

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR VIDRIOS FUNDIDOS DE MATERIALES DE MULLITA-ZIRCONIA-ZIRCÓN.

N.M. Rendtorff^{(1) (2)}, L.B. Garrido⁽¹⁾, E.F. Aglietti^{(1) (2)}.

(1) CONICET, CETMIC (Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica, CIC-CONICET La Plata)

(2) Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata.

Camino Centenario y 506. C.C.49 (B1897ZCA) M.B. Gonnet. Buenos Aires.

E-mail (autor de contacto): rendtorff@cetmic.unlp.edu.ar

RESUMEN

En las últimas décadas la performance de los hornos de fusión de vidrio han sido objeto de varios avances, por ejemplo existen ya diferentes tipos de refractarios en función de los diversos sectores del horno, ya sea canales, tapas, recuperadores consumibles, etc. Sin embargo para casi todos ellos se requieren dos buenos comportamientos que son la resistencia al choque térmico y la resistencia a la corrosión por vidrio. Estas características de los materiales surgen de una buena combinación de fases cristalinas y no cristalinas así como también de la microestructura a nivel de granos y matriz del refractario.

La corrosión por vidrios fundidos es necesaria evaluarla para predecir la vida útil de un refractario. La disolución del material en vidrio fundido es inevitable en el tiempo ya que en la mayoría de los casos se tratan de fases incompatibles o solubles entre si por formación de otros compuestos de menor punto de fusión. Otra condición necesaria es que la corrosión ocurra en la interfase sin desprendimiento de granos (sin disolver) que contaminarían al vidrio fundido, provocando importantes defectos en el producto terminado.

En el presente trabajo se presentan el estudio comparativo la resistencia a la corrosión por vidrio fundido por el ensayo del dedal ("finger test" estático) de cuatro materiales del sistema Mullita-Zirconia-Zircón. Se correlaciona dicho comportamiento con la composición y otras propiedades texturales principalmente la microestructura evaluada por MEB.

Palabras claves: materiales cerámicos refractarios, mullita, zirconia, zircón, corrosión.

Tópico 10: Cerámicos. Refractarios. Vítreos. Materiales para la Construcción.

1. INTRODUCCIÓN

Materiales del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$, se usan generalmente en los hornos de fusión de vidrios debido a su alta resistencia al choque térmico y buena refractariedad sumado a su resistencia a la corrosión por el vidrio fundido. El óxido más resistente a la corrosión por vidrio industrial es la zirconia (ZrO_2) seguido por la alúmina (Al_2O_3) y por último la sílice (SiO_2). La elaboración de materiales de una sola fase ($\text{ZrO}_2 \geq 95\%$) es dificultosa y costosa.

En la composición de refractarios para la industria del vidrio incorpora ZrO_2 para mejorar la resistencia a la corrosión. La zirconia es de por sí químicamente más inerte a la disolución por el vidrio fundido, pero además las fases formadas por disolución de esta son de alta viscosidad. Esto genera una interfase refractario vidrio de baja interdifusión. Son bien conocidos los materiales denominados AZS y recientemente los materiales de alto contenido de zirconia [1]. Por otro lado materiales de zircón (ZrSiO_4) se aplican en hornos de fusión de fritas y vidrios especiales [2]. La Mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2$) es el único aluminosilicato estable en todo el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, ha demostrado tener varias aplicaciones estructurales y es protagonista tanto de los materiales cerámicos tradicionales como los de química fina [3]. Por otro lado introducir partícula de ZrO_2 dispersas en una matriz cerámica ha demostrado mejorar las propiedades de los varios materiales cerámicos [4]. En particular materiales densos del sistema Zircón-Mullita-Zirconia han sido procesados y evaluados por el grupo en los últimos tiempos [5] y se los ha evaluado texturalmente, sus propiedades mecánicas y de fractura.

La figura 1 muestra una imagen del crisol y los dedales o cilindros de material. También muestra un esquema de cómo se mide la corrosión.

El procesamiento de vidrios consiste en fundir de manera continua materias primas a más de 1500°C y luego pasan a una zona de distribución para terminar en los canales en los cuales se homogeniza el vidrio fundido y se ajusta la temperatura para el posterior conformado de las piezas (en este caso de envases por el método de soplado). En todo este recorrido muchos de los materiales de los cuales está construido el horno están en contacto con el vidrio fundido, y la corrosión y erosión de los mismos determina el comportamiento que limita el tiempo de servicio de los refractarios.

