

# Refractarios para zonas de contacto con el vidrio

PILAR PENA

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

**RESUMEN.**—Refractarios para zonas de contacto con el vidrio

Se hace una revisión del desarrollo de los refractarios para la industria del vidrio centrándose en aquellos utilizados en las zonas en contacto con el vidrio. La utilización de materias primas comerciales de alta pureza y de nuevas técnicas en la preparación de estos materiales, tales como: el colaje por fusión para la obtención de materiales de circona-alúmina-sílice, circona-alúmina-sílice-cromo y alúmina, así como las mejoras en la conformación por prensado de los materiales de circón y circón-corindón ha aumentado de manera muy significativa la resistencia al ataque por el vidrio fundido de estos materiales refractarios.

**ABSTRACT.**—Refractories for the glass contact areas.

A review is given on the development of refractories for the glass industry, especially on the glass contact areas. The use of high-purity commercial raw materials and new forming-techniques such as: fusion-casting applied to the forming of zirconia-alumina-silica, zirconia-alumina-silica-chrome and alumina and pressing as applied to the forming of zircon and alumina-zircon materials are discussed and illustrated. The improve in the resistance to glass corrosion is also described.

## 1. INTRODUCCION

Durante los últimos cincuenta años, la industria del vidrio ha sufrido una revolución en cuanto al tipo de materiales refractarios a utilizar. Esta se debe sin duda al cambio de materiales refractarios basados en arcilla (y preparados por prensado y sinterización) por materiales electrofundidos, fundamentalmente del tipo circona-alúmina-sílice (AZS) (1).

Este cambio en la manufactura fue introducido por Fulcher en 1925 en base a sus investigaciones desarrolladas en la Corning Glass Co.

Fulcher patentó la obtención de materiales mullíticos obtenidos por electrofusión. Esta patente se basaba en que el colaje por fusión da la posibilidad de obtener múltiples microestructuras, dependiendo de que la composición fundida presente soluciones sólidas, eutécticos, inmiscibilidad líquido-líquido, peritéticos o fases metaestables. Otro factor que influye sobre la distribución y forma de la microestructura es el grado de equilibrio alcanzado. En muchos casos basándose en el diagrama de equilibrio de una composición se puede predecir su microestructura.

Otra particularidad importante de esta técnica de fabricación es que da lugar a materiales con una porosidad mínima de 1-2%. Esto es de gran importancia en los materiales que van a estar en contacto con el vidrio ya que minimiza la superficie de interfase vidrio-refractario.

## 2. MATERIALES REFRACTARIOS ELECTROFUNDIDOS

### 2.1. Electrofundidos a base de mullita (tipo $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ )

La primera composición refractaria preparada por electrofusión contenía aluminosilicatos tipo mullita que ya se sa-

bía que oponían una buena resistencia al vidrio fundido. Partiendo del diagrama de fases del sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (fig. 1), se dedujeron los efectos de la composición sobre las temperaturas de fusión del material. La mullita electrofundida se vendía con el nombre de CORHART y contenía mullita y una pequeña proporción de corindón además de una cierta cantidad de fase vítrea. Las materias primas utili-

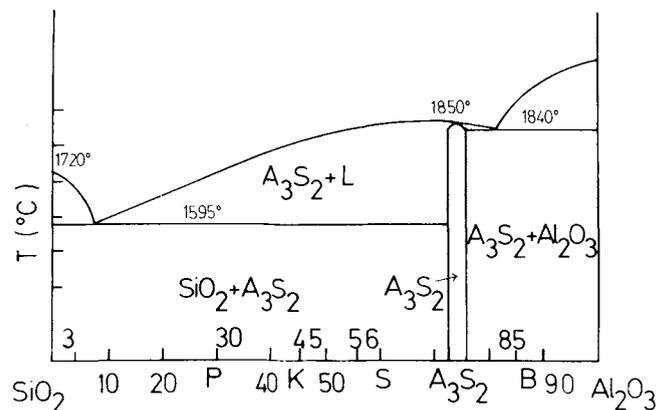


Fig. 1.—Sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , según Aramaki y Roy (2).

zadas no eran muy puras, y la producción normal estaba constituida por bloques de color negro con impurezas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ .

Ahora bien, pese a la alta refractariedad de estos materiales (según el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , su punto de primera formación de líquido será  $\sim 1.840^\circ\text{C}$ , muy superior a la temperatura de fusión del vidrio) su comportamiento frente al vidrio no era bueno; esto se explica en base a los sistemas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-(CaO, Na}_2\text{O, K}_2\text{O)}$  (fig. 2). En ellos se puede ver que la mullita ( $\text{A}_3\text{S}_2$ ) es inestable frente al vidrio fundido, y con cantidades  $\sim 2\%$  de alcalino la composición pa-

Recibido el 10-2-89 y aceptado el 20-2-89.

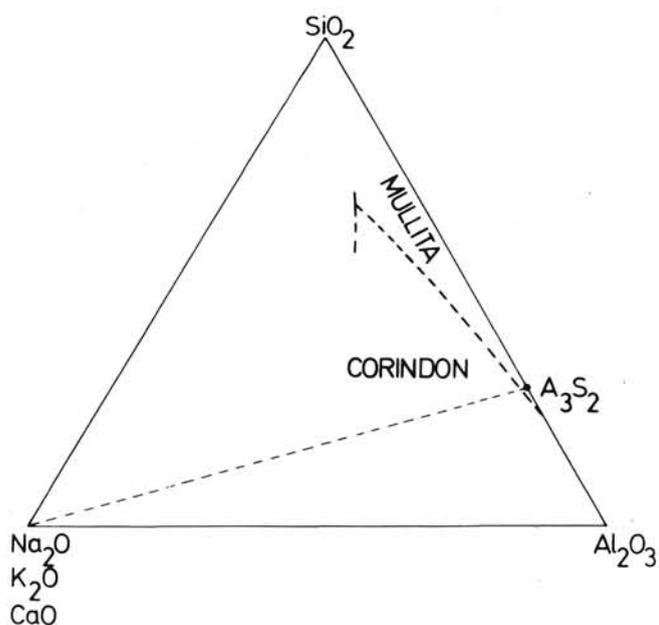


Fig. 2.—Sistema  $Al_2O_3-SiO_2-(Na_2O, K_2O, CaO)$  (3).

sa del campo primario de cristalización de la mullita al de la alúmina. Por tanto la mullita, en contacto con el vidrio fundido se disociará, dando lugar a  $Al_2O_3$  y a un vidrio.

