

5
250



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**"EFECTO DEL CaO SOBRE REFRACTARIOS
SILICO-ALUMINOSOS"**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO METALURGICO

P R E S E N T A

JUAN FROYLAN CUADROS DOMINGUEZ



MEXICO, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

Resumen del tema-----	0
Capitulo I.- INTRODUCCION.	
1.1.- Planteamiento del problema	
1.2.- Objetivo	
1.3.- Hipótesis-----	1
Capitulo II.-ANTECEDENTES TEORICOS.	
2. 1.-Alumina-----	2
2. 2.-Mulita-----	3
2. 3.-Cuarzo-----	5
2. 4.-Oxido de calcio-----	7
2. 5.-Difraccion de Rayos -X-----	8
2. 6.-Factores que afectan los refractarios disminuyendo su tiempo de vida-----	16
2. 7.-Escorias y Refractarios-----	18
2. 8.-Propiedades termodinámicas-----	21
2. 9.-Gases en la escoria-----	32
2.10.-Propiedades físicas de las escorias-----	33
2.11.-Resistencia a las escorias-----	43
Capitulo III.-PARTE EXPERIMENTAL.	
3.1.-Diseño experimental-----	45
3.2.-Ataque de la muestra-----	48
3.3.-Equipo empleado-----	49
Capitulo IV.-RESULTADOS.	
4.1.-Resultados de las muestras seleccionadas y atacadas-----	50
4.2.-Análisis de resultados (fig. 14,15,16)-----	55
4.3.-Análisis de resultados (fig. 17,18,19)-----	59
4.4.-Análisis de resultados (fig. 20,21,22)-----	63
4.5.-Conclusiones-----	66

CAPITULO V.-APENDICE Y BIBLIOGRAFIA.

TABLA DE REFERENCIA-----67

TablaA.1, Fases cristalinas - TablaA.2, Propiedades físicas del ladrillo REG- TablaA.3, Propiedades físicas del ladrillo refractario empire M.- TablaA.4, Clasificación comercial de refractarios Green S.A de C.V para ladrillos refractarios-TablaA.5, Medidas normales para ladrillos refractarios comerciales - TablaA.6, Tipos de enlaces y fuerzas de atracción entre cationes y aniones O^{2-} - TablaA.7, Energia libre estandar de algunas reacciones encontradas en procesos de metalurgia ferrosa- TablaA.8, Propiedades termodinámicas del sistema $CaO-Al_2O_3$ - TablaA.9, Clasificación de ladrillos refractarios silico-aluminosos y alta alumina de acuerdo con la clase y subdivisiones para cada tipo - Norma ANSI/ASTM C 27-70 para ladrillos refractarios silico-aluminosos.

BIBLIOGRAFIA-----80

RESUMEN DEL TEMA

El presente trabajo discute las relaciones de fase existentes entre el óxido de calcio y diferentes ladrillos silico-aluminosos. Entendiéndose con el término de "ladrillo silico-aluminoso" toda la gama que comprende el diagrama de equilibrio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y no como lo clasifica la norma ASTM. C 27-70 descrita en el apéndice.

Se determinan las temperaturas máximas de trabajo de estos refractarios tomando en cuenta el diagrama de equilibrio binario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otro lado se canaliza teóricamente el efecto del óxido de calcio sobre diversos refractarios silico-aluminosos utilizando el diagrama de equilibrio ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Se determina experimentalmente el efecto del óxido de calcio sobre dichos refractarios sacados de hornos industriales y se comparan con el análisis teórico. Se comparan los resultados con difracción de Rayos - X.

Por último se hacen sugerencias acerca de la posibilidad de utilizar los refractarios en hornos cuya carga contenga óxido de calcio.

I. - INTRODUCCION.

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA:

Debido al poco desarrollo existente en el estudio de los refractarios en México, es común observar hornos metalúrgicos que trabajan bajo condiciones inadecuadas de servicio en lo que se refiere a la interacción de cargas fundidas y el material de revestimiento. Estas condiciones redundan en ciclos de trabajo cortos con la consiguiente disminución en la productividad.

Entre los factores que se pueden considerar críticos para el buen funcionamiento de un horno está el ataque de escorias fundidas sobre el revestimiento y el difícil control de temperaturas que por lo general son elevadas en los procesos metalúrgicos.

Es bien sabido que un proceso en el cual se utiliza óxido de calcio, el revestimiento deberá tener carácter básico, sin embargo, aun cuando las cargas no utilicen el óxido de calcio, las escorias tienen cierta porción del mismo, el cual afecta en distintas formas al revestimiento.

OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es analizar el efecto de diferentes proporciones de CaO sobre refractarios silico-aluminosos definidos por el diagrama de equilibrio $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes temperaturas y dar criterios para minimizarlo.

HIPOTESIS

Se puede minimizar el efecto del óxido de calcio sobre los ladrillos silico-aluminosos prediciendo las fases que se forman a diferentes temperaturas utilizando el diagrama de equilibrio ternario $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ y comprobando la formación de los mismos con difracción de Rayos-X, es decir, se puede predecir temperaturas máximas de trabajo.

II.- ANTECEDENTES TEORICOS.

ALUMINA

La Alúmina (Al_2O_3) es un material que aparece dentro de diversas formas cristalinas del cual $\alpha-Al_2O_3$ es el más estable en condiciones naturales; se forma en un amplio rango de temperaturas (500-1500°C), mineralógicamente se conoce $\alpha-Al_2O_3$ como corindón.

$\beta-Al_2O_3$ pertenece al sistema cristalino hexagonal es estable, a temperatura muy elevada; la transformación de $\alpha-Al_2O_3$ en $\beta-Al_2O_3$ se produce a temperaturas del orden de 1500-1800°C. Esta modificación se constituye durante un enfriamiento muy lento de la fusión de Al_2O_3 . La $\gamma-Al_2O_3$ pertenece al sistema cristalino cúbico con una estructura cristalina de tipo espinela; se obtiene artificialmente calentando el hidrato de óxido de aluminio (boehmita) hasta temperaturas inferiores a 950°C, a temperatura más elevada se transforma en $\alpha-Al_2O_3$.

La alúmina (Al_2O_3) presenta una composición química; oxígeno=47.1 aluminio=52.9 teniendo una dureza del orden de 9 en la escala de Mohs y un peso específico = 3.95 - 4.10 se clasifica con el nombre de corindón (Al_2O_3); en forma artificial funde a 2040°C. Aunque aparece comúnmente asociada con silicatos, arcillas, feldespatos, cianita y muchos otros minerales, las principales fuentes de alúmina pura y alúmina hidratada son naturales.

Debido a su dureza el corindón tiene aplicaciones como material abrasivo, empleándose en la fabricación de discos de esmeril, papel lija, polvos para pulir metales. Dentro de las aplicaciones con cerámicas se utiliza para fabricar refractarios, utilizándose generalmente cuatro tipos de alúmina; calcinadas, tabuladas, fundidas e hidratadas para los productos cerámicos.

Cuando se adicionada la alúmina a arcillas calientes aumenta la refractariedad. En forma tabular se utiliza para aumentar la alúmina de refractarios y la alúmina fundida constituye la base de materiales dentro de una clase de refractarios especiales. Para contenidos de alúmina 85 a 90% utilizados en forma de ladrillos refractarios. La alúmina calcinada se adiciona a la cianita (Al_2SiO_5) para ajustar la sílice alúmina durante el cambio a mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) durante la fusión.

MULITA

La mulita ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) es un mineral que raramente se encuentra en forma natural, pero es común encontrarlo en forma sintética. Se genera en muchos productos silico-aluminosos tales como refractarios de arcilla y porcelana durante la cocción, frecuentemente se forma como agujas microscópicas empotradas en la fase vidriosa del cuerpo cerámico.

Es el único compuesto estable formado en los productos de alumina-silice, se presenta en algunas cantidades en los productos cerámicos aluminio-silicato.

La formación de la mulita es considerada benéfica debido a que proporciona rigidez a la estructura, esta formación depende de varios factores como:

La relación de alumina-silice en la composición original, el tamaño de la partícula, el grado de mezclado, la temperatura de cocción, velocidad de enfriamiento y la presencia de vidrio auxiliar formando fundentes.

Se forma también en la reacción de la cara interna de los refractarios tipo alumina o arcilla en contacto con vidrio o escoria fundida.

El término mulita sintética se usa actualmente para identificar una clase de agregado o granos sinterizados en el sistema alumina-silice, teniendo una estructura de mulita altamente desarrollada pero derivada principalmente de otras materias primas como el grupo de la silimanita.

La mulita es una forma cristalina de tres aluminas y dos silices tiene una gravedad específica de 3.56, la mulita es muy refractaria, se rompe en corindón y silice cerca de los $1810^{\circ}C$.

Un refractario propiamente hecho con cristales bien desarrollados de mulita, exhibirán las siguientes propiedades:

- a) Alto punto de fusión
- b) Resistencia inusualmente alta al choque térmico
- c) Baja y regular expansión térmica
- d) Excepcional estabilidad de volumen
- e) Alta resistencia a la carga en caliente
- f) Resistencia a la escoria

Un cierto porcentaje de mulita se forma cuando una mezcla de alumina y silice se calienta suficientemente. El porcentaje máximo teórico se forma cuando la mezcla contiene aproximadamente 72% de alumina y 28% de silice, si hay menos alumina se forma una cantidad menor de mulita, despreciando el exceso de silice con resultados indeseables, si se presenta un exceso de mulita se formara corindón (alumina cristalina), el cual tiene excelentes propiedades refractarias.

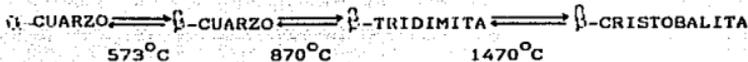
La mulita pura es única siendo el único compuesto de alumina y silice estable en altas temperaturas, es químicamente inerte y tiene un buen soporte a la carga casi en su punto de fusión.

Dentro de los estudios experimentales de Muzdiyanski y Bronn (Ref. 6) citada en la bibliografía, preparan mulita a partir de alcoxido metálico mediante el proceso sal-gel, obteniendo un cerámico compacto de grano fino y concluyen que esta estructura de grano fino es la responsable de la alta resistencia mecánica y excelente resistencia al choque térmico.

Por su parte Rishud y colaboradores (Ref.7) efectuaron tratamientos térmicos en refractarios de mulita concluyendo que al calentar a 1855° C la mulita funde incongruentemente para formar $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + líquido.

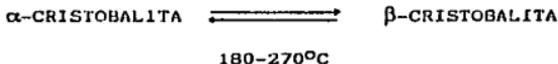
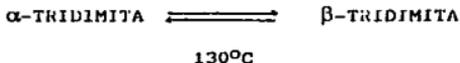
SiO₂ (CUARZO)

Por su estructura cristalina dichos minerales ocupan una posición muy especial entre los óxidos. De las modificaciones poliformas de SiO₂; cuarzo, tridimita y cristobalita sus modificaciones suelen designarse con letras griegas α, β



===== FUSION
1713°C

Además se conocen las siguientes transformaciones enantiotropas de tridimita y la cristobalita en la esfera de bajas temperaturas en estado muy sobreenfriado:



CUARZO: SiO₂

Esta modificación estable a bajas temperaturas suelen denominarse simplemente cuarzo y es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre.

Su temperatura de fusión del cuarzo es 1713°C

El cuarzo tiene varias aplicaciones

a) El cuarzo fundido se emplea en la fabricación de vasijas químicas, de gran resistencia a las altas temperaturas o a los ácidos, así como las lámparas de cuarzo usadas en medicina para el tratamiento con rayos ultravioleta.

b) En la industria cerámica y de vidrio; para la fabricación de vidrio y la producción de porcelana y loza..

c) En la producción de carburo de silicio (SiC) de gran dureza (mayor que el corindón) es empleado como material abrasivo.

d) Las finas arenas de cuarzo se emplean en las máquinas de chorro de arena para el pulido de superficies metálicas y de piedras, así como para cortar rocas.

CRISTOBALITA: (SiO₂)

SiO₂ En forma cristalina de Silice, formada por tratamiento de calor a 1470°C, la cristobalita es un mineral natural raramente es el mismo. Pero es importante dentro de la industria cerámica porque forma muchos componentes cerámicos durante el calentamiento, el cambio desde cuarzo a cristobalita implica una expansión de poco más del 14%.

CaO:

(Oxido de Calcio) CaO tiene un peso de Mol de 56 y peso específico 3.4, la cal (CaO) es dada en la naturaleza, su principal fuente es el carbonato de calcio, y se encuentra en forma de calcita localizada en muchas partes del mundo, la caliza puede variar para carbonatos de calcio puro o dolomita CaMg (CO₃)₂, comercialmente la cal puede contener un 45% de oxido de magnesio MgO y con impureza de sílice, óxido de hierro y alumina y se clasifican de acuerdo con el contenido de CaO y MgO, en compuestos cerámicos es encontrada con coloración blanca.

Un sin fin de terminos generalmente son empleados para definir las diferentes variedades de la piedra caliza basadas sobre diferencia del origen, textura y composición, la calcita oolítica consistente en pequeños bordes de grano de carbonato de cal y yeso es usualmente empleada para revestimientos de hornos. El CaO en la forma de hidróxido de calcio Ca(OH)₂ es utilizado en la producción de ladrillos de sílice, estos son mezclados e adicionados dentro de la hornada. Altos contenidos de calcio dentro de piedras calizas de fino grano pueden ser adheridas. En el precalentamiento de arcilla utilizadas en la elaboración de ladrillos de arcilla la caliza en forma de nodulos de cualquier tamaño de partícula pueden fracturar la cara exterior del ladrillo, este nocivo efecto puede ser minimizado con la reducción del tamaño de la calcita.

DIFRACCION DE RAYOS - X

Se sabe hoy en día que los Rayos-X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho menor, la unidad de medición en la región de Rayos-X, es el Angstrom (A°) igual a 10^{-8}cm .

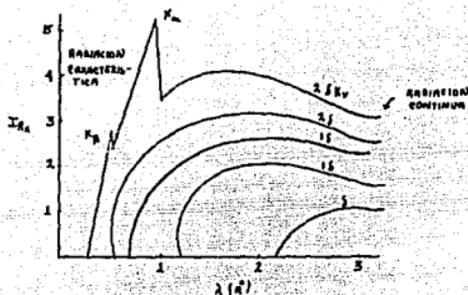
La parte del espectro electromagnético que queda entre la luz ultravioleta y la radiación gama se llama región de Rayos-X que tienen un rango aproximado de longitud de onda entre 0.1 y 100 A° , se produce usualmente por una desaceleración rápida de electrones en movimiento, los cuales convierten su energía de movimiento en cuantos de radiación. Se sabe también que los Rayos-X con longitud de onda aproximadamente a un Angstrom son emitidos por isótopos radiactivos.

La radiación electromagnética, tal como un haz de Rayos-X, transporta energía y la velocidad de flujo de esta energía a través de la unidad de área perpendicular a la dirección del movimiento de la onda se llama intensidad, el valor promedio de la intensidad es proporcional al cuadrado de la amplitud de la onda.

Los Rayos-X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética se desacelera rápidamente, para este propósito se utilizan electrones. La radiación se produce en un tubo de Rayos-X, el cual contiene una fuente de electrones y los electrodos metálicos. El alto voltaje mantenido entre estos electrodos lanza rápidamente los electrones hacia el ánodo golpeándolo con gran velocidad. Los Rayos-X se producen en un punto de impacto y se irradian en todas direcciones, la energía cinética de los electrones en el impacto es dada por

$$KE = eV = \frac{1}{2} m v^2$$

La mayoría de la energía cinética de los electrones que golpean el ánodo se convierte en calor y menos del 1% se transforma en Rayos-X, cuando los Rayos-X que salen del ánodo se analizan, se encuentra que consisten de una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de la intensidad con la longitud de onda dependen del voltaje del tubo.



La intensidad es cero en cierta longitud de onda, llamada θ el límite de onda.

