Refractarios

Refractarios: *"Materiales con alta resistencia, estabilidad mecánica e inertes químicamente a temperaturas del orden de 1400ºC y superiores"*

Características generales

-Soportan altas temperaturas sin fundir o descomponerse (elevada estabilidad térmica)

-Elevada Resistencia a fluencia

-Químicamente inertes bajo medios agresivos

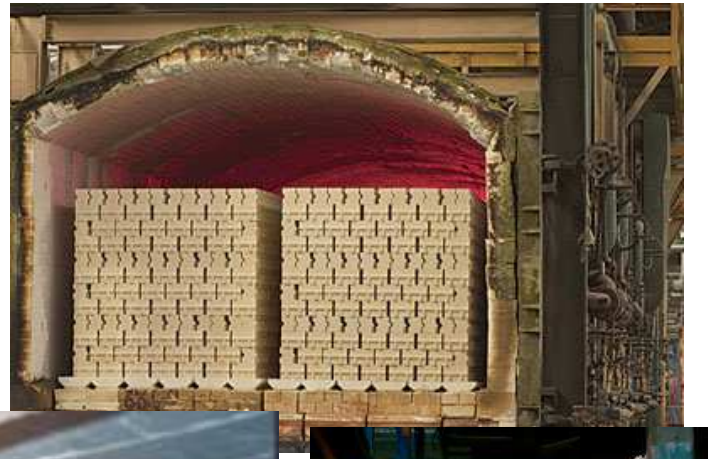
-Baja conductividad térmica (Aislantes térmicos)

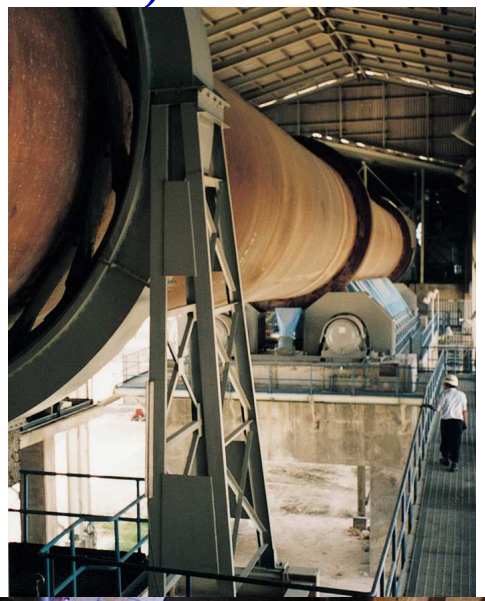
Aplicaciones

-Industria siderurgica *(65% producción)*

-Industria cerámica y del vidrio *(16% producción)*

-Industria del cemento *(8% producción)*





Propiedades

Propiedades = f (microestructura y del tipo de enlace)

Microestructura:

Microestructura compleja.
Policristalinos con una o mas fases cristalinas y frecuentemente una fase líquida o vítrea.

R↑ al ↓ tamaño de grano y ↓ porosidad
Conductividad térmica ↓ al ↑ porosidad

Tipo de Enlace

Enlace iónico, covalente o mixto.
Elevada fortaleza de enlace

-*Elevada T fusión*
-*Elevada dureza*

Tipo de Enlace

Enlace iónico

$U \alpha \; Z(+)\, Z(-)/\, r_e$

Deben tener ↑U

	T_f (ºC)	r_e (A)
MgO	2800	2.12
CaO	2580	2.40
SrO	2430	2.56
BaO	1923	2.76

NaCl (T_f = 800 ºC)
ZrO_2 (T_f = 2700 ºC)

Enlace covalente

Eltos. con electro(-) parecidas con ↓ i.c. (4)

	SiC	Si_3N_4	BN	B_4C	NbB_2	HfN	HfC	TaN	TaC	ZrC
T_f	2700	1900	3000	2350	2900	3305	3890	3360	3880	3540

Fases comunes encontradas en microestructuras de refractarios

Fases	Fórmula Química	Abreviatura	T_f(ºC)	Comportamiento significante
Carbón	C	--	4000	Se oxida
Sílice	SiO_2	S	1723	Transiciones polimórficas
Alúmina	Al_2O_3	A	2050	
Magnesia	MgO	M	2800	Se hidrata
Calcia	CaO	C	2572	Se hidrata
Dolomita	MgO.CaO	MC		
Forsterita	$2MgO.SiO_2$	M_2S	1890	
Espinela	$MgO.Al_2O_3$	MA	2135	
Mullita	$3Al_2O_3.2SiO_2$	A_3S_2	1810	
Enstatita	$MgO.SiO_2$	MS	1557	
Silicato dicálcico	$2\ CaO.SiO_2$	C_2S	2130	Transiciones polimórficas
Cromia	Cr_2O_3	K	2275	Se volatiliza
Circona	ZrO_2	Z	2690	Transiciones polimórficas
Carburo de Silicio	SiC	--	2500*	Se oxida; hecha por el hombre
Nitruro de Silicio	Si_3N_4	--	1878*	Se oxida; hecha por el hombre

* Descompone sin fundir

Clasificación

- ### Refractarios ácidos.-

  Contienen cantidades importantes de SiO_2 que reacciona con refractarios básicos a $\uparrow T$

  p.e. refractarios basados en SiO_2, en Al_2O_3 y en arcillas

- ### Refractarios básicos.-

  Refractarios que reacciona con refractarios ácidos a $\uparrow T$

  p.e. MgO, dolomita ($CaCO_3.MgCO_3$) y cromita

- ### Refractarios neutros.-

  Refractarios que no reacciona con refractarios ácidos ni con básicos a $\uparrow T$

  p.e. Carbón y mullita,

- ### Refractarios especiales.-

  Incluye materiales Refractarios de alto coste: ZrO_2, SiC, Si_3N_4,..