## 2.2. Electrofundidos basados en $ZrO_2$ (AZS)

El gran avance de los materiales electrofundidos tuvo lugar como consecuencia de la introducción de la composición tipo «AZS». La patente original de Fulcher (1926) contenía 32-34% de  $ZrO_2$ , 53-54% de  $Al_2O_3$ , y del 10-12% de  $SiO_2$ , y tenía la propiedad de ser resistente a la corrosión frente a vidrios fundidos.

Estos materiales se introdujeron durante la II guerra mundial y su uso se generalizó al terminar ésta. Desde entonces continúan usándose composiciones con ligeras variaciones debidas a la adición de  $B_2O_3$  para mejorar las condiciones de colaje, y de alcalinos para evitar la cristalización de mullita.

Si bien estos materiales se utilizan desde hace muchos años, y desde entonces se han realizado multitud de investigaciones sobre nuevos materiales para el contacto con el vidrio, aún continúan utilizándose materiales basados en el sistema  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$ .

Entre los posibles óxidos a utilizar, además de los tres óxidos mencionados  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$ , están el  $SnO_2$  y el  $Cr_2O_3$ ; de éstos, el primero presenta el problema de su precio y el segundo el problema de comunicar color al vidrio fundido.

Consideraremos a continuación: a) la influencia de la composición sobre la microestructura, y b) la adición de  $Cr_2O_3$ .

a) De los tres óxidos restantes la  $ZrO_2$  es la que presenta, con mucho, una mejor resistencia frente al ataque por el vidrio fundido, como se puede deducir de los sistemas  $ZrO_2-SiO_2-CaO$  y  $ZrO_2-SiO_2-Na_2O$  (figs. 3 y 4), en los que

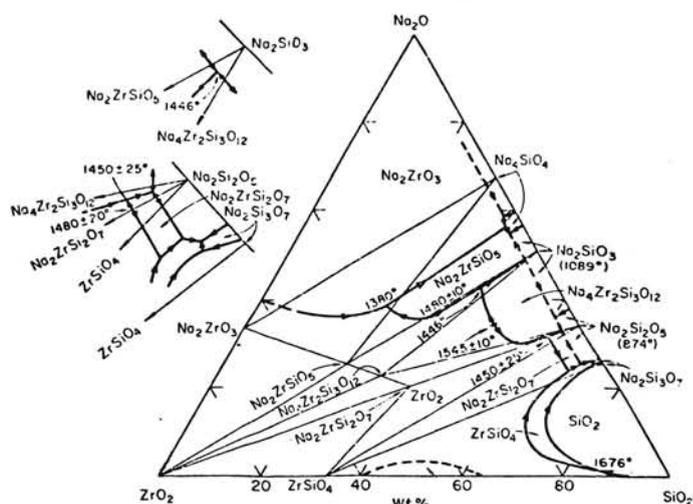


Fig. 3.—Sistema  $ZrO_2-SiO_2-Na_2O$  (4).

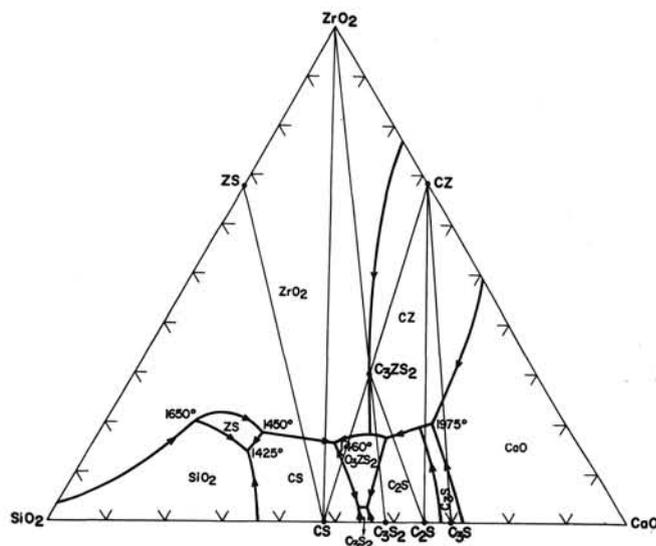
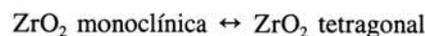


Fig. 4.—Sistema  $ZrO_2-SiO_2-CaO$ , según Pena y de Aza (5).

se puede ver fácilmente que la circona es muy poco soluble en estos óxidos fundidos.

Ahora bien, los refractarios basados en circona pura no han encontrado una utilización amplia en la industria del vidrio debido a la contracción-expansión térmica asociada a la transformación martensítica que la circona presenta entre 1.000-1.100° C (fig. 5).



Otra solución podría ser el uso de circona estabilizada con  $CaO$ ,  $MgO$  u otros óxidos, en forma tetragonal o monoclínica. Esto puede hacerse; sin embargo, estos materiales en contacto con el vidrio o los vapores producidos por éste, se desestabilizan y la circona pasa de nuevo a su forma monoclínica.

Otro problema adicional es que los óxidos puros, al cristalizar desde el fundido, generalmente dan lugar a cristales orientados perpendicularmente a las zonas de igual tempe-

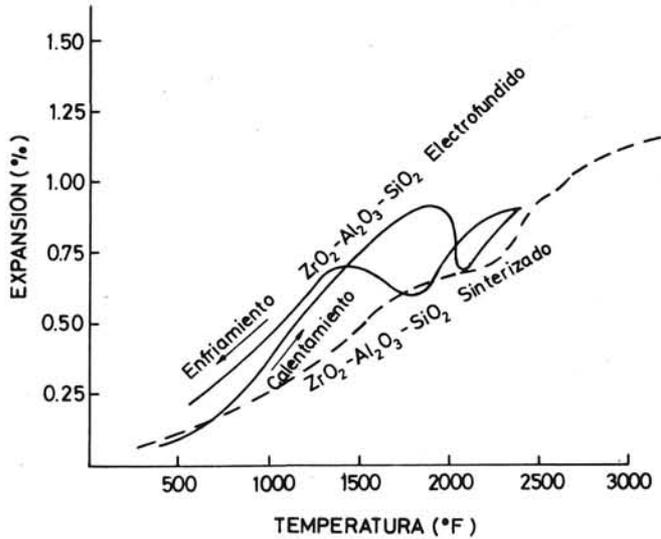


Fig. 5.—Expansión térmica de los refractarios basados en el sistema  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  fabricados por fusión y por sinterización.

ratura y paralelamente a la dirección de colada. Esto da lugar a una estructura columnar orientada que presenta poros entre los cristales, debidos a la contracción en volumen que tiene lugar durante la cristalización. Estos materiales son muy débiles y tienen una pobre resistencia al choque térmico (fig. 6).