El espectro continuo es debido a la rápida desaceleración de los electrones golpeando el ánodo

$$\lambda = \frac{12.4 \times 10}{V}$$

Quando se eleva el voltaje en un tubo de Rayos-X hasta un valor característico, aparecen máximos de intensidades a cierta longitud de onda, sobre puesta en el espectro continuo, llamada líneas características K.L.M., todas estas líneas forman el espectro característico ($K\alpha_1, K\alpha_2, K\beta_3$) los componentes $\alpha_1, \alpha_2, \beta_3$ tienen longitud de ondas muy cercanas de tal forma que no siempre se resuelven como líneas separadas, si se resuelven se llaman de doble y si no se resuelven, línea $K\alpha$ la intensidad de una línea característica, medida sobre el espectro continuo depende de la corriente i y de la cantidad en la cual el voltaje aplicado exceda el voltaje crítico de excitación.

Mientras que el espectro continuo aparece debido a la rápida desaceleración de los electrones por el cátodo, el origen del espectro característico descansa en el material del ánodo por sí mismo.

Quando los Rayos-X encuentran materia, parte son transmitidas y parte son absorbidas. La disminución fraccional en intensidad I de un Rayo-X que pasa a través de una sustancia homogénea es proporcional a la distancia atravesada.

Cuando los Rayos-X de una frecuencia dada golpean a un átomo, interactúan con sus electrones haciendo que vibren con la frecuencia del haz de Rayos-X como los electrones se vuelven cargas electricas vibratorias, ellos retransmiten los Rayos-X sin cambio en frecuencia. Estos rayos reflectados se alejan de los átomos en cualquier dirección. En otras palabras, los electrones de un átomo dispersan los haces de Rayos-X en todas direcciones.

DESCRIPCION DE UN METODO DE DIFRACCION

Para poder describir cualquier método de difracción, es necesario especificar la longitud de onda, textura de especimen, T y P, orientación, condiciones de movimiento y tipo geometría del medio del registro, esto se puede resumir en tres puntos

- 1.- Longitud de onda o rango de longitud de onda usados más geometría de haz incidente.
- 2.- Textura, temperatura, presión, orientación y condiciones de movimiento relativo al haz incidente y al medio de registro.
- 3.- Tipo y geometría del medio de registro.

Clasificación de las principales técnicas de difracción de Rayos-X

I.- Método de cristal fijo.

II.- Método de cristal simple en movimiento y filme o detector estacionario.

III.- Método de cristal simple en movimiento y filme o detector en movimiento.

IV.- Método de orientación al azar.

El método empleado en la realización de este trabajo es el método de orientación al azar. Especialmente el método de polvos o Beye-Scherrer el cual se describe a continuación.

METODO DE BEBYE-SCHERRER O DE POLVO

En este método se debe tener cuidado de que la probeta contenga no un cristal, sino más de varios cientos de cristales orientados al azar, la probeta puede ser bien un pequeño alambre policristalino del material deseado, o polvo finamente molido del material, contenido en un tubo de plástico, celulosa o vidrio, en cualquier caso el agregado cristalino consiste de un cilindro de unos 0.5 mm. de diámetro con cristales de aproximadamente 0.1 mm. de diámetro o menores. En el método de Beybe-Scherrer, como en el método rotatorio del monocristal, el ángulo θ es la variante; la longitud de onda permanece constante. En el método de polvo se obtiene una variación de θ , no por la rotación de un simple cristal sobre uno de sus ejes, sino por la presencia de muchos cristales pequeños orientados al azar en el espacio dentro de la probeta. El método del polvo es, en efecto una herramienta poderosa para determinar la estructura cristalina de un material.

Dado que cada material cristalino tienen sus propios ángulos de Bragg característicos, es posible identificar las fases cristalinas desconocidas de los materiales con la ayuda de las reflexiones de Bragg, la identificación de cada fase cristalina desconocida en un material se puede lograr haciendo coincidir el diagrama de los ángulos de Bragg de la probeta de polvos y las intensidades reflectadas de sustancias desconocidas con la tarjeta del índice apropiada. El método es bastante análogo a un sistema de identificación de huellas digitales y constituye un importante método de análisis químico cualitativo.

La difracción de Rayos-X provoca una excelente verificación experimental de las estructuras cristalinas.

Los ángulos de difracción nos permiten decifrar estructuras cristalinas con alto grado de precisión.

Distancias interplanares

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

a=constante de red

h,k,l,=índices de los planos

Ley de Bragg:

Cuando los Rayos-X encuentran un material cristalino, son difractados por los planos de los átomos (o de los iones) dentro del cristal, el ángulo de difracción θ depende de la longitud de onda λ de los Rayos-X de la distancia d entre los planos

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

λ = longitud de Onda

n = número arbitrario

d = distancia interplanar

θ = ángulo de incidencia o reflexión del haz de Rayos-X

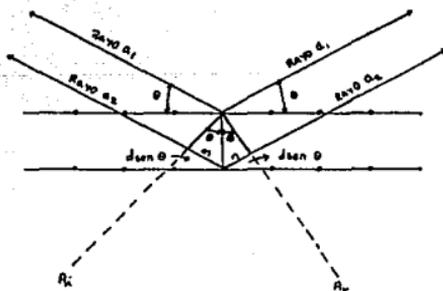


Figura No. 3 Ley de Bragg

EL ESPECTROMETRO DE RAYOS-X

El espectrómetro de Rayos-X es un instrumento que mide la intensidad de las reflexiones de Rayos-X desde un cristal con un dispositivo electrónico, tal como un contador Geiger o cámara de ionización, en lugar de una película fotográfica.

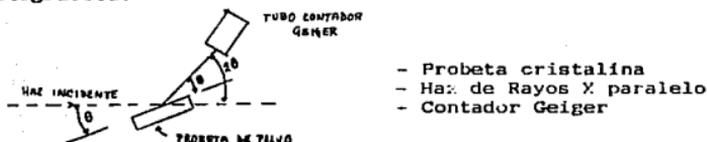


Figura No. 1
Espectrómetro de Rayos-X

El aparato está dispuesto en tal forma que giran tanto el cristal como el dispositivo medidor de intensidad (contador Geiger), sin embargo el contador se mueve siempre a una velocidad doble que la de la probeta, lo que mantiene al dispositivo registrador de intensidad al ángulo apropiado durante la rotación del cristal de manera que pueda recoger cada reflexión de Bragg según aparezca. En los modernos instrumentos de este tipo, el dispositivo medidor de intensidad se conecta a una gráfica registradora, a través de un sistema amplificador apropiado, donde se registra la intensidad de la reflexión sobre una gráfica por medio de una pluma, en esta forma se obtiene un trazado gráfico de las intensidades contra el ángulo de Bragg.

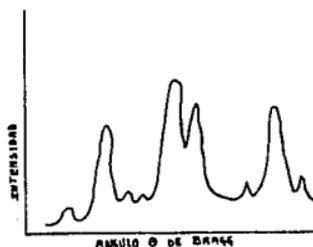


Figura No. 2
El espectrómetro de Rayos X registra sobre una gráfica la intensidad reflejada como una función del ángulo de Bragg. Cada cresta de intensidad corresponde a un plano cristalográfico en una posición reflectante.

Con este método pueden hacerse tanto el análisis químico cualitativo como cuantitativo.

FACTORES QUE AFECTAN LOS REFRACTARIOS DISMINUYENDO SU TIEMPO DE VIDA

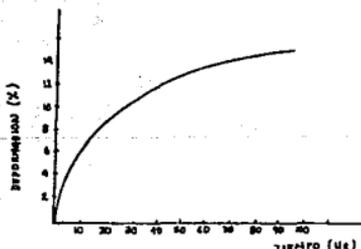
1.- TERMICOS:

Los factores térmicos van combinados siempre con el tiempo y suponen dos tipos de ataque, la carga térmica y la disgregación por choque térmico.

a) LA CARGA TERMICA: Es el efecto tiempo-temperatura por el que se desarrollan fases líquidas en la matriz del refractario. Dependiendo del porcentaje de fases líquidas presentes, se tendrá un ablandamiento total (fusión) o una deformación física del material debida a la carga que soporta. Dicha deformación depende de la carga, la temperatura y el tiempo.

Figura No. 4

Ladrillo de alta calidad con un equivalente como perimétrico Orto 33 correspondiente a una temperatura de fusión 1743°C cuando se somete a una carga 1.76 Kg/cm^2 a 1450



Quando un material refractario es sujeto a cambios bruscos de temperatura, se generan esfuerzos mecánicos debidos a la expansión o contracción súbita de la carga expuesta, estos esfuerzos mecánicos junto con el alto módulo de elasticidad del refractario, tienen como resultado la formación de grietas que con el paso del tiempo producen desmoronamientos en el material a este fenómeno se conoce como disgregación por choque térmico.

2.- FACTORES QUIMICOS:

El ataque químico al refractario es un caso de reacción heterogénea; estas reacciones se caracterizan porque existen presentes dos o más fases entre los productos o los reactivos.

En el caso de ataque al refractario la secuencia es la siguiente:

a) La especie atacante (reactivo) se transporta hacia el punto de reacción

b) Ocurre la reacción (ataque)

c) Los productos se desprenden del punto de la reacción (disgregación)

d) Dependiendo del tipo de reacción, exotérmica o endotérmica, habrá generación o absorción de calor.

En el caso de hornos de arco eléctrico el ataque químico más severo es efectuado por la escoria.

3.- FACTORES MECANICOS:

Los factores que provocan el desgaste de tipo mecánico son fundamentalmente dos: El que ocurre en los recargues de chatarra y el debido a la erosión del metal líquido y de la escoria en movimiento. Cabe mencionar que el impacto directo de la chatarra de alta densidad en la solera del horno puede causar agrietamientos y disminuir la vida del refractario.

ESCORIAS Y REFRACTARIOS

Las escorias son mezclas fundidas formadas por óxidos y silicatos metálicos que pueden contener fosfatos o boratos. Las escorias pueden contener también sulfuros, carburos o haluros.

Las escorias se forman durante la fusión de las menas o durante la refinación de los metales brutos y, generalmente contienen elementos que no reducen durante el proceso de reducción o elementos que se oxidan durante el proceso de refinación. Entonces, la escoria recoge algunos de los componentes indeseables en la mena y debido a su inmiscibilidad con el fundido metálico se separa el metal deseado de sus componentes indeseables.

Para dar a la escoria los valores deseados de punto de fusión, viscosidad, densidad o propiedades químicas se añaden "fundentes". Los fundentes comunes en la fabricación de hierro y acero o la cal y la magnesita; espatoflour en la refinación de acero.

Los refractarios son materiales resistentes al calor que se utilizan como recubrimientos de hornos. Al igual que las escorias, los refractarios están compuestos generalmente de los óxidos de los metales menos nobles; sílice, alumina, magnesita, cal u óxido de cromo, pero en este caso la composición se diseña para que produzca los más altos puntos de fusión posible.

El sistema $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ interesa particularmente para conocer las escorias del alto horno, pero constituyen también la base de los refractarios de alumina-sílice, de la cristalería y de la fabricación del cemento portland.

La mayoría de las escorias de alto horno caen dentro de la primera región, mientras que la segunda corresponde a las denominadas escorias de aluminato de cal, las cuales, se forman durante la fusión de ciertas menas de alta alumina con cal.

En el sistema sílice-alumina los puntos de fusión raramente caen por debajo de 1600°C . Esto forma la base de los refractarios de alumina-silicato; ladrillos de arcilla refractaria de mullita y con alta alumina.

REFRACTARIOS

Propiedades importantes para definir el valores de las materiales refractarios:

- 1.- Punto de fusión
- 2.- Resistencia mecánica a alta temperatura
- 3.- Resistencia al choque térmico
- 4.- Resistencia a los metales y escorias fundidos
- 5.- Resistencia a la oxidación y la reducción
- 6.- Estabilidad durante el almacenamiento
- 7.- Costo

La sílice y la arcilla refractaria se llaman frecuentemente refractario ácido, en tanto que la magnesita, la dolomita cocida y la fosforita se denominan básicos. La alumina y la cromita se llaman a veces refractarios neutros.

Los ladrillos de arcilla refractaria se fabrican a partir de una mezcla de ladrillo previamente quemado y triturado y de arcilla refractaria bruta con la cual se evita un encogimiento excesivo durante el cocimiento. El cocimiento final de la mayoría de los ladrillos se efectúa a temperaturas entre 1300° C. y 1700° C.

Cuando se utilizan ladrillos refractarios, por ejemplo, para revestimiento interno de un horno, se pega unos a otros con mortero el cual tiene generalmente la misma composición que el ladrillo.

Los ladrillos aislantes tienen menor resistencia mecánica que los ladrillos densos y son menos resistentes hacia las escorias, así estos se usan en las capas más externas del revestimiento del horno. Los puntos de fusión más elevados se obtienen en el caso de los óxidos puros y se incrementan en el orden SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , CaO , MgO .

La adición de sílice a la alumina produce una ligera disminución en el punto de fusión y se forma la fase mullita con un punto de fusión bastante elevado.

Los refractarios industriales raramente son puros, no tienen puntos de fusión bien definidos si no una región de ablandamiento. Esta región está determinada no sólo por el diagrama de fase de los componentes principales, si no también por la presencia y distribución de impurezas.

Los ladrillos de arcilla refractaria, los cuales son principalmente aluminosilicatos ya comienza a ablandarse entre 1400 y 1500°C dependiendo de su contenido de alumina y de su pureza, mientras que a partir del diagrama de fase, el ablandamiento deberá ocurrir a la temperatura eutectica de 1590°C. La temperatura de ablandamiento depende también de si el ladrillo es una mezcla de fase equilibrada o no. Un ladrillo de alta alumina por ejemplo 80% de Al_2O_3 puede ser una combinación estable de corindón y mullita o inestable de corundo y silice. El segundo tendrá una menor temperatura de fusión.

PROPIEDADES TERMODINAMICAS

A 1600°C. se observa que la actividad de la sílice disminuye rápidamente cuando el contenido de cal excede al metasilicato, CaSiO_3 y que es muy pequeña en escorias muy básicas, consecuentemente, la actividad de la cal pasa desde valores muy elevados para las escorias básicas hasta valores muy pequeños en el caso de escorias ácidas. La actividad de la alumina disminuye menos rápidamente desde la unidad para escorias saturadas. Con alumina hasta cero en el caso de fundidos de cal-silicato.

Las escorias con alto contenido de cal se denominan básicas y las que contienen una alta cantidad de sílice se llaman ácidas. Si se pone en agua escoria solidificada finalmente molida, la solución mostrará un Ph mayor en el caso de las escorias ricas en cal que en el de la escoria rica en sílice.

En el caso de escorias líquidas, se ha sugerido utilizar la actividad de ion oxígeno para medir la basicidad de la escoria. Sin embargo, la actividad de ion oxígeno no puede medirse sola, solo puede medirse las actividades de los óxidos neutros, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 etc. así, no existe medida absoluta alguna de la basicidad de una escoria y las basicidades de dos óxidos no pueden ser comparadas en una escala absoluta. Lo que puede hacerse es comparar las afinidades de los distintos óxidos para un sílice, por ejemplo, tal y como se expresa por la energía de Gibbs de formación de silicato o por la actividad del óxido en la escoria del silicato.

En la práctica industrial es común expresar la basicidad de una escoria por medio de algún número de basicidad, frecuentemente llamado valor B, se han sugerido distintas expresiones como:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2}$$

$$\frac{\text{CaO} - M \cdot \text{P}_2\text{O}_5}{\text{SiO}_2}$$

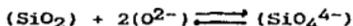
$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

BASICIDAD DE ESCORIAS:

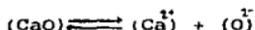
Según la teoría de Baonsted's un ácido es un componente capaz de proveer uno o más protones H^+ en soluciones acuosas entre tanto una base puede aceptar estos protones. En las escorias, en la cual la mayor parte de los constituyentes son óxidos, un ácido puede aceptar uno o varios O^{2-} aniones para formar un color, considerando una base una fuente de iones O^{2-}



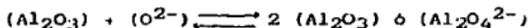
Ejemplos de ácidos son los óxidos P_2O_5 , SiO_2 , CO_2 , SO_3 etc.:



La base suministra O^{2-} estos iones son en el primer grupo de óxidos en la tabla A-6 apéndice
CaO, Na_2O , MgO , etc.