En los hornos de fusión de vidrio es de interés optimizar el proceso mediante el aumento de la temperatura máxima de trabajo, acortando de esta manera los tiempos de homogenización, en consecuencia se ha tenido que mejorar el comportamiento de los refractarios en general. Las características requeridas para los refractarios utilizados en los hornos de fusión son como se mencionó: la resistencia a la corrosión además la resistencia al choque térmico en muchos casos. Además de tener una expansión térmica controlada, baja conductividad térmica, y una adecuada resistencia al “creep” (deformación bajo carga).

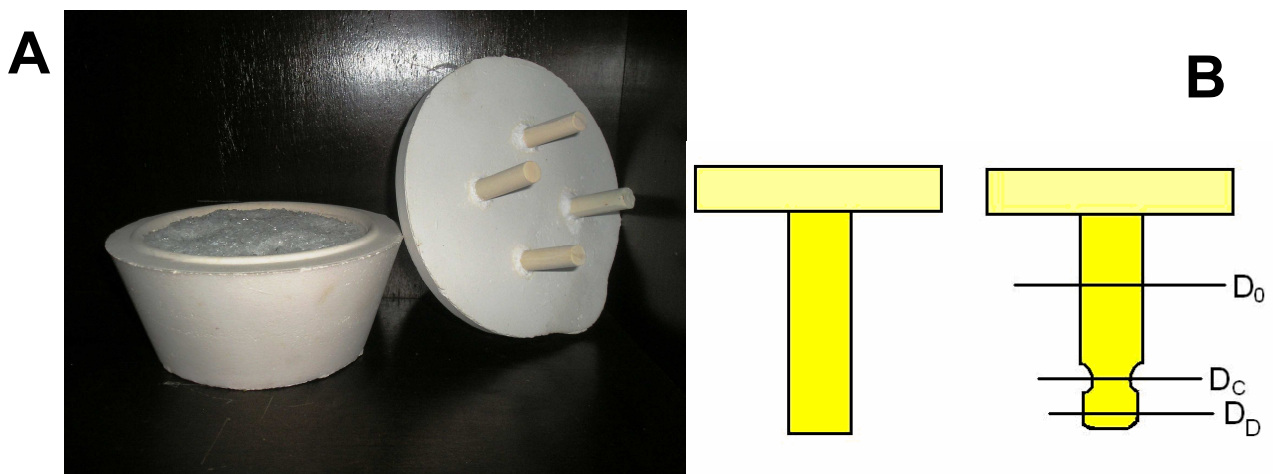


Figura 1: (A) Crisol y probetas antes de ensayar; (B) Esquema de la probeta del ensayo de corrosión estática, ensayo del dedal (“finger test”).

La corrosión de los refractarios en los hornos de fusión es debida: a) la composición química de carga misma (Calcio, sodio, fluoruros, óxidos de plomo, bórax y otros), b) los volátiles como: óxidos alcalinos volátiles o c) situaciones donde el sólido el líquido y la fase gaseosa coexisten. El mayor ataque del fundido ocurre principalmente en la línea interfase sólido-líquido-gas. En ocasiones la erosión sigue a la corrosión inicial de un material, “lavando” los granos de refractario luego de que la liga original se haya disuelto.

La corrosión de los materiales refractarios por escorias y/o vidrios es un tema muy complejo debido a la diversidad de mecanismos paralelos de ataque químico, simple disolución y procesos de desgaste tribológico. Como consecuencia, tanto los fabricantes como los consumidores de refractarios deben mantener de forma continua programas de investigación en esta línea. Con el objeto de determinar qué refractario es el mejor para una aplicación específica o para obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión imperantes, se suele recurrir a la realización de aquellos ensayos que, nos indiquen de forma cualitativa, dilucidar en principio la mayor o menor resistencia a la corrosión en forma comparativa y no absoluta. Ya que los resultados estarán fuertemente ligados a las condiciones de ensayo. Por tanto, los ensayos que se implementan serán los que estén capacitados para reproducir o simular en la medida de lo posible las condiciones reales de servicio, y tratar de forzarlas para acelerar, en lo que se pueda, los procesos de corrosión. Siempre teniendo la precaución de no modificar los mecanismos de corrosión que aparecen en servicio, en este intento de acelerar el ensayo a escala de laboratorio. Además, los ensayos de laboratorio deben permitir la comparación entre diferentes calidades de materiales en tiempos muy cortos, pudiendo de alguna manera hacer factible la extrapolación de los resultados obtenidos en el laboratorio a lo que realmente podría ocurrir en servicio. Se dispone así de una herramienta eficaz a la hora de seleccionar el material idóneo.

