de halita, silvita, se optó por analizar cómo y en qué cantidad estaban dispersas dichas fases dentro del refractario, y así poder ver cómo reacciona el refractario con estas fases.

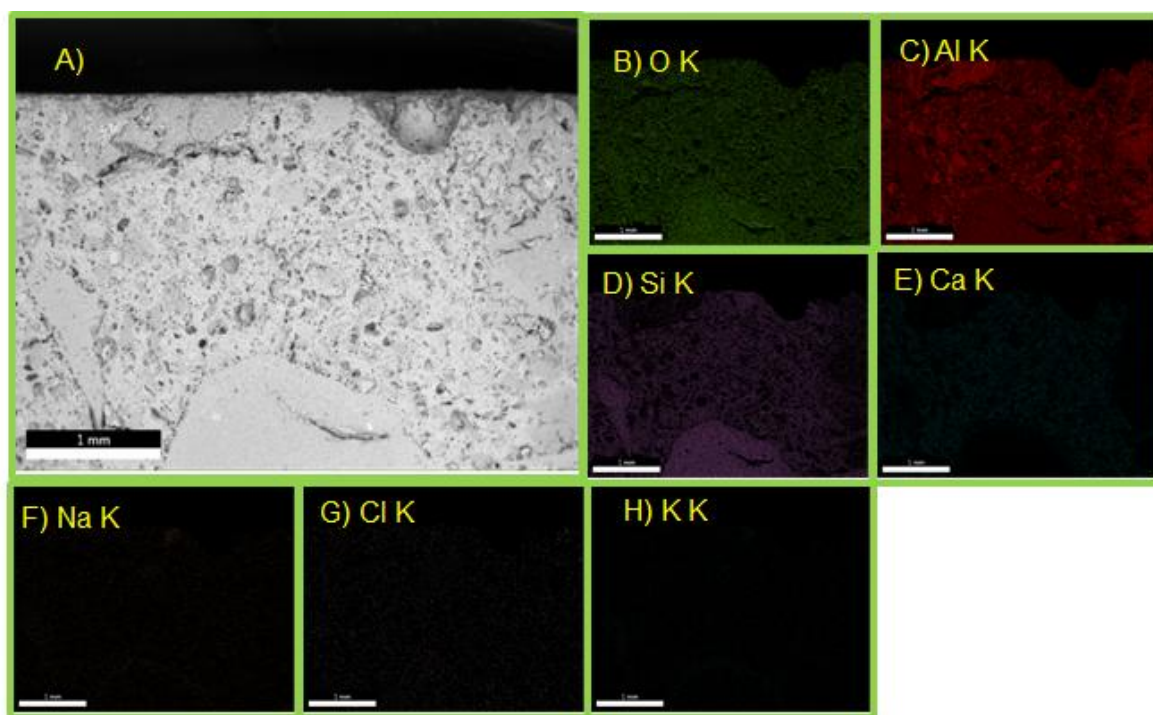
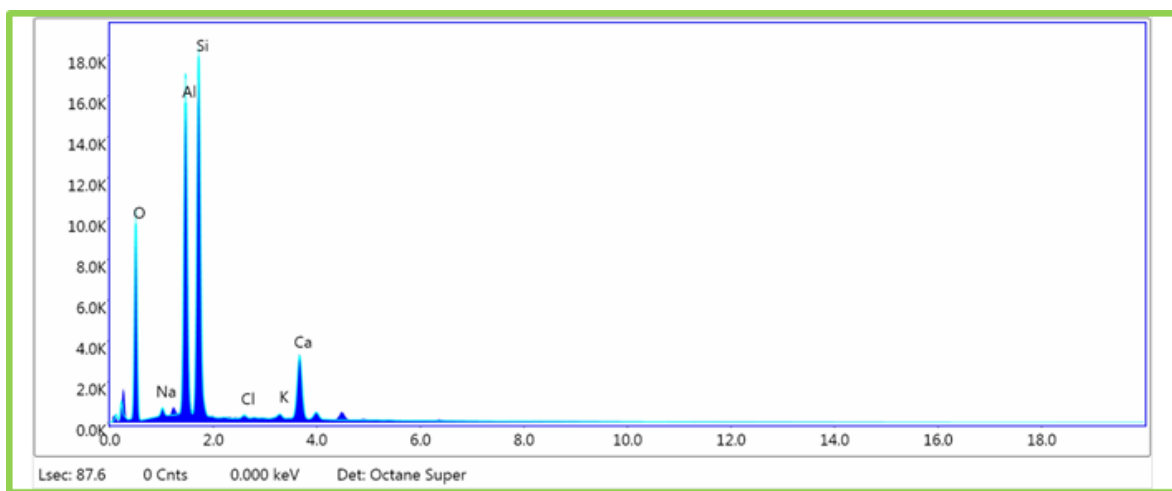


Figura 58. Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara caliente), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, Al, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente.