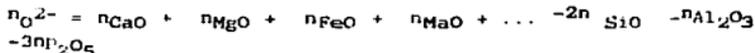


Finalmente los óxidos anfotericos proceden una base en la presencia de un ácido o un ácido en presencia de una base



Una escoria neutral es un principal contenido suficiente O^{2-} iones garantizan todos estos tetrahedros del óxido ácido es independiente de los demás, en el sistema binario $CaO - SiO_2$ tiene la capacidad de neutralizar la composición $2 CaO \cdot SiO_2$ con una escoria con contenidos 33.3 mol % de SiO_2 ; por lo tanto, es el porcentaje de SiO_2 es menor, igual o mayor a 33.3 mol % la escoria puede ser básica, neutra o ácida.

Existen varias escalas para medir la basicidad de una escoria, por lo tanto la teoría ionica, la basicidad es expresada a el exceso de O^{2-} iones en 100 gr.de escoria.



Esta escala ionica de basicidad no es usada en la práctica industrial donde el indice de basicidad generalmente empleado es definido en proporcion de suma del porcentaje en peso de los óxidos básicos o la suma de los porcentajes en pesos de los óxidos ácidos para una escoria binaria $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ esta puede ser

$$\text{Wt \% CaO} / \text{Nt \% SiO}_2$$

En una escoria compleja, el indice de basicidad toma en cuenta la diferencia en resistencia entre las bases, por ejemplo, en la composición de una escoria de CaO , MgO , SiO_2 y P_2O_5 cuando es usada en la desfosforación de acero, magnesita es una base diluida en cal y en este caso, la proporción es tomada con:

$$= (\text{Wt \% CaO} + \text{Wt \% MgO}) / (\text{Wt \% SiO}_2 + \text{Wt \% P}_2\text{O}_5)$$

En escorias con composición cercana a neutral ocurre generalmente con escorias metalúrgicas, el óxido anfoterico no son incluidos dentro del cálculo de la basicidad.

DIAGRAMA TERNARIO $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$

El diagrama ternario es de particular interés ya que incluye escorias de hierro en altos hornos, el diagrama de fases indica la existencia de diversos componentes binarios, más estables a el punto de fusión ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$) y otros componentes binarios no estables ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) así como dos componentes ternarios que son estables a estos puntos de fusión ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)

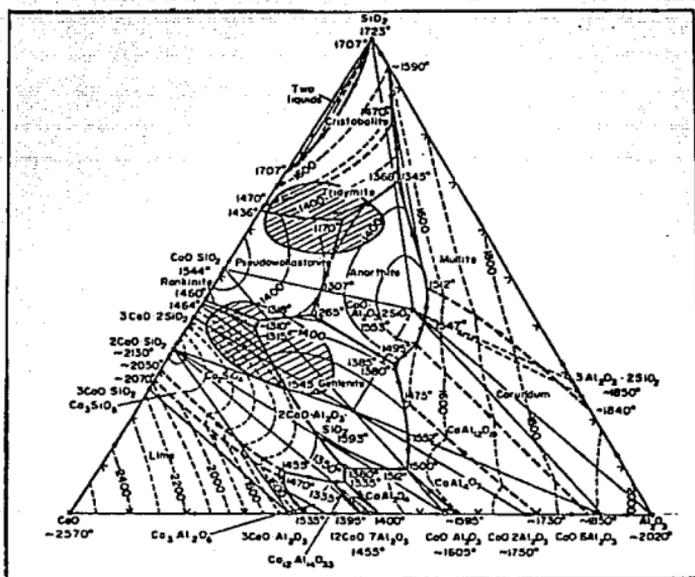


FIGURA No. 5 Diagrama de equilibrio $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Cristobalita	SiO_2
tridimita	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Pseudowilestonita	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$
Ranquinita	CaO
CaI	CaO
Corindón	Al_2O_3
Mullita	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Anortita	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Gelita	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Dos zonas son de especial importancia (sombras en el diagrama anterior) la primera representa la composición de la escoria básica del alto horno y la segunda la composición de escoria ácidas, éstas pueden ser seleccionadas por contener un bajo punto de fusión generalmente son por debajo de los 1400°C.

La sección del isoterma de este diagrama a 1600°C muestra el dominio de un líquido y varios dominios (regiones) de fases líquidas y sólidas coexistiendo en equilibrio. La fase sólida es cualquier óxido puro o un componente de óxido binario.

Rein y Chipman determinaron la actividad de la sílice en escorias de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en equilibrio con una fase metálica de carbón-hierro saturado con silicón en solución Fig. (6).

Por integración de las leyes de Gibb-Duhem la actividad de la cal y la alumina fue calculada en todo el rango del líquido Fig. (6) los valores contenidos pueden ser checados a lo largo de la línea de líquidos en donde las dos fase están en equilibrio.

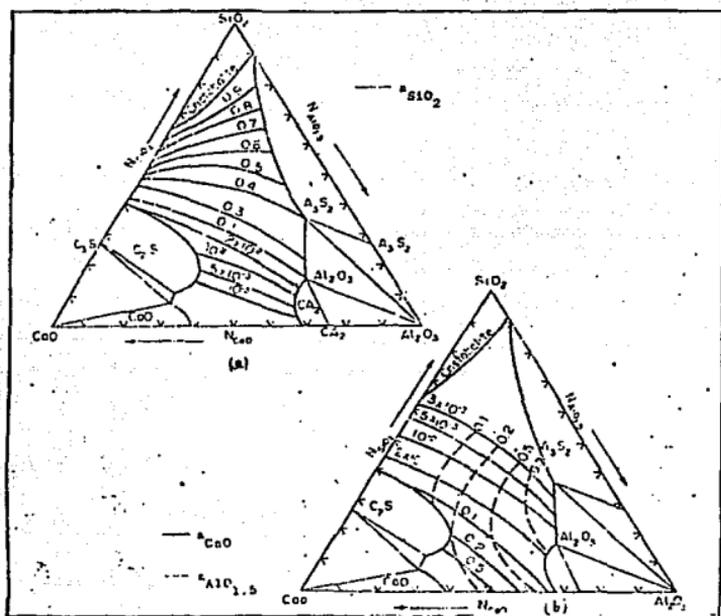


Figura No. 6 a) Valores de actividad para SiO₂ en el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C.
 b) Valores de actividad para CaO en el sistema CaO-SiO₂-Al₂O₃ a 1600°C.

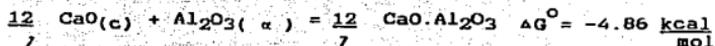
JAMES P. COUGHLIN (1): Reporta las siguientes densidades para compuestos de CaO-Al₂O₃

CaO = 3.32, CaO.Al₂O₃ = 2.98, 12CaO.7Al₂O₃ = 2.87, 3CaO.Al₂O₃ = 3.0

Así mismo, reporta los calores de formación para los compuestos con:



$$\Delta H_{295.15} = -3690 \pm 350 \text{ cal/mol} \quad \Delta G^\circ = -5.36 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$\Delta H_{298.15} = -2710 \pm 380 \text{ cal/mol}$$

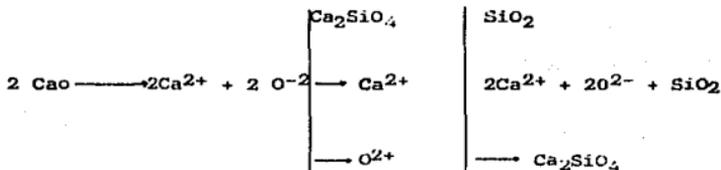


$$\Delta H_{298.15} = -1590 \pm 330 \text{ cal/mol}$$

COLLESPARDI Y MASSIDDA (2): Reportan la formación de un compuesto de $3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ formado a 1600°C .

Nos indican que en la hidratación: un exceso de agua decrece la velocidad de la reacción, este hecho se ha atribuido a la disminución de la concentración iónica de la fase líquida con impedimentos en la nucleación de un silicato hidratado, con porosidad superior y bajo contenido de cal.

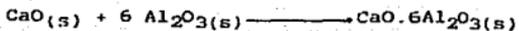
BURTE Y NICHOLSON (3): Estudian la cinética de reacción del CaO y B Cuarzo entre 1000 y 1200°C , obteniendo un producto único de CaO_2SiO_4 concluyendo que la formación del compuesto se debe a la fusión del ion Ca^{++} sobre el plano basal de B-Cuarzo el cual se supone ocupa sitios intersticiales de la red cristalina del producto de la reacción. Proponen además la difusión de Ca^{2+} o de O^{2-} a través del compuesto Ca_2SiO_4 de acuerdo al siguiente esquema



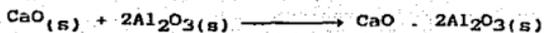
Dentro de los estudios del sistema $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ destaca el trabajo de Halltedt (15) el cual investiga datos termodinámicos ya que estos son de gran importancia en un gran número de aplicaciones que incluyen escorias metalúrgicas, materiales cerámicos y cementos, estos datos aparecen en el apéndice en la tabla A.8

KEMM Y BERGER (4): Utilizando un horno rotatorio para calcinar mezclas $\text{CaCO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a temperaturas entre 760°C y 815°C encontrando la formación de B Ca_2SiO_4 y CaSiO_3 más CaO .

ALLIBERT Y COLABORADORES (8): Estudiando las actividades del CaO y Al₂O₃ en fundidos de cal - alumina entre 923° y 1223°C encontraron las siguientes reacciones:



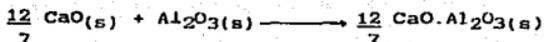
$$\Delta G^\circ = -17430 - 37.2 T \text{ J/mol} \pm 1500$$



$$\Delta G^\circ = -16400 - 26.8 T \text{ J/mol} (\pm 2500)$$



$$\Delta G^\circ = -18120 - 18.62 T \text{ J/mol} (\pm 1500)$$



$$\Delta G^\circ = 12300 - 29.3 T \text{ J/mol} (\pm 2500)$$



$$\Delta G^\circ = -17000 - 32.0 T \text{ J/mol} (\pm 1500)$$

ELLEZER Y COLABORADORES (9): Estudiando las propiedades termodinámicas de aluminatos y el diagrama de equilibrio CaO-Al₂O₃ concluyen que los siguientes aluminatos funden congruentemente.



Los dos sólidos $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ y CaAl_2O_4 son bien conocidos con estructura cristalina distinguida mostrando una coordinación tetrahédrica para todos los átomos de Al, mientras que para CaAl_4O_7 es más estable en la entrada.

JONGHE Y COLABORADORES (9'): Estudiando la reacción de Al_2O_3 con el eutéctico $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ encontraron que las mezclas de este tipo se fundían a 1530°C , así mismo encontraron que al agregar 1% sílice ésta formaba un aluminosilicato intergranular que se formaba en las fronteras de grano, esta impureza concluyen, provoca porosidad y por tanto pobres propiedades mecánicas y pobre resistencia a las escorias.

-Dentro de los estudios de refractarios en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ destacan los trabajos de las referencias (10-14) dadas en la bibliografía, las cuales incluyen determinación del diagrama de equilibrio y los parámetros de red de las fases asociadas al mismo.

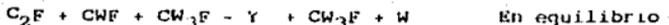
- Dentro de los estudios más recientes en el sistema cal - sílice destacada del trabajo de Shecker y colaboradores (16) el cual tuvo como propósito principal determinar el efecto del tamaño de partícula de la sílice sobre la vida de reacción y a determinar la construcción de un modelo por computadora.

- Un ejemplo de la aplicación del CaO en la industria metalúrgica (ya no teniendo fracturas) lo da Bergman (17) en su estudio microestructural del equilibrio de fases en el sistema.

Fe - Ca - O

La evidencia estructural ha sido presentada indicando, esta no se descompone a winstonita, C_2F y CWF sobre calentada a una temperatura de $1035 - 1060^{\circ}C$, esto fue observado a desaparecer por la fusión, al comienzo cerca de $1100^{\circ}C$, este proceder puede ser acontecido por el revestimiento del potencial y el diagrama de temperatura de "Turkdogan".

Esta revisión es fuertemente soportada por la mediación del potencial de oxígeno de el:

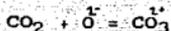


En los estudios de reacciones de Devis Pask (5) citados en la bibliografía en el sistema $Al_2O_3-SiO_2$ en el rango de 1650 a $1800^{\circ}C$ encontraron que el compuesto que se formaba conocido como mulita es muy difícil de disolver.

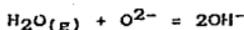
Aproximaciones fenomenológicas fueron intentadas dentro de los estudios de reacción entre gránulos policristalinos de Al_2O_3 y cristobalita (SiO_2) restringidos a $1650^{\circ}C$, establecieron una fase líquida formada alrededor de los granos de SiO_2 y esta penetración de SiO_2 rica en líquido dentro de los gránulos de Al_2O_3 , indican la formación de cristales de mulita, la mulita es fácilmente nucleada y la velocidad de crecimiento sobrepasa la velocidad de disolución.

GASES EN LA ESCORIA:

Los gases más comunes que se disuelven en las escorias son el bióxido de carbono y el vapor de agua, el bióxido de carbono se disuelve muy probablemente de acuerdo con la reacción



El agua es soluble tanto en escorias básicas como en ácidas y la solubilidad tiene un mínimo para las denominadas escorias neutras con $\text{CaO/SiO}_2 = 1$, es muy probable que el agua se disuelva de acuerdo a la reacción



En las escorias básicas puede existir como iones OH^- libres. El hidrógeno elemental no es soluble en las escorias "blancas" de $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ pero se disuelve en las escorias ferrosas y manganosas.

Las escorias ácidas de aceración contienen frecuentemente algo de óxido de manganeso; las escorias básicas de aceración contienen óxido de magnesio y de fósforo.

(P_2O_5) el pentóxido de fósforo se parece a la sílice en que forma compuestos muy estables con la cal y compuestos menos estables con el óxido ferroso.

PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESCORIAS

VISCOSIDAD DE ESCORIAS

La viscosidad de una escoria depende principalmente de dos factores: la composición y la temperatura. Cuando la temperatura asciende, la viscosidad de una escoria de baja composición decrece en forma exponencial (Fig. 7 y 8) acorde con

$$\eta = A \exp (E_n/Rt)$$

A. es una constante y E_n es la energía de activación de flujo viscoso de la escoria con dependencia en la composición, el decremento de la viscosidad a la temperatura ascendente es pequeña, una indicación es la energía de activación para flujos viscosos es grande, la evaluación de esta energía de activación, rápidamente decrece con la adición de un flujo semejante a un óxido básico cuando ha sido cedida, la ruptura de enlace entre la sílice tetramédrica, cuando ha sido dividida en un número pequeño de enlaces a causa de un drástico decremento en el tamaño de la unidad dentro de la red de sílice y consecuentemente la viscosidad, la principal adición de flujo de sílice (bajo 15%) puede determinar un mayor efecto proporcional de decremento en la energía de activación, esto es mostrado cualitativamente en la Fig. 7) el efecto es mayor, la más pequeña fuerza de enlace entre el cation y el anion en la fusión, esto es, los enlaces más ionicos, es menor el tamaño de los iones, esto sucede con óxido de sodio y fluoruro de calcio, son flujos energeticos para la sílice y una escoria ácida.

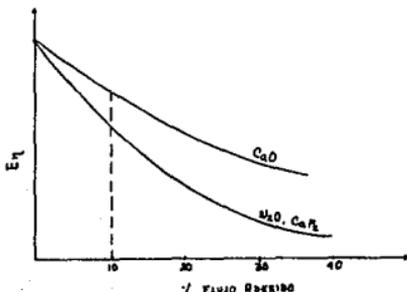


Fig. 7 Influencia de la adición de un flujo en la energía de activación de una escoria.

En el mismo camino están los óxidos básicos son usados en flujos para escorias ácidas, la sílice sirve como fundente para escorias básicas, en la figura 8) y 9) se puede ver como la viscosidad de ácidos y bases de fuertes composiciones de diferente composición están variando con la temperatura, estos dos diagramas muestran el decremento exponencial de la viscosidad con la temperatura, esto puede ser también notado en una escoria básica, no obstante de existir altos puntos de fusión, la energía de activación para flujos viscosos de esta escoria son más pequeños para escorias ácidas.