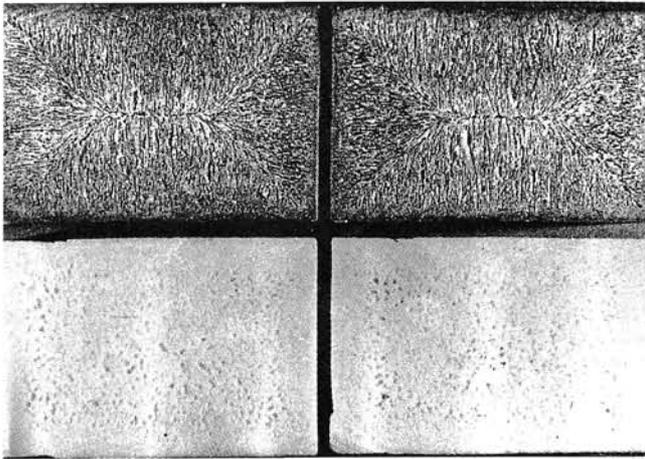


Fig. 6.—Fotografías de secciones verticales de dos ladrillos de: a)  $Al_2O_3$  pura (orientada), y b)  $Al_2O_3$  fundida con adiciones de 1% de  $CaO$  y pequeñas cantidades de  $F_2Ca$  (equigranular) (9).

Esta formación de cristales columnares puede retardarse añadiendo pequeñas cantidades de otras fases que retarden la formación de estos cristales.

Así, en el caso de los refractarios de alúmina electrofundida, adiciones de cantidades menores al 1% de  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $BaO$  o  $SrO_2$  dan lugar a un cambio casi completo en la cristalización (de la  $Al_2O_3$ ) de columnar (con gran porosidad) a equigranular (fig. 6).

Esto puede explicarse en función de que cuando cristalizan las distintas fases, el área inmediatamente adyacente al

cristal parece enriquecerse en los otros compuestos evitando el crecimiento excesivo del cristal y facilitando el crecimiento de nuevos núcleos en los alrededores del primer cristal.

En el caso de los refractarios basados en circona se introduce como segunda fase  $Al_2O_3$ , que es un óxido refractario que también presenta un buen comportamiento frente al vidrio fundido. El comportamiento de estos materiales se puede estudiar sobre el sistema binario  $ZrO_2-Al_2O_3$  (fig. 7). Es-

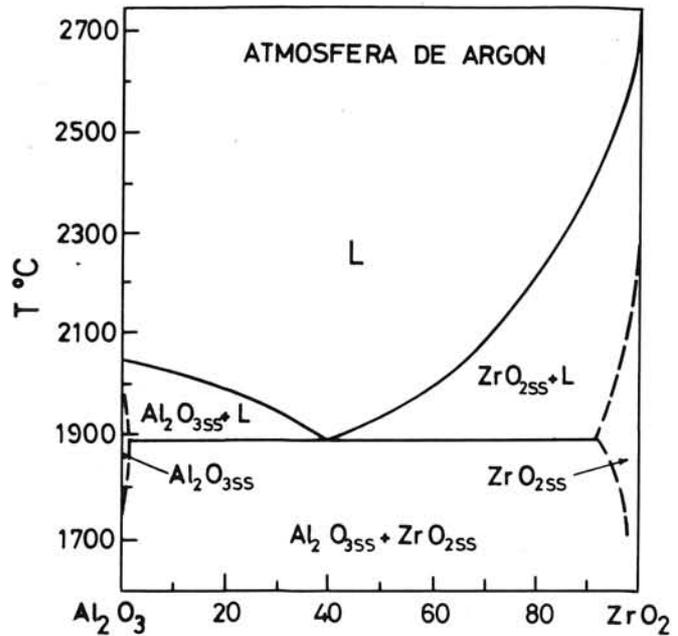


Fig. 7.—Sistema binario  $ZrO_2-Al_2O_3$ , según Pena y De Aza (6).

te sistema presenta un único eutéctico y una pequeña solución sólida a altas temperaturas.

La composición eutéctica por enfriamiento brusco da lugar a la microestructura eutéctica que está formada por cristales de alúmina con inclusiones de pequeños cristales de circona (fig. 8). Esta estructura eutéctica, que se obtiene en los materiales electrofundidos enfriados muy rápidamente, da lugar a materiales tenaces con alta resistencia al impacto.

Las composiciones situadas entre el eutéctico y la circona tienen una estructura formada por circona primaria rodeada de las fases eutécticas.

El hábito de la circona parece estar relacionado con la composición. En las composiciones altas en circona (>60%  $ZrO_2$ ) ésta tiende a formar cristales primarios redondeados y equigranulares. Las composiciones con menos de 60% de  $ZrO_2$ , al ser enfriadas rápidamente, dan lugar a microestructuras en las que la circona cristaliza en dendritas y con forma de agujas. Estas mismas composiciones, al ser enfriadas lentamente, tienden a tomar la microestructura de las composiciones altas en circona (7).

Asimismo, el hábito de cristalización está relacionado con el grado de sobrecalentamiento del fundido.

