APLICACION DE LOS DIAGRAMAS DE EQUILIBRIO DE FASES A LA EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO DE LOS MATERIALES DE SiO₂-Al₂O₃ FRENTE A ESCORIAS CON RELACIONES CaO/SiO₂ VARIABLES ⁽¹⁾

A. P. VICENTE

P. PENA

S. DE AZA

Departamento de Cerámica. Instituto de Cerámica y Vidrio, C.S.I.C, Arganda del Rey (Madrid)

RESUMEN

Se ha estudiado, haciendo uso del diagrama de fases SiO₂-Al₂O₃-CaO, el comportamiento a altas temperaturas de un material refractario silicoaluminoso (45% Al₂O₃) y dos aluminosos (55% y 85% Al₂O₃) frente al ataque por escorias silicoalucias de basicidad variable.

Use of the phase equilibrium diagrams to evaluate the behaviour of $SiO_2-Al_2O_3$ based materials in front of slags with different CaO/SiO₂ ratios

The behaviour at high temperatures of three alumino-silicates (45 wt%, 55 wt% and 85 wt% Al_2O_3) in front of slags with different CaO/SiO₂ ratios, has been studied making use of the system SiO₂-Al₂O₃-CaO.

Aplication des diagrammes d'equilibre des phases à l'évaluation du comportement des matériaux de SiO₂-Al₂O₃ à l'attaque par des laitiers des rapports CaO/SiO₂ variables

On a etudié, en utilisant le diagramme de phase $SiO_2-Al_2O_3-CaO$, le comportement'a des hautes temperatures d'un matériel refractaire silicoalumineux (45% Al_2O_3) et deux alumineuxes (55% et 85% Al_2O_3) à l'attaque par des laitiers silicocalciques à basicité variable.

Anwenbarkeit der Phasendiagrammen bei der Bestimmung des Verhalten von SiO₂-Al₂O₃ Materialien gegen Schlacken mit verschiednem CaO/SiO₂ Verhaltnis

Es wird untersucht das Verhalten bei hohen Temperaturen von drei feuerfesten Materialien (45%, 55% und 85% Al₂O₃) gegen den Angriff von Kalknatronschlacken verschiedener Basizität.

1. INTRODUCCION

La corrosión de los refractarios por escorias es de la mayor importancia económica, ya que es uno de los factores que más contribuyen a la disminución de la vida útil de un material refractario y por ello este problema ha sido, y continúa siendo, objeto de numerosos estudios de tipo cinético o termodinámico.

El resultado del ataque por una escoria fundida es la disolución del refractario en el líquido corrosivo.

El proceso de disolución depende de la temperatura, composición de la escoria, composición de todas las fases refractarias, de la presión y de la atmósfera del horno. La fuerza conductora para la corrosión del refractario por la escoria es la disminución de la energía libre del sistema asociada a los cambios físicos y químicos producidos por el ataque. Estos cambios se pueden calcular según la ecuación:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$
[1]

donde ΔH es el cambio de la entalpía y ΔS es el cambio de entropía de la reacción a la temperatura absoluta T. Si

 ΔF tiene un valor negativo, significa una disminución en la energía libre y el sistema evolucionará hacia un estado más estable, es decir, tendrá lugar la reacción. Los valores necesarios para calcular ΔF han sido determinados para la mayor parte de los compuestos puros en el estado standard. Una vez conocido, ΔF^0 (variación de la energía libre de un compuesto en condiciones standard), podemos determinar los cambios producidos en el sistema en otras condiciones cualesquiera mediante la ecuación:

$$\Delta F = \Delta F^0 + RT \ln K$$
 [2]

donde ΔF^0 es el cambio de energía libre en condiciones standard, R es la constante de las fases, K es la constante de reacción y T la temperatura absoluta. En el equilibrio se verifica:

$$\Delta F = 0 \text{ y } \Delta F^0 = -RT \ln K$$
 [3]

Es decir, en principio, y conociendo ΔF^0 podemos determinar la constante de reacción K a cada temperatura, y a partir de K se puede calcular el efecto producido en el sistema por los cambios de presión y concentración. Ahora bien, para poder realizar este estudio es necesario considerar todas las posibles reacciones químicas así como conocer las concentraciones efectivas (actividades) en vez de las concentraciones reales de todos y cada uno de los compuestos que intervienen en la reacción. Todo

⁽¹⁾ Original recibido el 25 de julio de 1985.

