

Tema 10 . Refractarios

¿Qué es un material refractario?

Son materiales que tienen estabilidad química y resistencia mecánica a alta temperatura, en general superior a 1400 °C

Se utilizan en muchas industrias como elementos de los reactores

Son elementos fundamentales en industrias tales como las del hierro y acero, vidrio, cemento, etc.,

¿Cuales son los constituyentes de los materiales refractarios?

Son productos policristalinos que contienen una o más fases cristalinas y usualmente fase líquida o vítrea

Las propiedades físicas de estos materiales dependen de la **microestructura o textura** del material

Se determina mediante las técnicas de **microscopía óptica y electrónica**

Características químicas de los materiales refractarios

Los refractarios son materiales con puntos de fusión elevados y por tanto con enlaces interatómicos fuertes

Podemos encontrar refractarios con dos tipos de enlace

Iónico

En este caso la energía de red (reticular), $U \propto (Z_+ \cdot Z_-)/r_c$ debe ser alta

Z_+ y Z_- son las cargas del catión y anión y r_c la distancia interiónica

El factor más importante es la magnitud del producto de las cargas

Puntos de fusión del NaCl y MgO, de 800 y 2800 °C, respectivamente

La distancia interatómica también afecta la energía reticular

Variación de los puntos de fusión de los óxidos alcalinoterreos, MgO, CaO, SrO y BaO, de 2800, 2580, 2430 y 1923 °C, respectivamente

Covalente

En este caso se deben dar las siguientes características

Los elementos que lo constituyen tienen electronegatividad similar

Los números de coordinación son pequeños (generalmente cuatro)

Se forman estructuras de red tridimensional

Ejemplos de materiales refractarios potenciales con sus respectivos puntos de fusión

SiC, 2700; Si₃N₄, ≈1900 (°C)

BN, ≈3000; B₄C, 2350 (°C)

ZrC 3540 (°C)

HfN, 3305; HfC, 3890 (°C)

TaN, 3360; TaC, 3880 (°C)

NbB₂, ≈2900 (°C)

Etapas cruciales en el procesamiento de materiales refractarios : sinterización y crecimiento de grano

En general, en los materiales utilizados en forma de piezas, es decir no en forma de partículas, son muy importantes estos procesos simultáneos

Sinterización es el nombre general para el proceso de densificación de un material policristalino

Se puede producir con o sin presencia de fase líquida

Para facilitar el transporte de materia

Etapas en el proceso de sinterización

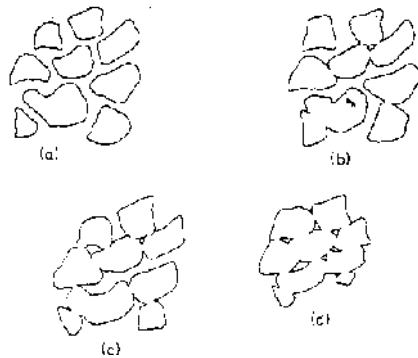
En general, la sinterización se produce al calentar a temperaturas próximas y por debajo de la solidus

También se produce la sinterización a temperaturas por encima de la solidus

Produciéndose fusión parcial

Actuando la presencia de fase líquida como un medio de transporte de materia

Se pueden distinguir las siguientes etapas, mostradas en la figura



Al calentar el polvo fino a **temperaturas subsolidus** se produce un incremento de las áreas de contacto interpartículas con el tiempo

Se producen uniones entre partículas “**cuellos**” que crecen en espesor

El efecto es de tirar de los cristales aproximándolos

Aumentando la densidad del material

Al incrementar el tiempo o la temperatura continua la contracción del material

Los poros entre partículas llegan a ser más pequeños, perdiendo su conectividad

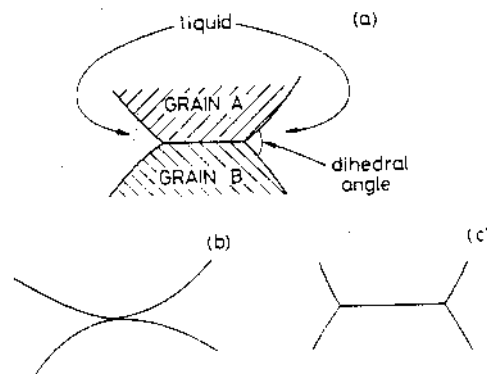
Si los poros pueden contraer hasta ser eliminados de la superficie

La densidad del material se aproxima a la densidad cristalina teórica

¡La presencia de una pequeña cantidad de fase líquida acelera el proceso de sinterización y puede ocurrir a temperaturas más bajas, pero una cantidad excesiva puede modificar la forma y resistencia del material!