Ahora bien, en estas composiciones se mantiene el problema del cambio de volumen asociado a la transformación martensítica de la circona. Para obviarle se introdujo una nueva fase que hace el papel de absorber las tensiones originadas por el cambio de volumen de la circona. Para ello se

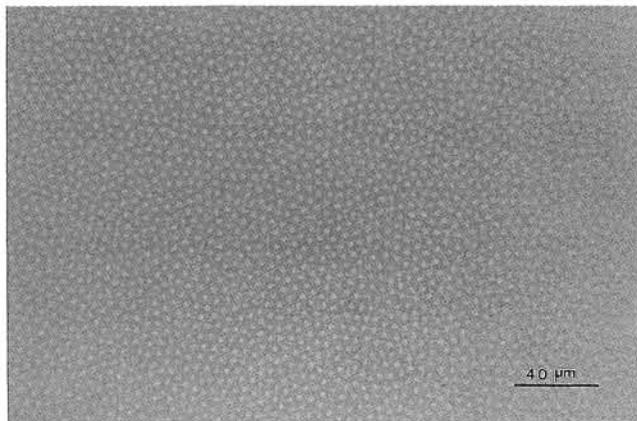


Fig. 8.—Microestructura de un fundido con la composición del eutéctico  $Zr_2O-Al_2O_3$ , obtenida por microscopía óptica de luz reflejada.

introduce una fase vítrea que, al volverse fluida durante el cambio de fase de la  $ZrO_2$ , evita la rotura del material.

Los refractarios electrofundidos comerciales pueden estudiarse, pues, de un modo más correcto, sobre el sistema ternario  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  (fig. 9).

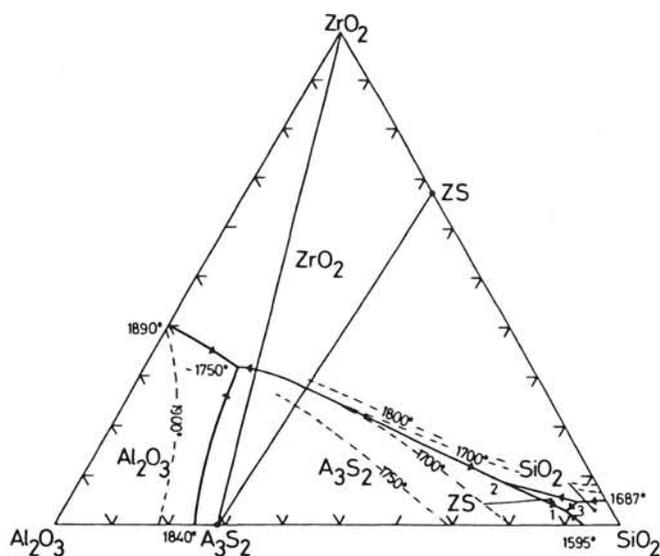


Fig. 9.—Sistema ternario  $ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2$  (8).

La composición de todos los materiales electrofundidos tipo ZAS está muy próxima al eutéctico del sistema, pero también como en el binario  $ZrO_2-Al_2O_3$  dentro del campo primario de cristalización de la circona. Por otro lado, del diagrama de fases se deduce que el punto de fusión de estos materiales es  $\geq 1.750^\circ C$ .

En base al mencionado diagrama, la microestructura, obtenida para estos materiales por fusión, estará constituida por  $ZrO_2$  libre y una cristalización dendrítica conjunta de la fase eutéctica constituida por circona y alúmina. Así, en la figura 10 vemos que esta cristalización dendrítica da lugar a una especie de malla de largas cadenas de cristales mixtos, de la fase eutéctica, entrecruzados, que son los que le proporcionan al material su característica de buena resistencia frente

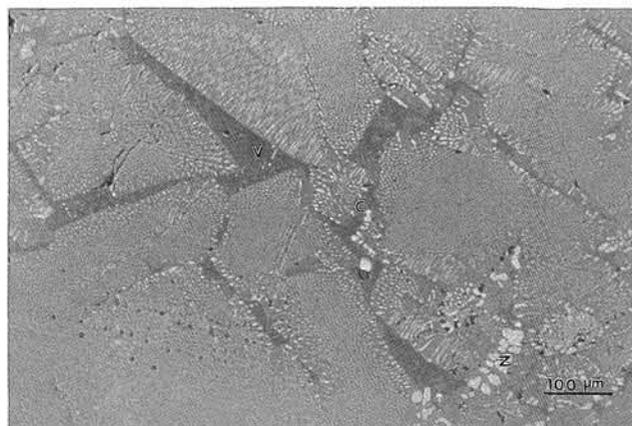


Fig. 10.—Microestructura de un electrofundido comercial de tipo ZAS; la fase blanca (Z), granos redondeados y partículas muy finas, es  $ZrO_2$ ; la fase gris (c) es corindón; la gris oscura (v) es vidrio y las manchas negras poros.

al ataque por el vidrio fundido, ya que estos entrecruzamientos de cristales dan lugar a interfaces cerradas vidrio-refractario en las que la fase vítrea del material puede estar fundida sin que disminuya la refractariedad del material (9, 10).

La distribución de fases obtenida coincide, pues, con la prevista por el diagrama de equilibrio, y la microestructura dependerá de la composición y velocidad de enfriamiento del fundido.

b) Quizá el más reciente avance en los materiales para el contacto con el vidrio fundido ha sido la introducción de óxido de cromo; estos materiales contienen 27% de  $Cr_2O_3$  sustituyendo en parte a la alúmina y a la sílice del material más convencional tipo AZS (11 y 12).

Desde el punto de vista cristalográfico estos materiales están constituidos por una fase vítrea de la misma naturaleza que los materiales tipo AZS y por dos fases cristalinas, circona y una solución sólida de cromo-corindón (fig. 11).

El avance fundamental de estos materiales es que presentan un comportamiento muy superior frente al vidrio fundido, que según los autores va de 2,5 a 4,5 mayor que el

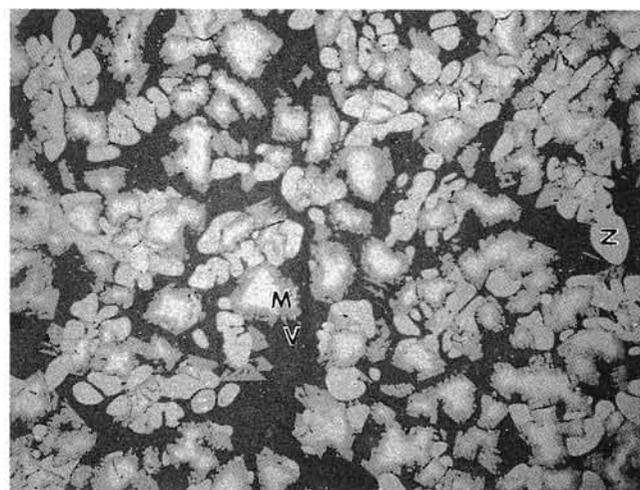


Fig. 11.—Microestructura típica de un material electrofundido con  $Cr_2O_3$ . La fase blanca (Z) es circona; los cristales mixtos corresponden a una solución sólida de alúmina-cromo y la fase gris oscura (V) es vidrio (12).