A lo largo de todo el trabajo se ha utilizado la terminología usual en refractarios según la cual: CaO=C, $SiO_2=S$, $Al_2O_3=A$, CS=Ca SiO_3 etc.

esto hace que en la práctica este método de cálculo sea muy difícil de llevar a cabo.

Sin embargo, son estos principios termodinámicos fundamentales, los que controlan la corrosión del refractario, si bien los efectos cinéticos pueden hacer que un refractario sea utilizable aunque termodinámicamente sea inestable. Puesto que el cálculo termodinámico, como se ha expuesto, se hace muy difícil, la aplicación de la termodinámica a los problemas de los refractarios se puede abordar, sin embargo, haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases, los cuales nos indican qué fases son estables para una temperatura y composición dadas, ya que dichos diagramas no son más que la representación gráfica de las condiciones termodinámicas de equilibrio de un sistema dado. Desafortunadamente, muchos sistemas escoria-refractario son complejos y los diagramas de fase apropiados no han sido estudiados. Ahora bien, a menudo puede ser de gran ayuda la utilización de los diagramas de fases de dos o tres de los componentes mayoritarios, si bien hay que destacar que las extrapolaciones deben tratarse con cuidado.

En el caso más sencillo de un material formado por un único compuesto en contacto con un fundido, utilizando el diagrama de equilibrio adecuado, se puede calcular fácilmente la solubilidad química de la fase refractaria en el fundido, pues no debe de olvidarse que las curvas o superficies de *líquidus* en los diagramas de equilibrio, son al mismo tiempo curvas o superficies de solubilidad. Por ejemplo, si suponemos el caso de sílice en contacto con silicato cálcico fundido, es posible calcular, a partir del diagrama de equilibrio correspondiente (fig. 1), la solubilidad química de la sílice en el CaSiO₃ a cualquier temperatura. Así, si al CasiO₃ fundido a la temperatura de 1600°C (punto H fig. 1), le vamos adicionando progresivamente pequeñas cantidades de sílice,



Fig. 1.—Sistema SiO₂-CaO (1).

podemos observar que ésta se va disolviendo continuamente en el líquido hasta que se alcanza la saturación de éste (punto G fig. 1) cuando, para la temperatura de 1600°C, la concentración de sílice en el fundido se corresponde con aquella donde la isoterma de 1600°C intersecta la curva de *liquidus* (punto G fig. 1). En ese instante la disolución habrá terminado y cualquier otra adición de sílice dará lugar a que ésta quede en equilibrio con el fundido sin disolverse. Según lo expuesto, la cantidad de sílice disuelta en el CaSiO₃ fundido a 1600°C vendrá dada por la diferencia entre la concentración de sílice en el silicato cálcico fundido (punto H fig. 1) y en el fundido saturado (punto G fig. 1).

En el caso de un sistema formado por un compuesto A en contacto con una escoria binaria tipo B-C es posible igualmente determinar, a partir del diagrama ternario ABC, el porcentaje de fase líquida generado en la interfase escoria/refractario así como la solubilidad máxima para una temperatura y composición de escoria dadas.

Así, a partir de la proyección simplificada de la superficie de *liquidus* del sistema MgO-CaO-Fe₂O₃ en aire, figura 2, se puede calcular, de forma similar al caso del sistema binario expuesto, la solubilidad máxima a la temperatura de 1700°C del óxido del magnesio (MgO) o de la dolomía (CaO.MgO) en una escoria de composición correspondiente al ferrito dicálcico (C₂F). Así, la cantidad de MgO disuelta en dicha escoria vendrá dada por la expresión:

$$MgO(\%) = \frac{PA}{P.MgO} 100$$
[4]

y la cantidad de líquido en equilibrio con el MgO a dicha temperatura vendrá dada por:

$$L(\%) = \frac{A-MgO}{P-MgO} \quad 100$$
 [5]

