

Corrosión de materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos

ANTONIO H. DE AZA

Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV), CSIC.
Ctra. de Valencia km. 24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid

La corrosión de los materiales refractarios por escorias y vidrios fundidos es de gran importancia económica. Debido a la heterogeneidad de los materiales refractarios los mecanismos de ataque son muy complejos. En consecuencia, tanto los grandes fabricantes como los consumidores de refractarios se ven obligados continuamente a mantener programas específicos de investigación en esta línea.

En el presente trabajo se revisa la teoría básica de la corrosión y se discuten diversos ejemplos, tratando de resumir los principios de los estudios de corrosión de los refractarios por escorias y vidrios fundidos así como los diversos ensayos.

Palabras clave: Refractarios, Corrosión, Escorias, Vidrios, Ensayos.

Refractory materials corrosion by melted slags and glasses

The corrosion of refractories by slags is of major economic importance. Due to refractory materials heterogeneity the mechanisms of attack are very complex. Consequently, most large producers and most large consumers of refractories have continuously well developed specific programs to cope with the problems of slag attack.

The basic theory of corrosion of refractories by slags and glasses is reviewed and several examples are discussed. This paper is intended to summarize the principles of slag corrosion studies and the most usual tests.

Key words: Refractories, Corrosion, Slags, Glasses, Tests.

1. INTRODUCCION

La corrosión de los materiales refractarios por escorias y fundidos es uno de los temas de mayor importancia económica, ya que es uno de los factores que más contribuye a la disminución de la vida útil de dichos materiales. Debido a ello ha sido, y es un tema objeto de numerosos estudios termodinámicos y cinéticos, si bien la mayoría de dichos estudios, por no decir la totalidad, se han llevado a cabo utilizando materiales refractarios monofásicos (1-8)

Debido, sin embargo, a que los materiales refractarios convencionales son heterogéneos, no presentando como consecuencia una composición uniforme al ataque, hace que la mayoría de los productores y consumidores de refractarios se vean obligados a mantener continuamente programas específicos de investigación en esta línea (9-17). Pues, aparte de la heterogeneidad del material refractario, los fenómenos de ataque y desgaste son tan diversos y numerosos que hacen que sea muy compleja su interpretación.

Dichos estudios suelen ser de tipo comparativo, desarrollando a tal efecto diversos tipos de ensayos que tienden a reproducir las condiciones de uso específico del material o materiales.

2. CONSIDERACIONES TERMODINAMICAS

El resultado del ataque de un material refractario, por una escoria o fundido, es la disolución de aquel en el líquido corrosivo. Este proceso de disolución depende de:

- La temperatura.
- La composición del fundido.
- La composición de todas las fases refractarias.
- De la presión y atmósfera del horno.

La fuerza conductora, para el proceso de corrosión del refractario por el fundido, es la reducción en la energía libre del sistema que tiene lugar como consecuencia de los cambios químicos-físicos producidos por el ataque. Estos cambios se pueden calcular mediante la ecuación:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

donde ΔH es el cambio de entalpía y ΔS es el cambio de entropía de la reacción a la temperatura absoluta T . Si ΔG tiene un valor negativo, la reacción lleva consigo una disminución de la energía libre del sistema y este evoluciona hacia un estado más estable, es decir tiene lugar la reacción (el ataque).

Los valores necesarios para calcular ΔG están tabulados para la mayoría de los compuestos puros en el estado estándar (18-20), pudiéndose calcular los cambios desde dicho estado mediante la expresión:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

donde ΔG° es el valor de la energía libre en las condiciones estándar, R es la constante de los gases y K la constante de equilibrio para la reacción en las condiciones de estudio. Sin embargo, en el equilibrio

$$\Delta G = 0 \text{ y por tanto } \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Así pues, en principio, es posible calcular la constante de equilibrio de la reacción, a partir de los valores tabulados de ΔG° , y ver hacia donde evoluciona. Para hacer dicho cálculo se han de considerar todas las posibles reacciones y se tienen que

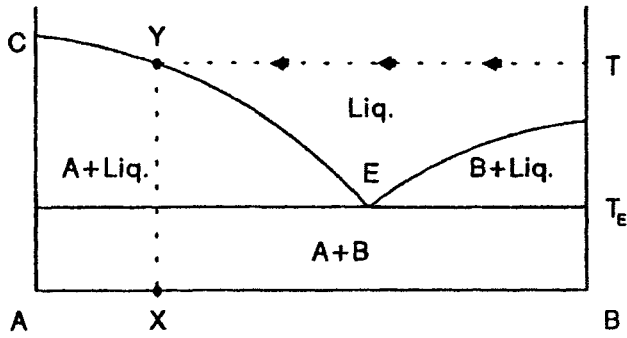


Fig. 1: Sistema binario de tipo eutéctico.