E.R. 1681. Y su único problema es la contaminación que origina en el vidrio que varía de 1 a 5 partes por millón. Este nivel no origina un color detectable en el vidrio pero está en la zona límite, lo que obliga a utilizar materias primas más puras y/o a restringir su uso a aquellos vidrios en los que el color no sea fundamental (fibras, botellas, etc.) o a las zonas del horno sujetas a mayor ataque como las gargantas, zonas de quemadores...

### 2.3. Electrofundidos basados en $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los refractarios obtenidos por fusión de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  aparecieron en 1930, y si bien en principio parecían ofrecer una mejora sobre los de mullita, los bloques obtenidos eran muy porosos.

Los bloques de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtenían por saturación de alúmina fundida con sosa, pero el bloque resultante, si bien era menos poroso que los de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y no tenía fase vítrea, sus cristales no presentaban una buena microestructura y no eran adecuados para su utilización en contacto con el vidrio.

Posteriormente se hizo posible por el uso de *mineralizadores*, reducir la cantidad de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , obteniendo bloques con una composición aproximada de un 60% de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  y 40% de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos materiales tienen una porosidad menor pero son inestables por encima de  $1.500^\circ\text{C}$ , debido principalmente a la conversión de  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  en  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Sin embargo, debido a su baja tendencia a producir devitrificaciones han encontrado aplicación como recubrimiento de los «feeders» o canales de distribución del vidrio.

### 2.4. Manufactura

Los materiales del grupo ZAS son fabricados por electrofusión en un horno eléctrico. Su temperatura de fusión es superior a  $1.750^\circ\text{C}$  según el diagrama de equilibrio  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  estudiado por Budnikov y Litvakovski (1 y 3) y completado por Quereschi y Brett (13). Así, según Quereschi y Brett, aquellas composiciones con más del 20-30% de  $\text{ZrO}_2$  tendrán una refractariedad superior a  $1.750^\circ\text{C}$  (fig. 9).

Las primeras composiciones tipo ZAS tenían ~33% de  $\text{ZrO}_2$ , pero las últimas han elevado al 42% la cantidad de  $\text{ZrO}_2$ . Todos estos materiales se fabrican con circón, bauxita y baddeleyita sometidas previamente a procesos de purificación, o bien con alúmina calcinada.

Estas materias primas se funden en un horno eléctrico con electrodos de grafito y corriente trifásica. La manufactura de estos materiales sigue un proceso semicontinuo con una frecuencia de 1-2 horas. El material fundido se vierte sobre los moldes, pero el horno nunca se vacía por completo con el fin de que la siguiente fusión sea más rápida y para que las propias materias primas sirvan de refractario.

La temperatura del material fundido varía en función del material a fundir (composición) y del sobrecalentamiento necesario, pero suele oscilar entre  $1.750\text{-}2.000^\circ\text{C}$ .

#### a) Colaje

El material fundido se vierte sobre moldes de arena ( $\text{SiO}_2$ ) o de alúmina granular aglomerados orgánica o inor-

gánicamente. En algunos casos se utilizan moldes de grafito (si bien debido al precio, estos últimos han de usarse varias veces).

El tamaño de las piezas varía de 0,5-1 kg a más de una tonelada.

El fundido, una vez en el molde, comienza a enfriar rápidamente. Los moldes de arena son temporales, los ligantes se desintegran y los moldes se rompen en mayor o menor grado después de los primeros minutos. Esto hace que la corteza de material solidificado formada en el exterior de la pieza en los primeros momentos del enfriamiento, sirva de molde hasta la solidificación definitiva de la pieza. El tiempo necesario para que la pieza enfríe por completo oscila con el tamaño de la pieza y puede llegar a 10-14 días. Este enfriamiento lento es necesario para evitar tensiones en la fase vítrea del material una vez solidificado.

Una vez enfriado el material, se desmoldea y rectifica con muelas de diamante debido a su dureza.

#### b) Defectos de colaje

El fundido sufre una contracción durante su enfriamiento de ~25%. Esto hace que los bloques fundidos presenten grandes cavidades de rechupe (fig. 12).



Fig. 12.—Aspecto de la cavidad de rechupe de un electrofundido.

Para evitar esto, en todos los casos se utiliza un depósito adicional de material fundido para evitar esta cavidad. Sin embargo, pese a esto, las piezas aún presentan una cavidad del 10-15% en volumen.

Esto se soluciona en parte de los siguientes modos:

- Procedimiento del rechupe orientado (variando la posición del orificio de colaje) (fig. 13).
- Procedimiento del relleno total (en este caso se rellena de nuevo el bloque con una nueva cantidad de material fundido).
- Otro procedimiento es eliminar por corte de diamante toda la zona ocupada por la cavidad.

#### c) Influencia de las condiciones de fusión

Los refractarios tipo ZAS se fabricaban en principio en condiciones reductoras, y los productos obtenidos contenían hidrógeno y carbono disueltos en la fase vítrea y, por tanto,

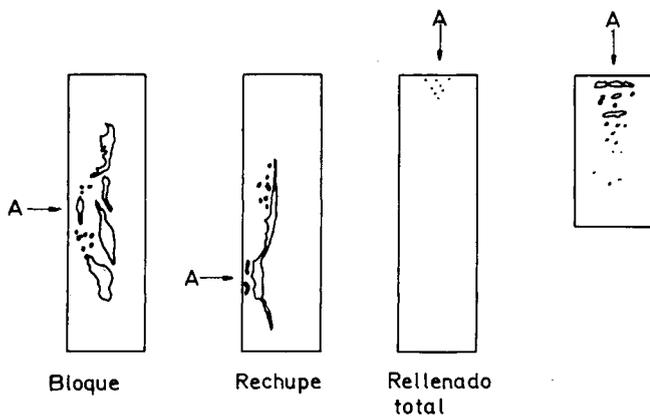


Fig. 13.—Esquema con la posición de la cavidad de rechupe según las diferentes técnicas de colaje de los materiales refractarios electrofundidos tipo ZAS; A → indica la situación del frente de colado o dirección de colada.

cuando se volvían a calentar en condiciones oxidantes, tenía lugar un fenómeno conocido con el nombre de exudación. Esto es, una gran proporción de la fase vítrea tendía a salir fuera del material. El mecanismo de esta exudación se ha visto que es debido a la salida desde el material del H<sub>2</sub> y monóxido de carbono (CO) en atmósfera oxidante (11).