En el caso de la solubilidad de la dolomía en la misma escoria de C_2F , la saturación de la escoria en dolomía a 1700°C no tiene lugar en el punto G (fig. 2), situación sobre la isoterma de 1700°C, sino en el punto B, donde dicha escoria está saturada, a dicha temperatura, tanto en CaO como en MgO. Así, la cantidad de dolomía disuelta vendrá dada por:

$$Dol(\%) = \frac{BP}{\overline{DP}} \cdot 100 \qquad [6]$$

mientras que la cantidad de líquido en equilibrio con la dolomía será:

$$L(\%) = \frac{DB}{DP} \cdot 100$$
 [7]



Fig. 2.—Sistema MgO-CaO-Fe₂O₃ en aire (2).

Como ya se ha señalado al principio de este trabajo, el estudio de la corrosión de un material refractario por una escoria se puede abordar de diferentes formas. En el esquema de la fig. 3 se exponen los métodos más habituales para enfocar este problema. Hay que señalar, sin embargo, que el estudio termodinámico de la solubilidad química de un refractario en un fundido no sólo es uno de los métodos de trabajo, sino que debe ser el primer paso en el estudio de la corrosión ya que proporciona una información inicial imprescindible para conocer si se producirá o no el ataque en unas condiciones determinadas. Posteriormente, el estudio termodinámico debe completarse con ensayos específicos de tipo cinético sobre materiales conformados y con características físicas y microestructurales bien establecidas y para escorias de composición prefijada.



Fig. 3.—Esquema de los métodos más habituales para el estudio de la corrosión de un material refractario

Por todo lo expuesto, el presente trabajo se ha centrado en exponer, a modo de ejemplo, cómo a partir del MARZO-ABRIL 1986 sistema ternario SiO_2 -Al₂O₃-CaO (fig. 4) se pueden establecer, apriorísticamente, los comportamientos potenciales de tres tipos de composiciones refractarias típicas a base de sílice y alúmina frente al ataque, a diferentes temperaturas, por escorias silicocálcicas de basicidad variable.



Fig. 4.—Sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO (3, 4)

2. EL SISTEMA SiO₂-Al₂O₃-CaO

Este sistema ha sido ampliamente estudiado por diveros autores (fig. 4), entre los que son de destacar Osborn y Muan (3) y Gentile y Foster (4). Recientemente Criado y De Aza (5) han revisado la región alta en alúmina de dicho sistema mediante el estudio de secciones isopletales en el subsistema $C_2AS-CAS_2-CA_6$, estableciendo la composición y temperatura de su punto invariante, así como las de los subsistemas $C_2AS-CA_2-CA_6$ y CAS_2-CA_6 - Al_2O_3 . En la figura 5 se expone la proyección de la superficie de *liquidus* de la zona alta en alúmina del sistema $Al_2O_3-CaO-SiO_2$ determinada por dichos autores.

1555 CAS, MULLITA, 1525 Mag 1525 Mag 1525 Mag 1525 CAS, MULLITA, 1520 Mag 1520

Fig. 5.—Zona alta en alúmina del sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO (5)

3. EFECTO DE LA BASICIDAD DE LA ESCORIA Y DE LA PROPORCION DE ESTA SOBRE LAS FASES PRESENTES A ALTA TEMPERATURA EN COMPOSICIONES REFRACTARIAS DE SiO₂-Al₂O₃

Con objeto de estudiar el efecto que las escorias silicocálcias, con razones CaO/SiO₂ 1, 2 y 3 respectivamente ejercen sobre las distintas composiciones refractarias formuladas a base de SiO₂-Al₂O₃, se han establecido las secciones binarias refractario-CnS, para n = 1, 2 y 3 dentro del sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO, para tres composiciones refractarias de SiO₂-Al₂O₃.

Las tres composiciones elegidas a base de SiO_2 -Al₂O₃ corresponden a las composiciones promedio de un material silicoaluminoso y dos aluminosos con contenidos de alúmina del 45, 55 y 85% en peso, lo cuales se han denominado K, D y B respectivamente.