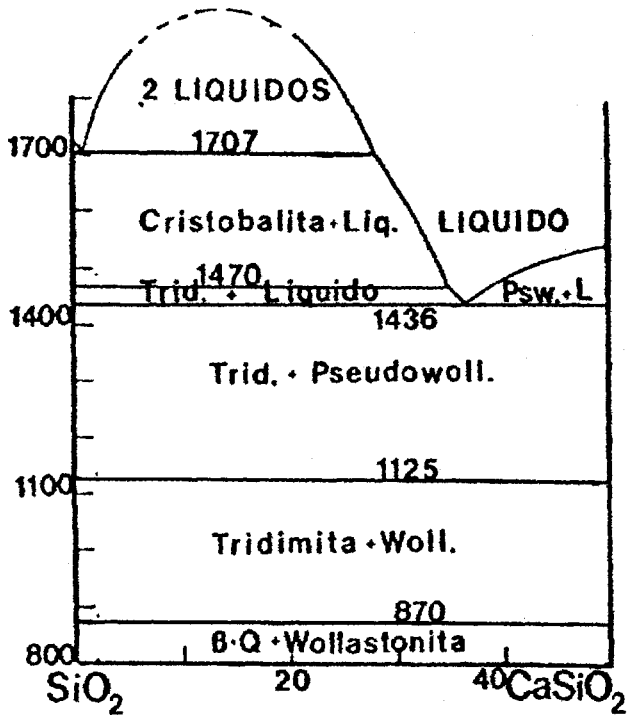


Fig. 2: Sistema SiO₂-CaO (21).

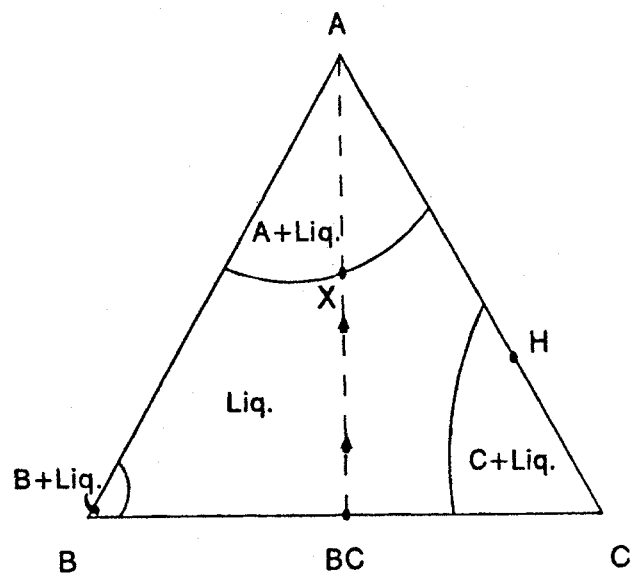
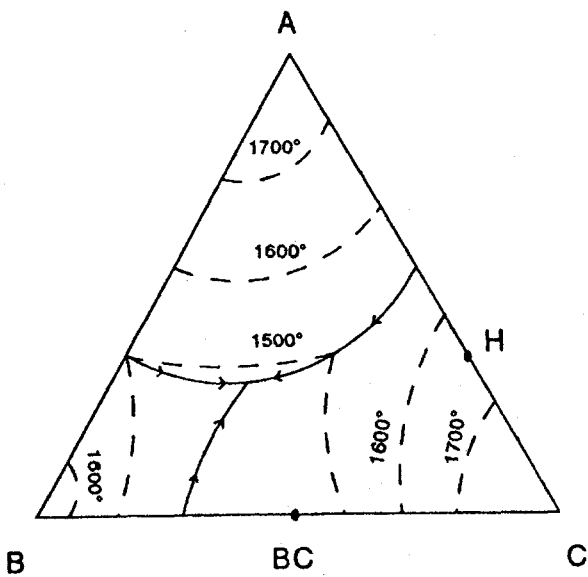
conocer las concentraciones reales. Debido a esto, dicho cálculo, en la práctica, es a menudo difícil, por no decir imposible. Sin embargo son estos principios termodinámicos los que controlan la corrosión de los refractarios, si bien los factores cinéticos, pueden hacer que un material refractario sea utilizable a pesar de que sea termodinámicamente inestable.