Cinética de sinterización y crecimiento de grano

La cinética de crecimiento de grano y la textura (microestructura) final de los materiales depende del denominado **ángulo diedro**, ver figura adjunta



Es decir, el ángulo entre dos granos cristalinos en la fase líquida

Un ángulo diedro pequeño produce una porción pequeña de contacto entre grano y grano

Y una gran penetración del líquido entre los granos

¡En general, un ángulo diedro pequeño da un crecimiento de grano más rápido y un tamaño de grano final mayor!

Otro factor determinante en la cinética de crecimiento de grano es el tamaño de grano inicial

Un material con tamaño más fino sinteriza más rápidamente

En general, la cinética de crecimiento de grano es dependiente de la temperatura y a menudo se puede expresar como

$\delta D/\delta t = k/D$, D es el diametro del grano y k la constante de velocidad

Propiedades de los materiales refractarios: estabilidad química y resistencia mecánica

Son propiedades de extraordinaria importancia en la fabricación y uso de los refractarios por encima de la temperatura solidus

Estabilidad química

Intervalo de vitrificación, es el intervalo de temperaturas comprendido entre el inicio de la densificación debido a la presencia de la fase líquida y el desmoronamiento de la pieza debido a contenidos excesivos de fase líquida

Debe ser tan grande como sea posible

Depende críticamente de la composición

Es directamente gobernado por el diagrama de fases apropiado

¡Las composiciones más convenientes para utilizar como refractarios son aquellas alejadas de los eutécticos!

Antes que un fundido pueda atacar un revestimiento refractario debe ser capaz de “mojar” el refractario

El mojado se produce si la tensión superficial del líquido (interfase aire-líquido) es mayor que la tensión interfacial entre el refractario y el fundido líquido

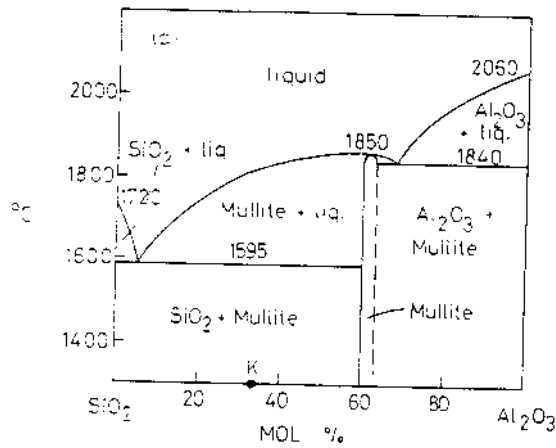
Los fundidos mojan el refractario pero no, en general, los metales líquidos

La cantidad de reacción entre un fundido y un refractario se relaciona con la denominada “**acción fundente del fundido**”, es decir con la capacidad del fundido para disminuir el punto de fusión del refractario

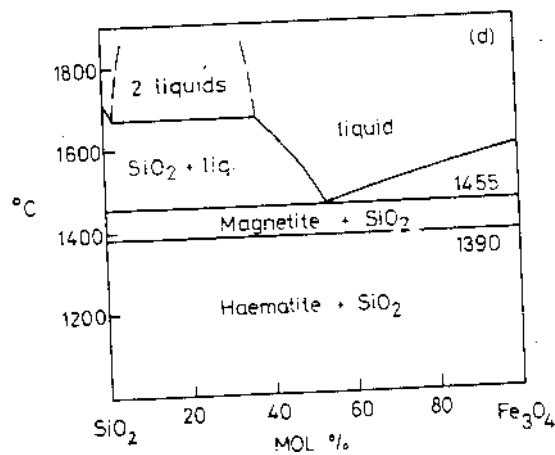
Capacidad fundente del óxido de calcio con ladrillos de sílice