Las distintas secciones construidas se exponen en las figs. 6, 7 y 8 y sobre ellas se puede seguir el cambio de constitución que sufren dichas composiciones al ser atacadas a diferentes temperaturas por proporciones crecientes de escorias.

En un estudio «post-mortem» de un material refractario, si se supone que el enfriamiento ha sido suficientemente lento para que todas las fases puedan cristalizar, la secuencia de fases, a media que progresa el ataque, será la predicha por el correspondiente diagrama en estado sólido.

Ahora bien, a las temperaturas de colada del acero $(1550-1650^{\circ}C)$ las fases que coexistirán en equilibrio, en la cara de trabajo de un material de SiO₂-Al₂O₃ en contacto con escorias silico-cálcicas, vendrán determinadas por la relación refractario/escoria y la composición de ésta.

Es fácil establecer a partir de las figuras 6, 7 y 8 la secuencia de fases estables para cada temperatura, composición refractaria y tipo de escoria. Así la composición con el 45% de Al₂O₃, fig. 6, en el intervalo de temperaturas de 1550°-1650°C, en contacto con escorias con relaciones CaO/SiO₂=1, 2 y 3 respectivamente, presentará prácticamente siempre, para concentraciones de escoria pequeñas (hasta el 20% en peso aproximadamente), una única fase cristalina (mullita) en contacto con el fundido. Asímismo se puede observar que se alcanzará la vitrificación total de la composición con el 45% de Al₂O₃, para proporciones de escoria de aproximadamente el 20% en peso para los tres tipos de escorias estudiadas, en el margen de temperaturas de 1550-1650°C. Hay que señalar, sin embargo, que la vitrificación total tiene lugar, a medida que aumenta la basicidad de la escoria, para relaciones escoria/refractario cada vez menores.

La composición con el 55% Al_2O_3 (fig. 7) se puede observar que presentará, en principio, un mejor comportamiento frente al ataque por este tipo de escorias, alcanzándose la vitrificación total, para temperaturas comprendidas entre 1550° y 1650°C, para adiciones de escoria del orden del 30% en peso, si bien, al igual que en el caso anterior, a medida que aumenta la basicidad de la escoria la vitrificación total tiene lugar para relaciones escoria/refractario cada vez menores. En todos los casos, para cantidades de escorias menores al 15% y temperaturas mayores a 1600°C aparece como única fase cristalina, en equilibrio con el fundido, mullita, siendo de destacar



Fig. 6.—Secciones isopletales 45% $Al_2O_3/55\%$ SiO₂-CnS (n = 1, 2 y 3) en el sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO.

que, para escorias con relaciones CaO/SiO₂=2 y 3, y para el margen de temperaturas indicado, aparece un área de existencia de dos fases cristalinas, Al₂O₃ y mullita en equilibrio con un líquido, para adiciones de escoria entre el 15-20% en peso (figs. 7b y c). Para cantidades superiores de escoria aparecerá de nuevo una sola fase sólida, en este caso alúmina, en equilibrio con el líquido. Por último, para cantidades de escoria inferiores al 5% en peso y para temperaturas inferiores a 1590°C y superiores a 1345°C coexistirán dos fases sólidas, mullita y sílice, en equilibrio con un líquido.

Como se puede ver en las figs. 8a, b y c, la composición con el 85% en peso de Al_2O_3 es la que presenta una mayor resistencia al ataque por las escorias silicocálcicas. Así dicha composición alcanzará la vitrificación total **par**a temperaturas comprendidas entre 1550° y 1650° C y Aplicación de los diagramas de equilibrio de fases a la aplicación del comportamiento...