La Figura 59 muestra la aparición de Na, Cl, K, compuestos de las fases de halita y silvita. Pero en muy pocas cantidades y estas están ubicadas en los límites de los granos de alúmina y la mayor parte se encuentra en la matriz del refractario. Los porcentajes de los mapeos indican un 2% de Na, 1% de Cl y 1% de K. Estos análisis indican que solo una limitada de las fases de halita y silvita llegaron a penetrar en el refractario.

La misma Figura 59 muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la formulación 10EDH, y los resultados detectados en la cara caliente son, 20.52% en peso de Al, 26.14% de Si, 1.02% en peso de Na, 0.50% de K, 0.34 % en peso de Cl y 8.58% en peso de Ca.



Elemento	Peso %	Atomico %	Net Int.	Error %	Kradio	Z	A	F
O K	42.91	57.63	1452.10	8.65	0.1174	1.0612	0.2579	1.0000
NaK	1.02	0.96	71.90	11.00	0.0040	0.9650	0.4067	1.0031
AlK	20.52	16.34	3161.30	4.05	0.1398	0.9456	0.7165	1.0055
SiK	26.14	20.00	3558.70	4.87	0.1612	0.9665	0.6368	1.0020
ClK	0.34	0.21	39.20	17.21	0.0023	0.9008	0.7613	1.0101
K K	0.50	0.27	55.40	14.39	0.0040	0.8966	0.8867	1.0230
CaK	8.58	4.60	831.70	2.62	0.0729	0.9130	0.9226	1.0091

Figura 59. Espectro EDX de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara caliente).

La Figura 60 muestra imágenes MEB típicas con escaneos de mapas EDX de la formulación refractaria de 10EDH después de la prueba de corrosión por pastilla de dross (en la zona denominada cara media). Como los análisis anteriores (Figuras 58–59) mostraron las apariciones de Cl, Na y K, se decidió avanzar más adentro de la superficie o cara caliente de la muestra para determinar la distancia de penetración de estas.