En el presente trabajo se presentan los resultados del estudio comparativo la resistencia a la corrosión por vidrio fundido de cuatro materiales del sistema Mullita-Zirconia-Zircón. Se intenta correlacionar dicho comportamiento con el resto de las propiedades, en particular la composición y la configuración microestructural. Las condiciones de procesamiento y caracterización de los materiales estudiados se describirán brevemente ya que han sido publicadas previamente [5].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 LOS MATERIALES DE ZIRCÓN MULLITA ZIRCONIA.

Cuatro composites fueron procesados a partir de dos materias primas, Zircón y mullita zirconia. La vía de procesamiento [5] fue el colado en moldes de yeso a partir de dispersiones acuosas concentradas (80 p/p %) con un dispersante a base de poliacrilato de amonio (pH 9.1 $\text{NH}_4(\text{OH})$). Se elaboraron cilindros de 70 mm de largo y 13 mm de diámetro. Los cuerpos verdes fueron calcinados en horno eléctrico hasta 1600°C por 2 horas con 5 °C./min. como velocidades de calentamiento y enfriamiento. Los nombres, las propiedades texturales así como las composiciones iniciales y finales de los composites se muestran en la tabla 1.

Tabla 1: Composición inicial y final de los composites de zircón mullita zirconia.

Nombre	Propiedades texturales		Composición inicial* (% p/p)			Composición final** (% p/p)		
	Densidad aparente (g/cm^3)	Porosidad abierta (%)	Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2	mullita	zirconia	zircón
A	4.1	1	0	33	67	0	3,5	96,5
B	4.1	2	6	30	63	10	7	83
C	3.65	5.6	24	24	52	33	38	29
D	3.45	3.7	37	19	44	46	53	1

* (% p/p) formula **Evaluado por el método de Rietveld [5]

2.2 MICROESTRUCTURA DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS.

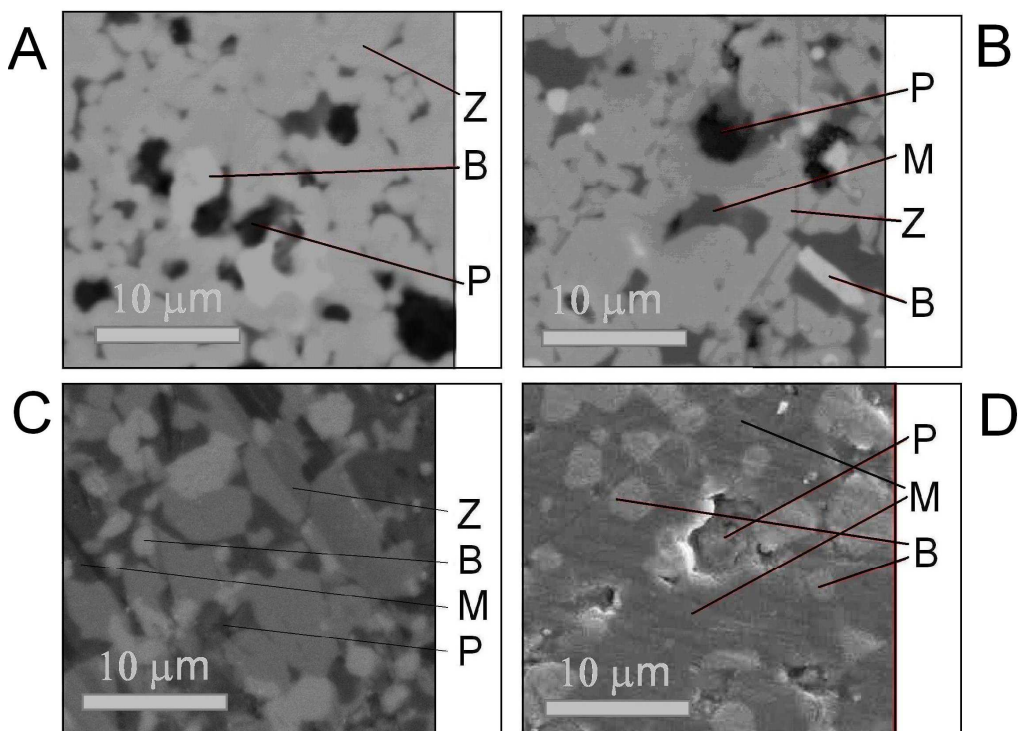


Figura 2: Micrografías MEB de los materiales estudiados (A, B, C y D) donde Z: zircón, B: Baddeleyita, M: mullita y P: Poros.