Fig. 7.—Secciones isopletales 55% $Al_2O_3/45\%$ SiO₂-CnS (n = 1, 2 y 3) en el sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO.

para cualquier tipo de escoria considerada, sólo para adiciones de escoria de aproximadamente el 40% en peso. Al inicio del ataque, incluso para temperaturas del orden de 1800°C, siempre habrá dos fases cristalinas, mullita y alúmina, en equilibrio con un líquido. A medida que aumenta la concentración de escoria coexistirá únicamente la alúmina, en equilibrio con el líquido. Es de destacar que, como en el caso de la composición con el 55% de Al₂O₃, para escorias con relación CaO/SiO₂ = 2 y 3, y para temperaturas superiores a 1512°C, y menores que 1150° C aproximadamente, vuelve a aparecer un área de existencia de dos fases cristalinas, Ca₆ y Al₂O₃, en equilibrio con el líquido a medida que la cantidad de escoria se incrementa. En el caso de escorias con una relación CaO/SiO₂=2, aparecerá de nuevo, previamente a la vitrificación total, una sola fase cristalina, Ca₆, en



Fig. 8.—Secciones isopletales 85% $Al_2O_3/I5\%$ SiO₂-CnS (n = 1, 2 y 3) en el sistema SiO₂-Al₂O₃-CaO.

equilibrio con la escoria fundida. Por último, para escorias del tipo C_3S aparece, para cantidades de escoria comprendidas en el 35 y 40% en peso aproximadamente, una nueva área de coexistencia de dos fases sólidas, CA_6 y CA_2 , junto con el líquido, siendo en este caso, la última fase sólida en equilibrio con la escoria fundida, previamente a la vitrificación total, el aluminato dicálcico.

4. EFECTO DE LA BASICIDAD DE LA ESCORIA Y DE LA PROPORCION DE ESTA SOBRE EL CON-TENIDO DE FASE LIQUIDA A ALTAS TEMPE-RATURAS EN COMPOSICIONES REFRACTA-RIAS DE SiO₂-Al₂O₃

En el apartado anterior se ha estudiado, de forma cualitativa, el comportamiento frente a escorias silicocálcicas de basicidad variable, de las tres composiciones refractarias objeto del presente trabajo. Puesto que las secciones refractario-escoria establecidas en las figs. 6 a 8, no son diagramas binarios sino secciones isopletales en el sistema SiO_2-Al_3-CaO , sobre ellas no se pueden calcular los porcentajes de las fases presentes para cada composición y temperatura.

Para evaluar de un modo cuantitativo el comportamiento de estas composiciones, se hace necesario calcular, sobre el diagrama ternario Al_2O_3 -CaO-SiO₂ (figs. 4 y 5), la variación de los porcentajes de fase líquida con la composición de la escoria y la temperatura.

En la fig. 9 se ha representado, para las diferentes composiciones estudiadas, la evolución del contenido de fase líquida con la proporción de escoria, para cada composición de escoria y temperatura.



Fig. 9.—Evolución del contenido de líquido en función de la temperatura y de la proporción de escoria para diferentes razones CaO/SiO₂ en las composiciones con el 45, 55 y 85% Al₂O₃.

A la vista de la mencinada fig. 9, es evidente que el mejor comportamiento, para cualquier composición de la escoria y temperatura, lo presenta la composición con el 85% de Al_2O_3 , siendo de destacar que dicha composición, aún a 1650°C y para el 20% de escoria, presenta una cantidad de fase vítrea inferior al 65% en peso, no habiéndose llegado en ningún caso a la vitrificación total.

Sin embargo, la composición con el 45% de Al_2O_3 está habitualmente vitrificada para concentraciones del 20% de escoria a temperaturas superiores a 1550°C. Por otro lado, es de destacar que a 1600° y 1650°C, incluso en ausencia de escorias, presenta contenidos de fase líquida importantes, del orden del 44% a 1600°C y 50% a 1650°C.

La composición con el 55% Al_2O_3 presenta un comportamiento intermedio al de los descritos en los párrafos precedentes. Es de resaltar que a 1650°C, para escorias con razones CaO/SiO₂ = 2 y 3, se alcanza la vitrificación Por último, en la figura 10 se ha representado, para cada composición estudiada, el efecto de la basicidad de las escorias y de la proporción de éstas sobre la vitrificación total a diferentes temperaturas.



Fig. 10.—Efecto de la basicidad de las escorias y de la proporción de éstas sobre la vitrificación total, a diferentes temperaturas, en las composiciones con el 45, 55 y 85% Al₂O₃.