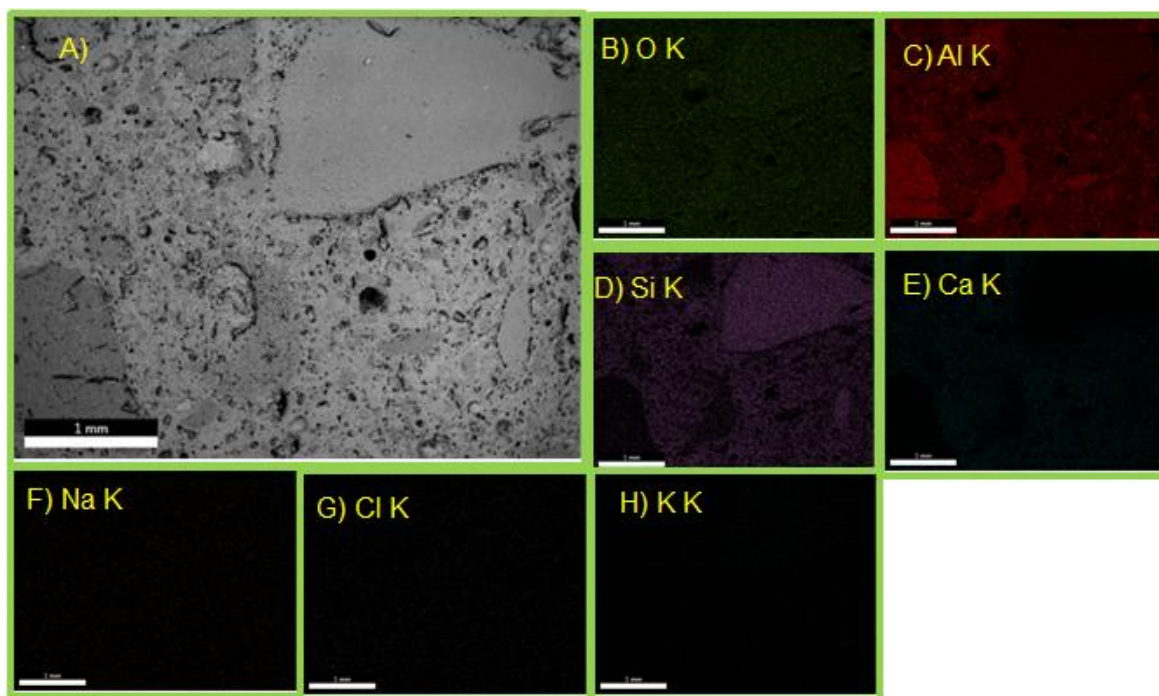
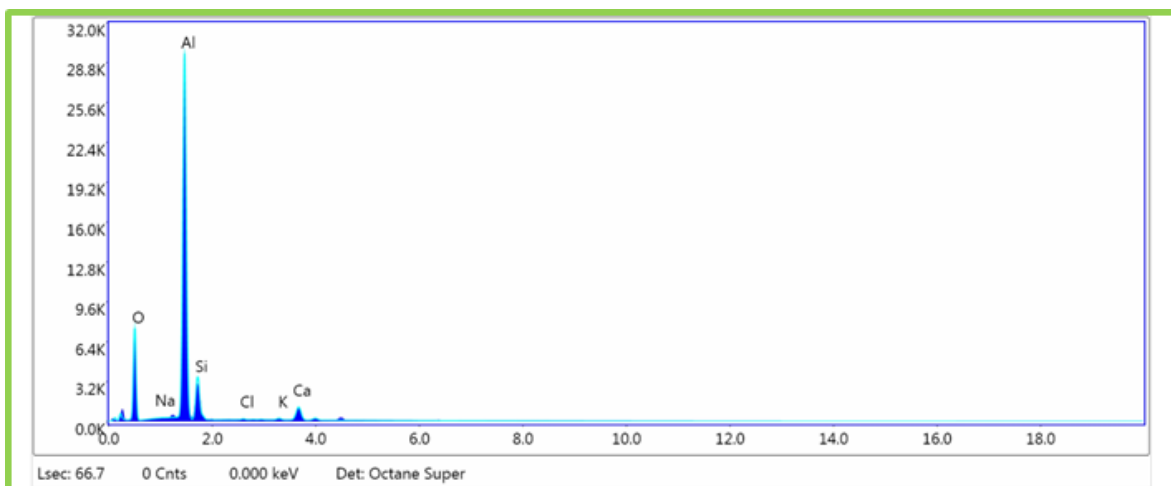


Figura 60. Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara media), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, Al, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente.

En la Figura 61 muestra unos resultados similares a la Figura 59 con los mismos porcentajes antes mencionados, 1% en Na, 1% en Cl y con un ligero aumento en K de un 2%. La misma Figura 61 muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la muestra 10EDH, y los resultados detectados en la cara media son, 47.57% en peso de Al, 9.14% de Si, 0.06% en peso de Na, 0.41% de K, 0.18 % en peso de Cl y 4.04% en peso de Ca.



Elemento	Peso %	Atomico %	Net Int.	Error %	Kradio	Z	A	F
O K	38.60	52.22	1404.90	8.27	0.1238	1.0694	0.3000	1.0000
NaK	0.06	0.06	4.50	69.09	0.0003	0.9723	0.4542	1.0040
AlK	47.57	38.16	7242.70	3.43	0.3497	0.9527	0.7699	1.0023
SiK	9.14	7.04	875.50	6.86	0.0433	0.9737	0.4862	1.0014
ClK	0.18	0.11	19.40	31.25	0.0013	0.9074	0.7512	1.0075
K K	0.41	0.23	41.40	16.29	0.0033	0.9031	0.8797	1.0168
CaK	4.04	2.18	359.50	3.47	0.0344	0.9196	0.9177	1.0112

Figura 61. Espectro EDX de la probeta refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara media).

Los resultados mostrados en la Figura 61 señalan una disminución en los porcentajes en peso de Na, Cl y K, con respecto a la Figura 59, esto nos dice que mientras más avanzamos hacia el interior de la muestra menos cantidad encontraremos de estos elementos.

