

# **SISTEMA $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . UNA HERRAMIENTA PARA LA ELECCION DE UN MATERIAL REFRACTARIO**

## **Resumen:**

Las materias primas utilizadas en la fabricación de materiales refractarios silicoaluminosos son de origen natural, como ser: las cuarcitas, arcillas refractarias, sillimanita, andalucita, cianita y bauxita. Para ser empleadas para estos fines deben tener cierto grado de refractariedad. También se utilizan para la fabricación de estos materiales, materias primas sintéticas como la mullita y el coridón.

Es fundamental analizar el comportamiento térmico a altas temperaturas y el efecto fundente de los "elementos claves" o impurezas aportadas por estas materias primas.

No solo es importante analizar el rol que juegan las impurezas, sino, además, que fases se han formado y como están distribuidas esas fases dentro del material refractario.

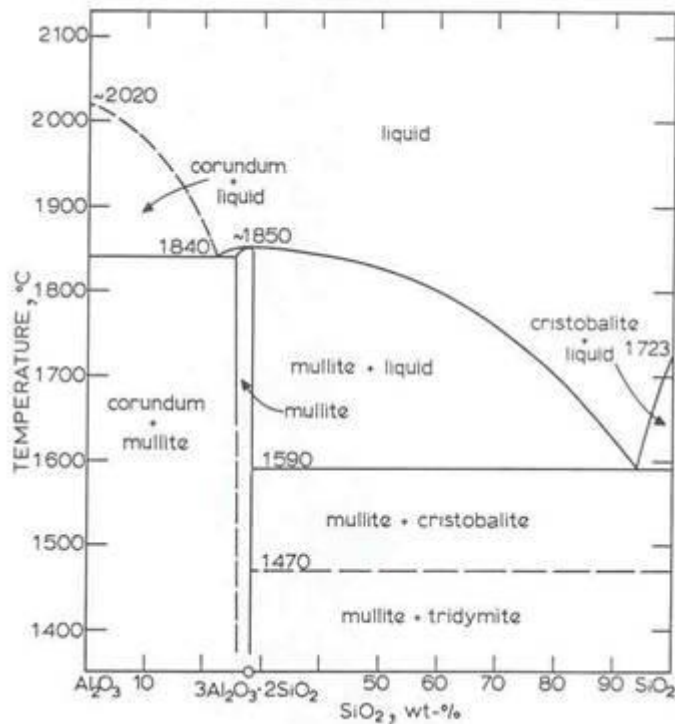
Fuimos consultados para estudiar dos muestras de diferentes procedencias de ladrillos de mullita para ser empleados en la bóveda de un horno de fusión para vidrio.

El objeto fue analizar la microestructura de ambas muestras y recomendar la más apta para su uso.

## **INTRODUCCIÓN:**

El sistema  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la mullita es el único compuesto estable dentro de dicho sistema y funde congruentemente a 1850 °C. Sobre la estequiometría de la reacción ha habido discusiones, incluso continúan en la actualidad.

**SISTEMA:  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$**



A partir del trabajo de De Aza - Cavallieri su estequiometría corresponde a la relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> igual a 3/2 (71,8 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y dicha mullita no presenta solución sólida con la SiO<sub>2</sub> pero si presenta solución sólida con la alúmina hasta contenidos del 74,3 %. Pese a su estabilidad, su existencia en la naturaleza es rara y no se conocen yacimientos explotables.

Actualmente y con vistas a la producción de refractarios, dos son las vías utilizadas:

- 1) Por electrofusión de sílice y alúmina dosificadas convenientemente.
- 2) Por sinterización a partir de mezclas de arcillas caoliníferas y alúmina o bauxitas.

El refractario se obtiene aglomerando la mullita, convenientemente granulada y clasificada, con pequeñas cantidades de arcilla plástica y alúmina reactiva, o bien, con mezclas de alúmina activadas, sílice volátil y un aglomerante orgánico para lograr la consistencia adecuada del producto antes de cocción. Las impurezas que pueden afectar la refractariedad de estos materiales serán las aportadas por las materias primas en el siguiente orden:



Un hecho de resaltar en los refractarios de mullita es la importancia que encierra la determinación analítica de la relación Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, es decir si la relación es menor de 3/2 (71,8 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la primera formación de fase líquida es a los 1595 °C punto invariante del sub sistema SiO<sub>2</sub> - Mullita, en cambio si la relación es mayor incluso si supera ligeramente el margen de solución sólida

(74,3 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) la temperatura de primera formación de fase líquida es de 1840 °C solo 10 °C por debajo del punto de fusión de la mullita pura.

### CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS REFRACTARIOS:

Para realizar la caracterización de cada uno de los ladrillos (ladrillo A y ladrillo B) se llevaron a cabo los siguientes ensayos:

#### Análisis químico:

El análisis de las muestras se llevó a cabo utilizando la siguiente metodología: Fluorescencia de rayos X dispersivo en longitud de onda, empleando como método de preparación de las muestras la fusión automática con tetraborato de litio como fundente y utilizando materiales de referencia certificados para su calibración y validación.

Los valores se encuentran en la tabla siguiente:

Analito	Ladrillo A	Ladrillo B
SiO <sub>2</sub> (g/100g)	19,33	21,71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100g)	79,7	76,3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g/100g)	0,20	0,39
TiO <sub>2</sub> (g/100g)	0,05	0,14
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (g/100g)	0,02	0,04
MnO (g/100g)	0,01	0,01
CaO (g/100g)	0,13	0,24
MgO (g/100g)	0,06	0,15
K <sub>2</sub> O (g/100g)	0,01	0,62
Na <sub>2</sub> O (g/100g)	0,34	0,24
SO <sub>3</sub> (g/100g)	< 0,01	< 0,01
Pérdida por calcinación a 1000 °C (g/100g)	0,10	0,14

#### Porosidad y densidad aparente:

Se realizó el ensayo según norma IRAM N° 12510. Los valores obtenidos se encuentran en la siguiente tabla:

Ladrillo	Porosidad (%)			Densidad aparente (Kg/m <sup>3</sup> )		
	Máx.	Min.	Promedio	Máx.	Min.	Promedio
A	14,7	14,2	14,4	2635	2624	2630
B	21,4	21,2	21,3	2521	2514	2518

#### Difracción de rayos X:

Se obtuvieron los difractogramas a partir de preparaciones "no orientadas" de las muestras globales utilizándose un difractor Philips X'Pert MPD con

rango de barrido  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $70^\circ$  a una velocidad de  $2^\circ/\text{min}$ . Los datos obtenidos se observan en la siguiente tabla:

Ladrillo	Componentes minerales principales
A	Mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) - Corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
B	Mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) - Corindón ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

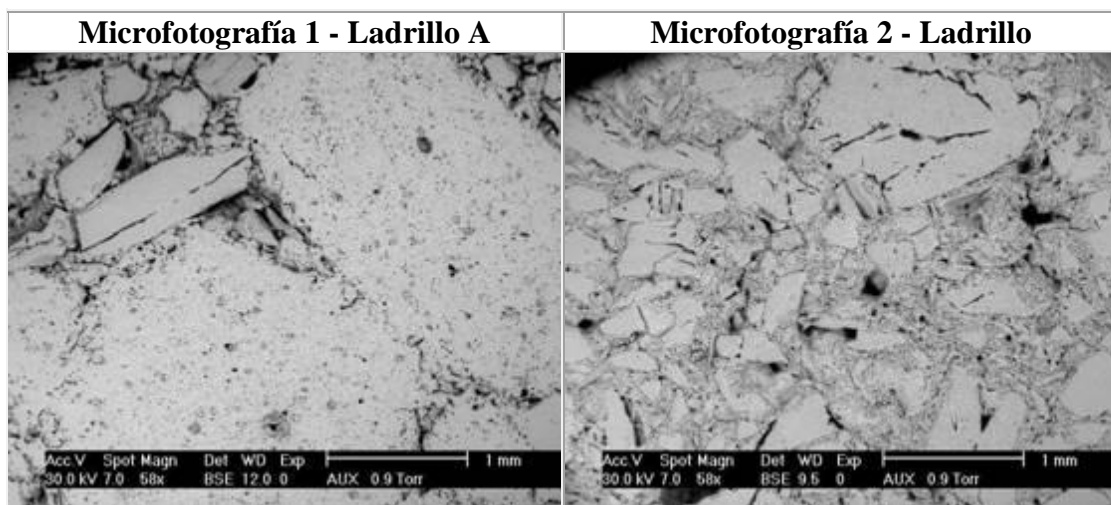
### Microscopía electrónica de barrido:

Se obtuvieron probetas de cada muestra mediante el corte con disco diamantado. Ambas muestras se pulieron con polvo de carburo de silicio hasta malla 600, para realizar la observación en el microscopio electrónico de barrido ambiental Marca Philips modelo ESEM XL30. Dicho equipo tiene adosada una microsonda dispersiva en energía para hacer el microanálisis de las distintas fases observadas.