Se puede observar, en primer lugar, que a temperaturas superiores a 1600°C, para las tres composiciones estudiadas, a medida que aumenta la basicidad de la escoria disminuye la cantidad necesaria de ésta para alcanzar la vitrificación total, es decir, la escoria es más agresiva. Por otro lado, la cantidad de escoria necesaria para alcanzar la vitrificación total a una temperatura

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. VOL. 25 - NUM. 2

102

dada aumenta al aumentar la proporción de Al₂O₃ en las composiciones estudiadas.

A temperaturas inferiores a 1600°C, cada una de las tres composiciones presenta comportamientos diferentes:

La composición con el 45% Al_2O_3 , presenta a 1300° y 1400° C una mayor resistencia frente a las escorias más ácidas y esta resistencia disminuye con la basicidad de la escoria. Sin embargo, a 1500° C dicho comportamiento se invierte, presentando una resistencia más elevada frente a escorias más básicas.

La composición con el 55% Al₂O₃ a temperaturas de 1400° y 1500°C se comporta igual que a temperaturas superiores, es decir, disminuye su resistencia al ataque a medida que la basicidad de la escoria aumenta. Sin embargo, a 1300°C, se puede observar que únicamente es atacada por las escorias más ácidas con razones CaO/-SiO₂ \leq 1. Este mismo comportamiento se puede observar, de forma general, para la composición con el 85% Al₂O₃ a temperaturas inferiores a 1500°C.

Finalmente se puede establecer que la composición con el 85% Al₂O₃ presenta, en todos los casos estudiados, el mejor comportamiento frente al ataque por las escorias silicocálcicas.

5. CONCLUSIONES

Se ha puesto de manifiesto cómo, haciendo uso del diagrama de equilibrio SiO_2 -Al₂-CaO, es posible prever el comportamiento termoquímico de los materiales sili-

coaluminosos y aluminosos frente al ataque, a diferentes temperaturas, por escorias silicocálcicas de basicidad variable.

A la vista de los resultados obtenidos se puede apreciar que, para las tres composiciones estudiadas, a igualdad de condiciones físicas y microestructurales y únicamente desde el punto de vista de su atacabilidad química frente a las escorias silicocálcicas, el grado de resistencia al ataque disminuye en el siguiente orden: $Al_2O_3 > 55\%$ $Al_2O_3 > 45\%$ Al_2O_3 .

BIBLIOGRAFIA

- 1. PHILLIPS, B., MUAN, A.: Phase equilibria in the system CaO-Iron oxide-SiO₂ in Air. J. Am. Ceram. Soc., 42(9)414(1959).
- 2. FORD, W. The effect of heat on ceramics. Edit. Institute of Ceramics, Stoke on Trent 1967.
- 3. OSBORN, E.F., MUAN, A. Phase diagrams for ceramist fig. 630. Edit. Am. Ceram. Soc. In. Columbus, Ohio (1964).
- 4. GENTILE, A.L. y FOSTER, W.R. Calcium hexaluminate and its stability relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂. J. Am. Ceram. Soc. 46(2), 74 (1963).
- 5. CRIADO, E., DE AZA, S. The subsystem gheleniteanorthite-calcium hexaluminate. Proceedings 1st C.E.R.P., 97-101. Edit. Faenza Editrice (1976).



VIDRIO LATINOAMERICANO - Apartado Aéreo 101526 - Bogotá, Colombia

Publicación:

Verres et Réfractaires

Editada por L'INSTITUT DU VERRE 34, rue Michel-Ange - 75016 PARIS Tél.: 651 45 68

Suscripción: — Francia 1470 FF. TTC. — Extranjero 1460 FF. HT.

La única revista francesa exclusivamente dedicada al vidrio y a los refractarios de vidriería

- Una Tabla de Materias, de entradas múltiples, realizada por ordenador.
- Artículos originales de búsqueda y tecnología vidriera.
- Análisis de artículos de revistas.
- Análisis de patentes francesas.
- Informaciones.

Exclusiva de Publicidad: Publicidad J. DELAGE, 43, rue Beaubourg 75003 PARIS (Francia) - Tel.: (1) 887 24 07