

# Estudio del uso de bauxita en la fabricación de refractarios AZS para hornos de vidrio

Ana María Guzmán Hernández, Claudia Elizabeth Amaro Cortés, Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Doctorado en FIME-UANL

ana.guzmanhr@uanl.edu.mx



## RESUMEN

Los materiales refractarios más utilizados en hornos de fusión de vidrio son los ladrillos de AZS, los cuales son capaces de permanecer en contacto con vidrio fundido a muy altas temperaturas, sin embargo debido al alto costo de la zirconia es necesario evaluar materias primas alternativas. Se evaluaron dos formulaciones de ladrillos refractarios, la primera utilizando alúmina, zirconia y sílice y la segunda utilizando zircón y bauxita, ambas en contacto con vidrio fundido.

## PALABRAS CLAVE

Bauxitas, refractarios, zirconia, vidrio fundido.

## ABSTRACT

The refractory products most used in glass furnaces are AZS bricks which are able to withstand the contact with molten glass at very high temperatures, however, the cost of zirconia is high and alternative products are worth to study for these process. Two compositions of refractory bricks the first one was alumina-zirconia-silica and the second formulation zircon-bauxite as raw materials in contact with molten glass were evaluated.

## KEYWORDS

Bauxite, refractories, zirconia, molten glass.

## INTRODUCCIÓN

Los materiales refractarios son componentes importantes del equipo utilizado en la producción, refinación y manejo de metales y vidrios; en la construcción de hornos para tratamientos térmicos y en otros equipos de procesos a alta temperatura. Los refractarios deben soportar altas temperaturas sin corroerse o debilitarse por el entorno; los efectos de otras condiciones sobre el medio ambiente tienen un papel significativo en el rendimiento en servicio de los refractarios.<sup>1-3</sup>

Generalmente, estos productos están compuestos por diversas partículas gruesas de óxidos aglutinadas con un material refractario más fino, el cual al hornearse proporciona la unión. Los óxidos más utilizados para hornos refractarios son  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$ .

En lo que se refiere a los refractarios utilizados en hornos para la industria del vidrio, una buena alternativa son los refractarios AZS, debido a que el  $\text{ZrO}_2$  tiene un alto punto de fusión y es uno de los óxidos termodinámicamente más

estables. Cuando se coloca en las paredes de los tanques de fusión de vidrio ayuda a eliminar o reducir el desgaste desigual de la línea de corrosión asociada con el movimiento del líquido y efectos del recorrido por la combinación de vidrio y álcalis libres.<sup>5</sup> Con respecto a estos productos se han hecho estudios<sup>6-9</sup> que indican tiempos de vida largos bajo las condiciones agresivas de los procesos de fusión de vidrio, sin embargo, su costo es extremadamente alto por lo que se requiere el diseño de productos más económicos para este propósito.<sup>10-15</sup>

Algunas alternativas en materias primas para la fabricación de refractarios AZS son el uso de zircón<sup>16-17</sup> y bauxita cuya presencia favorece la formación de fases con propiedades altamente refractarias como la mullita.

En base a lo anterior, el presente trabajo se enfoca en el análisis del uso de estas materias primas que pudieran ser más económicas para el desarrollo de productos refractarios AZS.

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Las materias primas utilizadas fueron alúmina, bauxita, sílice, zircón y zirconia, con las cuales se prepararon dos formulaciones (tabla I) que fueron caracterizadas mediante Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Tabla I. Formulaciones de las materias primas.

Composición	1	2
Alúmina (99% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	43	--
Bauxita (75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	--	48
Zirconia (99.9% ZrO <sub>2</sub> )	20	--
Zircón (66% ZrO <sub>2</sub> )	--	29.5
Sílice (99% SiO <sub>2</sub> )	37	22.5

Posteriormente, se realizó una prueba de penetración y ataque con vidrio fundido (ver análisis químico en la tabla II) y el análisis *postmortem* de estos materiales se realizó mediante MEB.