Refractarios Ácidos

- ## Sílice

Principal problema el polimorfismo

Table 8.3 Crystal data for silica polymorphs

Polymorph	*Crystal symmetry*	*Space group*
Low quartz (α)	Hexagonal	$P3_121$
High quartz (β)	Hexagonal	$P6_222$
Low tridymite (α)	Monocilinic	Cc
(β_1)	–	–
High tridymite (β_2)	Hexagonal	$P6_3/mmm$
Low cristobalite (α)	Tetragonal	$P4_12$
High cristobalite (β)	Tetragonal	$I\bar{4}2d$

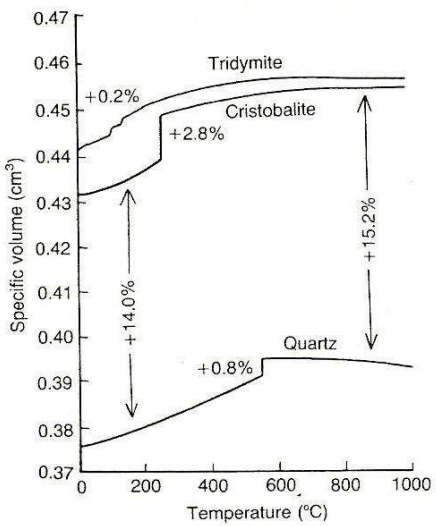


Fig. 8.2 Temperature dependence of the specific volumes of quartz, cristobalite and tridymite (from Baumgart, 1984).

Transformación SiO_2: -desplazativa: ($\alpha \leftrightarrow \beta$)

-reconstructivacuarzo $\leftrightarrow$ tridimita o cristobalita

(rápidas en calentamiento; impedida en enfriamiento)

Ladrillos con sílice:-Hasta 600 ºC calentamiento lento debido a $\uparrow\Delta V$ (y $\uparrow\alpha$(cuarzo))

-Por encima de 600 ºC buena TSR ($\downarrow\alpha$)

Refractarios Ácidos

- Sílice: Ladrillos de Sílice

Se emplea como revestimiento de hornos de coque
Elevada estabilidad entre 600 y 1450ºC

Hay dos calidades: Densos (1.85 gcm^{-3}) y superdensos (1.97 gcm^{-3})

Table 8.4 Properties of silica bricks

	Dense	*Superdense*
Composition (wt%)		
SiO_2	95.5	96.5
Al_2O_3	0.8	0.7
Fe_2O_3	0.4	0.35
CaO	2.4	2.1
$Na_2O + K_2O$	0.25	0.25
Apparent porosity (%)	18.5–23	14.5
Bulk density ($g\,cm^{-3}$)	1.85	1.97
Cold crushing strength (MPa)	33	80
Refractoriness (°C)	1710	1710

Mejorador de sinterización

Superdenso:
Menor porosidad
Mayor % tridimita
Mayor $\sigma_{térmica}$

Refractarios Ácidos

- Sílice: Ladrillos de Sílice

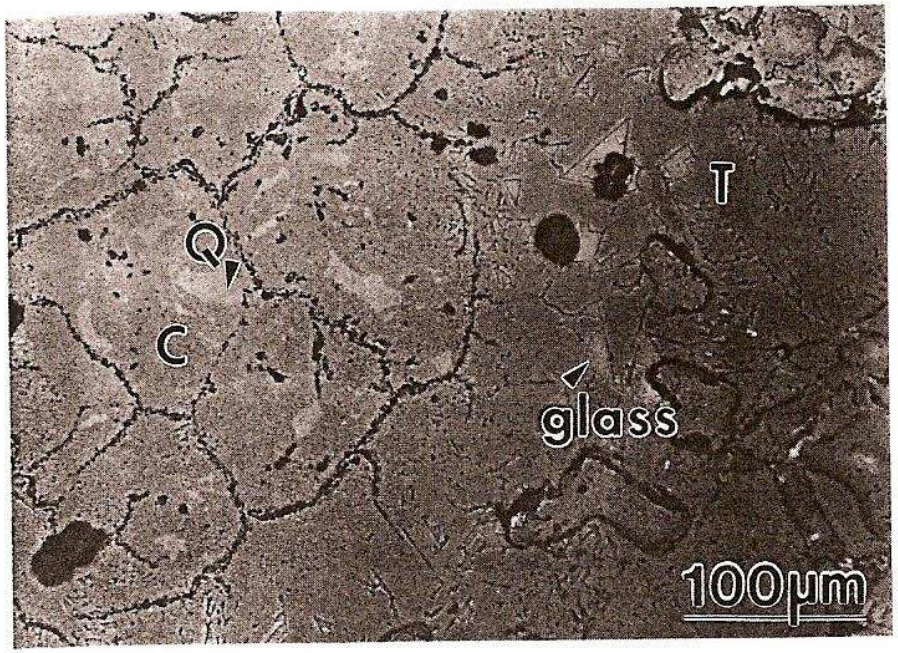


Fig. 8.4 Microstructure of a typical silica brick prior to service. Two separate regions are observed, a region of fine tridymite grains (T) with silicate glass at the triple points, and a region of cristobalite grains (C) with lighter residual quartz (Q) devoid of lime silicate on the left side of the figure. The 'fish-scale' dark outlines on the left side arise from the positions of the original quartz grain boundaries (courtesy of K. Pirt, Hepworth Refractories Ltd, Worksop, UK).