Cuando estos materiales se fabrican en atmósfera oxidante, la cantidad de vidrio exudada disminuye muy considerablemente.

En la figura 14 se muestran las características de exudación de los materiales fabricados en atmósferas oxidante y reductora en función de la temperatura.

Este fenómeno es muy importante, ya que cuando el material está en servicio, pueden tener lugar exudaciones en la superestructura del horno que den lugar a inhomogeneidades o defectos en el vidrio. Otro fenómeno que no se suele discutir a menudo es que por efecto de la exudación, la superficie del refractario se vuelve cada vez más porosa y por tanto más vulnerable al ataque.

d) Influencia de la velocidad de enfriamiento

Todos los materiales tipo ZAS comerciales están dentro del campo primario de cristalización de la circona, por lo tanto la primera fase en cristalizar desde el fundido es ZrO<sub>2</sub>. Esto, en piezas grandes, puede dar lugar a segregaciones de ZrO<sub>2</sub>. Todo esto puede hacer que el nivel de ZrO<sub>2</sub> de una pieza de gran tamaño, sea considerablemente mayor en la parte inferior del material que en la superior. Este fenómeno de segregación y su importancia depende de la temperatura del fundido, del sobrecalentamiento de éste, para cada composición, de la altura de la pieza, etc.

Además, la resistencia a la corrosión de un material aumenta generalmente con el contenido en ZrO<sub>2</sub>, por lo que este fenómeno de segregación puede ser aprovechado situando estas zonas de las piezas enriquecidas en ZrO<sub>2</sub> en aquellas partes del horno más críticas frente a la corrosión.

Otro fenómeno que aparece en todos los refractarios obtenidos por fusión, es la variación del tamaño de cristal en función de su situación en la pieza. Así, la superficie de las piezas se caracteriza por tener una cristalización muy fina de circona y alúmina. La microestructura del interior varía notablemente presentando un aumento considerable en el ta-

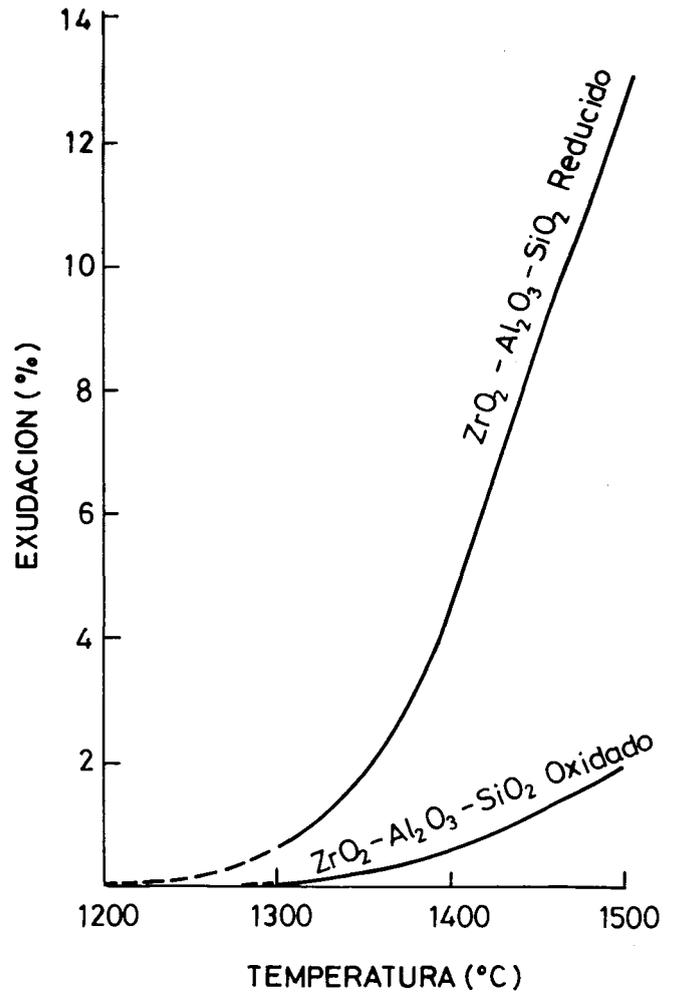


Fig. 14.—Características de exudación de los refractarios electrofundidos fabricados en atmósfera oxidante y reductora en función de la temperatura.

maño de los cristales. La cristalización tan fina es debida a la solución sólida que presentan la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la ZrO<sub>2</sub> a altas temperaturas, y es la responsable de la alta resistencia a la corrosión de estos materiales.

La variación de la textura de las piezas hace que, dentro de un mismo bloque, varíe la resistencia frente al ataque por el vidrio fundido.

Gilard y Gilboux (1) han estudiado la relación entre la variación de la textura de estos materiales y su resistencia a la corrosión por el vidrio fundido (tabla I). Las zonas más

TABLA I

Textura	Cristales	Indice de corrosión (%)
Compacta	muy pequeños	2,5
Densa	medios	5,4
Densa	grandes	9,3
Mixta	grandes y medios	15,0
Débil	pequeños	21,7
Débil	grandes	22,7
Débil	medios	31,8

resistentes, con textura cerrada y compacta, estaban situadas en la zona de enfriamiento rápido cercana a la zona externa del bloque, y las de textura abierta y débil, estaban situadas en la zona de enfriamiento lento cercanas a la cavidad de rechupe.

En las figuras 15a y b se muestran las microestructuras con cristales finos y gruesos debidas a enfriamientos rápidos o lentos, respectivamente.