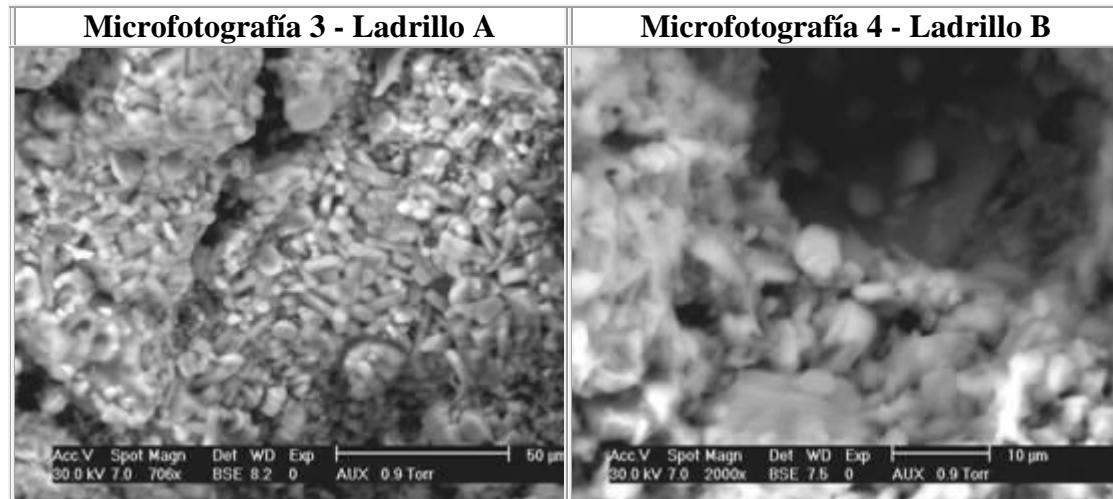
### DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS:

Para evaluar las diferencias que existen entre los valores obtenidos de los ensayos en los ladrillos A y B es necesario analizar las características fisicoquímicas del material, y estas dependerán no solo de su composición química y mineralógica sino de cómo están distribuidas las fases, es decir, de su microestructura.

Del análisis de los datos de porosidad y densidad aparente, podemos deducir que las muestra tienen estructuras diferentes. El ladrillo A tiene una menor porosidad y mayor densidad, es decir, una estructura más cerrada que el ladrillo B, esto se confirma observando las microfotografías 1 y 2 (vista general ladrillo A y ladrillo B respectivamente).

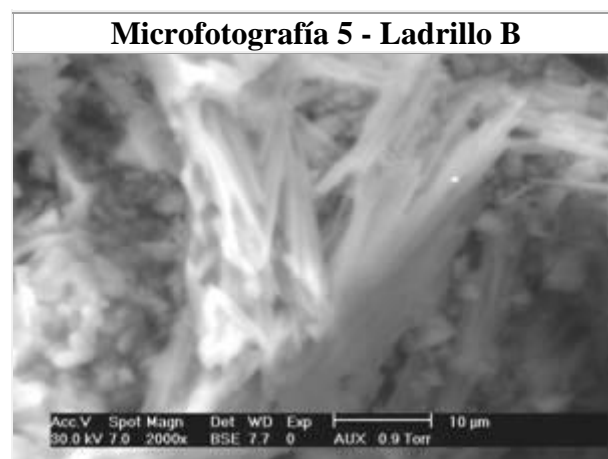


Si observamos la microestructura de ambas muestras (microfotografías 3 y 4), todas ellas estaban formadas por mullita con una relación de  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  mayor de 3/2, cuyas composiciones (microanálisis 1 y 2) se encontraban en el sub sistema mullita - coridón. Esto implica que la temperatura de primera aparición de fase líquida es de 1840 °C.



ÓXIDOS	MICROANÁLISIS 1	MICROANÁLISIS 2
	(% en masa)	(% en masa)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	77,41	76,76
$\text{SiO}_2$	22,59	23,24

Pero en el ladrillo B, además se encontraron zonas con mullita de relación menor a 3/2 (microfotografía 5 y microanálisis 3), lo que significa que la primera formación de líquido tendrá lugar a 1595 °C unos 254 °C por debajo de la temperatura de fusión de la mullita pura.



ÓXIDOS	MICROANÁLISIS 3 (% en masa)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,16
SiO <sub>2</sub>	38,84

Si además, tomamos en cuenta los álcalis (sodio y potasio) como impureza más perjudicial como indica el análisis químico, nos encontramos que la temperatura de formación de fase líquida de esta mullita es de 985 °C como indica el sistema ternario Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>O.

### SISTEMA SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>O