### Preparación de formulaciones

Se mezclaron las proporciones adecuadas de cada materia prima utilizando acetona para la homogeneización; posteriormente se secaron en un horno a 110 °C por 24 h. Los polvos se compactaron

en forma de pastillas por prensado uniaxial entre 10 MPa y 12 MPa y se sinterizaron en un horno marca Linderg/Blue con una rapidez de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 1600 °C con un tiempo de permanencia de 5 hrs. después del cual, se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente dentro del horno. Posteriormente, se realizó la prueba de penetración y ataque con vidrio fundido de acuerdo a la Norma ASTM C 874-77, la cual señala.<sup>18</sup>

- ✓ Cortar probetas de los refractarios en prueba
- ✓ Realizar una perforación cilíndrica
- ✓ Rellenar la perforación con vidrio
- ✓ Quemar las probetas en un horno a 1450 °C durante 4 horas.

Después del quemado, se realizó un corte transversal considerando como cara caliente la región en contacto con el vidrio fundido y como cara fría el otro extremo de la muestra para determinar penetración y ataque por medio del Microscopio Electrónico de Barrido.

Tabla II. Composición química del vidrio sódico-cálcico.

Compuesto	Valor obtenido (% peso)
Potasio	0.226
Aluminio	0.92
Calcio	7.14
Magnesio	0.16
Sílice	71.16
Sodio	7.80

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó la densidad para cada una de las composiciones sinterizadas a 1600°C (tabla III), en donde puede observarse que la mayor densidad se obtiene en composiciones fabricadas con bauxita y zircón, lo cual se ve reflejado en menor porosidad y por tanto, mayor resistencia a la penetración por sustancias fundidas. Esta diferencia en densidades puede deberse a una mayor homogeneización en tamaños de partícula de las materias primas (ver

Tabla III. Densidades de las pastillas sinterizadas durante 5 horas.

Composición	1	2
Densidad (gr/cm <sup>3</sup> ) 5 Horas	2.453	2.707
Cambio lineal	4.67x10 <sup>-6</sup>	9.12x10 <sup>-6</sup>

tabla IV), ya que polvos con tamaños de partícula más fino pueden ser sinterizados (densificados) más rápidamente que polvos gruesos.<sup>19</sup> Es importante mencionar que la densificación o sinterización por difusión en estado sólido implica una contracción o encogimiento del producto lo cual puede ser observado en la tabla III, por lo que este fenómeno debe ser considerado al momento de fabricar el producto, así como la coloración amarillenta al quemado debida a la presencia de cierto porcentaje de hierro en la bauxita (1.26%).

Tabla IV. Distribución de tamaños de partícula.

Materia prima	Tamaño de partícula (µm)
Alúmina	200-300
Bauxita	10-20
Sílice	75
Zirconia	4-6
Zircón	5-10

### DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los resultados del análisis de DRX para las muestras sinterizadas señalan la presencia de badeleyita, corindón, cristobalita, mullita y zircón para la formulación 1 (figura 1) y badeleyita, corindón, mullita y zircón para la formulación 2 (figura 2).

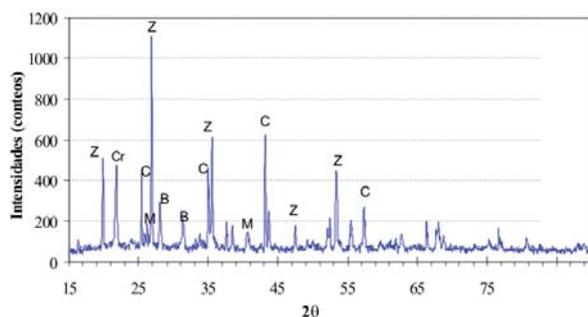


Fig. 1. DRX composición 1, B= badeleyita, C= corindón, Cr= cristobalita, M= Mullita y Z= Zircón.