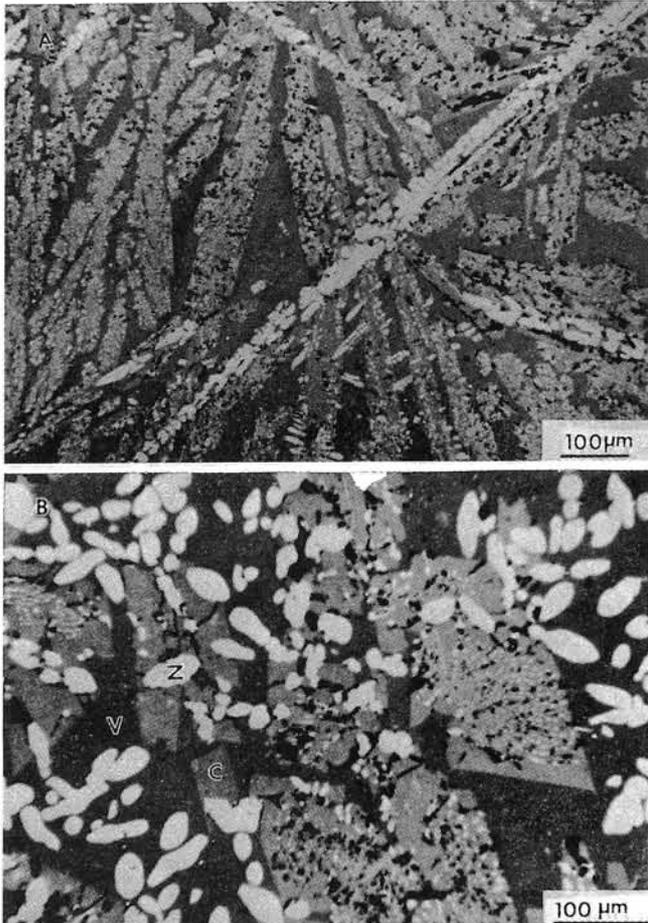


Fig. 15.—Microfotografías de un refractario electrofundido comercial de tipo ZAS; a) con cristalizaciones finas correspondientes a la superficie de la pieza; b) cristales gruesos correspondientes al interior del refractario.

## 2.5. Propiedades de los electrofundidos

Estos materiales son resistentes al ataque por el vidrio fundido, pero la velocidad de corrosión aumenta logarítmicamente con la temperatura. Así se estima que por cada 50° que aumenta la temperatura del vidrio fundido, la velocidad de corrosión se duplica.

Estos materiales prácticamente no influyen sobre el color de los vidrios, y su influencia sobre la formación de burbujas es pequeña.

## 3. MATERIALES REFRACTARIOS SINTERIZADOS

### 3.1. Refractarios sinterizados basados en ZrO<sub>2</sub>

Dentro de este gran grupo estarán todos aquellos materiales que contienen ZrO<sub>2</sub> en cantidades ≤ 60% en peso. To-

dos ellos utilizan como materias primas arenas de circón, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabular y arcillas refractarias o mullita.

Estos materiales han sido introducidos en 1961 por la Chas Taylor Co. y se fabrican por colaje, prensado convencional, etc. Todos ellos tienen una alta microporosidad, lo que limita su utilización. Pese a esta desventaja frente a los materiales fundidos, por su precio muy inferior encuentran aplicación en ciertos casos, ya que presentan un mejor comportamiento frente al vidrio fundido que aquellos basados sólo en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

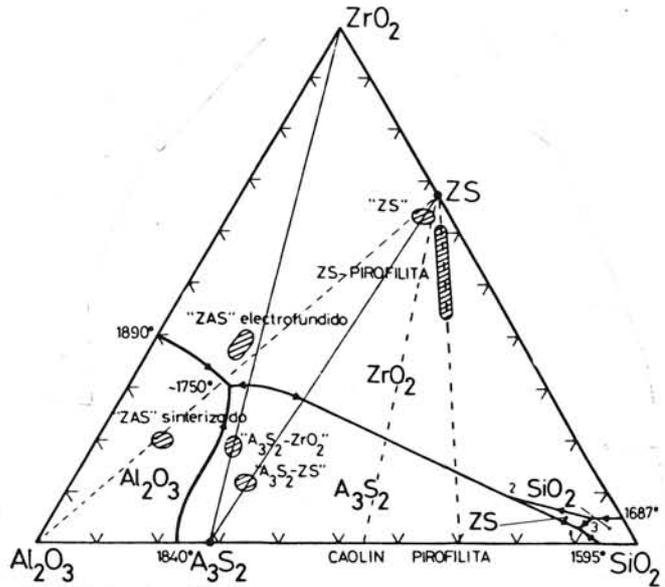


Fig. 16.—Sistema ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> con la situación de la composición de diferentes refractarios.

Dentro de este grupo estarán los materiales con el 80% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tipo Zirmul (fig. 16), que se fabrican con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabular, circón de grano muy fino y alúmina también muy finamente molida. Se cuecen a temperaturas entre 1.500 y 1.650° C con pequeñas adiciones de arcillas refractarias o aglomerantes orgánicos. El material resultante contiene alúmina tabular, circón no reaccionado y circona originada en la disolución del circón en una matriz mullítica originada por combinación de la alúmina con la sílice liberada por la disociación del circón y por reacción de las arcillas con la alúmina (fig. 17).

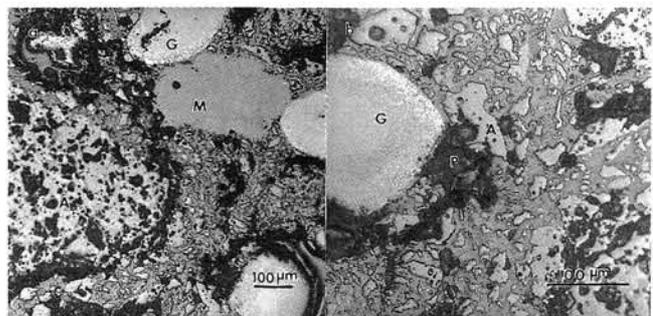


Fig. 17a y b.—Microfotografías de un refractario comercial sinterizado tipo ZAS (luz reflejada); A=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tabular; G=grano de circón disociado en cristales muy finos de circona; M=grano de arcilla mullitizado; las áreas negras son poros (P).