Composición típica:

Cristobalita: 40-45%
Tridimita: 37-45 %
Cuarzo: <1%
$CaSiO_3$ y vidrio: 5-10%

Refractarios Ácidos

- Sílice: Sílice amorfa fundida

Excelente estabilidad volumétrica hasta 1200 ºC y ↑ TSR
($\alpha = 0.5 \times 10^{-6}\ K^{-1}$)

Aplicaciones:

-Material de laboratorio
-Toberas para hornos de acería
-Bebederos y tubos de descarga para Al y Cu fundido
-Revestimiento de equipo de industria química

Refractarios Ácidos

- ## Aluminosilicatos

Sencillos, baratos y de altas prestaciones
Diferentes calidades en función del % Al_2O_3.

Table 8.5 Classes of aluminosilicate refractories

Refractory	*Subgroup*	*wt% Al_2O_3*
Silica		<7
Fireclay	Siliceous	7–22
	Firebrick	22–38
	Aluminous	38–50
High-alumina	Sillimanite	50–65
	Mullite	65–75
	Corundum (bauxite)	75–98

Refractarios Ácidos

- Aluminosilicatos

Suelen contener otras sustancias (Fe_2O_3, TiO_2 y alcalis)

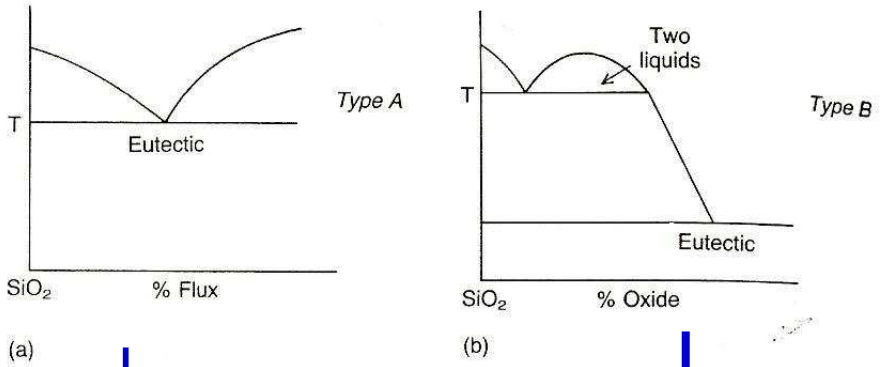


Fig. 8.5 Schematic binary phase diagrams between SiO_2 and other oxides (a) of type A leading to low melting eutectic and fluid liquid formation and (b) of type B leading to two liquid region displacing the eutectic to higher additive content with a viscous liquid.

Formadores de eutéctico
↓drásticamente T_f (Na_2O, K_2O,TiO_2, Al_2O_3)

↓

Efecto catastrófico para refractarios a ↑T

CaO, MgO, FeO
forman 2 líqu. viscosos y desplazan eutecticos a mayores composiciones

↓

↓ porosidad en la sinterización

Refractarios Ácidos

- Aluminosilicatos: ladrillos refractarios de arcilla refractaria

Table 8.6 Typical properties of fireclay refractories

	Firebrick	*Aluminous fireclay*
Composition (wt%)		
SiO_2	59	53
Al_2O_3	25	42–43.5
TiO_2	0.6	1.4–1.7
Fe_2O_3	5.9	0.9–2.0
$CaO + MgO$	0.6	0.25–0.7
$K_2O + Na_2O$	2.3	0.5–0.8
Apparent porosity (%)	20	12–17
Bulk density ($g\,cm^{-3}$)	2.12	2.3
Cold crushing strength (MPa)	31	42–59
Bend strength (MPa)	2–10	7–10
Refractoriness (°C)	1595–1605	1740–1780
Thermal expansion ($\times 10^{-6}\,°C^{-1}$) from 20 to 1200°C	5.1	5.1
Major phases	Aluminosilicate glass, mullite	Aluminosilicate glass, mullite

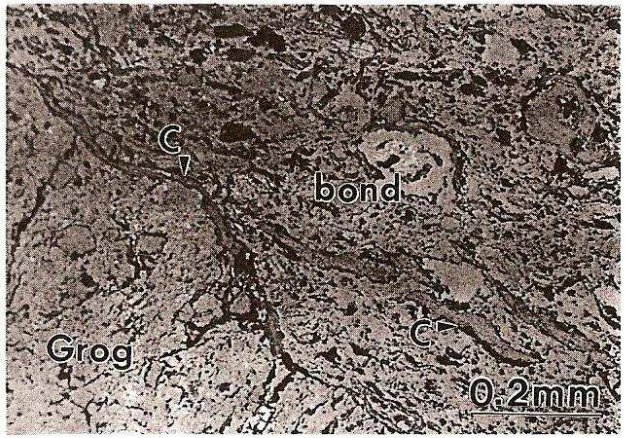


Fig. 8.6 Microstructure of fireclay brick with chamotte aggregate grains held together with a clay-derived bond. Resin-filled cracks (C) arise from clay firing shrinkage (courtesy of K. Pirt, Hepworth Refractories Ltd, Worksop, UK).