Es importante notar la disminución en la proporción de badeleyita, ya que a alrededor de 1000°C existe una transformación de monoclinica a tetragonal que implica cambios volumétricos alrededor del 9%,<sup>18</sup> lo cual puede producir agrietamientos cuando el material se encuentre en funcionamiento. Por otro lado, se tiene mayor formación de mullita fase también altamente refractaria con excelentes propiedades de resistencia física y química.<sup>19</sup>

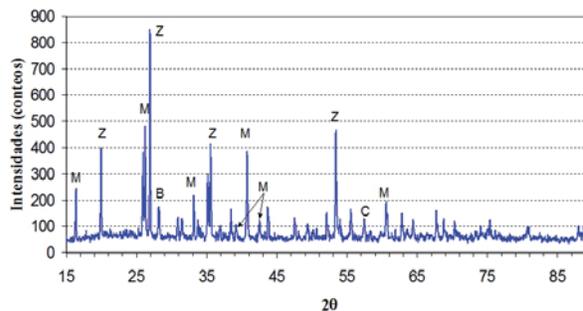


Fig. 2. DRX composición 2, B=Badeleyita, C=Corindón, M=Mullita y Z=Zircón.

La microscopía de la formulación 1 (figura 3) señala una distribución uniforme de tamaños de partícula, fases AZS ricas en sílice (1) y/o zirconio (2), así como la presencia de pequeñas agujas de mullita (3). Ver espectros 1-3. Mientras que para la formulación 2 (figura 4) se tienen granos de AZS (1) con hierro y titanio embebidos (2). Ver espectro 5.

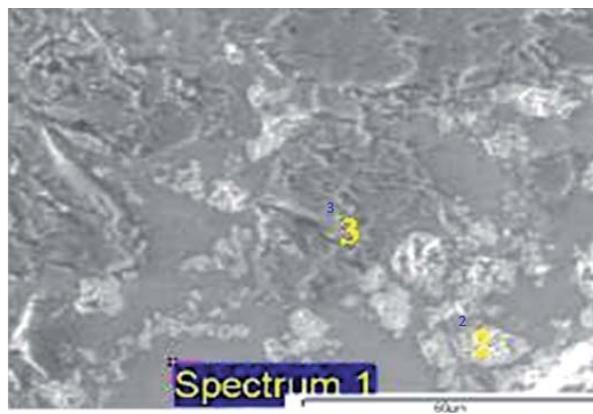
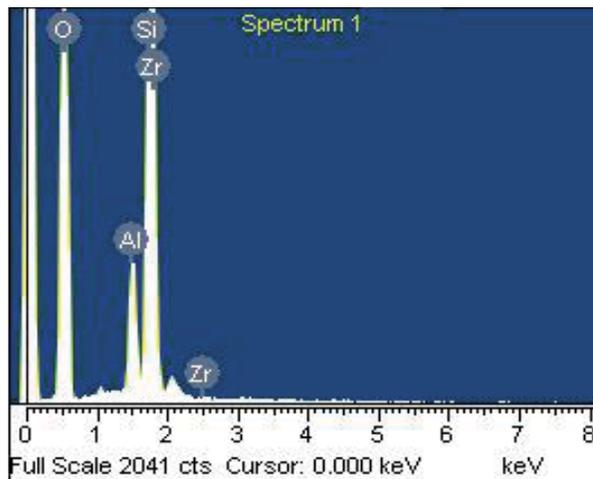
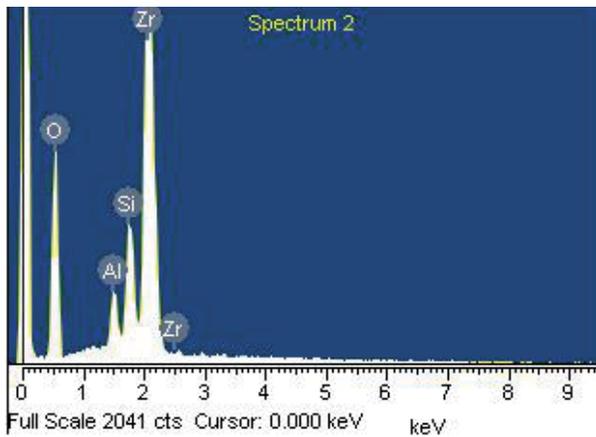