En la Figura 62 muestra imágenes MEB típicas con escaneos de mapeo EDX de la formulación refractaria de 10EDH después de la prueba de corrosión por pastilla de dross (en la zona denominada cara fría). Como los análisis anteriores (Figuras 60–61) mostraron las apariciones de Cl, Na y K, se decidió avanzar más adentro de la superficie o cara caliente de la muestra para determinar la distancia de penetración de estas.

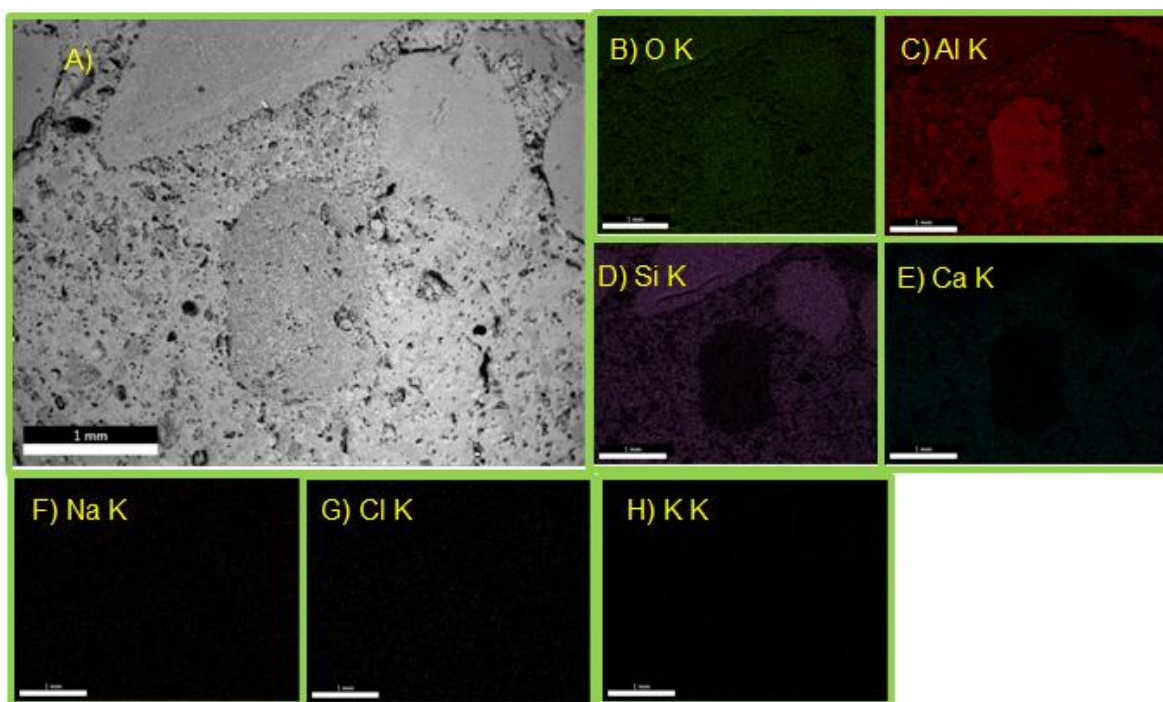
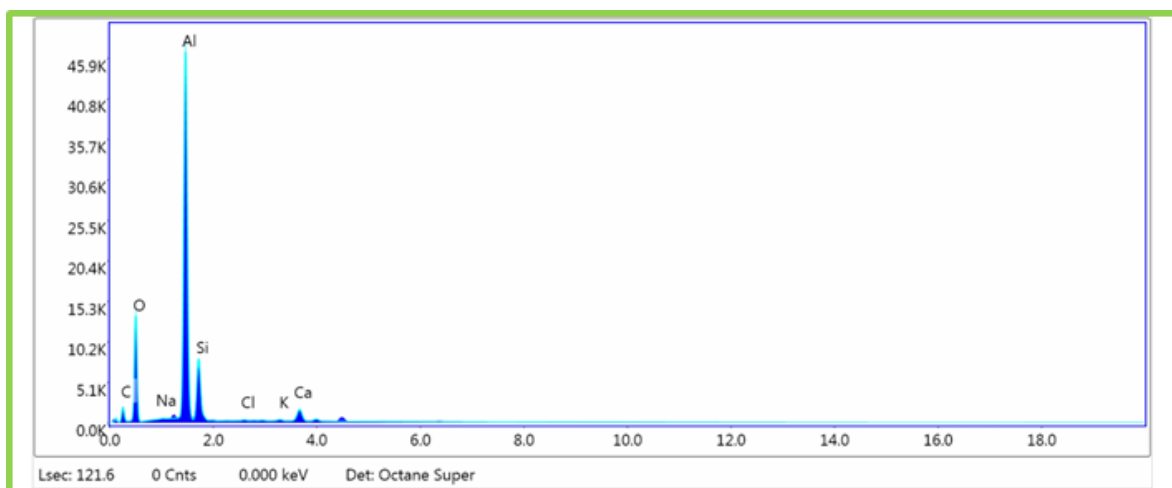