Ver el diagrama SiO₂-CaO en el tema de diagramas de equilibrio

Capacidad fundente del óxido de aluminio con ladrillos de sílice



Capacidad fundente del óxido de hierro con ladrillos de sílice



Control de la atmosfera del proceso

Resistencia

Los refractarios

Son materiales quebradizos a temperatura ambiente

Tienen poca resistencia a la tensión

Exhiben deformación plástica a temperaturas altas

Las microestructuras de los materiales tienen mucha influencia sobre la resistencia

¡En general, la resistencia aumenta con la disminución del tamaño de grano y la disminución de la porosidad!

La resistencia también depende de los efectos que surgen durante los ciclos térmicos previos

Causando cambio en la forma o volumen de los granos

Los cambios en volumen surgen principalmente por

Expansión/contracción térmica

Isotrópica o anisotrópica

Transiciones de fase polimórficas

Caso del ZrO_2 , transición de fase monoclinica a tetragonal

La **resistencia en caliente** de los refractarios y el grado de ataque de los fundidos es afectada por el ángulo diedro

En los casos de ángulos diedros pequeños o incluso cero

El líquido fundido puede entrar en el material refractario por penetración entre granos

Pudiendo originar la disolución de cristales y la desintegración del material refractario

Materiales refractarios de uso industrial

Hay diferentes tipos de refractarios con uso industrial actualmente

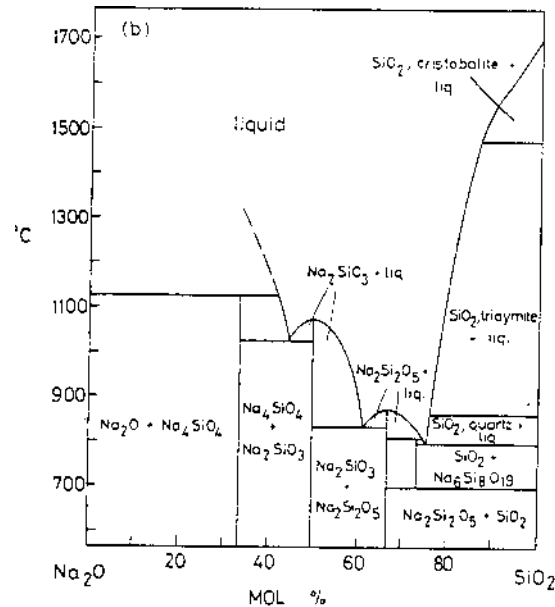
Silice

Se preparan a partir de mineral de cuarzo, **cuarzitas**

Adicionando 2 a 3 % de CaO para facilitar la sinterización

Se deben evitar en este tipo de refractarios las impurezas alcalinas debido a su gran acción fundente

Este comportamiento queda patente en el diagrama de fases SiO₂-Na₂O



Tanto su fabricación como su utilización son críticas a 573 °C

Debido al cambio de volumen que se produce durante la transformación cuarzo $\alpha \leftrightarrow$ cuarzo β

Ya que la sílice tiene una viscosidad alta, los ladrillos pueden utilizarse con un contenido de fase líquida alto

Arcilla cocida

Ciertos tipos de arcilla tiene propiedades refractarias después de calcinarlas

El **caolín puro**, Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O evoluciona térmicamente produciendo una mezcla de mullita y sílice, composición K en la figura del diagrama Al₂O₃-SiO₂ anterior

Esta composición empieza a fundir a 1595 °C pero no está completamente fundida hasta pasados los 1800 °C

Alúmina

Los ladrillos **refractarios de alta alúmina** tienen composiciones en $\text{Al}_2\text{O}_3 > 85$ % en peso

La impureza principal es SiO_2

El diagrama Al_2O_3 - SiO_2 muestra que estos ladrillos están constituidos por una mezcla de corindón y mullita, a temperatura subsolidus