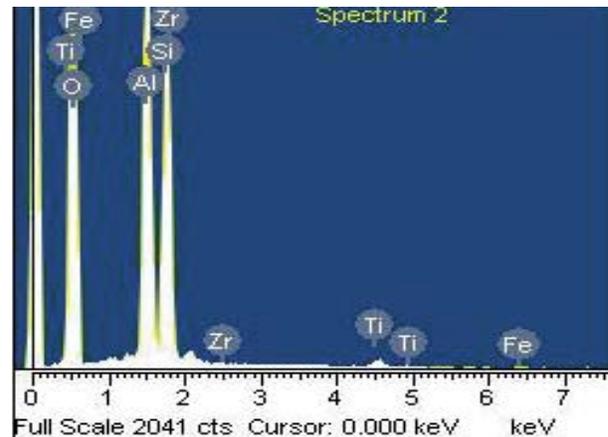
Fig. 3. Microfotografía correspondiente a la composición 1 sinterizada por 5 horas.



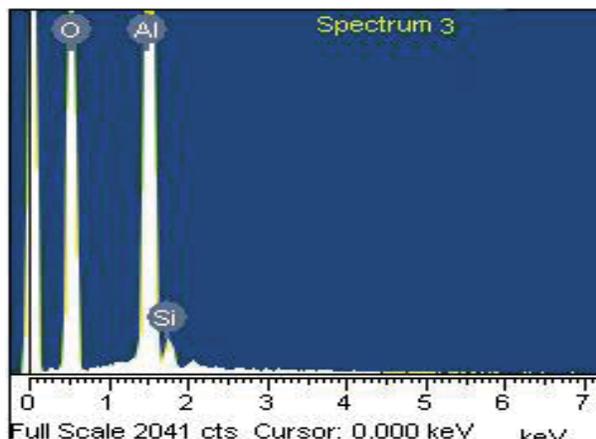
Espectro 1. Análisis químico correspondiente a la fase AZS rica en sílice.



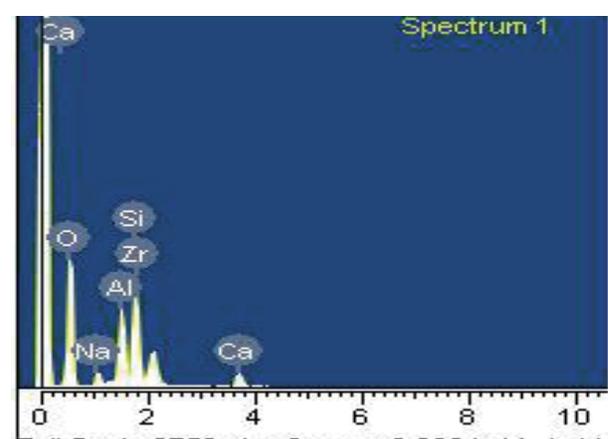
Espectro 2. Análisis químico de los granos blancos.



Espectro 4. Análisis químico de los granos blancos.



Espectro 3. Análisis químico de las agujas.



Espectro 5. Análisis químico de la zona gris con pequeños puntos blancos.

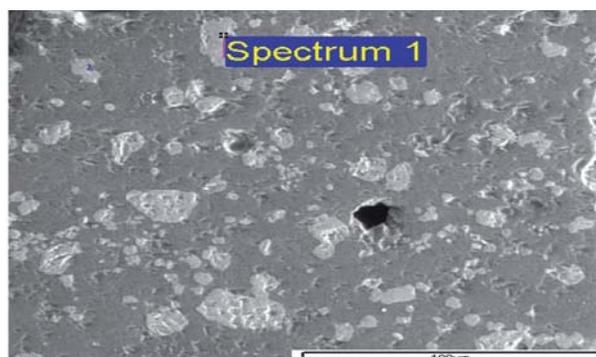


Fig. 4. Microfotografía de la composición 3 sinterizada por 5 horas.

### Microscopía electrónica de barrido muestras *post-mortem*

En la figura 5a se puede observar la muestra general correspondiente a la formulación 1, en donde se detecta baja porosidad en la cara caliente debido a la penetración del vidrio fundido, lo cual puede afirmarse por el análisis químico obtenido mediante espectroscopía dispersiva de rayos X (EDS) en esta

región detectándose una fase AZS (alúmina-zirconia-sílice) con calcio y sodio embebidos (espectro 6); conforme se avanza hacia la cara intermedia (figura 5b) ya no se tienen indicios de álcalis (calcio o sodio) correspondientes a la formulación del vidrio sódico-cálcico, y se detecta mayor porosidad a medida que se avanza hacia la cara fría (figura 5c).