Figura 62. Imágenes MEB de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara fría), A) la imagen electrónica secundaria de la muestra; B-H) Mapeo elemental EDX de O, Al, Si, Ca, Na, Cl, K respectivamente.

La Figura 63 muestra la composición elemental que arroja el microanálisis de la formulación refractaria 10EDH, y los resultados detectados en la cara fría son, 34.44% en peso de Al, 7.90% de Si, 0.11% en peso de Na, 0.21% de K, 0.07 % en peso de Cl y 2.46% en peso de Ca. En la Figura 63 muestra una disminución en los porcentajes en peso de Na, Cl y K, con respecto a la Figura 61, esto nos dice que mientras más avanzamos hacia el interior de la muestra menos cantidad encontraremos de estos elementos.

Los mapeos EDS (Figuras 56–63) realizados en diferentes profundidades desde la superficie de contacto mostraron una distribución limitada de los elementos agresivos (Na, K, Cl) provenientes del dross de aluminio. La concentración relativamente constante en la superficie y subsuperficie inmediata indica que los contaminantes lograron una ligera impregnación superficial, sin evidenciar un avance progresivo hacia el interior. La disminución observable

en el tercer mapeo, a mayor profundidad, sugiere que la penetración de los contaminantes fue restringida a una delgada capa superficial, sin provocar una difusión significativa en el volumen del refractario. Este comportamiento refleja una alta resistencia química del material, atribuible a su baja porosidad, alta estabilidad de fases, y posible formación de barreras de reacción. Según los criterios establecidos para corrosión de refractarios, la distancia de penetración observada (<3 mm) y la baja concentración de contaminantes confirman la efectividad del refractario en condiciones de contacto con dross de aluminio a 1200 °C.



Elemento	Peso %	Atomico %	NetInt.	Error %	Kradio	Z	A	F
O K	37.69	43.53	1404.90	8.68	0.0980	1.0401	0.2500	1.0000
NaK	0.11	0.09	9.60	27.26	0.0005	0.9450	0.4405	1.0038
AlK	34.44	23.59	6370.60	3.47	0.2434	0.9256	0.7618	1.0026
SiK	7.90	5.20	1069.00	5.91	0.0419	0.9460	0.5590	1.0015
ClK	0.07	0.04	10.20	40.14	0.0005	0.8813	0.8058	1.0078
K K	0.21	0.10	26.70	18.91	0.0017	0.8770	0.9155	1.0174
CaK	2.46	1.13	277.60	3.05	0.0210	0.8930	0.9467	1.0142

Figura 63. Espectro EDX de la formulación refractaria 10EDH tratada a 1200°C con pastilla de dross de aluminio en la parte superior (cara fría).

Capítulo V

Conclusiones

La adición de escoria de alto horno a los refractarios aluminosilicatos demostró una mejora en la resistencia al ataque corrosivo por dross de aluminio, así como una mayor estabilidad a altas temperaturas. Esto sugiere que la escoria puede actuar como una fuente de fases más estables y resistentes, lo cual es beneficioso para aplicaciones en la industria del aluminio.

Las pruebas de ATG mostraron una pérdida significativa de peso a aproximadamente 600°C en el refractario base, lo cual puede estar relacionado con la descomposición de compuestos presentes en el material. Este comportamiento se optimizó con la adición de escoria de alto horno, se redujo la pérdida de peso y mejoró la estabilidad térmica.

Los resultados del DRX indicaron el desarrollo de espinela (MgAl_2O_4) a medida que la temperatura aumentaba, con un incremento en la intensidad de los picos desde 800°C hasta 1200°C. Pero solo en la muestra 10EDH se formó a partir de los 1000°C, lo que indica que tiene mayor resistencia a la formación de espinela.