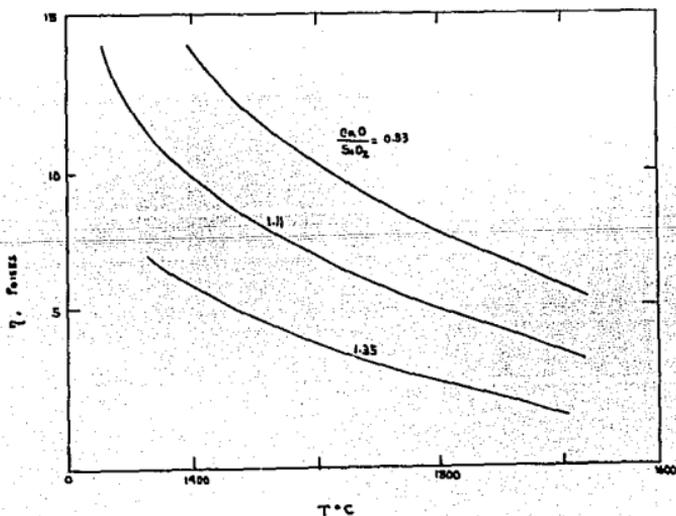


Fig. 8 Viscosidad de carga Ácida fundida

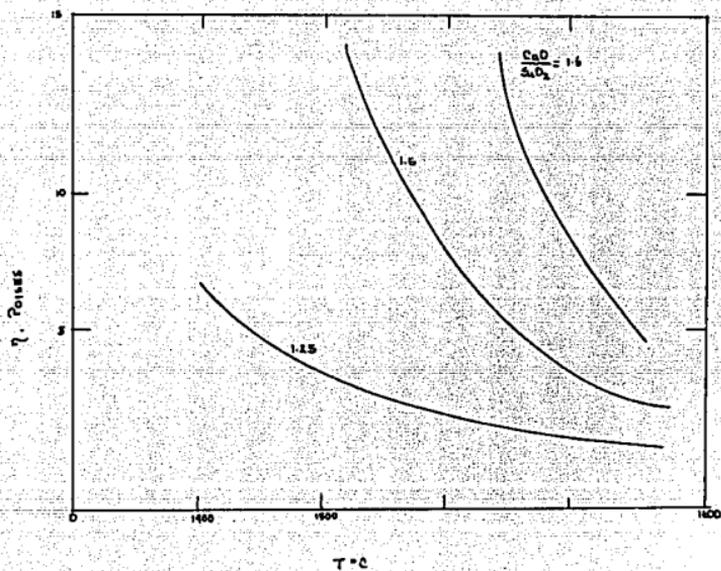


Fig. 9 Viscosidad de carga básica de escoria fundida

La viscosidad más baja es obtenida con una basicidad graduada $I = \%CaO / \%SiO_2 = 1.35$ de esta composición de escoria puede ser de más bajo punto de fusión de cualquier otra composición.

El fluoruro de calcio CaF_2 sirve para aumentar la fluidez de escorias ácidas y básicas. Sin embargo este efecto es más pronunciado para escorias básicas que para escorias ácidas (Fig. 10 y 11), la influencia del espatofluor (CaF_2) asume la base sobre el efecto del ion F^- dentro de la fractura de la red y sobre el bajo punto de fusión.

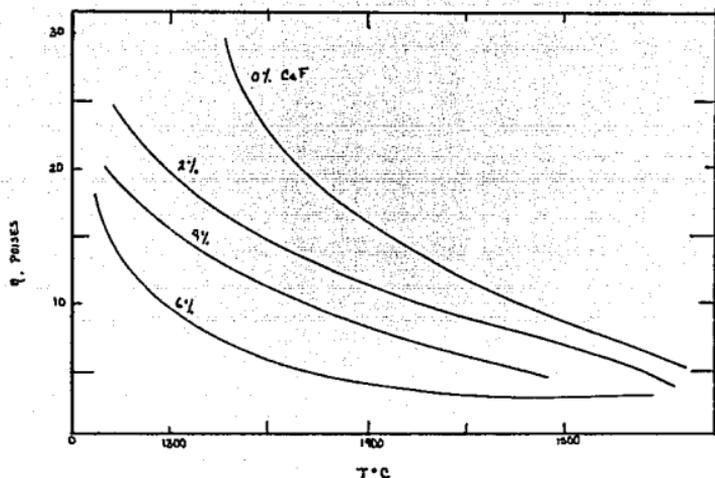


Fig. 10 Influencia de la adición de CaF_2 sobre la viscosidad de las escorias ácidas, con escorias 44% SiO_2 , 12% Al_2O_3 , 41% CaO , 3% MgO

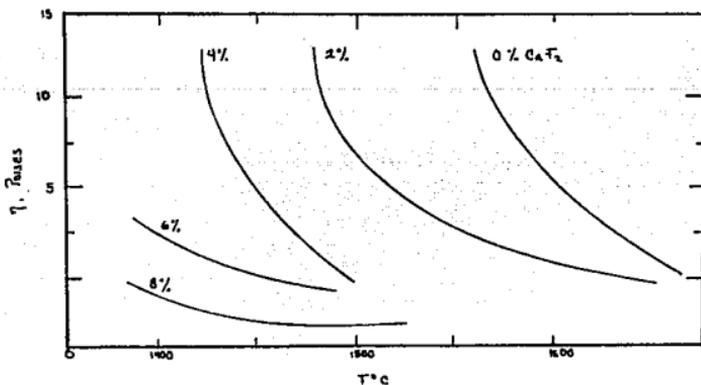


Fig. 11 Influencia de la adición de CaF_2 sobre la viscosidad de escorias básicas con escorias 32% SiO_2 , 13% Al_2O_3 , 52% CaO , 3% MgO .

La alumina cumple el papel de romper la red dentro de escorias ácidas y es una red formada por escorias básicas. Dentro del caso más reciente, la alumina tetrahédrica reemplaza a la sílice, esta adición de alumina incrementa la viscosidad de las escorias básicas y decrece la viscosidad en una escoria ácida, este efecto es menor sobre escorias ácidas débiles esto puede deducirse por las curvas de la Figura 12.

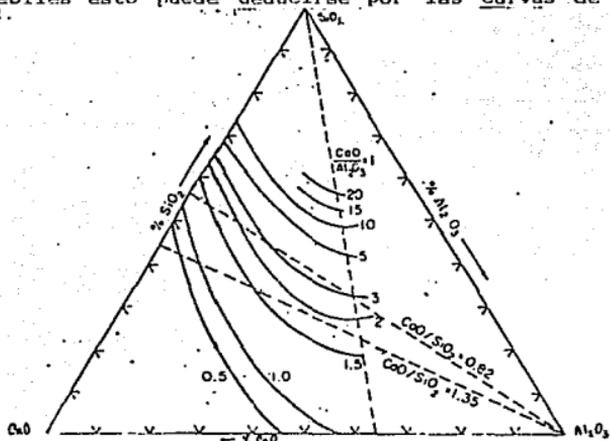


Fig. 12 Viscosidad de escorias $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 1600°C
(Viscosidad en Poises; composición en % en peso)

Dentro de la práctica industrial, después de mucho tiempo en que la viscosidad de una escoria decrece lentamente con un incremento en la temperatura, es llamada larga escoria y corta escoria se la llama al efecto contrario, sea con el decremento rápido de la escoria con la temperatura, escorias ácidas son (largas) y escorias básicas (cortas).

Las escorias con alto contenido de cal se denominan básicas y las que contienen una alta cantidad de sílice se llaman ácidas.

EFFECTOS FISICOS DE LA ACCION DE LA ESCORIA

VELOCIDAD DE FLUJO. Ya que la velocidad de reacción depende de la concentración del material de escoria en la superficie del refractario, es evidente que cuanto más rápidamente se mueva la escoria líquida por la superficie del refractario, con más rapidez habrá una renovación de escoria en la superficie del mismo, se sabe perfectamente que el líquido puede fluir de dos modos diferentes. El primero es por flujo laminar, cuando la dirección del flujo es paralela a la superficie sobre la cual está fluyendo; y el segundo es por flujo turbulento, cuando las partículas del líquido están sufriendo movimiento en todas direcciones. La transición flujo laminar a flujo turbulento depende del tamaño, velocidad y viscosidad de la especie fundida. Es evidente que el flujo turbulento es mucho más efectivo para proporcionar escorias nuevas a la superficie que el flujo laminar; por lo tanto es conveniente mantener una velocidad de flujo lenta y una viscosidad alta, ya que la viscosidad depende de la temperatura, tenemos otra razón por la cual altas temperaturas promueven una acción más rápida de las escorias, puede decirse en general, todos los flujos de escorias son de tipo laminar, mientras la escoria fluye en capas delgadas por encima del refractario, pero en los casos en que la escoria está en grandes cantidades, como ocurre en el caso de los crisoles para vidrio, el flujo puede ser de naturaleza turbulenta.

DIFUSION A TRAVES DE LA SUSTANCIA FUNDIDA. Se ha demostrado que existe una zona de reacción entre el refractario sólido y la escoria fundida. Esta zona tiene pocos milímetros de espesor en todos los casos, pero se vuelve más delgada cuando la velocidad de flujo de la escoria aumenta. Esta zona de reacción puede asimilarse a una barrera a través de la cual los iones se difunden y por lo tanto es el factor determinante de la velocidad con velocidades relativas más altas entre el refractario y la escoria, la zona de reacción se adelgaza.

La velocidad de corrosión puede disminuir por las siguientes razones:

- 1.- Disminución de la velocidad de flujo de la escoria, aumentando así el espesor de la capa límite.
- 2.- Disminución de la temperatura, aumentando así la viscosidad que disminuirá la velocidad de difusión.
- 3.- Provisión de grupos atómicos mayores en la sustancia fundida a fin de disminuir la velocidad de difusión.
- 4.- Reducción de la superficie activa del refractario, eliminando las rugosidades.

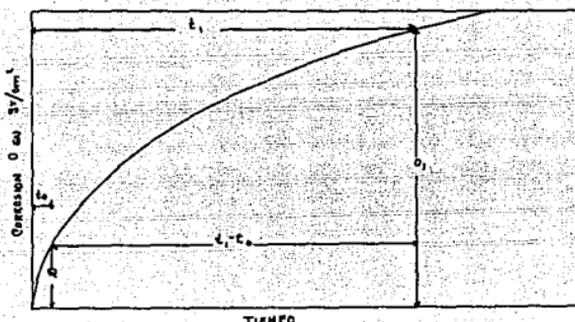


Fig. 13) Es un diagrama esquemático que indica el aumento de corrosión en función del tiempo. Durante el tiempo t_0 la velocidad disminuye a medida que la capa límite toma cuerpo, pero durante el tiempo restante la velocidad es controlada por la difusión que además es constante.

En los últimos años, muchos ceramistas han estudiado la disolución de refractarios puros, tales como la alumina, en escorias y vidrios de composición controlando, ensayando cierto número de refractarios haciéndolos girar en un cilindro de tales materiales en un baño de vidrio, encontrando de este modo que la alumina era el refractario más resistente.

PENETRACION DE LA ESCORIA. Ahora consideremos la reacción que tiene lugar entre la superficie del refractario y la escoria fundida. Si el refractario es un material denso, esta superficie será uniforme, pero, si el refractario es poroso, la superficie puede engrosar considerablemente debido a la penetración de la escoria en los poros. Otro tipo de refractarios, incluso los que están compuestos de un material homogéneo, permitirán una rápida penetración de la escoria hacia el interior.

MOJADO DE LA SUPERFICIE POR LA ESCORIA. Hay otra vertiente en las reacciones con escorias que se cree que aun no se ha analizado en forma general y es el mojado de la superficie por la escoria fundida.

Se ha notado que cuando ciertas escorias se aplican en algunos refractarios, funden sobre la superficie de los mismos y forman gotas que mojan la superficie. Un refractario que se encuentra en estas condiciones no se halla afectado, prácticamente, por la escoria. Esta condición es justamente la opuesta de muchos otros casos, en los que la escoria es inducida a penetrar hacia los poros por atracción capilar. Parece bastante razonable el creer que el mojado por la escoria fundida que está en contacto con el refractario puede tener una influencia muy importante sobre la resistencia a las escorias de este refractario y los datos de tensión superficial bajo estas condiciones serán de valor considerable.

La densidad parece ser una función más o menos lineal de la composición de la escoria, si bien existen desviaciones en las escorias de tipo de las del alto horno, la densidad se incrementa al aumentar el contenido de cal y en las ferrosas al aumentar la concentración del óxido de hierro, en una escoria ferrosa, la densidad disminuye cuando en lugar del óxido de hierro se pone cal.

La tensión superficial es importante en el mojado de metales y refractarios por escorias y para la rapidez con la que distintos componentes se disuelven en la escoria. La tensión superficial de las escorias líquidas es del orden 0.3 - 0.5 d/m² y en general disminuye al aumentar el contenido de sílice. Se obtiene una baja tensión superficial mediante la adición de óxidos de metales alcalinos, en tanto que la cal, el óxido de hierro y la alumina aumenta la tensión superficial de la escoria.

La tensión superficial disminuye ligeramente al aumentar la temperatura; en un rango de 200° C, la disminución aproximada de la tensión superficial es 10%.

RESISTENCIA A LAS ESCORIAS

La resistencia de los refractarios a las escorias está determinada primeramente por las relaciones de equilibrio. Es claro que una escoria que se encuentra ya saturada con una fase sólida no puede atacar a un refractario consistente de esa fase sólida.

Entonces una escoria muy básica puede fundirse en hornos con recubrimiento de magnesita o dolomita.

Otro factor importante es la viscosidad de la escoria. Un recipiente recubierto de sílice o de arcilla refractaria, la escoria que se encuentra cerca del recubrimiento disolverá el refractario y se volverá muy viscosa.

Los ladrillos básicos producen un fundido muy fluido por lo que son más fácilmente atacados.

La resistencia a la escoria también se ve afectada por la estructura física del ladrillo. Un refractario poroso se desgasta fácilmente por la escoria, la cual se mete por los poros. En comparación, un refractario monofásico denso sólo se ataca lentamente.

El óxido ferroso ataca fácilmente los refractarios de sílice bajo condiciones reductoras.

Los refractarios básicos pueden absorber vapor de agua y bióxido de carbono si se almacenan en aire.

Efecto químico de la acción de las escorias.

En general, la acción de las escorias pueden dividirse en efectos químicos y efectos físicos.

Condiciones de equilibrio. Es muy importante hacer una distinción entre las condiciones de equilibrio y la velocidad de reacción, por ejemplo, si una mezcla íntima de alumina y sílice se mantiene a una temperatura definida, después de un cierto tiempo se habrá convertido en un silicato aluminoso con un punto de fusión relativamente bajo, cuando la conversión sea tan compleja como lo permita la proporción de sustancia, se alcanzará el equilibrio y aquella temperatura no ocurra ningún cambio más, si la temperatura es baja y la reacción progresará con extraordinaria lentitud, si la temperatura es alta, la reacción progresará con extraordinaria lentitud, si la temperatura es alta la reacción tendrá lugar rápidamente, sin embargo en cada caso se alcanzará un estado de equilibrio.

Puede afirmarse en general que la reacción de la escoria depende de la formación de un compuesto o mezcla de bajo punto de fusión.