Por otro lado, en la figura 6a se observa baja porosidad en la interfase con la cara caliente debido a la penetración de vidrio fundido lo cual puede corroborarse en el análisis químico obtenido por EDS (espectro 7); a medida que se avanza a lo largo de la muestra se llega a la cara caliente (figura 6b) en donde la porosidad es mayor y ya no se detecta la presencia de calcio o sodio provenientes de vidrio sólo aparecen fases rutilo (impurezas de la bauxita) y AZS (espectro 8). En lo que se refiere a la cara fría (figura 6c) no se detecta la presencia del vidrio solo continúa la fase AZS.

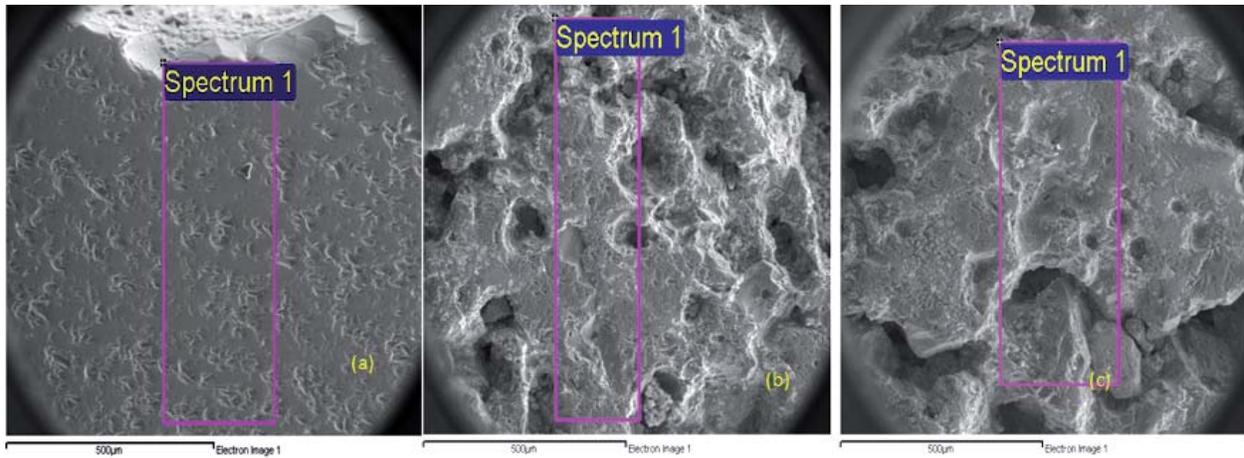
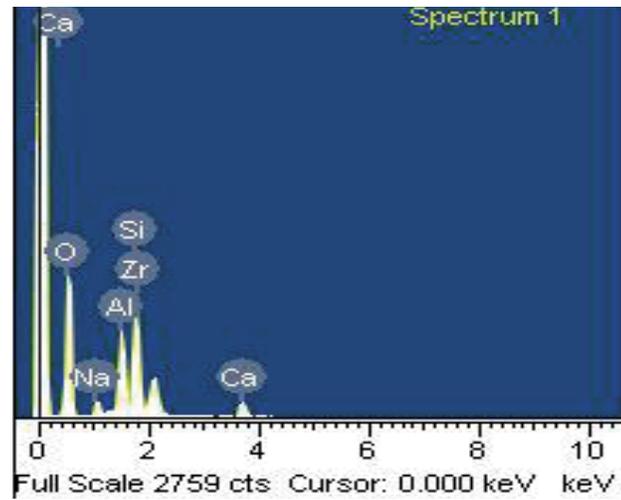


Fig. 5. Composición 1, a) cara caliente, b) cara intermedia, c) cara fría.



Espectro 6. Análisis químico de la cara caliente.