Los mapeos obtenidos por MEB mostraron una distribución homogénea de los elementos (O, Al, Si, Ca, Na, Cl, K) en la superficie de contacto dross-refractario, lo cual es crucial para asegurar propiedades uniformes en el material final. Este análisis permitió identificar zonas de mayor concentración de fases críticas, lo que puede ser útil para optimizar el proceso de fabricación del refractario.

Los refractarios desarrollados en esta investigación presentan características adecuadas para su uso en la producción de aluminio, dado que combinan buena estabilidad térmica y

resistencia a la corrosión. Esto los convierte en una alternativa viable y eficiente en la industria, especialmente en zonas críticas de los hornos y recipientes de fundición.

Referencias Bibliográficas

- [1] Perspectiva Mundial de la Gestión de Residuos 2024. ONU Programa para el medio ambiente. Authors: UNEP. **28 February 2024**
- [2] Industria Circular del Aluminio. 2019. Sustain Luum. Instituto del aire limpio.
- [3] Reciclaje industrial: ¿Qué es y para qué es útil? 14/05/2021. Recytrans.
- [4] Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags. Sunil Kumar Tripathy, Jayalaxmi Dasu, Y. Rama Murthy, Gajanan Kapure, Atanu Ranajan Pal, Lev O Filippov. Journal of Cleaner Production. Volume 262, 20 **July 2020**, 121354.
- [5] Partial replacement of a traditional raw material by blast furnace slag in developing a sustainable conventional refractory castable of improved physical-mechanical properties. J.F. Lopez-Perales, Jose E. Contreras, F.J. Vazquez-Rodríguez, C. Gomez-Rodríguez, L. Díaz-Tato, F. Banda-Munoz, Eden A. Rodríguez. Journal of Cleaner Production 306 (2021) 127266.
- [6] Green aluminium already cost competitive and huge opportunity for Australia. Michael Mazengarb. Renew Economy. Clean Energy News and Analysis. **May 2021**.
- [7] Solid Salt Fluxes for Molten Aluminum Processing—A Review by Veronica Milani and Giulio Timelli, Metals **2023**, 13(5), 832.
- [8] The use of aluminum alloys in structures: Review and outlook. Yao Sun, Structures, Volume 57, **November 2023**, 105290.
- [9] El aluminio: Características y sus aplicaciones, José María De La Poza Lleida, Oikos-Tau SA **1991**.
- [10] Stuart NM, Sohlberg K. The Microstructure of γ -Alumina. Energies. **2021**; 14(20):6472.

- [11] C. Marco Antonio Córdoba León “Diseño del proceso de manufactura de cerámicos avanzados de óxido de aluminio: Efecto de la temperatura de sinterización para su posible aplicación en la industria textil” Tesis. Centro Universitario UAEM valle de México, **Agosto del 2017**.
- [12] Improving Corrosion Resistance of Aluminosilicate Refractories towards Molten Al-Mg Alloy Using Non-Wetting Additives: A Short Review **2020**, 13 (18), 4078.
- [13] Reciclaje de aluminio: oportunidades de desarrollo en Bogotá (Colombia) Aluminum recycling: development opportunities in Bogota (Colombia) Federico Millán Delgado, Diana Pilar Sánchez García, y Jhon Jairo Olaya Flórez, Fecha de recepción: **23 de julio de 2014**.
- [14] Bauxite Geology, en la web del International Aluminium Institute.
- [15] Bayer Process Chemistry, en la web del International Aluminium Institute.
- [16] Turpial Itriago, Juan Rafael (**1985**): «Proceso Bayer».
- [17] Aluminium Production Process: Challenges and Opportunities Houshang Alamdari, Metals **2017**, 7, 133.
- [18] Recovery of valuable products from hazardous aluminum dross: A review Arunabh Meshram*, Kamallesh Kumar Singh, Resources, Conservation & Recycling, 103, 65-108.
- [19] La industria del aluminio y sus refractarios. Emilio Menendez. INITEC Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.Vol.19-Num.6, **1980**, 395- 400.
- [20] Preparation and Melting of Scrap in Aluminum Recycling: A Review Stefano Capuzzi and Giulio Timelli, Metals **2018**, 8, 249.
- [21] Prototipo de un horno crisol para fundir aluminio, latón y cobre utilizando GLP, Nestor David Villanueva Hernández, Universidad de San Carlos de Guatemala Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Mecánica, Guatemala, **noviembre de 2021**.
- [22] Refractories for Aluminum Electrolysis and the Cast House, Andrey Yurkov, Springer International Publishing AG **2015, 2017**.
- [23] Chapter 2.5 - Aluminum Production, Alton T. Tabereaux, Ray D. Peterson, Treatise on Process Metallurgy (Second Edition) Volume 3: Industrial Processes **2024**, Pages 625-676.