Por encima de 1840 °C se produce fusión parcial, generando Al_2O_3 y líquido

Los refractarios de alúmina de alta pureza, >99.8 % Al_2O_3 se sinterizan mediante adición de ~ 0.2 % de MgO

Básicos de magnesia y magnesia-cromo

Son muy utilizados en hornos de extracción de metales por su resistencia a las escorias fundidas

Un problema importante en el uso de los refractarios de magnesia, es la estabilización térmica del MgO para evitar que se hidrate

La sinterización de magnesia se facilita utilizando LiF, pudiendo obtener un compacto transparente

Los ladrillos de cromo-magnesia están **constituidos** principalmente por una fase principal con estructura de espinela

Se **preparan** a partir de menas de cromo, que son espinelas AB_2O_4

siendo A, cationes Mg^{+2} y Fe^{+2} , y B cationes Al^{+3} , Fe^{+3} y Cr^{+3}

y una segunda fase con la composición aproximada de serpentina

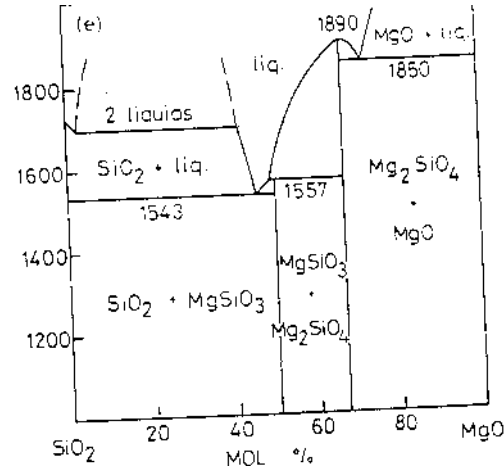
de composición, $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Mediante calentamiento de la mezcla se producen

La deshidratación de la serpentina

La oxidación del Fe^{+2} presente a Fe^{+3} , como Fe_2O_3

La reacción entre ambos genera más espinela y un líquido MgO-SiO₂ rico en sílice



¡Otros tipos de refractarios relativamente utilizados incluyen los de zircon, zircona, cordierita, etc !

Materiales refractarios avanzados: cerámicas basadas en nitrógeno (SIALONS)

El nitruro de silicio, Si₃N₄, es un material inerte que aguanta temperaturas más altas que muchas aleaciones metálicas

Está considerado como un material de construcción de turbinas de gas

La dificultad en su uso es la sinterización del polvo para obtener un material policristalino denso

en los estudios de sinterización se descubrieron los SIALONS

Son cerámicas básicamente de Si, Al, N y O, aunque pueden contener otros elementos

Están constituidos por fases oxinitruros, a partir de tetraedros $(\text{Si,Al})(\text{O,N})_4$ que se unen para dar una estructura tridimensional

Algunas fases SIALON tiene propiedades mecánicas y resistencia química superiores al nitruro de silicio a temperaturas altas

Pudiendo sinterizarse más fácilmente

Isoestructuralidad con fases silicato conocidas

Un aspecto interesante de la cristalografía es la formación de estructuras similares a silicatos

Algunos ejemplos son

YSiO_2N isoestructural con CaSiO_3 (wollastonita) su estructura contiene cadenas infinitas $(\text{SiO}_2\text{N})_3$ análogas a las cadenas metasilicato $(\text{SiO}_3)^{2-}$

$\text{Y}_2\text{O}_3\text{Si}_3\text{N}_4$ o $\text{Y}_2\text{Si}(\text{Si}_2\text{O}_3\text{N}_4)$ es isoestructural con la akermanita, $\text{CaMgSi}_2\text{O}_7$

$\text{Y}_5(\text{SiO}_4)_3\text{N}$ es isoestructural con apatito $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$

$\text{Li}_2\text{SiAlO}_3\text{N}$ es una fase similar a la cristobalita en la que los iones intersticiales Li^+ entran en cavidades en la red similar a SiO_2 de cristobalita

Palabras clave y conceptos

Material refractario : Son materiales que tienen alta resistencia y estabilidad mecánica e inercia química a temperaturas altas (en general superior a 1400 °C).