Velocidad de reacción. El segundo factor que influye en las reacciones que tienen lugar con escorias es la velocidad con que se desarrollan. Supongamos que un refractario se baña con una escoria que es capaz de combinarse con él para formar un compuesto de bajo punto de fusión, si la reacción tiene lugar rápidamente, este compuesto de bajo punto de fusión se formará rápidamente y se deslizará por la cara de la pared con lo cual dejará nuevas superficies expuestas que serán susceptibles de ser atacados de nuevo por la escoria por lo tanto, la resistencia a la escoria por parte del refractario será pobre, supongamos ahora que se forman los mismos compuestos de bajo punto de fusión pero con poca velocidad de reacción, entonces los compuestos se formaran en pequeñas cantidades y la resistencia del refractario a la escoria puede ser buena. Esta es la razón por la cual la idea de que los refractarios básicos deben utilizarse frente a escorias básicas y los refractarios ácidos frente a escorias ácidas no es totalmente verdadera. A pesar de que las cualidades ácidas y básicas determinan los productos de formación, no determinan necesariamente la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción viene muy influida por la temperatura. En muchos casos, un aumento 10°C doblará la velocidad de reacción, esta es la razón principal por la que ciertos refractarios resistirán muy bien las escorias a temperaturas normales de trabajo, pero se corroerán rápidamente si la temperatura del horno se aumenta en 50°C, sin embargo, la velocidad de reacción puede expresarse aproximadamente por la siguiente ecuación de Arrhenius

$$\log K_{t_2} / K_{t_1} = A (1 / T_1 - 1 / T_2)$$

K_{t_1} = Velocidad de reacción a la temperatura t_1 en °K

K_{t_2} = Velocidad de reacción a la temperatura t_2 en °K

A = Constante de velocidad de reacción

III. PARTE EXPERIMENTAL

DISEÑO EXPERIMENTAL

SELECCION DE MUESTRAS

Se seleccionará para atacar con CaO los siguientes refractarios

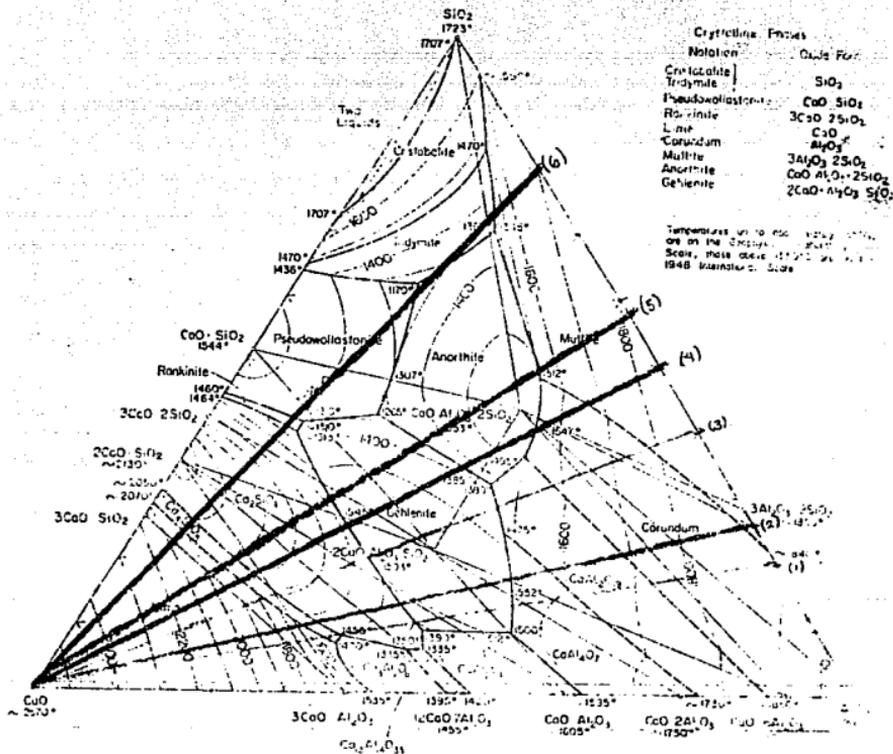
% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% CaO
20	80	5.10.15.20.25
26	74	5.10.15.20.25
40	60	5.10.15.20.25
50	50	5.10.15.20.25
59	41	5.10.15.20.25
80	20	5.10.15.20.25

Con lo cual se espera obtener las siguientes fases (*) en las siguientes proporciones (de acuerdo a los cálculos con diagramas de equilibrio que se reportan).

* Las temperaturas se seleccionaron del diagrama de equilibrio SiO₂ - Al₂O₃ - CaO.

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO TERNARIO

CaO-Al₂O₃-SiO₂



Representación del ataque puntual sobre un ladrillo refractario Silico-Aluminoso con diferentes composiciones de CaO

- (1). -20% SiO₂ - 80% Al₂O₃
- (2). -25.77% SiO₂ - 74.22% Al₂O₃
- (3). -40% SiO₂ - 60% Al₂O₃
- (4). -50% SiO₂ - 50% Al₂O₃
- (5). -58.76% SiO₂ - 41.23% Al₂O₃
- (6). -80% SiO₂ - 20% Al₂O₃

SELECCION DE LAS MUESTRAS.

Las muestras fueron seleccionadas de tal manera que las diferentes composiciones químicas de los ladrillos refractarios hicieran un barrido sobre el diagrama de equilibrio ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ conteniendo en este algunas composiciones de ladrillos comerciales como es el caso de los ladrillos: Bausite (25.77 SiO_2 -74.22% Al_2O_3), Kruzite (50% SiO_2 - 50% Al_2O_3), Reg (58.76% SiO_2 - 41.23% Al_2O_3), el resto de las composiciones fueron propuestas de manera teórica, acada una de ellos se les realizó un ataque puntual con Oxido de Calcio (CaO) en diferentes proporciones para poder observar las fases presentes dentro de las interfase a diferentes temperaturas seleccionadas dentro del mismo diagrama de equilibrio ternario $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, los resultados teóricos se reportan en las pag 50 y 51 así como en las tablas 1, 2, 3 pag.64,65 y son comparados con los difractogramas de cada ladrillo después de ser atacados.

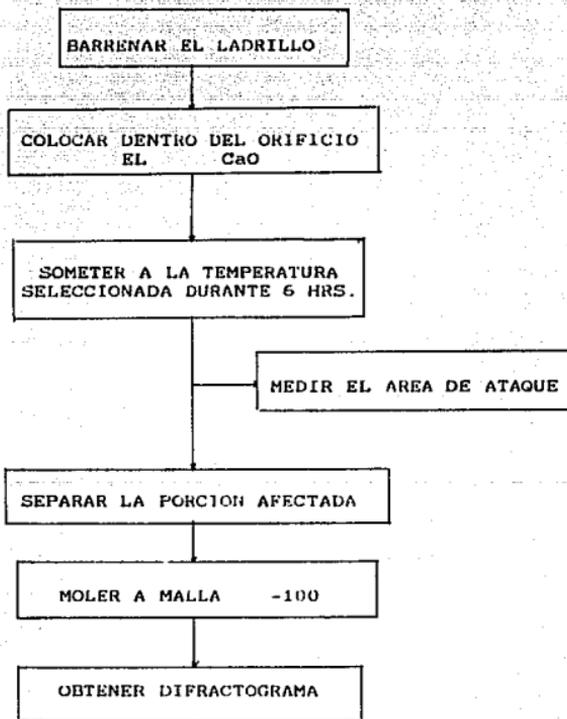
El ataque de las muestras se llevó acabo de acuerdo con la norma ASTM C-107 la cual indica el siguiente procedimiento:

- 1.-Barrenar el ladrillo refractario
- 2.-Colocar sobre el CaO
- 3.-Someter a la temperatura seleccionada durante 6Hrs.
- 4.-Separar la porción afectada
- 5.-Medir el área de ataque
- 6.-Moler a Malla-100
- 7.-Obtener difractograma.

Los difractogramas de los ladrillos 25.77 SiO_2 - 74.22% Al_2O_3 , 50% SiO_2 -50% Al_2O_3 , 58.76% SiO_2 - 41.23% Al_2O_3 fueron obtenidos a partir de muestras de hornos industriales.

Ataque de la muestra:

El ataque de las muestras se llevó a cabo de acuerdo a la norma ASTM. la cual se puede resumir como sigue:



EQUIPO EMPLEADO:

- **DIFRACTOMETRO DE RAYOS "X"**
Modelo D-500 Siemens
Madison, WI

- **MATERIAL DE LABORATORIO.**
Mortero
Cribas (hasta malla -100)

- **HORNO TUNEL INDUSTRIAL**

IV.- R E S U L T A D O S.

De acuerdo con las muestras seleccionadas y atacadas con CaO se reportan los siguientes resultados:

Refractario (20% SiO₂ - 80% Al₂O₃)

Temperatura (°C)	Composición	Fases	
		% Liq.	% Sol.
1900	17% SiO ₂ - 78% Al ₂ O ₃ -5%CaO	30.00	70.00
1800	16% SiO ₂ - 74% Al ₂ O ₃ -10%CaO	16.66	83.33
1700	15% SiO ₂ - 70% Al ₂ O ₃ -15%CaO	24.13	75.86
1600	14% SiO ₂ - 66% Al ₂ O ₃ -20%CaO	28.26	71.73
1600	14% SiO ₂ - 66% Al ₂ O ₃ -25%CaO	13.04	89.13

REFRACTARIO (58.76% SiO₂ - 41.23% Al₂O₃)

Temperatura (°C)	Composición	Fases	
		% Lig.	% Sol.
1700	55% SiO ₂ - 40% Al ₂ O ₃ -5%CaO	40.00	60.00
1600	52% SiO ₂ - 38% Al ₂ O ₃ -10%CaO	14.28	85.71
1500	49% SiO ₂ - 36% Al ₂ O ₃ -15%CaO	43.75	56.25
1500	47% SiO ₂ - 33% Al ₂ O ₃ -20%CaO	25.00	75.00
1400	44% SiO ₂ - 31% Al ₂ O ₃ -25%CaO	21.62	78.37

REFRACTARIO (80% SiO₂ - 20% Al₂O₃)

1500	75% SiO ₂ - 20% Al ₂ O ₃ -5%CaO	18.18	81.81
1300	72% SiO ₂ - 18% Al ₂ O ₃ -10%CaO	54.16	45.83
1300	67% SiO ₂ - 18% Al ₂ O ₃ -15%CaO	20.06	79.31
1300	59% SiO ₂ - 16% Al ₂ O ₃ -20%CaO	13.05	86.95
1170	63% SiO ₂ - 17% Al ₂ O ₃ -25%CaO	13.88	86.11

Nota: La proporción de la fase líquida y sólida se obtuvieron aplicando la regla de la palanca en el diagrama SiO₂ - Al₂O₃ - CaO.

REFRACTARIO (25.77% SiO₂ - 74.22% Al₂O₃)

Temperatura (°C)	Composición	Fases	
		% Liq.	% Sol.
1900	23% SiO ₂ - 72% Al ₂ O ₃ -5%CaO	28.57	71.42
1800	22% SiO ₂ - 68% Al ₂ O ₃ -10%CaO	33.33	66.66
1760	21% SiO ₂ - 64% Al ₂ O ₃ -15%CaO	29.63	70.37
1700	20% SiO ₂ - 60% Al ₂ O ₃ -20%CaO	9.52	90.47
1600	19% SiO ₂ - 56% Al ₂ O ₃ -25%CaO	9.05	90.90

REFRACTARIO (40% SiO₂ - 60% Al₂O₃)

1800	36% SiO ₂ - 59% Al ₂ O ₃ -5%CaO	22.22	77.77
1700	35% SiO ₂ - 55% Al ₂ O ₃ -10%CaO	31.57	68.42
1600	33% SiO ₂ - 52% Al ₂ O ₃ -15%CaO	30.00	70.00
1600	31% SiO ₂ - 49% Al ₂ O ₃ -20%CaO	6.66	93.33
1475	30% SiO ₂ - 45% Al ₂ O ₃ -25%CaO	11.11	88.88

REFRACTARIO (50% SiO₂ - 50% Al₂O₃)

1700	47.5%SiO ₂ - 47.5%Al ₂ O ₃ -5%CaO	46.66	53.33
1600	45% SiO ₂ - 45% Al ₂ O ₃ -10%CaO	40.00	60.00
1600	43% SiO ₂ - 42% Al ₂ O ₃ -15%CaO	12.00	88.00
1500	40% SiO ₂ - 40% Al ₂ O ₃ -20%CaO	25.00	75.00
1500	38% SiO ₂ - 37% Al ₂ O ₃ -25%CaO	7.50	92.50

DIAGRAMA TERNARIO CaO-Al₂O₃-SiO₂

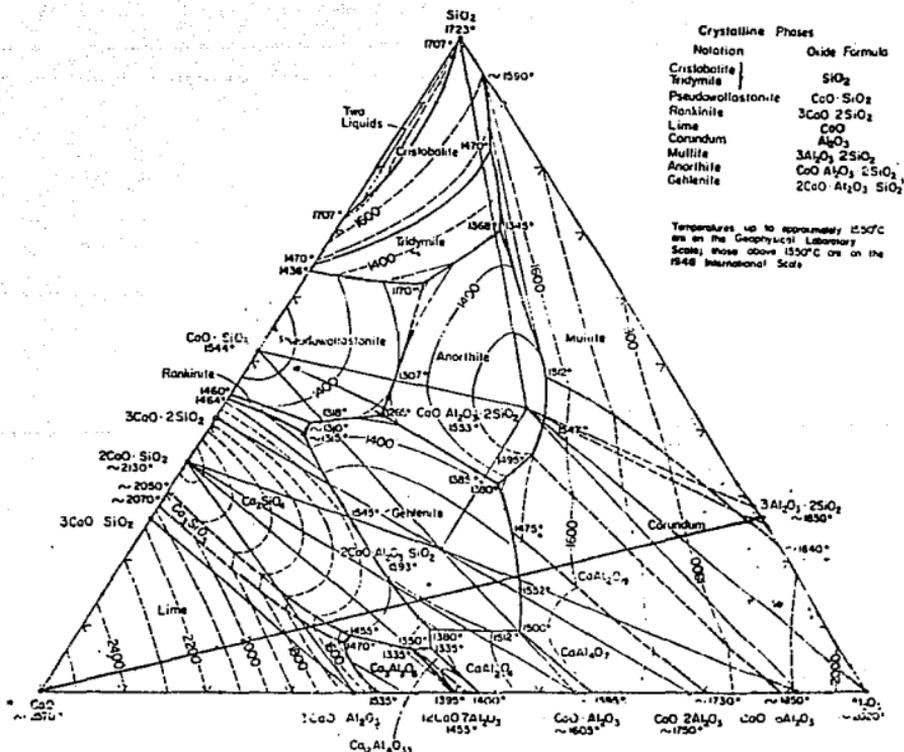


Figura No.14 Muestra el ataque de un refractario de mulita con 10% CaO. Las fases presente en la interfase a 1800, 1475 y 1345°C se muestra en la Tabla No. 1

LADRILLO REFRACTARIO DE MULITA SIN ATAQUE

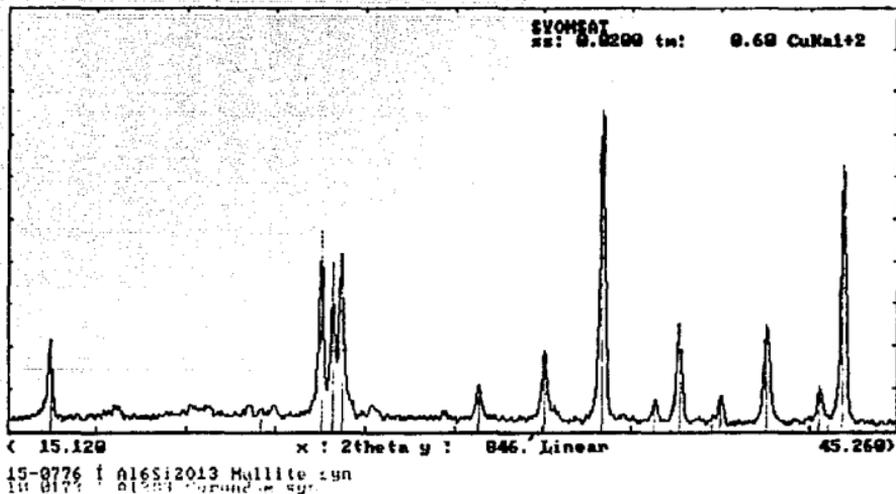


Figura No.15 Muestra el difractograma de un ladrillo de mulita antes de la campaña de trabajo en el horno. El difractograma de rayos-X muestra fase de mulita y corindón.

LADRILLO REFRACTARIO DE MULITA ATACADO

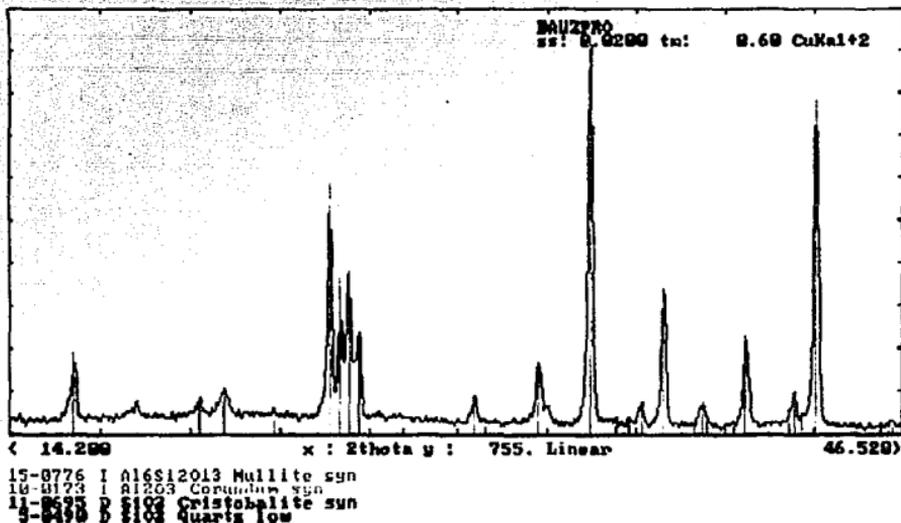


Figura No.16 Es un difractograma que muestra las fases obtenidas en el ladrillo sacado del horno después de varias campañas de trabajo. Las fases presentes son: Mullita ($Al_6Si_2O_{13}$), Corindón (Al_2O_3), Cristobalita (SiO_2) y Cuarzo (SiO_2).