Fases principales:

-arcilla quemada densa ”Chamotte Grog”(aluminosilicatos ricos en Al_2O_3)

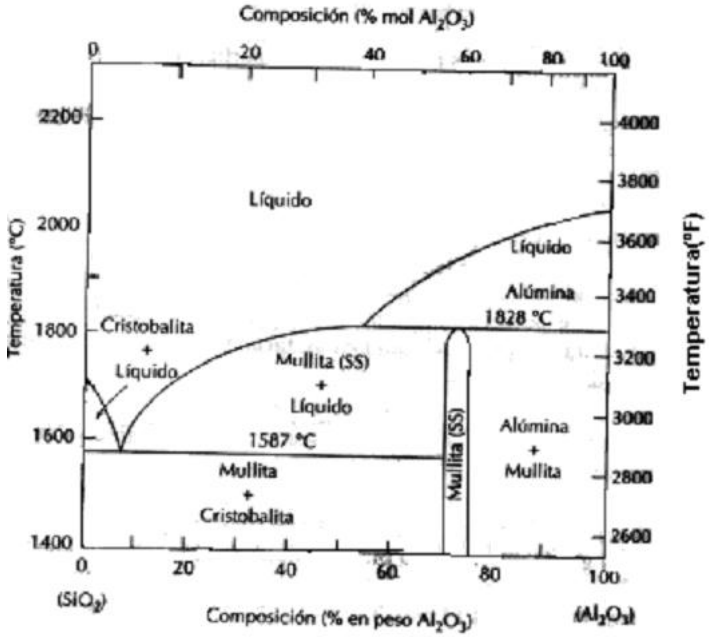
-Mullita y vidrio de silicato que actúa como ligante de partículas

Refractarios Ácidos

- Aluminosilicatos: refractarios de alta alúmina

Table 8.7 Typical properties of alumina refractories

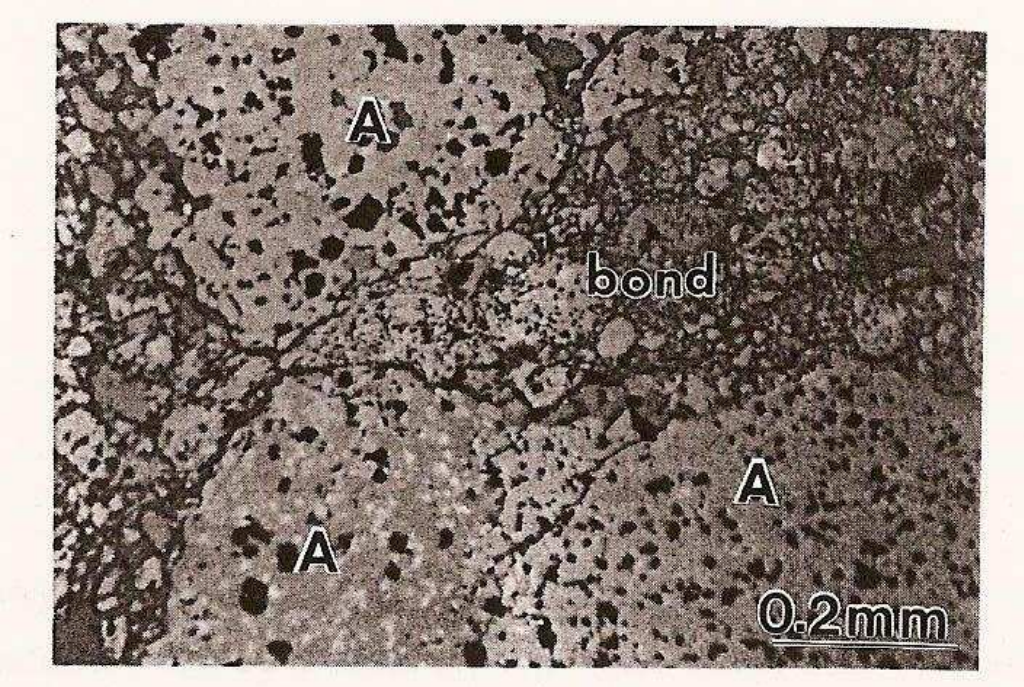
	Sillimanite	*Mullite*	*Bauxite-based high-alumina*
Composition (wt%)			
SiO_2	39–42.5	23.2	6.5–9.5
Al_2O_3	55.4–59	74.2	82.5–88.2
TiO_2	0.3–0.5	0.2	2.4–3.5
Fe_2O_3	1.0–1.2	0.7	1.5–2.0
CaO + MgO	0.2–0.3	0.1	0.4–0.5
$K_2O + Na_2O$	0.3–0.4	1.0	0.2–0.3
Apparent porosity (%)	13–16	13–17	17–21
Bulk density ($g\,cm^{-3}$)	2.5	2.6	2.75–2.9
Cold crushing strength (MPa)	27–60	60–65	55–100
Bend strength (MPa)	7–11	7–14	5–14
Refractoriness (°C)	1750–1810	1880	1860–1920
Thermal expansion ($\times 10^{-6}$ °C^{-1}) from 20 to 1200°C	6.5	4.5–6	7.3–10.2
Major phases	Mullite, glass	Mullite, glass	Corundum, mullite, glass



- Poder refractario +

Refractarios Ácidos

- Aluminosilicatos: refractarios de alta alúmina



Agregados de alumina porosa (A) unida con alumina fina, vidrio y mullita

Refractarios Básicos

MgO: *ausencia de transiciones polimórficas*
↑Tf
compatibilidad química con fases básicas

Hay fundamentalmente tres tipos

- Refractarios de magnesia (MgO)

  Basados en mineral periclasa (MgO)

- Dolomitas

  Basados en mineral dolomita ($(Mg,Ca)CO_3$)

- Refractarios de Magnesia-Cromo

  Partículas de MgO unidas por $MgCr_2O_4$

  ↑coef. expans. térmica y ↑TSR
  Se emplea en hornos extracción de metales por su ↑R escorias