- [24] Graphite Foil Barrier Material for Reduction Cells with Improved Service Temperature Andrey Yurkov, Artem Malakho, and Victor Avdeev, TRAVAUX 50, Proceedings of the 39th International ICSOBA Conference, 22 - 24 November **2021**.
- [25] Fabricación de tubos de carburo de silicio para uso como cuerpo radiante en hornos y sistemas de calentamiento, Fabio Vargas, Esperanza López, Daniel López, Jaime Areiza, Mónica Monsalve, Dyna, Año 76, Nro. 157, pp. 233-242. Medellín, **Marzo de 2009**. ISSN 0012-7353.
- [26] Tesis aplicación de refractarios de microsilice en un horno de fusión de reciclado de aluminio, por Pablo Ortega Toledano, **septiembre 2017**.
- [27] Challenges in Raw Materials for Refractories, Rajib Nag, TRL Krosaki Refractories Limited, INDIA, Vol. 15, NO.4, July **2021**.
- [28] Estrategias de síntesis de alúmina a partir de escorias salinas de aluminio. Lucía Grande a, Miguel Ángel Vicente b, Sophia A. Korili a, Antonio Gil, Process Safety and Environmental Protection Volume 172, **April 2023**, Pages 1010-1028.
- [29] Silica composicional characterization of Ramiriquí Boyacá, Hugo Hernando Mendoza, Aura Janeth Barón González, Carlos Arturo Parra Vargas, Scientia et Technica Año XIII, No 36, **Septiembre de 2007**. Universidad Tecnológica de Pereira. ISSN 0122-1701.
- [30] Green synthesis of silica and silicon from agricultural residue sugarcane bagasse ash – a mini review, Lyle A. Septempera, Ntombizonke Kheswab, Ntalane S. SerokaORCID logo*and Lindiwe Khotseng, RSC Adv., **2023**, 13, 1370-1380.
- [31] The sedimentology of flint clay, W. D. Keller, Journal of Sedimentary Petrology, VOL. 51, NO. I, MARCH, **1981**, P. 0233—0244.
- [32] Effects of oxidation of SiC aggregates on the microstructure and properties of bauxite–SiC composite refractories Ren Bo, Sang Shaobain, Li Yawei, Xu Yibiao, Ceramics International 41 (**2015**) 2892–2899.
- [33] The physical and mechanical properties of alumina-based ultralow cement castable refractories A. Gungora, O. Celikcioglu, S. Sahina, Ceramics International 38 (**2012**) 4189–4194.