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS FIGURAS (14,15,16)

MULITA (1800°C)

Al agregar 10% Cal provoca una interfase de la siguiente composición: 25.3 SiO₂ - 65.3 Al₂O₃ - 9.4 CaO Esta interfase se muestra en la Fig. No. 14.

Cuando se efectúa el ataque se aprecia la siguiente reacción.

1800°C

Mulita. 3 Al₂O₃. 2SiO₂ ----- 65.3 Al₂O₃ + 25.3 SiO₂ + 9.4 CaO

Esta interfase existe dentro del horno a 1800°C, al enfriar el horno a 1475°C la interfase se transforma:

46.6 SiO₂. 38.2 Al₂O₃ y 15.2 CaO al continuar el enfriamiento a 1345°C sufre una nueva transformación a tridimita, anortita y mulita con las siguientes composiciones respectivamente 20.5 Al₂O₃ . 70.7 SiO₂ y 8.8 CaO.

El enfriamiento del horno a temperatura ambiente provoca que la SiO₂ en forma de tridimita se transforme a cuarzo. El corindón mostrado en el difractograma atacado de la figura No.16 se formo a 1800°C siendo una fase le Al₂O₃ muy estable permaneciendo en el ladrillo en todo el rango de temperatura.

La cristobalita aparece debido a las reacciones de sílice porque el ladrillo de mulita contiene en su formulación arcilla, la cual al calentarse desprende cuarzo libre manifestándose en forma de cristobalita quedando atrapada en la zona de ataque.

Reacciones. (Durante el enfriamiento).

1800°C

3 Al₂O₃. 2SiO₂ ----> 65.3 Al₂O₃ + 25.3 SiO₂ + 9.4 CaO

1475°C

----> 46.6 SiO₂ + 38.2 Al₂O₃ + 15.2 CaO

1345°C

----> 20.5 Al₂O₃ + 70.7 SiO₂ + 8.8 CaO

DIAGRAMA TERNARIO $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

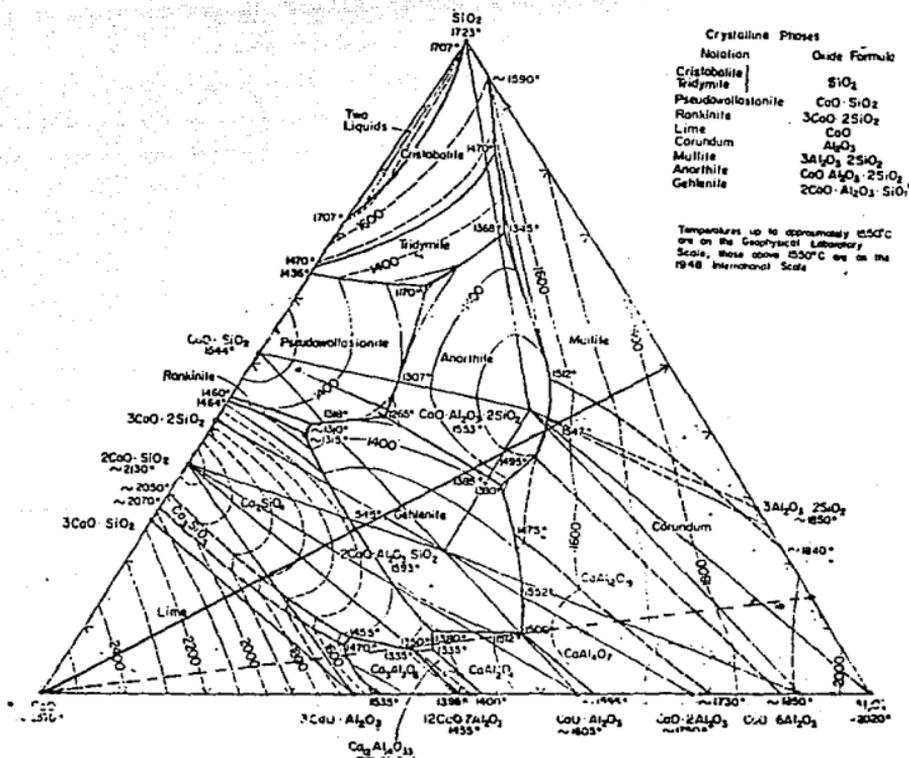


Figura No.17 Ladrillo silico-aluminoso 50-50 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)
ataque con 75% CaO las fases presentes en la interfase
1650,1380,1335°C se muestra en la tabla No.II.

LADRILLO REFRACTARIO 50 - 50 (SiO₂ - Al₂O₃)
 SIN ATAQUE

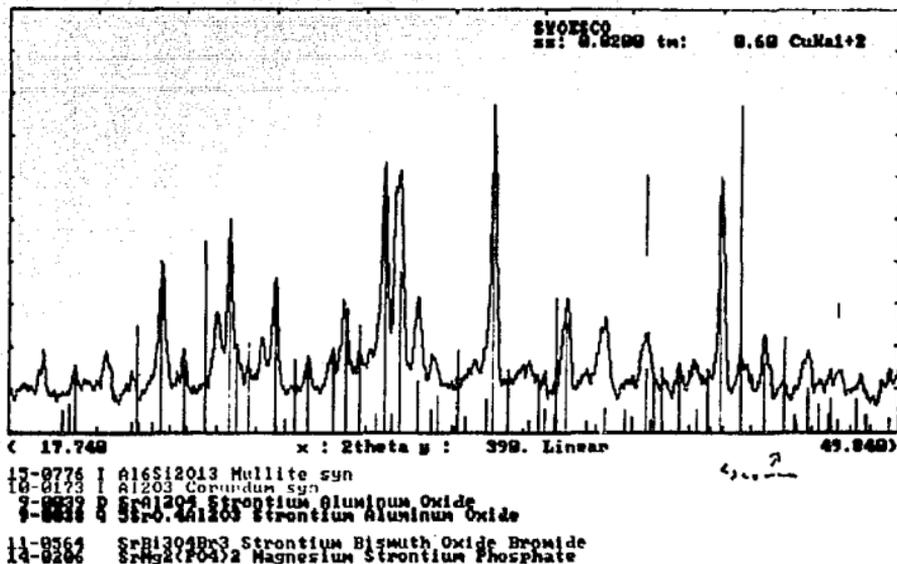


Figura N. 18 Es un difractograma de rayos-X que muestra la fase de ladrillo refractario antes de ser puesto en operación pero precalentado.

LADRILLO REFRACTARIO 50 - 50 (SiO_2 - Al_2O_3)
 CON ATAQUE

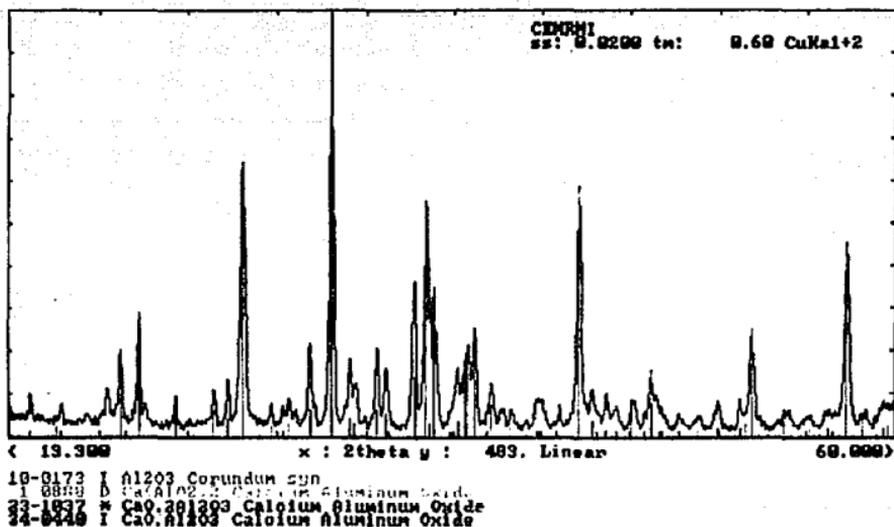


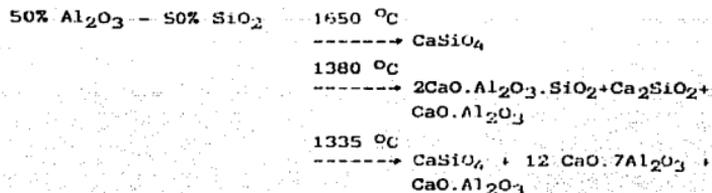
Figura No.19 Representa un difractograma de rayos-X para un ladrillo refractario 50 50 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) después de ser puesto en operacion.

El ladrillo anterior se analizo supeniendo la composicion ideal 50-50 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$) otros ladrillos de este mismo tipo se les hizo un análisis quimico para Al_2O_3 y SiO_2 obteniendose el siguiente resultado 50.76% SiO_2 41.23% Al_2O_3 y se quemó bajo las mismas condiciones que el anterior.

ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS FIGURAS (17,18,19)

Los resultados del ataque teórico de la Figura No.17 y la Tabla II muestran que las fases en la interfase esperadas son Ca_2SiO_4 a 1650°C , $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, Ca_2SiO_5 y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ a 1380°C y a 1335°C las fases esperadas son CaSiO_4 , $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el difractograma de la figura No.19 (Ladrillo atacado) aparece Corindón, $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$, $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Esto se debe probablemente a un ataque puntual sobre ciertas regiones del ladrillo en donde se concentra el CaO y la composición del ladrillo que enriquece en alumina más difícil de atacar que la sílice provocando que la línea de ataque original se desplace hacia las regiones de diagrama ternario ricas en CaO y Al_2O_3 (hacia abajo).

Este desplazamiento puede provocar la aparición de Corindón y la fase $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ tal como muestra la línea de ataque desplazada, todas las fases adicionales presentes en la Figura No. 18 (refractario sin ataque) aparecen como resultado del precalentamiento debido a impurezas del combustible.



LADRILLO REFRACTARIO 58.76% SiO₂ - 41.23% Al₂O₃
 SIN ATAQUE

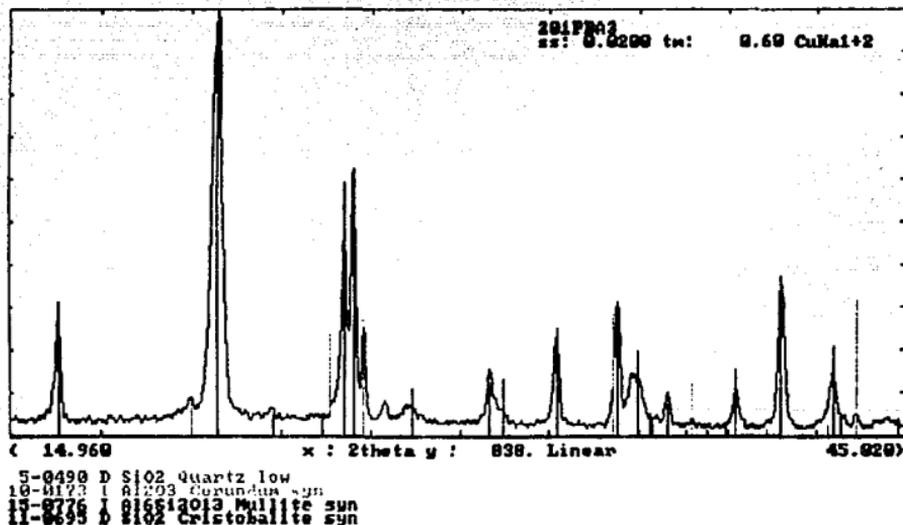


Figura No.20 Es un difractograma de rayos X que muestra las fases principales encontradas en el ladrillo sin ataque y con combustible.

LADRILLO REFRACTARIO 58.76% SiO₂ - 41.23% Al₂O₃
CON ATAQUE

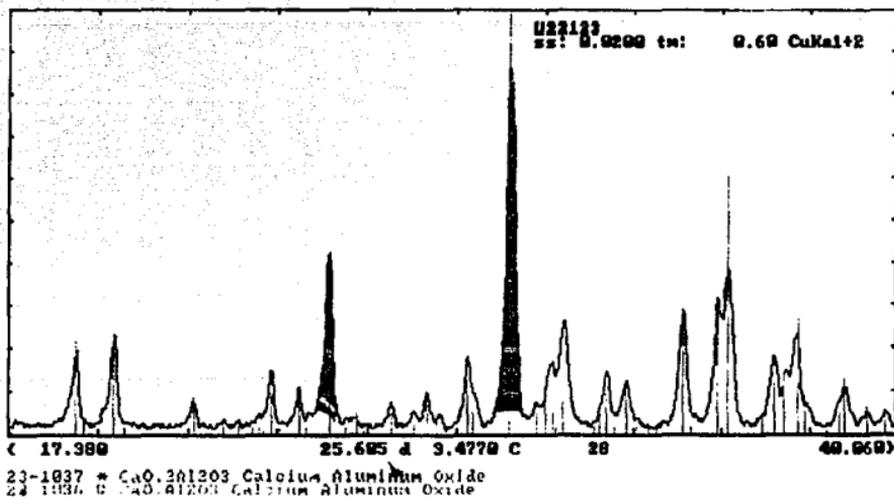


Figura No.21 Muestra de las fases del Cal encontradas después del ataque. Se observa que aparecen únicamente las fases del Cal.2Al₂O₃ y Cal.Al₂O₃.

DIAGRAMA TERNARIO: CaO-Al₂O₃-SiO₂

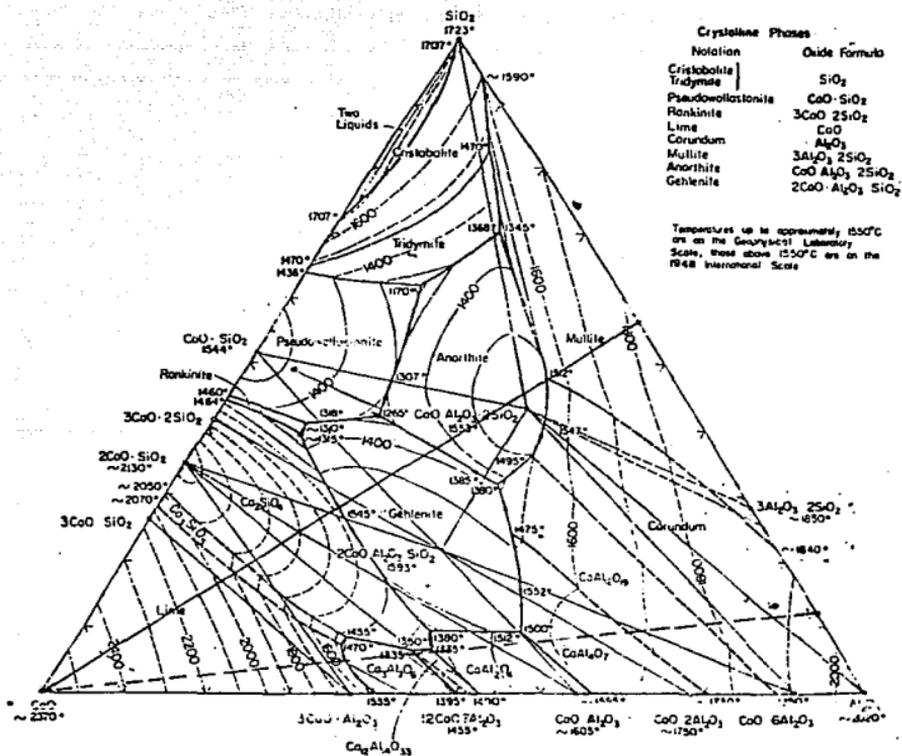


Figura No.22 Es el diagrama SiO₂-Al₂O₃-CaO con la línea de ataque en base al análisis real y la tabla III muestra los calculos de las fases determinadas

ANALISIS DE RESULTADOS DE LAS FIGURAS (20,21,22)

La figura No.20 muestra un difractograma de un ladrillo refractario similar al ideal 50-50 ($Al_2O_3-SiO_2$) pero recién extraído del horno tunel de fabricación. Obviamente este ladrillo no muestra las fases que se producen por el precalentamiento con el combustible, la Figura No.21 representa el difractograma de Rayos X del ladrillo 58.76% SiO_2 - 41.23% Al_2O_3 atacando las fases presentes de CaO son las mismas lo que induce a pensar que el ataque de CaO ocurre preferentemente sobre Al_2O_3 y la sílice en la interfase queda en forma libre y en forma de silicatos de alumina y calcio. Se podría pensar que un rango de ladrillos refractarios sílico aluminosos que va desde 90 SiO_2 - 10 Al_2O_3 hasta antes de la composición de mulita producen fase CaO - SiO_2 - Al_2O_3 que provocan la rápida destrucción del ladrillo. La figura No. 22 se observa nuevamente un desplazamiento de la línea original de ataque hacia las regiones ricas en Al_2O_3 y CaO (desplazamiento hacia abajo) provocando la aparición de las fases $CaO.2Al_2O_3$ y $CaO.Al_2O_3$ tal como se observa en la línea de ataque desplazada, en el ataque teórico la aparición de las fases en la interfase son esperadas en un rango de temperatura de 1600-1750°C.