La aplicación de la termodinámica a los problemas de corrosión de los refractarios, encuentra frecuentemente solución haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases, los cuales nos indican que fases son estables a una temperatura y composición dadas. Desafortunadamente muchos sistemas escoria-refractario o vidrio fundido-refractario son tan complejos que los diagramas de equilibrio de fases apropiados no son conocidos. Sin embargo la reducción de un problema complejo a un sistema binario, ternario o cuaternario, puede ser en la mayoría de los casos de gran utilidad.

Así, en el caso más sencillo de un material formado por un único compuesto en contacto con un fundido, se puede calcular su solubilidad química en el fundido teniendo en cuenta que las líneas o curvas de líquidus son líneas de solubilidad. La figura 1 representa un sistema binario simple de tipo eutéctico, donde se puede observar que la solubilidad del material refractario A en el fundido B a la temperatura T vendrá dada en tanto por ciento por la expresión $[(XB)/(AB)] \cdot 100$, es decir cuando la cantidad de A disuelta en B alcanza la línea de líquidus o de solubilidad CE en el punto Y.

Un ejemplo real, del tipo descrito, es el cálculo de la solubilidad de un refractario de sílice en un vidrio fundido de silicato de calcio con la relación molar (SiO₂/CaO)=1, a la temperatura de 1600°C. Se puede calcular, a partir de la figura 2 que la solubilidad de la sílice en dicho fundido a la temperatura indicada es del ≈38% en peso.

En la figura 3 se representa el caso de un sistema ternario, ligeramente más complejo, donde se desea igualmente calcular la solubilidad de un material refractario A en un fundido de BC, con una relación molar (B/C)=1. Análogamente al caso anterior, las líneas isotermales que están localizadas totalmente dentro de un campo primario de cristalización, son también líneas de solubilidad a las temperaturas indicadas, es decir, indican las composiciones del fundido que a la temperatura correspondiente, están saturadas en el compuesto dentro de



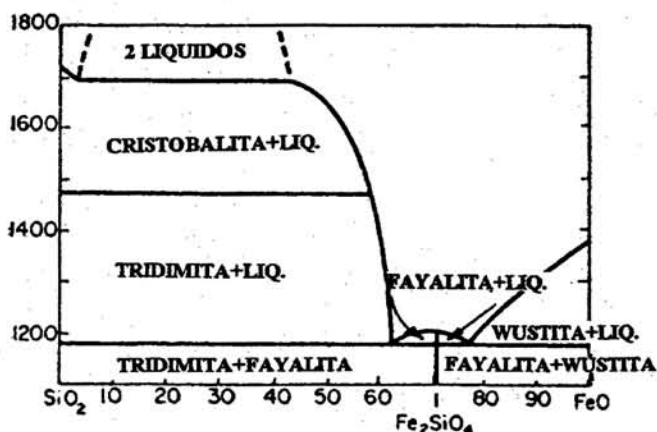
Figs. 3 y 4: Sistema ternario eutéctico A-B-C (fig.3), y sección isotermal a 1600°C. Mostrando la composición del fundido (X), saturado en (A) (fig.4).

cuyo campo primario de cristalización estén localizadas. Así, si se desea saber la solubilidad de compuesto A en el fundido BC a la temperatura de 1600°C, no se tiene más que trazar la sección isoterma a dicha temperatura (figura 4), donde se puede apreciar que la solubilidad vendrá dada por la expresión $[(BC-X)/(BC-A)] \cdot 100$, es decir que BC se saturará en A cuando la disolución progresiva de este en el fundido BC alcance el punto X sobre la isoterma de 1600°C.

No sólo es factible calcular la solubilidad de un material refractario en un fundido a una temperatura determinada si el diagrama es conocido, sino que igualmente se puede prever y calcular el efecto de la temperatura sobre dicha solubilidad. Así, tomando como ejemplo el caso anterior, se puede apreciar que un incremento de la temperatura de 1600°C a 1700°C, trae consigo un incremento de la solubilidad del material A en el fundido BC que viene dado por la expresión: $[(X-Z)/(BC-A)] \cdot 100$, calculada a partir de los datos de la solubilidad aportados por las figuras 4 y 5.

Igualmente pueden calcularse los cambios en la solubilidad de un material refractario en un fundido debido a los cambios en la atmósfera del horno, haciendo uso de los diagramas de equilibrio apropiados. Uno de los casos más sencillos es el cálculo de la solubilidad de la sílice en contacto con un fundido de hierro metálico (atmósfera fuertemente reductora, $pO_2 \ll 10^{-13}$ atm.) o bien en contacto con un fundido de óxido de hierro en aire ($pO_2 = 0,21$ atm.). En las figuras 6 y 7 se muestran, respectivamente los sistemas SiO_2-FeO (22) y $SiO_2-Fe_2O_3$ (23), pudiéndose apreciar que a 1600°C, por ejemplo, la solubilidad en el primer caso es del $\approx 48\%$ y en el segundo del $\approx 25\%$. A presiones parciales de oxígeno intermedias se puede calcular igualmente la solubilidad, y en consecuencia el ataque, haciendo uso del diagrama ternario $SiO_2-FeO-Fe_2O_3$, figura 8(A) (24) o más fácilmente a partir de las secciones isobáricas sacadas de dicho sistema, figura 8(B) (25), donde se muestra claramente el efecto de la pO_2 sobre la solubilidad de la sílice en contacto con óxidos de hierro fundidos.