- [34] Fabrication of Refractory Materials from Coal Fly Ash, Commercially Purified Kaolin, and Alumina Powders Saidu Kamara, Wei Wang, and Chaoqian Ai, *Materials* **2020**, 13, 3406.
- [35] Assessment of Microsilica as a Raw Material for Obtaining Mullite–Silica Refractories Bagdaulet Kenzhaliyev, Alla Biryukova, Akerke Imbarova, Alma Uskenbaeva, Tolebi Dzhienalyev, and Abdul HafidzYusoff, *Processes* **2024**, 12, 200.
- [36] PROSPECTIVE TECHNOGENIC MINERAL RESOURCES FOR REFRACTORY PRODUCTION, V. A. Perepelitsyn,^{1,4} A. V. Yagovtsev,¹ V. N. Merzlyakov,² V. V. Kochetkov,² A. A. Ponomarenko,³ Z. G. Ponomarenko,¹ and A. Yu. Kolobov, *Refractories and Industrial Ceramics*, Vol. 60, No. 3, September, **2019**.
- [37] Sustainable silico-aluminous refractory wastes as an alternative raw material for hydraulic binder for foundry industry, Maria de Lourdes dos Santos Schackow a, Adilson Schackow b, Karoline Bastos Mundstock c, Marilena Valadares Folgueras a, *Cleaner Materials*, Volume 11, **March 2024**, 100228.
- [38] Resistencia a la compresión de concretos con escoria de alto horno. Estado del arte revisitado, J. A. Cabrera-Madrid¹ J. I. Escalante-García² P. Castro-Borges, *Revista ALCONPAT versión On-line ISSN* **2007-6835**.
- [39] Utilisation perspective on water quenched and air-cooled blast furnace slags. Sunil Kumar Tripathy, Jayalaxmi Dasu, Y. Rama Murthy, Gajanan Kapure, Atanu Ranajan Pal, Lev O Filippov, *Journal of Cleaner Production* 262 (**2020**) 121354.
- [40] Synergistic utilization of blast furnace slag with other industrial solid wastes in cement and concrete industry: Synergistic mechanisms, applications, and challenges Qingsen Zenga,^b Xiaoming Liua,^b Zengqi Zhanga,^b Chao Weia,^b Chunbao (Charles) Xuc, *Green Energy and Resources*, 1(**2023**)100012.
- [41] Refractory considerations Wear reasons and material choices of refractories for aluminium melting and holding furnaces, Ruth Engel, *Aluminium International Today*, May/June **2015**.
- [42] The Corrosion of Refractory Aggregates by Molten Aluminum Saied Afshar and Claude Allaire, *Aluminum Research Summary*, JOM May **2000**.

- [43] Refractories for the Aluminium Industry, Dr. I. N. Chakraborty, METAL ASIA 2/2022.
- [44] Additives and the Corrosion Resistance of Aluminosilicate Refractories in Molten Al-5Mg. M. Allahevrđi, S. Afshar, and C. Allaire, Aluminum Production Research Summary, JOM February 1998.
- [45] Effects of Different Calcium Compounds on the Corrosion Resistance of Andalusite-Based Low-Cement Castables in Contact with Molten Al-Alloy ESMAEIL ADABIFIROOZJAEI, ALI SAIDI, AHMAD MONSHI, and PRAMODKOSHY, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B, 400—VOLUME 42B, APRIL 2011.
- [46] Interfacial Reactions Between Anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) and Al 7075 Alloy at 850°C and 1150°C Esmaeil Adabifiroozjaei, Pramod Koshy, Ebad Rastkardar, and Charles C. Sorrell School of Materials Science and Engineering, UNSW Australia, Sydney, NSW 2052, Australia, Department of Materials Engineering, University of Tabriz, Tabriz, East Azarbaijan 51666-16471, Iran 2016.
- [47] Thermodynamic Modeling and Experimental Investigation of Refractory Materials Used in Aluminum Die Casting E. Cinkilic, M.P. Moodispaw, A.A. Luo, Chu Ryobi, P. Brancaleon, NADACA, 2020.
- [48] Partial replacement of a traditional raw material by blast furnace slag in developing a sustainable conventional refractory castable of improved physical-mechanical properties J.F. Lopez Perales, Jose E. Contreras, F.J. Vazquez Rodríguez, C. Gomez Rodríguez, L. Díaz Tato, F. Banda-Muñoz, Eden A. Rodríguez, Journal of Cleaner Production 306 (2021) 127266.
- [49] Conceptos básicos de la fundición de materiales reciclables de Aluminio, Jorge Pérez, David Jaramillo, Ricardo Ambriz, Victor H.Bravo, Wendy Avelino, CIDPROC CIITEC-IPN En proceso de elaboración, Versión del 28 de junio de 2024.
- [50] Thermal expansion of alkali halides at high pressure: NaCl as an example, K. Wang 9 R.R. Reeber, Phys Chem Minerals (1996) 23:354-360.
- [51] Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl_2O_4 spinel: An X-ray single-crystal study GIOVANNI B. ANDREOZZI, FRANCESCO

PRINCIVALLE, HENRIK SKOGBY, AND ANTONIO DELLA GIUSTA, *American Mineralogist*, Volume 85, pages 1164–1171, 2000.

- [52] *Refractories of Alumina-Silica System* Kausik Dana, Somnath Sinhamahapatra, Himansu Sekhar Tripathi and Arup Ghosh* Refractory Division, CSIR-Central Glass & Ceramic Research Institute 196, Raja S. C. Mullick Road, Kolkata – 700 032, India, 2014.