Refractarios Especiales

- Carburo de Silicio (SiC)

  $\downarrow\alpha$ y $\uparrow K \Rightarrow \uparrow TSR$

  $\uparrow$dureza $\Rightarrow \uparrow R_{abrasión}$

- Nitruro de Silicio (Si_3N_4) y SiAlON

  $\uparrow R$ a $\uparrow T$

  $\uparrow R_{corrosión}$ (capa pasivante de SiO_2)

  $\uparrow R_{desgaste}$ y $\uparrow TSR$ (ΔT=900ºC) (sobre todo Sialon)

- Circona (ZrO_2)

  $\uparrow T_{fusión}$; $\uparrow$tenacidad y $\uparrow R_{corrosión}$ $\downarrow K$(aislante refractario)

  No reacciona con metales líquidos ni vidrios fundidos

- Siliciuro de Mo ($MoSi_2$)

Cerámicas Refractarias con C

- Ladrillos óxido-grafito: C-MgO
  C-Al_2O_3
  C-ZrO_2
  - Características
    - $\downarrow\rho$
    - $\uparrow R_{corrosión}$ (óxido)
    - $\uparrow$TSR $\Rightarrow$ ($\uparrow\sigma$ del grafito)
      (4-30% grafito + 5% breas)
    - Microestructura: M.C. Con $\uparrow$ tenacidad
  - Aditivos
    - SiC, ZrB_2,.... $\Rightarrow$ ($\uparrow R_{desgaste}$
    - Al, Si $\Rightarrow$ ($\uparrow R_{oxidación}$ (formación Al_2O_3, SiO_2)

Cerámicas Refractarias con C

- Aplicaciones
  - Revestimientos de hornos de acero (MgO-grafito (5-20%))
  - Revestimientos de tuberias vertedoras de acero en procesos de colada continua (Al_2O_3-grafito ($\leq$ 30%))
  - Revestimiento de tuberias conducción metal sin contacto con aire (ZrO_2-grafito)

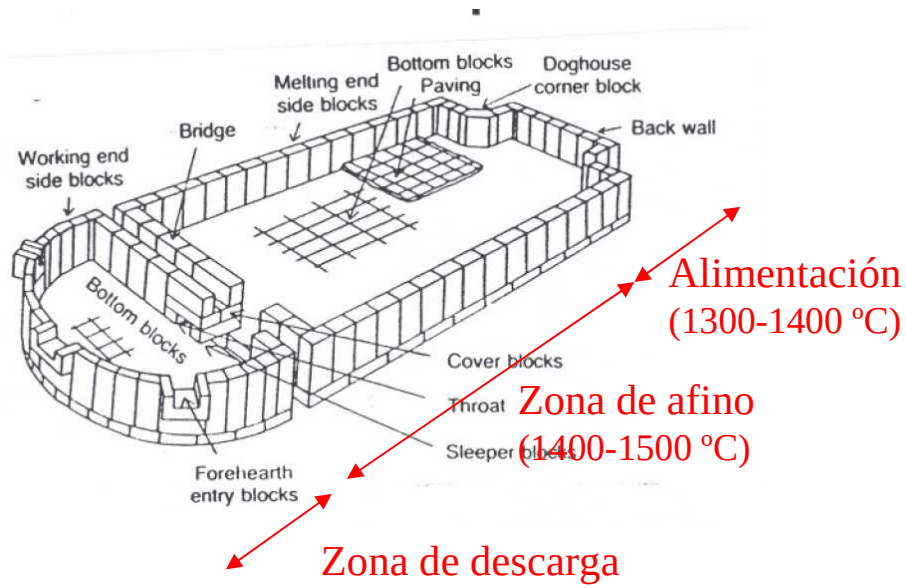
Aplicaciones refractarios: Industria del procesado del vidrio

<u>Requisitos</u>

- ↑ T
- ↑ Rcorrosión

(vidrio fundido disuelve a refractario y contamina)

- ↑ Rchoque térmico



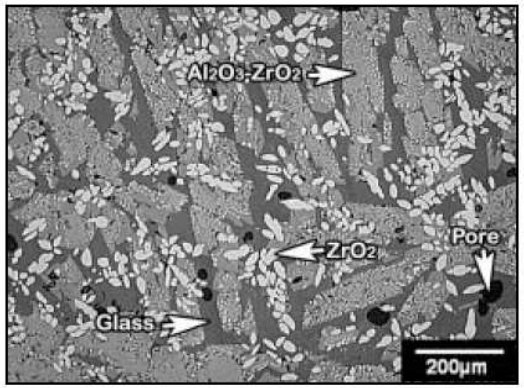
•Cerámica más empleada: ladrillos refractarios de AZS (contacto con vidrio)

Composición ladrillos AZS

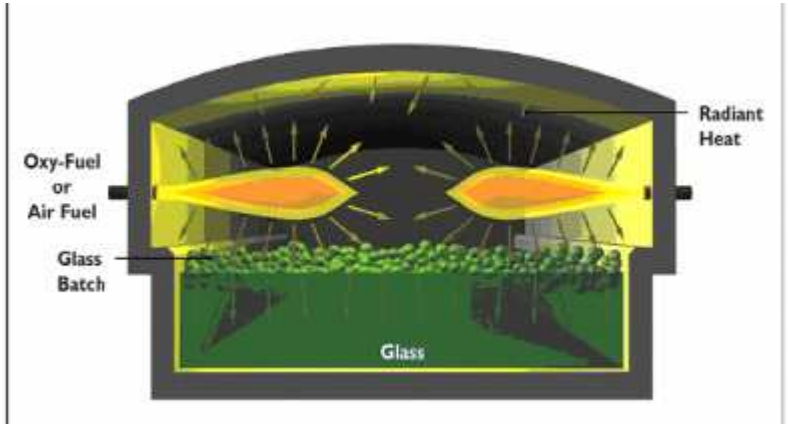
Al_2O_3:	45-51%
ZrO_2:	33-41%
SiO_2:	10-15%
Na_2O:	1-1.5%