Microestructura o textura : Los materiales refractarios son productos policristalinos que contienen una o más fases cristalinas y usualmente fase líquida o vítrea. Las propiedades físicas, tales como la resistencia mecánica, dependen del tamaño y forma de los cristales individuales, la naturaleza de la unión entre cristales y la distribución de la fase líquida. Estas características son conocidas como textura o microestructura del material refractario, y en general de cualquier otro tipo de material.

Técnicas para determinar la microestructura : Las técnicas más utilizadas son la microscopía óptica de luz reflejada y la microscopía electrónica de barrido.

Tamaño de grano y crecimiento de grano : Al someter un material policristalino a temperaturas altas el tamaño promedio de los cristales va aumentando gradualmente, desapareciendo los granos o cristales más pequeños y creciendo los más grandes. La fuerza impulsora de este proceso de crecimiento es la suministrada por la reducción en área superficial del mismo material al pasar de un número grande de cristales pequeños a unos pocos cristales grandes de la misma composición.

Sinterización : Es el termino general utilizado para el proceso de densificación de un material policristalino, con o sin presencia de fase líquida para ayudar al transporte de materia.

Etapas en la sinterización : Durante la etapas iniciales de la sinterización a temperaturas subsolidus se produce un incremento de las áreas de contacto entre partículas con el tiempo, formándose “cuellos” entre los granos, que crecen en espesor y tiene el efecto de tirar de los cristales aproximándolos y aumentando la densidad del material. Al incrementar el tiempo o la temperatura, continua la contracción del material

y los poros entre partículas llegan a ser más pequeños y pierden su conectividad. Si los poros llegan a contraer a un tamaño cero o a ser eliminados de la superficie del material por crecimiento de grano, la densidad del material se aproxima a la densidad cristalina teórica o verdadera.

Intervalo de vitrificación : Intervalo de temperaturas entre el inicio de la densificación debida a la formación de fase líquida y el desmoronamiento de la pieza debido a contenidos excesivos de líquido. Este intervalo depende críticamente de la composición y es gobernado directamente por el diagrama de fases apropiado.

Cinética de crecimiento de grano : La velocidad de crecimiento de grano depende del denominado ángulo diedro, que es el ángulo entre dos granos cristalinos en la fase líquida. En general, un ángulo diedro pequeño genera un crecimiento de grano más rápido y un tamaño de grano final mayor. La cinética de crecimiento de grano también depende del tamaño de grano inicial, ya que un material con grano más fino sinteriza más rápidamente que conteniendo un grano más grosero.

Ataque de fundidos (escorias) al refractario : Para que se produzca el ataque del fundido (líquido) al refractario, este debe ser capaz de “mojarlo”. En otro caso, el fundido forma gotas aisladas sobre la superficie del refractario. El “mojado” se produce sí la tensión superficial del líquido (interfase líquido-aire) es mayor que la tensión interfacial entre el refractario y el fundido (líquido).

Acción fundente del fundido : Capacidad del fundido para disminuir el punto de fusión del refractario. Esta acción fundente del fundido se relaciona con la cantidad de reacción entre el fundido y refractario.

Factores que determinan la resistencia mecánica : Los refractarios son en general quebradizos a temperatura ambiente, tiene poca resistencia a la tensión y exhiben deformación plástica a temperaturas altas. La resistencia a la compresión en frío es en

general alta, a menos que los materiales sean muy porosos. Las microestructuras desarrolladas en los materiales tienen mucha influencia sobre la resistencia. En general, la resistencia aumenta con la disminución de del tamaño de grano y con la disminución de la porosidad.

Tipos de enlace en materiales refractarios : Los refractarios son materiales con puntos de fusión altos y por tanto con enlaces interatómicos fuertes. Es de destacar que en los refractarios se encuentran tanto enlaces iónicos como covalentes.

Tipos de materiales refractarios utilizados en la industria : Los principales tipos de refractarios industriales son de sílice, básicos de magnesia-cromo, de arcilla cocida y de alúmina. Otros materiales como SiC y Si₃N₄ tienen también aplicaciones especializadas industrialmente.