Indudablemente la resistencia a la corrosión por vidrios fundidos de materiales cerámicos va a depender primero de su composición química y luego de la microestructura de los materiales.

Defectos, poros, borde de grano, forma tamaño y distribución de los mismos incluirán en este comportamiento. Los materiales estudiados fueron procesados a partir de materias primas del orden del micrómetro, por sinterización directa, en consecuencia se espera que sus microestructuras sean comparables. La figura 2, muestran las micrografías (x2000 y x4000) tomadas por microscopia de barrido electrónico de

las probetas pulidas con pasta de diamante de hasta 0.25 μm (marca microscopio). En las cuales se observan los granos de zircón (Z), zirconia (B), Mullita (M) y la porosidad (P). Las porosidades abiertas (método de Arquímedes) muestran que son relativamente bajas para todos los materiales.

El tamaño de los granos así como la porosidad son similares, salvo en el material a base de zircón puro donde el grado de sinterización es menor y se observan bordes de grano con cuellos bien marcados. Este material presenta elevada porosidad cerrada dado por los valores de densidad alcanzados. Además la fase principal es el zircón con pocos granos de zirconia provenientes de la disociación térmica del mismo durante el procesamiento [5].

El material B presenta claramente una matriz de zircón con granos de mullita y zirconia distribuidos en su microestructura. El material D presenta claramente una matriz de mullita con granos de zirconia dispersos, por último en el material C, ninguna de las fases es claramente una matriz de granos continuos.

2.3 ENSAYO DE RESISTENCIA A LA CORROSIÓN.

Existen ensayos normalizados para evaluar la resistencia a la corrosión de materiales refractarios [6-8]. En nuestro caso hemos elegido un ensayo del dedal estático. En algunas referencias bibliográficas [9-12] se exponen ensayos de este tipo, que presentan diferentes características y metodologías. Con el objeto de realizar ensayos comparativos entre distintos tipos de refractario, se ensayan varias probetas a la vez, obteniendo así resultados comparativos en tiempos cortos y permitiéndonos asegurar la igualdad de condiciones de contorno bajo las cuales están sometidos los distintos materiales.

Velez, Smith y Moore realizaron una muy interesante revisión general de los ensayos de resistencia a la corrosión [13]. Allí, proponían además que a futuro era necesario desarrollar refractarios con mayor resistencia a la corrosión, que no introduzcan defectos en el vidrio, con propiedades confiables, junto con una mejor metodología para identificar el origen de dichos defectos.

Condiciones de ensayo utilizadas: cilindros de 13 mm de diámetro y 70 mm de largo fueron sumergidos (30 mm) en vidrio fundido (vidrio soda-cal comercial transparente; $\text{CaO}=10\%$ y $\text{Na}_2\text{O}=12\%$) durante 48 horas a 1460°C , en un horno a gas, en atmósfera neutra. Luego, en caliente, fueron retirados del crisol que contenía el fundido, se dejó escurrir el vidrio sobrante y posteriormente se los dejó enfriar libremente hasta temperatura ambiente dentro del horno (48 horas). A continuación se calcularon los dos parámetros de corrosión en el seno y a nivel de la interfase del vidrio (C_s y C_v respectivamente), que se definen en las ecuaciones 1 y 2. Por último un esquema de dichos parámetros se muestra en la figura 1B.

$$C_v = D_0 - D_c \quad (1)$$

$$C_s = D_0 - D_d \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 ENSAYO DE CORROSIÓN, ENSAYO DEL DEDAL (“FINGER TEST”)

En la tabla 2 se muestran los valores de los diámetros luego del tratamiento corrosivo y de los parámetros de corrosión.

Tabla 2: Resultados del ensayo de corrosión.

	D_0	D_c	D_s	C_v	C_s
A	12,25	10,3	11,6	1,95	0,65
B	12,6	11,9	12,5	0,7	0,1
C	13,3	12,4	13,1	0,9	0,2
D	13,6	10,8	13,3	2,8	0,3

Los valores de los parámetros de corrosión se grafican en función de la cantidad de mullita zirconia en la composición inicial de los materiales en las figuras 3A y 3B.