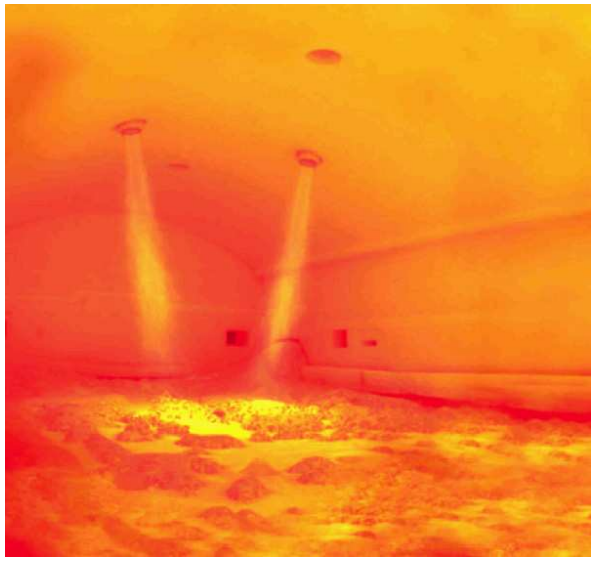
Microestructura:

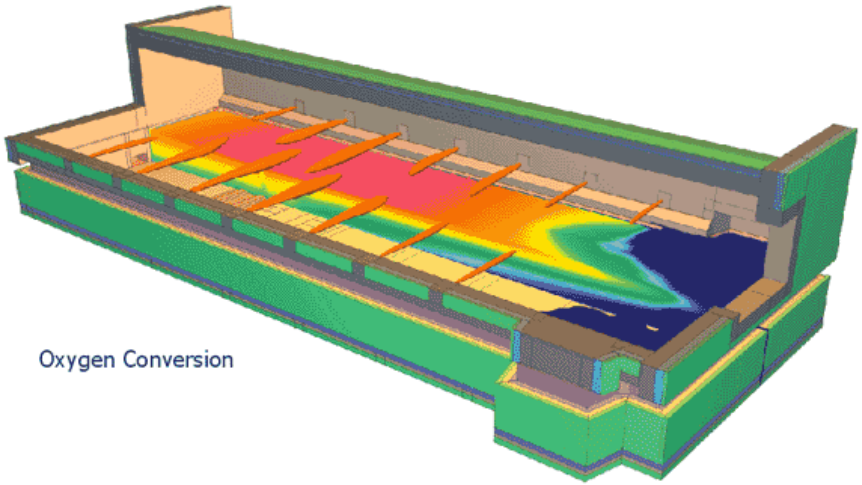
-Fibras de eutéctico Al_2O_3-ZrO_2
-Granos de ZrO_2 o Al_2O_3
-Vidrio aluminosilicato



Aplicaciones refractarios: Industria del procesado del vidrio







Aplicaciones refractarios: Industria Siderúrgica

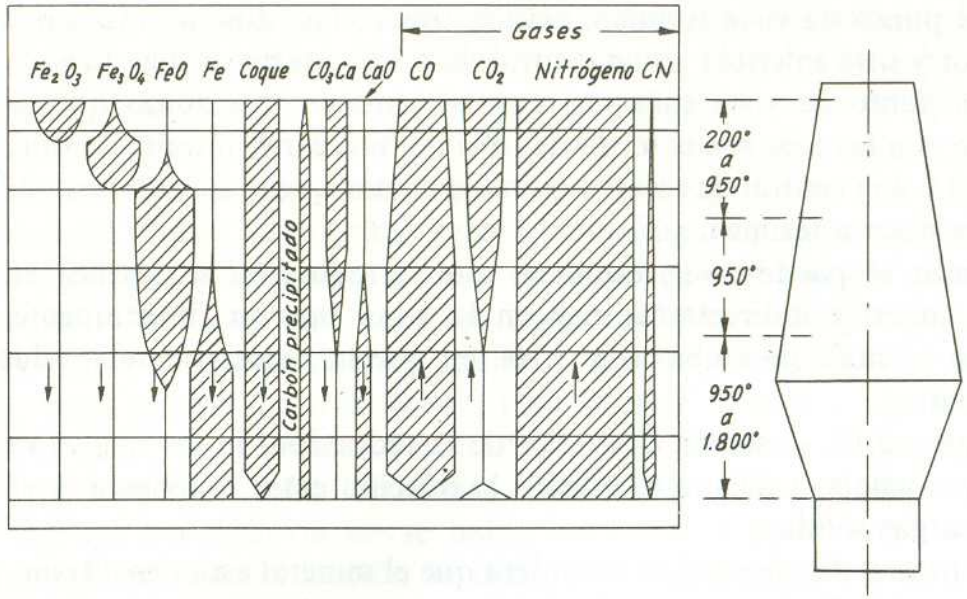
Alto Horno

Requisitos

-↑ T (200-2000ºC)

-↑ $R_{abrasión}$ (carga mineral y movimiento ascendente de gases cargados con polvo)

-↑ R (parte baja del horno)



Tragante

Cuba

Vientre

Etalaje

Crisol

FIGURA 9.18

Representación esquemática del avance de las transformaciones en un horno alto.