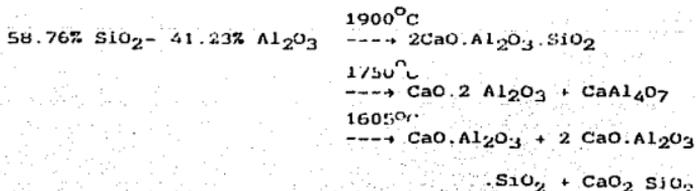


TABLA # 1

Temperatura	Composición de la interfase	Componentes
1800°C	25.3 SiO ₂ - 65.3 Al ₂ O ₃ - 9.4CaO	Corindón
1475°C	46.6 SiO ₂ - 38.2 Al ₂ O ₃ - 15.2CaO	Corindón Anortita, Mulita
1345°C	70.7 SiO ₂ - 20.5 Al ₂ O ₃ - 8.8CaO	Tridimita, Anortita, Mulita

TABLA # 2

Temperatura	Composición de la interfase	Componentes
2100°C	12.6 SiO ₂ -12.4 Al ₂ O ₃ -75CaO	Cal
1650°C	CaSiO ₄	Gehlenita
1380°C	CaO ₂ SiO ₂ +CaO.Al ₂ O ₃ +2CaO.Al ₂ O ₃ .SiO ₂	
1335°C	CaSiO ₄ +12CaO.7Al ₂ O ₃ +CaO.Al ₂ O ₃	

TABLA # 3

Temperatura	Composición de la interfase.	Componentes
1900°C	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Gehlenita
1750°C	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ca} \cdot \text{Al}_4\text{O}_7$	
1605°C	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO}_2\text{SiO}_2$	

CONCLUSIONES

- 1.- Ladrillos silico-aluminosos no deben emplearse en atmósferas con contenidos incluso bajos de CaO.
- 2.- Ladrillos refractarios de mulita serían más estables si se pudieran formular sin arcilla, la cual es una fuente de fase cristobalita y Cuarzo (SiO_2) y estas son fuentes productoras de líquido y temperaturas elevadas.
- 3.- CaO tiene el mismo efecto sobre ladrillos silico-aluminosos cuando se toma como base su composición teórica como su composición real.
- 4.- El combustible empleado para el proceso, no tiene efectos sobre las fases obtenidas a partir del ataque de CaO, pero sí podrían tener efecto sobre las propiedades mecánicas del ladrillo.
- 5.- Se debe tratar de evitar la práctica de colocar ladrillos silico-aluminosos en hornos (metalúrgicos y no metalúrgicos) que empleen CaO. Se debe utilizar ladrillos básicos.
- 6.- Ladrillos de alta alumina forman también compuestos con CaO por lo que no es muy conveniente, aunque sí posible utilizarlos.

V.- A P E N D I C E Y B I B L I O G R A F I A .

TABLA A. 1 FASES CRISTALINAS

<u>NOTACION.</u>	<u>FORMULA</u>
Cristobalita	SiO ₂
Tridimita	SiO ₂
Wilestonita	Ca SiO ₃
Pseudowilestonita	CaO.SiO ₂
Rankinita	3CaO.2SiO ₂
Cal	CaO
Corindón	Al ₂ O ₃
Mulita	3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Anorlita	CaO.Al ₂ O ₃ .2SiO ₂
Gehlenita	2CaO.Al ₂ O ₃ SiO ₂
Calcita	CaCO ₃
Grosularita	Ca Al ₂ (SiO ₄) ₃
Didimolita	2CaO.3Al ₂ O ₃ .9SiO ₂
Kaolin	Al ₂ O ₃ .2SiO ₂ .2H ₂ O
Cianita	Al ₂ O ₃ .SiO ₂
Andalucita	Al ₂ O ₃ .SiO ₅
Silimanita	Al ₂ O ₃ .SiO ₂
Shenyavskita	Al ₂ O ₃ .4H ₂ O
Gibbsita	Al ₂ O ₃ .3H ₂ O
Bauxita	Al ₂ O ₃ .2H ₂ O
Kaysarita	Al ₂ O ₃ .H ₂ O
Bohemita	Al ₂ O ₃ .H ₂ O
Diasporo	Al ₂ O ₃ .H ₂ O

TABLA A.2 PROPIEDADES FISICAS DEL LADRILLO REFRACTARIO REG

<u>LADRILLO REFRACTARIO REG.</u>		
Equivalente al cono Porométrico Orton		
D.G.N. C-L126-68		23-33
Equivalente a temperatura (aprox)		1715-1745°C (3120-3170°F)
Cambio lineal permanente	%	
D.G.N. C-124-68	1400°C	0.5C-0.5E
Deformación bajo carga	%	
D.G.N. C-176-68	1350°C	1-4
Prueba de disgregación	%	
D.G.N. C-14-59-5	1600°C	4-8
Porosidad aparente	%	
A.S.T.M. C-2046		16-20
Absorción de agua	%	
C-14-59-7		8-10
Módulo de ruptura	Kg/cm ²	70-112
	Lb/pulg ²	1000-1600
Prueba de compresión en plano		
D.G.N. C-14-59-9	Kg/cm ²	267-351
	Lb/pulg ²	3800-5000
Densidad	g/cm ³	2.10-2.20
Análisis Químico:		
Silice		54.0-57.0
Alúmina		37.0-40.0
Oxido de Hierro		1-3
Oxido de Calcio		0.5-1.0
Oxido de Magnesio		0.0-0.5
Oxido de Titanio		1.0-2.0
Alcalis		1.0-2.0
lds.		

**TABLA A.3 PROPIEDADES FISICAS DEL LADRILLO REFRACTARIO
EMPIRE M**

<u>LADRILLO REFRACTARIO EMPIRE M</u>		
Equivalente al Cono Pirométrico		
D.G.N. C-126-68	(Orton)	32-33
Equivalente de Temperatura (aprox)		1715-1745°C
		3120-3170°F
Cambio lineal permanente	%	
D.G.N. C-124-68	1400°C	0.5C-0.5E
Deformación bajo carga	%	
D.G.N. C-176-68	1350°C	3-7
Prueba de disgregación	%	
D.G.N. C-14-59-5	1600°C	
Pérdida en peso		2-6
Porosidad aparente		
A.S.T.M. C-20-46 1	%	23-26
Absorción de agua		
C-14-59-7	%	11.5-14
Módulo de roptura		
D.G.N. C-128-68	Kg/cm ²	49-70
	Lb/pulg ²	1500-2500
Densidad	g/cm ³	1.90-2.00
Análisis Químico:		
Sílice		54.0-57.0
Alumina		37.0-40.0
Oxido de Hierro		1-3
Oxido de Calcio		0.5-1.0
Oxido de Magnesio		0.0-0.5
Oxido de Titanio		1.0-2.0
Alcalis		1.0-2.0

KRUZITE M

Con un contenido de 70% de alumina, se fabrica este ladrillo para utilizarse principalmente en hornos de cemento y aquellos sitios en que se requiera un ladrillo resistente a ataques químicos, su equivalente al cono pirométrico orton es 37-38 (1820-1835° C) tiene excelente resistencia a cambios bruscos de temperatura.

Presenta otra variedad comercialmente hablando denominada Kruzite Md desarrollado para hornos en los cuales las condiciones de operación requieran una densidad mayor al kruzite normal, además este ladrillo presenta una excelente balance entre sus propiedades químicas y físicas dando mejores rendimientos en condiciones severas de servicio

EMPIRE M

Es un ladrillo de alta calidad con un equivalente al cono pirométrico orton 32-33 (1700-1745° C) su contenido de alumina es de 37 a 40% y sobrepasa las más estrictas especificaciones indicadas para ladrillos de su tipo. El Empire M es adecuado para ser utilizado en sitios donde los cambios de temperatura son frecuentes, ya que tienen una buena resistencia a la disgregación térmica, pues en la prueba especificada para ladrillos de su tipo muestra una pérdida en peso de solamente 2 a 6% a la temperatura de 1600 C.

REG Comercialmente se produce Empire Md adquiriendo una composición similar y se caracteriza por su baja porosidad (13 a 17%) lo que lo hace resistente al contacto con las escorias y metales fundidos, se fabrica por un proceso de prensada adquiriendo de esta manera uniformidad en sus dimensiones.

Existe también Empire Msd fabricado por el proceso de extrucción con un contenido similar de alumina al ladrillo Empire M. Su alta densidad lo hace resistente a los ataques de escoria y metales fundidos.

BAUZITE M.

Es un ladrillo de alta alumina con una composición química de 75% Al_2O_3 y 17% SiO_2 con un cono pirométrico Orton de 38 y temperatura equivalente de $1835^{\circ}C$, posee una densidad promedio de 2.63 gr/cm^3 , presenta una porosidad aparente 18/23 y cuyo modulo de resistencia es de 84 kg/cm^2 , presenta además una compresión al plano de $281-352 \text{ kg/cm}^2$, presenta características resistente al ataque de metales y escorias fundidas, dentro de sus principales aplicaciones se encuentra el revestimiento de las ollas de aceración.

REG

Es un ladrillo de alta calidad sumamente uniforme en sus dimensiones y se recomienda para emplearse en aquellos sitios donde existan condiciones severas de abrasión, ya que es denso y muy fuerte mecánicamente tiene una excelente resistencia a la ruptura por flexión y compresión en plano como lo muestran los planos obtenidos, de acuerdo con las pruebas prescritas por la A.S.T.M. Y N.O.M. Dentro de sus variedades existe el Reg 18 con características similares al Reg pero quemado a mayor temperatura (cono 18) con lo cual se obtiene una mayor vitrificación su porosidad es de 12 a 16% y su resistencia mecánica es alta, se emplea generalmente en altos hornos.

TABLA A.3 MEDIDAS NORMALES DE LADRILLOS REFRACTARIOS
COMERCIALES

SERIE 229 x 114 x 64 mm

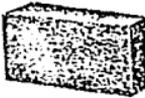
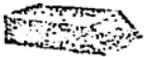
			
Rectangular 229x114x64 mm.	Rectangular Mediano 229x89x64 mm.	Rectangular Chico 229x57x64 mm.	Teja Núm. 1 229x114x32 mm.
			
Teja Núm. 2 229x114x51 mm.	Dovela Canto Núm. 1 229x114x(64-54) mm.	Dovela Canto Núm. 2 229x114x(64-44) mm.	Dovela Canto Núm. 3 229x114x(64-25) mm.
			
Dovela Punta Núm. 1-X 229x114x(64-57) mm.	Dovela Punta Núm. 1 229x114x(64-48) mm.	Dovela Punta Núm. 2 229x114x(64-38) mm.	
			
Dovela Círculo Num. 1 229x(114-102)x64 mm.	Dovela Círculo Núm. 2 229x(114-89)x64 mm.	Dovela Círculo Núm. 3 229x(114-76)x64 mm.	Dovela Círculo Núm. 4 229x(114-57)x64 mm.
			
Salmer Punta 60° (229-193)x114x64 mm.	Salmer Punta 48° (229-171)x114x64 mm.	Salmer Canto 60° 229x(114-78)x64 mm.	Salmer Canto 48° 229x(114-57)x64 mm.
			
Dovela Punta Núm. 3 229x114x(64-16) mm.	Dovela Canto Núm. 4 229x114x(64-3) mm.	Salmer Cuña 229x(114-38)x64 mm.	Jamba 229x114x64 mm.

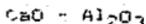
TABLA A.6 TIPOS DE ENLACES Y FUERZAS DE ATRACCION ENTRE CATIONES Y ANIONES O²⁻

OXIDO	$\frac{z}{(R_c + R_a)}$	FRACCION TONICA DE LIGA	NUMERO DE ADOBINACION SOLIDO-LIQUIDO	CARACTER DEL OXIDO
CaO	0.35	0.61	6	SISTEMA ROMPEDOR o OXIDO BASICO
Al ₂ O ₃	0.83	0.44	6, 4 a 6	OXIDO REFRACTOR
SiO ₂	1.21	0.36	4 4	SISTEMA FORMADOR o OXIDO ACIDO

TABLA A.7 ENERGIA LIBRE ESTANDAR DE ALGUNAS REACCIONES EN-
CONTRADAS EN PROCESOS DE METALURGIA FERROSA
NOTACION. (g) GAS, (l) LIQUIDO, (s) SOLIDO

Reaction	$\Delta F_r^\circ = \Delta + BT$ In cal.		\pm Kcal.	Temp. Range °C
	-A	B		
Si (s) + 1/2 O ₂ (g) = SiO (g)	22,600	-19.71	3	25-1413
Si (l) + 1/2 O ₂ (g) = SiO (g)	36,150	-11.51	3	1413-1700
Si (s) + O ₂ (g) = SiO ₂ (s) α cristobalite	215,600	42.26	3	25-250
Si (s) + O ₂ (g) = SiO ₂ (s) β cristobalite	214,400	40.32	3	250-1413
Si (l) + O ₂ (g) = SiO ₂ (s) β cristobalite	229,500	47.50	3	1413-1700
3Si (s) + 2N ₂ (g) = Si ₃ N ₄ (s)	172,700	73.2	5	25-1413
3Si (l) + 2N ₂ (g) = Si ₃ N ₄ (s)	209,000	96.8	2	1413-1700
Si (s) + C (s) = SiC (s) α	13,000	0.73	2	25-1413
Si (l) + C (s) = SiC (s) β	35,100	7.01	2	1413-1700
2Al (s) + 3/2 O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s)	399,500	74.71	1	25-650
2Al (l) + 3/2 O ₂ (g) = Al ₂ O ₃ (s)	402,300	77.83	1	650-1700
Al (s) + 1/2 N ₂ (g) = AlN (s)	75,700	35.40	1	25-650
Al (l) + 1/2 N ₂ (g) = AlN (s)	78,000	37.52	1	650-1700
4Al (s) + 3 C (s) = Al ₄ C ₃ (s)	35,060	-2.60	4	25-650
4Al (l) + 3 C (s) = Al ₄ C ₃ (s)	43,700	5.70	4	650-1700
Ca (s) + 1/2 O ₂ (g) = CaO (s)	150,470	24.47	1	25-650
Ca (l) + 1/2 O ₂ (g) = CaO (s)	152,020	25.80	1	650-1487
Ca (g) + 1/2 O ₂ (g) = CaO (s)	187,950	46.21	2	1487-1700
Ca (s) + 1/2 S ₂ (g) = CaS (s)	129,490	22.66	1	25-350
Ca (l) + 1/2 S ₂ (g) = CaS (s)	131,750	24.94	1	350-1487
Ca (g) + 1/2 S ₂ (g) = CaS (s)	168,260	45.72	2	1487-1700
3Ca (s) + N ₂ (g) = Ca ₃ N ₂ (s)	105,000	50.0	10	25-550
Ca (s) α + 2C (s) = Ca ₂ C (s)	13,600	-5.9	3	25-400
Ca (s) β + 2C (s) = Ca ₂ C (s)	11,820	-8.64	3	400-550
Ca (l) + 2C (s) = Ca ₂ C (s)	13,700	-6.50	3	550-1457
Ca (s) + 2C (s) = Ca ₂ C (s)	51,210	12.3	5	1457-1900
3CaO (s) + Al ₂ O ₃ (s) = Ca ₃ Al ₂ O ₆ (s)	3,900	-6.3	2	25-1550
12CaO (s) + 7Al ₂ O ₃ (s) = Ca ₇ Al ₇ O ₂₃ (s)	17,460	-49.0	2	25-1500
CaO (s) + Al ₂ O ₃ (s) = CaAl ₂ O ₄ (s)	4,570	-4.1	2	25-1800
CaO (s) + CO ₂ (g) = CaCO ₃ (s)	40,250	34.4	1	25-850
2CaO (s) + Fe ₂ O ₃ (s) = Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (s)	8,700	-2.33	1.5	600-1435
2CaO (s) + Fe ₂ O ₃ (s) = Ca ₂ Fe ₂ O ₅ (l)	-7,560	-12.13	1.5	1435-1600
4CaO (s) + P ₂ O ₅ (s) = Ca ₄ P ₂ O ₇ (s)	593,850	144.0	3.0	1500-1800
3CaO (s) + P ₂ O ₅ (s) = Ca ₃ P ₂ O ₇ (s)	553,350	144.0	3.0	1300-1600
2CaO (s) + SiO ₂ (s) = Ca ₂ SiO ₄ (s)	30,200	-1.2	2.5	25-1400
CaO (s) + SiO ₂ (s) = CaSiO ₃ (s) α	21,300	0.12	1	25-1210
CaO (s) + SiO ₂ (s) = CaSiO ₃ (s) β	19,900	-0.52	2	1210-1310