Otros materiales dentro de este grupo son los que se fabrican con circón aglomerado con arcillas refractarias en cantidades <5% y que son cocidos a temperaturas de 1.500 a 1.550° C y también aquellos aglomerados con pirofilita. Estos materiales tienen una sola fase circón aglomerada por una pequeña cantidad de fase vítrea del orden del 3%. En la figura 18 se ve una foto de la microestructura típica de estos materiales.

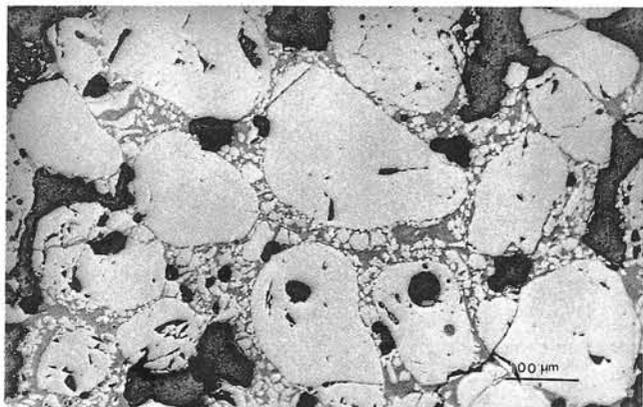


Fig. 18.—Microestructura típica de un refractario de circón sinterizado; la fase blanca (ZS) es una arena de circón; la fase gris (V) es vidrio y las áreas negras (P) son poros.

Otros materiales son aquellos fabricados a base de ZS y mullita, y las fases que contienen vendrán dadas, como en los casos anteriores, por el diagrama de equilibrio y el grado de equilibrio alcanzado.

### 3.2. Inconvenientes de estos materiales

El principal problema de estos materiales es su porosidad que hace que en algunos casos sean permeables al vidrio fundido. Para evitar esto, es preciso alcanzar grados de densidad elevados (fig. 19), lo que unido a la necesidad de manufacturar piezas grandes, hace imprescindible el uso de prensas de gran potencia. Así, para obtener densidades aceptables en este tipo de materiales, >3,7 g/cm<sup>3</sup>, se debe lle-

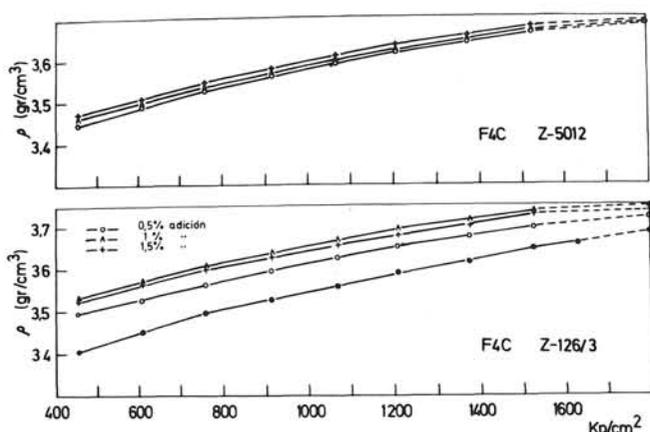


Fig. 19.—Variación de la densidad en verde, con la presión, para adiciones variables de plastificante (Zusoplast).

gar a presiones de prensado >1.500 kg/cm<sup>2</sup>. Esto para las piezas de ≈45 cm de lado (necesarias para reducir al mínimo las juntas de los hornos) lleva a utilizar prensas de 3.000 ton.

Otro problema es la necesidad de chamotar el circón para obtener la granulometría precisa para la fabricación de estas piezas.

Todo lo expuesto ha llevado a la preparación de estos materiales por colaje y/o prensado isostático, además de hacerlo por el método más tradicional de prensado.

*La autora desea expresar su agradecimiento al Profesor Dr. S. de Aza por la revisión crítica y valiosos comentarios sobre el presente trabajo.*

### 4. BIBLIOGRAFIA

1. BUSBY, T. S.: Thank blocks for glass furnaces. *Soc. Glass. Tech.*, Sheffield (1966).
2. ARAMAKI, S. y ROY, R.: Revised phase diagram for the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962), 5, 229-242.
3. LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. y MCMURDIE, H. H.: Phase diagrams for Ceramists. Figuras 407, 501, 630, 772 y 2.493. Edit. M. K. Reser. *Pub. Am. Ceram. Soc.*, Columbus, Ohio (1964).
4. SIRCAR, A. y BRETT, N. H.: The equilibrium diagram Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, 69 (1970), 131-135.
5. PENA, P. y DE AZA, S.: Transformation toughening in dicalcium silicate composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 58 (1985) C-259-262.
6. PENA, P. y DE AZA, S.: Cálculo termodinámico de los diagramas de equilibrio de fases. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 19 (1980), 333-339.
7. ALPER, A. M., DOMAN R. C., McNALLY, R. N. y YEH, H. C.: *Phase Equilibrium Diagrams Mat. Sci. and Tech. II. The use of phase equilibrium diagrams in fusion-cast refractory materials research*. Edit. por M. Alper (1976), 117-146.
8. PENA, P. y DE AZA, S.: The zircon thermal behaviour: effect of impurities: part 1. *J. Mat. Sci.*, 19 (1984), 135-142.
9. ALPER, A. M.: Inter-relationship of phase equilibria microstructure and properties in fusion-cast ceramics. *Science of Ceramics 3*. Edit. por G. H. Stewart (1967), 335-367.
10. BEGLEY, E. R. y HERNDON, P. O.: *Zirconia-alumina-silica refractories. High Temperature oxides iv*. Edit. por A. M. Alper (1971), 185-208.
11. BUSBY, T. S.: *Progress of glass making refractories*. Proceedings 12 International Congress on Glass. Edit. por R. H. Doremus y col. (1980), 264-307.
12. RECASENS, J. y GARDIOL, M.: *Un nouveau refractaire electrofondu AZS contenant de l'oxyde de chrome. Rapport interne*. Soc. Européenne des produits refractaires. Neuilly-sur-Seine.
13. QURESHI y BRETT, N. H.: Phase equilibria in ternary systems containing zirconia and silica 2: the system Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 67 (1968), 569-578.