Aplicaciones refractarios: Industria Siderúrgica

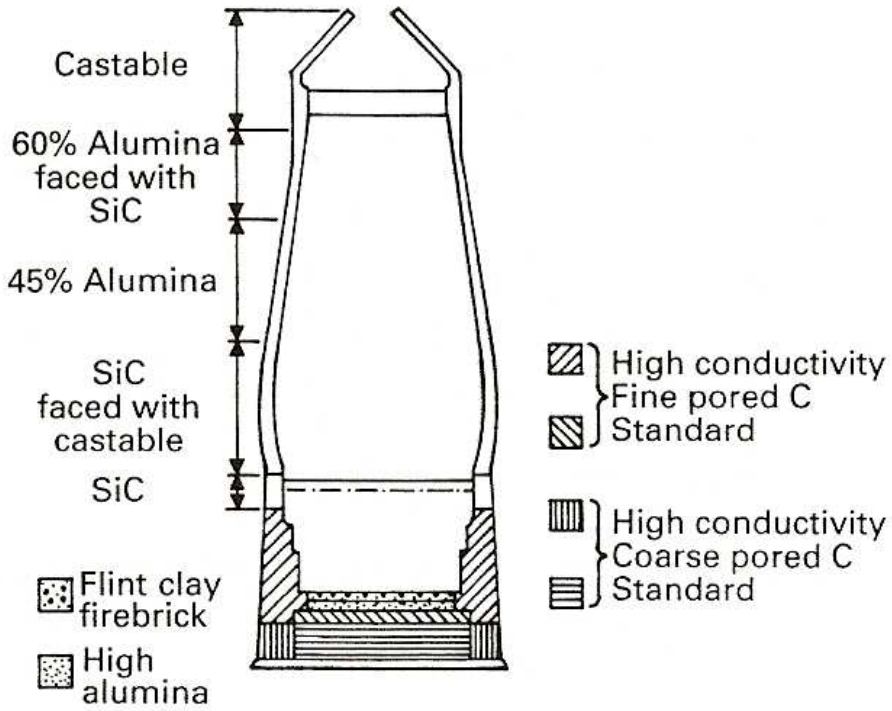


Fig. 8.27 Typical refractories currently used to line a modern BF.

Aplicaciones refractarios:
Sistema protector térmico trasbordador espacial

Requisitos:

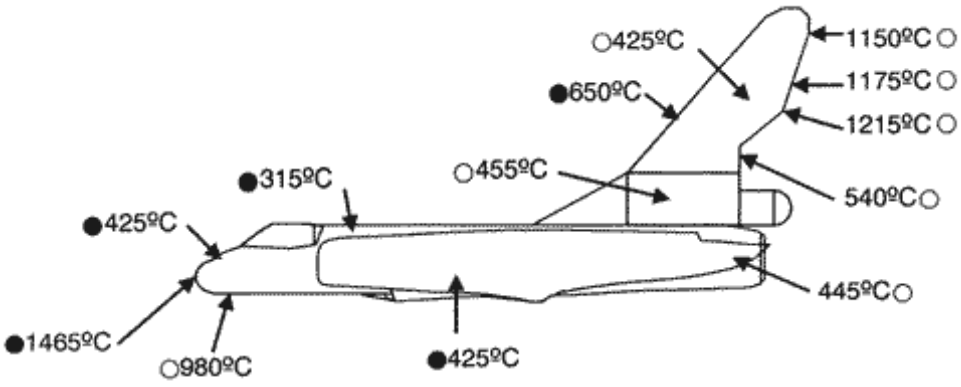
-↓ρ

-Resistente a grad. térmicos severos

-Soportar T exterior (-110ºC – 1260 ºC)

-↑ poder adhesión a estructura Al.

-Acabado bueno (superf. lisa y aerodinámica)



○ LANZAMIENTO
● REENTRADA

Aplicaciones refractarios:
Sistema protector térmico trasbordador espacial

Material empleado: ≠ materiales con ≠ propiedades

-baldosas cerámicas

-C reforzado con C (Matriz C refuerrzo fibras C) (Zonas de T>1260ºC)

-Fieltro de nylon recubierto de silicona

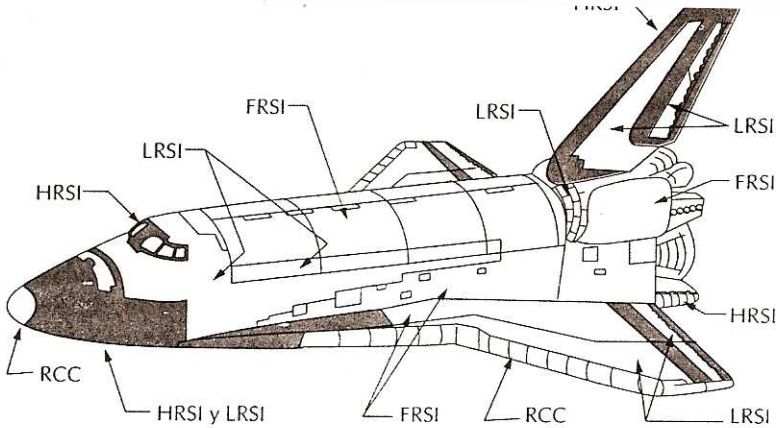
Aplicaciones refractarios: Sistema protector térmico trasbordador espacial