Tabla A.3 PROPIEDADES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA



ELEMENTO	ELEMENTO REFERENCIA	MASA	$H_{298} - H_0$	S ₂₉₈
Al	Al - fcc	24.96	4577.3	28.221
Ca	Ca - fcc	40.08	6196.5	41.581
O	1/2 mol de O ₂	16.00	4341	102.520

CaAl_2O_4

${}^{\circ}G_{\text{CaAl}_2\text{O}_4}^{\text{CaAl}_2\text{O}_4} - 2 H_{\text{Al}} - 3 H_{\text{O}}$

$298.15 < T < 600.00$

$-1707391.3 + 498.021092T - 67.489T \ln T - 0.06147T^2 + 1.4205433 \times 10^{-5}T^3 + 936780T^{-1}$

$600.00 < T < 1500.00$

$-1724886.06 + 754.856373T - 116.258T \ln T - 0.0072297T^2 + 1.18532 \times 10^{-7}T^3 + 2170700T^{-1}$

$1500.00 < T < 3000.00$

$-1773163.19 + 1053.4542T - 166.058T \ln T - 0.00709105T^2 - 6.27902 \times 10^{-7}T^3 + 12366650T^{-1}$

$\text{CaO} \text{ molibdo}$

${}^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{mol}} - H_{\text{CaO}} - H_{\text{O}}$

$298.15 < T < 3173.00$

$-653631.356 + 315.221233T - 51.8583 \ln T - 0.0012193T^2 - 2.4 \times 10^{-11}T^3 + 168306T^{-1}$

$3173.00 < T < 4000.00$

$81436.321 - 2001.82115T + 227.015251 \ln T - 0.045385463T^2 + 1.11193 \times 10^{-6}T^3 - 3.484155 \times 10^8 T^{-1}$

$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

${}^{\circ}G_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} = 3 {}^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{mol}} + {}^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} - 4530 - 55.4T + 2.3T \ln T$

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$

${}^{\circ}G_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} = {}^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{mol}} + {}^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} - 14620 - 44.27 + 2.84T \ln T$

$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

${}^{\circ}G_{\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} = {}^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{mol}} + 2 {}^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} - 10800 - 60.9T + 3.46T \ln T$

$\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$

${}^{\circ}G_{\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} = {}^{\circ}G_{\text{CaO}}^{\text{mol}} + 6 {}^{\circ}G_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{mol}} - 22200 - 35.7T$

LIQUIDO ZONADO

SUSTANCIAS, 2 ZONAS: $2Y_{\text{Ca}} + 3Y_{\text{Al}}$

COMPOSICIONES: Al^{II} Ca^{II} O^{II}

${}^{\circ}G_{\text{Al}^{\text{II}}, \text{O}^{\text{II}}}^{\text{mol}} - 2 H_{\text{Al}} - 3 H_{\text{O}}$

$298.15 < T < 600.00$

$-107650.6 + 405.379491T - 67.489T \ln T - 0.06147T^2 + 1.4205433 \times 10^{-5}T^3 + 936780T^{-1}$

$600.00 < T < 1500.00$

$-112335.57 + 716.214417T - 116.258T \ln T - 0.0072297T^2 + 1.18532 \times 10^{-7}T^3 + 2170700T^{-1}$

$1500 < T < 1917.00$

$-117262.64 + 1010.932T - 156.058T \ln T + 0.0039103T^2 - 6.27902 \times 10^{-7}T^3 + 12366650T^{-1}$

$1917.00 < T < 3237.0$

$29118091.6 - 106360.426T + 21987.1791T \ln T - 6.9752791T^2 + 4.1026192 \times 10^{-7}T^3 - 778892610 \times 10^8 T^{-1}$

TABLE A.9 CLASIFICACION DE LADRILLOS REFRACTARIOS SILICO-ALUMINOSOS Y ALTA ALUMINA DE ACUERDO CON LA CLASE DE SUBDIVISIONES PARA CADA TIPO.

CLASE	TIPO	FORMA GEOMETRICA EQUIVALENTE	Temperatura deshidratación % H ₂ O de pérdida	Resistencia en caliente % máximo asentado	Refractariedad % máximo de contracción	peso de superficie 10 ³ (49%)	OTROS REQUISITOS
LADRILLO SILICO-ALUMINOSO	REGULAR	33	8 a 200 °F (150 °C)	—	1.0 a 2.0 °F (100 °C)	600 (4.14)	—
	Resistencia al desdoblamiento	33	4 a 200 °F (150 °C)	—	1.0 a 2.0 °F (100 °C)	600 (4.14)	—
	Resistencia al desdoblamiento	33	—	—	—	1000 (6.9)	Densidad de masa mínima 160 lb/ft ³ (245 kg/m ³)
ALTA CALIDAD	REGULAR	31 1/2	—	—	—	—	—
	Resistencia al desdoblamiento	31 1/2	10 a 2.0 °F (1600 °C)	—	—	600 (3.45)	—
	Resistencia a las fisuras	31 1/2	—	—	—	1500 (8.27)	Densidad de masa mínima 120 lb/ft ³ (1944 kg/m ³) Porosidad máxima 15%
SEMI-CALIENTE	—	—	1.5 a 2.0 °F (1300 °C)	—	300 (2.07)	CONTENIDO DE CALIENTE 72%	
MEDIANA-CALIENTE	—	29	—	—	—	500 (3.45)	—
BAJA-CALIENTE	—	15	—	—	—	600 (4.14)	—
LADRILLOS DE ALTA ALUMINA							CONTENIDO DE ALUMINA 85%
	50% Al ₂ O ₃	34	—	—	—	—	ALUMINA 80%
	60% Al ₂ O ₃	35	—	—	—	—	ALUMINA 75%
	70% Al ₂ O ₃	36	—	—	—	—	ALUMINA 70%
	80% Al ₂ O ₃	37	—	—	—	—	ALUMINA 65%
	85% Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	ALUMINA 60%
90% Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	ALUMINA 55%	
95% Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	ALUMINA 50%	

ANSI/ASTM C 27-70

LADRILLOS REFRACTARIOS SILICO-ALUMINOSOS Y ALTA ALUMINA

Esta clasificación describe los ladrillos refractarios silico-aluminosos y de alta alumina y el propósito es poner a la vista varias clases y tipos de estos materiales de acuerdo con esta norma con características propias, las cuales son importantes en su uso.

Los ladrillos refractarios silico-aluminosos son divididos en cinco diferentes clases:

- a) Super rendimiento
- b) Alto rendimiento
- c) Semi-silico
- d) Mediano rendimiento
- e) Bajo rendimiento

El super y alto rendimiento son divididos nuevamente en tres tipos bajo cada clase

- a) 50 % alumina
- b) 60 % alumina
- c) 70 % alumina
- d) 80 % alumina
- e) 85 % alumina
- f) 90 % alumina
- g) 99 % alumina

Las propiedades requeridas para cumplir con esta clase son mostradas en la tabla A.9.

Los ensayos para cumplir con esta clasificación de acuerdo con sus dimensiones (230 x 114 x 76 mm), ladrillos rectangulares son hechos sobre especies conteniendo las siguientes dimensiones (76 x 171 x 343 mm).

Existen algunos métodos de ensayos para obtener sus propiedades son las siguientes:

- 1.- Método ASTM C-24 ensayo para obtener el cono pirométrico de algunos refractarios.
- 2.- Método ASTM C-113 ensayos de recalentamiento para ladrillos de alto rendimiento.
- 3.- Método ASTM C-122 máxima porción desbastado para ladrillos silico-aluminosos y de alta alumina.
- 4.- Método ASTM C-107 ensayos de procción desbastada para ladrillos de alto rendimiento y silico-aluminosos.
- 5.- Método ASTM C-16 ensayos de resistencia para ladrillos refractarios a elevadas temperaturas.

La norma ASTM C 27-70 clasifica a los ladrillos refractarios de acuerdo con su rendimiento y a su vez subdivide a los materiales con alto y super rendimiento en base a su contenido de alumina partiendo de el 50% de alumina hasta un 99% de la misma, para efectos prácticos de este trabajo definimos a los materiales silico-aluminosos como lo indica el diagrama ternario de equilibrio $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ puesto que realizamos un ataque puntual con CaO para poder definir a las fases formadas dentro de las interfaces así como alguna temperatura de trabajo para estos materiales, se toma también como base este diagrama de equilibrio ternario, puesto que algunos ladrillos refractarios son sacados de hornos industriales con composiciones químicas definidas y comparamos su comportamiento con ladrillos refractarios con composiciones químicas teóricas proporcionadas por este mismo diagrama.

- B I B L I O G R A F I A -

1. JAMES P. COUGHLIN "HEAT OF FORMATION OF CRYSTALLINE $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, AND $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ", J. AM. CERAM. SOC. 78, 5479-5482 (1956)
2. MARIO COLLESPARDI, LUIGI MASSIDA, "HIDRATION OF TRICALCIUM SILICATE"
J. AM. CERAM SOC. 54(9) 419-422 (1971)
3. ARVIND S. BURTE AND PATRICK S. NICHOLSON "INFLUENCE OF ANISOTROPY AND WATER VAPOR ON THE SOLID-STATE"
J. AM. 55(9) 469-472 (1972)
4. W.A. KLEMM AND R.L. BEGER, "CALCINATION AND CEMENTING PROPERTIES OF $\text{CaCO}_3 - \text{SiO}_2$ MIXTURES"
J. AM. CERAM SOC. 55(10) 485-488 (1972)
5. R.F. DAVIS AND J.A. PASK, "DIFFUSION AND REACTION STUDIES IN THE SYSTEM $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ "
J. AM. CERAM SOC. 55(10) 525-531 (1972)
6. MUZDIYASNI Y BRONN "SYNTHESIS AND MECHANICAL PROPERTIES OF STOICHIOMETRIC ALUMINIUM SILICATE (MULLITE)" J. AM CERAM. SOC., 55 (11)548-552 (1972).
7. S.H. RISBUD, V.F. DRAPER AND J. A. PASK "DEPENDENCE OF PHASE COMPOSITION ON NUCLET AVAILABLE IN $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ MIXTURE" J. AM. CERAM. SOC. 61 (9-10) 471 (1978)
8. M. ALLIBERT AND C. CHATILLON "MASS-SPECTROMETRIC AND ELECTROCHEMICAL STUDIES OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID AND SOLID PHASES IN THE SYSTEM $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ "
J. AM. CERAM. SOC. 64(5) 307-314 (1961)

9. I. ELIEZER, N. ELIEZER, R.A. HOWALD AND P. VISWANADHAM
 "THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CALCIUM ALUMINATES"
 J.PHYS. CHEM. 85(19) 2835-2858 (1981)
 L.C. DE JONCHE, H. SCHMID AND M. CHING "INTERREACCTION
 BETWEEN Al_2O_3 and $CaO-Al_2O_3$ MELT J. AM. CERAM. SOC.
 67(1) 27-30 (1984)
10. P. PENA AND S. DE AZA "COMPATILITY RELATIONS OF Al_2O_3
 IN THE SYSTEM $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2-CaO$. COM. OF THE AM.
 CERAM. SOC. C-3, C-5 (1984)
11. H. VERNELI, C.M.P.M. SARIS, "PHASE FORMATION IN THE
 SYSTEM $Na_2O-Al_2O_3-CaO-Al_2O_3-Al_2O_3$ AT 1200°C IN AIR"
 J. AM. CERAM. SOC. 69 (2) 94-98 (1986)
12. F.J. KLUG AND S. PROCHAZKA, "ALUMINA-SILICA PHASE
 DIAGRAM IN THE MULLITE REGION"
 J. AM. CERAM. SOC. 70 (10) 750-759 (1987)
13. W.H. Mc. CRACKEN, "REFRACTORY RAN MATERIALS IN 1992"
 CERAM. BOLLETTIN. 67 (10) 1155-1158 (1988)
14. A.J. SKOOG AND R. E. MOORE, "REFRACTORY OF THE PAST FOR
 THE FUTURE: MULLITE AND ITS USE AS BONDING PHASE"
 CERAMIC BOLLETTIN 67(7) 1180-1185 (1988)
15. HENGT HALTEDI, "ASSESSMENT OF THE $CaO-Al_2O_3$ SYSTEM"
 J. AM. CERAM. SOC. 73(1) 15-23 (1990)
16. CHAD A. SHECKLER AND DENNIS R. DINGER "EFFECT OF PARTI-
 CLE SIZE DISTRIBUTION ON THE MELTING OF SODA-LIME SILICA
 GLASS" J. AM. CERAM. SOC. 73(1) 24-30 (1990)
17. BILL BERGMAN AND CHENGYL SONG "MICROSTRUCTURAL STUDY OF
 PHASE EQUILIBRIO IN THE Fe-Ca-O SISTEM INVOLUING $CaFe_5O_7$
 J. Am. CERAM. SOC. 72(8) 1364-67 (1989)

- 18.-A. BETRAJTIN "CURSO DE MINEROLOGIA" 2da Ed, Edit. MIR
1970, Pag. 302, 305, 349, 364.
- 19.-EDWARD S. DANA "TRATADOS DE MINEROLOGIA" 7 Ed., Edit.
CONTINENTAL (1979) Pag 862-866
- 20.-REFRACTARIOS GREEN S.A. de C.V.
(FOLLETOS)
- 21.-IV ENCUENTRO NACIONAL DE SIDERURGICOS "AVANCES DE LA
TECNOLOGIA EN HORNOS DE ARCO ELECTRICO" Oct. (1987).
- 22.-TERKEI ROSENQUIST "FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA"
Edit. LIMUSA, Cap. 11, 337-366 (1987)
- 23.-ROBERT E. REED-HILL "PRINCIPIOS DE METALURGIA FISICA"
Edit. C.E.C.S.A., Cap. 2, 54,57,58 (1973)
- 24.-L. COUDURIER AND W. HOPKINS, "FUNDAMENTALS OF
METALLURGICAL PROCESSES"
Edit. PERGAMON PRES. Cap. 6, Pag. 191-195,209-211 (1978)
- 25.-R.H. REIN AND J. CHIPMAN TRANS. AIME, 227, Pag. 1193
(1963)
- 26.- F.H. NORTON "REFRACTARIOS" Edit. BLUME Cap.17, Pag.
286-290 (1972)
- 27.-ASTM C.27-70