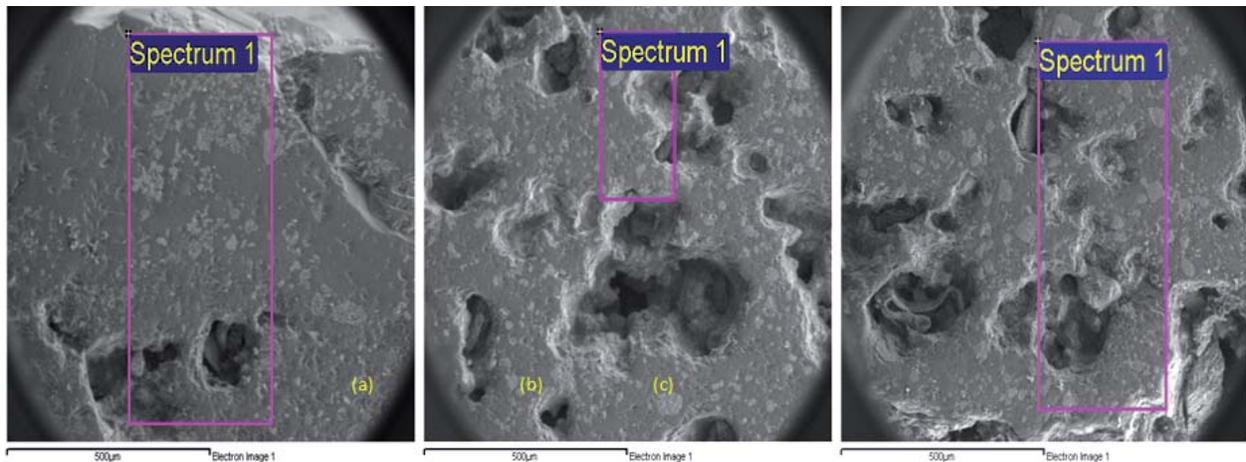
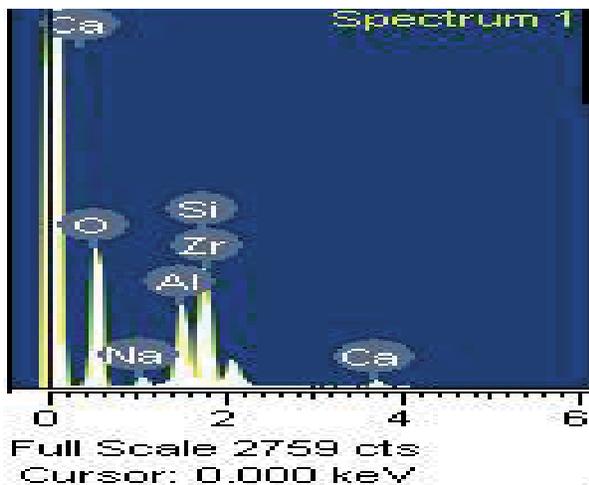
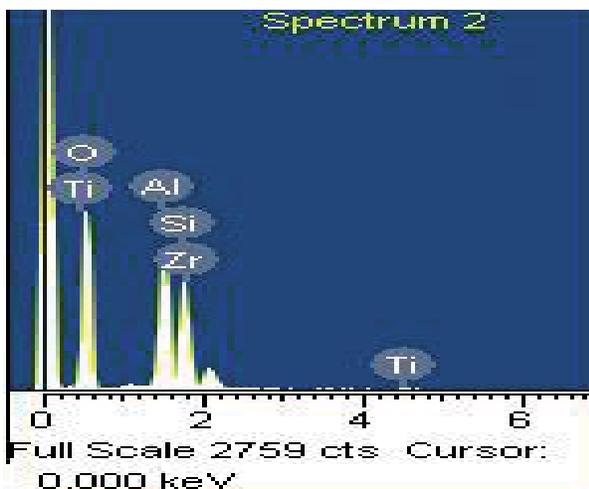


Fig. 6. Composición 2, a) cara caliente, b) cara intermedia, c) cara fría.



Espectro 7. Análisis químico de la cara caliente.



Espectro 8. Análisis químico de la cara intermedia.