El zircón solo, es menos resistente que aquellos composites con Al_2O_3 y lo es más en presencia de vidrios con contenidos de álcali mayores al 5%. Este comportamiento está asociado además a la migración del álcali del vidrio para formar compuestos del tipo Nefelina con SiO_2 del zircón [14]. En algunos casos se observa además el fenómeno de “blistering” o ampollado en el vidrio producto de la liberación de oxígeno por deficiencia de cargas generadas por la migración de cationes de sodio (Na^+) al seno del refractario [15]. Es

por eso que la corrosión en el seno de vidrio del material A, es mucho mayor que la de los materiales compuestos, esto se puede explicar además por el menor grado de sinterización de este material en comparación con los otros tres (ver micrografías) y su eleva porosidad cerrada como se indicó previamente. Luego dentro de los materiales con mullita que presentaban el mismo grado de sinterización se observa que los materiales con menor cantidad de mullita en su composición son los que mayor resistencia a la corrosión presentan.

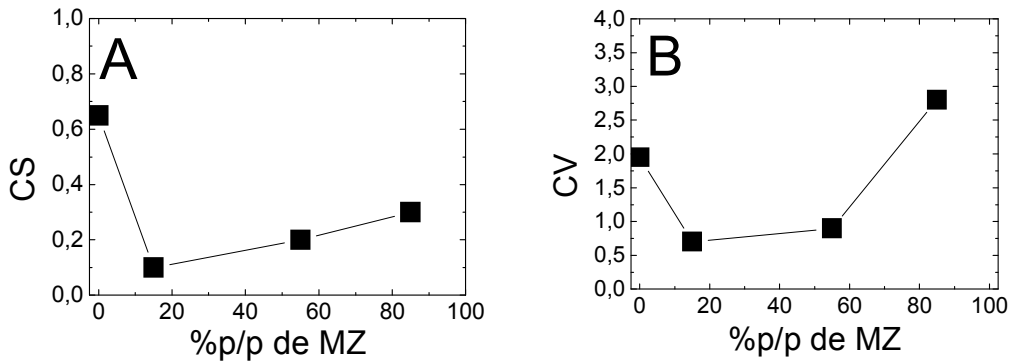


Figura 3: Parámetros de corrosión en función de la cantidad de mullita zirconia en la composición inicial de los compositos; en el seno del vidrio (C_S) y a nivel del vidrio (C_V).

En primer lugar como era de esperar debido a la más eficiente transferencia de materia en la fase gaseosa la corrosión al nivel de la interfase vidrio-aire es mayor a la corrosión en el seno del vidrio en todos los materiales estudiados. En segundo lugar al evaluar la corrosión en este segundo nivel el material A, con menor grado de sinterización y mayor porosidad cerrada presenta un menor grado de resistencia. Mientras que el material con matriz de mullita (D) fue el más degradado por el tratamiento corrosivo, incluso por encima de material de zirconio puro (A). Observándose que los mecanismos de la mullita con el vidrio fundido son más eficientes que con el zirconio y la zirconia. Por un lado el punto de fusión de la mullita es menor, y además existen eutécticos de baja temperatura en el sistema $Al_2O_3-SiO_2-Na_2O$, $Al_2O_3-SiO_2-K_2O$ y $Al_2O_3-SiO_2-CaO$ que permiten la disolución de la mullita en el rango de temperaturas del ensayo. Asimismo si llegara a incorporarse ZrO_2 a la composición del vidrio esta aumenta notablemente la viscosidad del mismo, lo cual dificulta aun más la transferencia de materia, es decir aumenta la resistencia a la corrosión de los materiales. Esto se observa claramente en la figura 4 B donde se grafican ambos parámetros en función de la zirconia total (proveniente del zirconio y de la ZrO_2) donde se observa que la resistencia a la corrosión aumenta con la cantidad de zirconia, recordando que el material A posea un mayor porosidad y es por eso que la corrosión en el mismo es mayor.