Tabla 23.7 Sistemas de protección térmica empleados en el transbordador espacial

Nombre genérico del material	*Intervalo de temperatura (°C)*	*Composición del material*	*Posiciones*
Aislamiento superficial reutilizable de fieltro (FRSI)	Hasta 400	Fieltro de nilón, revestimiento de goma de silicona	Superficie superior de las alas, partes laterales superiores, puertas de compartimientos de carga
Aislamiento superficial reutilizable de baja temperatura (LRSI) y aislamiento superficial reutilizable de alta temperatura (HRSI)	LRSI: 400-650	LRSI: baldosas de sílice, revestimientos de vidrio de borosilicato	LRSI: superficies superiores de las alas, superficie de la cola, laterales superiores del vehículo
	HRSI: 650-1260	HRSI: baldosas de sílice, revestimientos de vidrio de borosilicato con adición de SiB_4	HRSI: superficies y laterales inferiores, parte frontal de la cola y bordes posteriores
Carbono reforzado con carbono (RCC)	Hasta 1650	Carbono pirrolítico reforzado con carbono revestido con SiC	Morro y bordes frontales de las alas

Fuente: De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System," L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.

Figura 23.14 Posiciones de los distintos componentes del sistema de protección térmica del transbordador espacial: FRSI, aislamiento superficial reutilizable de fieltro; LRSI, aislamiento superficial reutilizable para bajas temperaturas; HRSI, aislamiento superficial reutilizable para altas temperaturas; RCC material compuesto de carbono reforzado con carbono. (De "The Shuttle Orbiter Thermal Protection System" L. J. Korb, C. A. Morant, R. M. Calland y C. S. Thatcher, *Ceramic Bulletin*, No. 11, Nov. 1981, p.1189. Copyright 1981. Reproducido con permiso de la American Ceramic Society.)



Aplicaciones refractarios:
Sistema protector térmico trasbordador espacial

Baldosas cerámicas

Fibras delgadas de SiO_2 amorfa de ↑ pureza

Características

-93 % vacío (excelente aislante térmico)

-α↓↓ (ya que es SiO_2)

-E↓↓

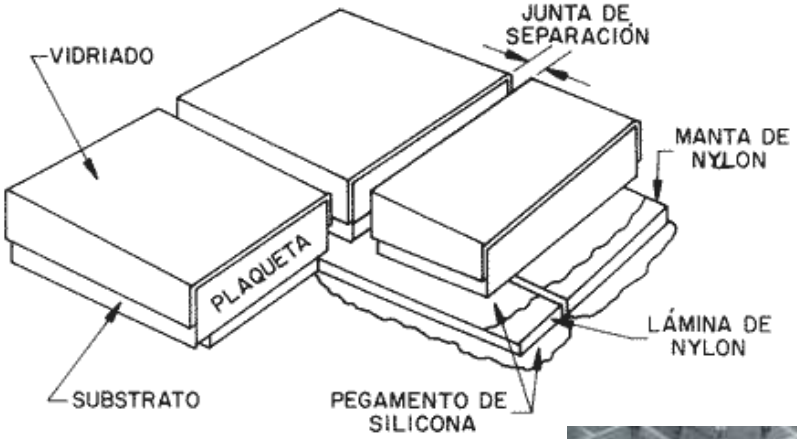
-↑$T_{trabajo}$ (T=1480ºC tiempos cortos) } ↑↑TSR

-Propiedades anisotrópicas

Figura 23.16 Micrografía al microscopio de barrido de una baldosa de cerámica del transbordador espacial mostrando las fibras de sílice que fueron unidas unas con otras durante el tratamiento de sinterización. x 750. (Fotografía proporcionada por cortesía de Lockheed Aerospace Ceramics Systems, Sunnyvale, California.)

Aplicaciones refractarios:
Sistema protector térmico trasbordador espacial

Alicatado de la nave



Normativa en Materiales Refractarios

UNE-EN 993-1:1996 .	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE, DE LA POROSIDAD ABIERTA Y DE LA POROSIDAD TOTAL
UNE-EN 993-2:1996 .	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD ABSOLUTA
UNE-EN 993-3:1998	MÉTODOS DE ENSAYO PARA REFRACTARIOS QUE CONTIENEN CARBÓN
UNE-EN 993-4:1996	DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD A LOS GASES.
UNE-EN 993-5:1999	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN FRÍO.
UNE-EN 993-6:1996	DETERMINACIÓN DEL MÓDULO DE RESISTENCIA A LA FLEXIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE.
UNE-EN 993-7:1999	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA A LA FLEXIÓN A TEMPERATURAS ELEVADAS.
UNE-EN 993-8:1998	DETERMINACIÓN DE LA REFRACTARIEDAD BAJO CARGA.
UNE-EN 993-9:1998	DETERMINACIÓN DE LA FLUENCIA EN COMPRESIÓN.
UNE-EN 993-10:1998	DETERMINACIÓN DE LA VARIACIÓN DIMENSIONAL PERMANENTE POR ACCIÓN DEL CALOR
UNE-EN 993-12:1997	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA PIROSCÓPICA (REFRACTARIEDAD).
UNE-EN 993-13:1996	ESPECIFICACIÓN PARA CONOS PIROMÉTRICOS DE REFERENCIA PARA USO EN LABORATORIOS
UNE-EN 993-14:1998	DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA POR EL MÉTODO DEL HILO CALIENTE (CRUZADO).
UNE-EN 993-15:1998 .	DETERMINACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD TÉRMICA POR EL MÉTODO DEL HILO CALIENTE (PARALELO)
UNE-EN 993-16:1996	DETERMINACIÓN DE LA RESISTENCIA AL ÁCIDO SULFÚRICO
UNE-EN 993-17:1999	DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE DE MATERIALES GRANULARES POR EL MÉTODO DEL MERCURIO AL VACÍO

.