En la tabla V se presenta una comparación de la penetración por vidrio fundido en las dos formulaciones. Dicha comparación se basa en el análisis químico obtenido por EDS para cara caliente; si se consideran los porcentajes de sodio y calcio, se puede decir que hubo menor penetrabilidad en la formulación 2.

Tabla V. Comparación de análisis químico obtenido por EDS en cara caliente.

No.		1	2
Aluminio	Valor obtenido (% peso)	9.48	11.44
Calcio		4.12	2.49
Oxígeno		51.55	50.70
Silicio		29.28	20.30
Sodio		3.31	1.33
Zirconio		2.28	13.73

## CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

- En las dos composiciones se observa una microestructura inalterada con buena liga entre partículas a excepción de la cara caliente en donde se detecta formación de productos de bajos puntos de fusión debido a la penetración de vidrio fundido.
- El análisis comparativo de los dos productos sinterizados indica que la composición con bauxita presenta mayor resistencia a la penetración por vidrio fundido debido a que su densidad es mayor y a la formación de una interfase que impide la penetración por vidrio fundido.
- El uso de bauxita representa una buena alternativa como materia prima en la fabricación de productos refractarios base AZS debido a la presencia de fases refractarias como mullita que proporciona mayor resistencia al ataque.

## BIBLIOGRAFÍA

- F.H. Norton., Refractarios, Ed. Barcelona Blume, 1972.
- Refractories Manual, American Foundrymen's Society, Inc. Des Plaines, Illinois, 1994.
- F.J. Ferrer, "El refractario en la fabricación de acero inoxidable", Bol. Soc. Esp. Ceram. V., 45(5), 363-366 (2006).
- J.J. Laraudogoitia, A. Ibarrondo, F. González, *et al.*, Experiencias en el empleo de refractarios en la siderurgia no integral, Bol. Soc. Esp. Ceram. V. 45(5), 358-362 (2006).
- S.C. Carniglia, G.L. Barna, Handbook of industrial refractories technology. Principles, types, properties and applications, Noyes Publications, p. 240, 1992.
- E.A. Thomas, D.G. Patel and W.F. Brandt: Bonded AZS Refractories for Glass Processing, Journal of the Canadian Ceramic Society, Vol.53 (1984).
- G. Duverre, Y. Boussant-Roux, M. Nelson, Fused Zirconia or Fused AZS: Which Is the Best Choice, Ceram. Eng. Sci. Proc.,20(1), (1999).
- F. Dávila, Optimización de la formulación AZS 43-20-37, Tesis de Maestría, UANL, (2003).

9. E.D. Sejnke, Refractory-grade bauxite: An overview 1993, UNITECR'93 CONGRESS Sao Paulo-Brazil.
10. A. Caballero, F.J. Valle, S. De Aza, S. Castillo, Constitution of calcined refractory- grade bauxites: An interpretation, *Ceramics International*, Vol. 11(2), 45-50, 1985.
11. A. Caballero, J. Requena, S. de Aza, Refractory bauxites. How processing can improve high temperature mechanical properties, *Ceramics International*, 12, 155-160 (1986).
12. C. Pascoal, V.C. Pandolfelli, Refractory bauxites: chemical composition, phases and properties- Part II, *Ceramica*, 46(299), 131-138 (2000).
13. X. Zhong, Bauxite-based synthetic refractory raw materials, *American Ceramic Society Bulletin*, 9101-9105, December 2005.
14. Norma ASTM C874-77: Test method for isothermal corrosion resistance of refractories to molten glass.
15. D.W. Richerson, *Modern Ceramic Engineering*, Ed. Dekker, 2nd ed.
16. S.C. Carniglia, *op. cit.*, p. 166, 1992.
17. *Ibid.*, pp. 138, 150, 227, 1992.
18. *Refractories Manual*, *op. cit.*, pp. 7-9, 1994.
19. G.I. Vázquez Carbajal, J.L. Rodríguez Galicia, *et al.*, Microstructure and mechanical behavior of alumina-zirconia-mullite refractory materials, *Ceramics International*, 38 (2012) 1617-1625.