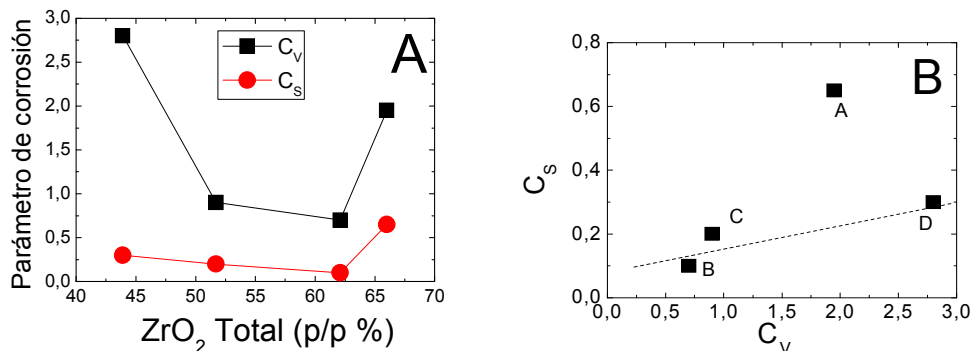


Figura 4: (A) Parámetros de corrosión en función del contenido de zirconia total en la composición de los materiales; (B) Correlación entre los parámetros de resistencia a la corrosión.

Por ultimo es de interés correlacionar los valores de los parámetros de corrosión entre si. Como se observa en la figura 4, donde se grafica un parámetro de resistencia a la corrosión en función del otro, para los

materiales con alto contenido de zircón, ambos parámetros están linealmente correlacionados, es decir la corrosión al nivel de la interfase líquido gas es mayor y proporcional al nivel de la corrosión en el seno de vidrio. Mientras que para materiales con matriz de mullita la corrosión es mucho mayor en ambos niveles de ensayo.

4. CONCLUSIONES

- Aunque en la realidad los materiales refractarios estén sometidos a situaciones industriales mucho más complejas, el procedimiento descrito pretende simular las condiciones experimentales habituales de laboratorio en el ensayo “finger test” pudiéndose considerar como válido para realizar estudios del comportamiento de los refractarios ante la corrosión a elevadas temperaturas por vidrios fundidos. Este tipo de ensayo trata de simular, de una manera bastante sencilla, las condiciones industriales a un bajo costo y nos permiten obtener resultados en tiempos muy breves.
- Se ha podido evaluar y comparar la resistencia a la corrosión de cuatro materiales del sistema mullita zirconia zircón
- Se pudo demostrar que la corrosión esta fuertemente ligada a la microestructura del material es decir el material con menor grado de sinterización (material A) fue comparativamente mas degradado por el tratamiento corrosivo del ensayo.
- Y en lo que respecta a la composición, los materiales con mayor proporción de Zirconia fueron los que mayor resistencia proporcionaron.

REFERENCIAS

1. Emile Lataste, “Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique”, Tesis Doctoral : INSA de Lyon, Francia 2005.
2. L.B. Garrido and E.F. Aglietti, “Zircón based ceramics by colloidal processing”, *Ceram. Int.* 5 (2001), pp. 491–499.
3. H. Schneider J. Schreuer B. Hildmann, “Structure and properties of mullite—A review”, *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 329–344.
4. M. Hamidouche, et al., “Thermomechanical behaviour of mullite–Zirconia composite”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 16 (1996) 441–445.
5. N. Rendtorff, L. Garrido, E. Aglietti, “Mullite-zirconia-zircon composites: Properties and thermal shock resistance”, *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 779-786
6. ASTM C-621.
7. ASTM C-622.
8. ASTM C-768.
9. T. D. McGee “Laboratory Slag Test to Simulate Refractory Corrosion”, *Interceram* NR 4 (1978)
10. M. Kobayashi, M. Nishi, A. Miyamoto “Slag Resistance for Refractories”, *Taikabutsu Overseas* Vol. 2, No. 2, 5-13, (1982).
11. A.R. Cooper, Jr. and W. D. Kingery, “Corrosion of Refractories by Liquid Slag and Glasses, in *Kinetics of High-Temperature Processes*”, Ed. by W. D. Kingery, Publsh. By Wiley & Sons Inc., New York, pp.85-92 (1959).
12. T. S. Busby, R. J. Turner “The Development of a Corrosion Test for Glass Contact Refractories”, *Glass Technology* Vol. 22, No.1, (Feb.1981).
13. V M. Velez, J. Smith, R.E. Moore, “Refractory degradation in glass tank melters. A survey of testing methods”. *Cerâmica*. 1997, v. 43, n. 283-284.
14. T.S. Busby, “Flux – Line Corrosion”, *Glass*, 39, [4] (1962) pp.182-189.
15. S.M. Budd, V.H. Exelby, J.J Kirwan “Formation of bubbles in glass at high temperature, *Glass Tech.* 3, [4] (1962) pp. 124-129.