Así se puede apreciar que la solubilidad de la sílice a 1600°C aumenta a medida que la presión parcial de oxígeno disminuye. Por ejemplo, para la $pO_2 = 10^{-2}$ atm., la solubilidad será del $\approx 34\%$ en peso y el líquido saturado en SiO_2 estará localizado en el punto X de la figura 8(B). Obviamente dicho valor es inter-



Figs. 6 y 7: Sistemas SiO_2-FeO y $SiO_2-Fe_2O_3$.

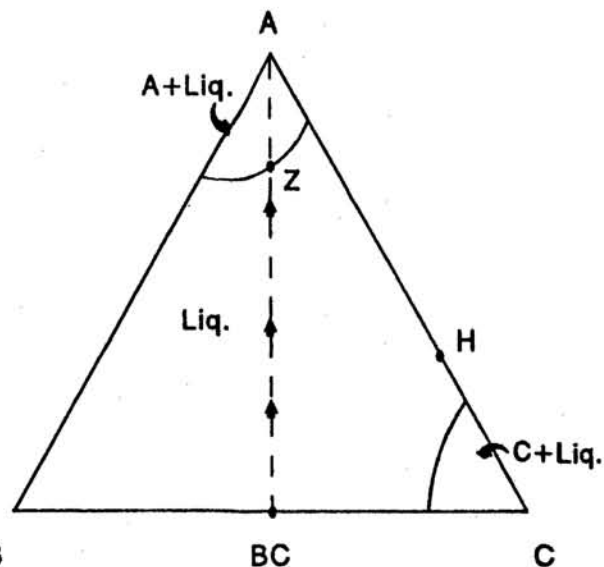
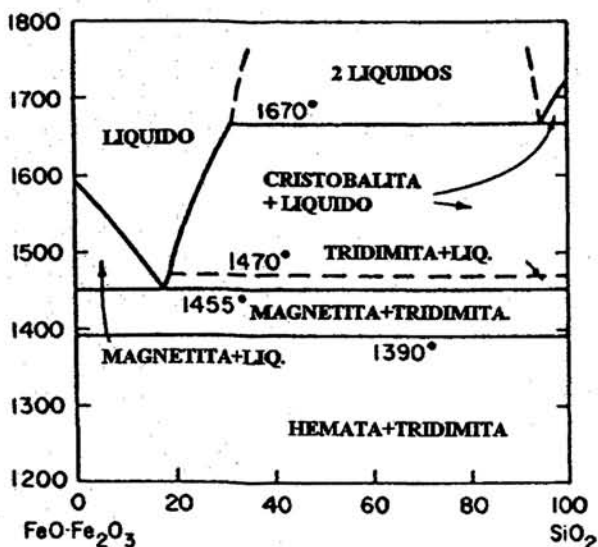
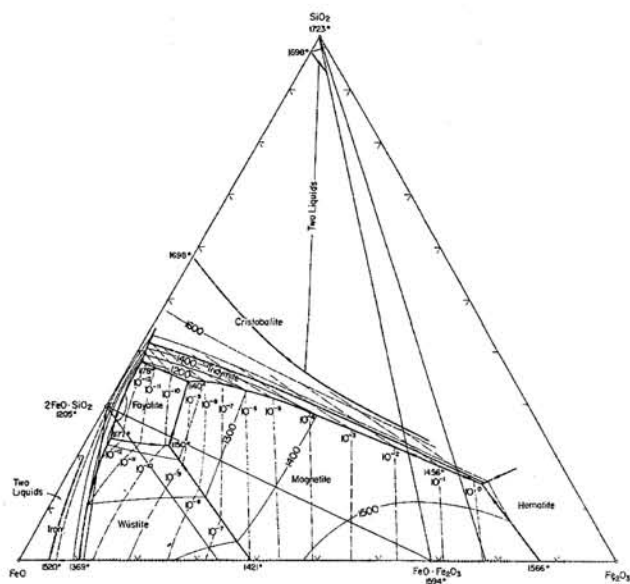
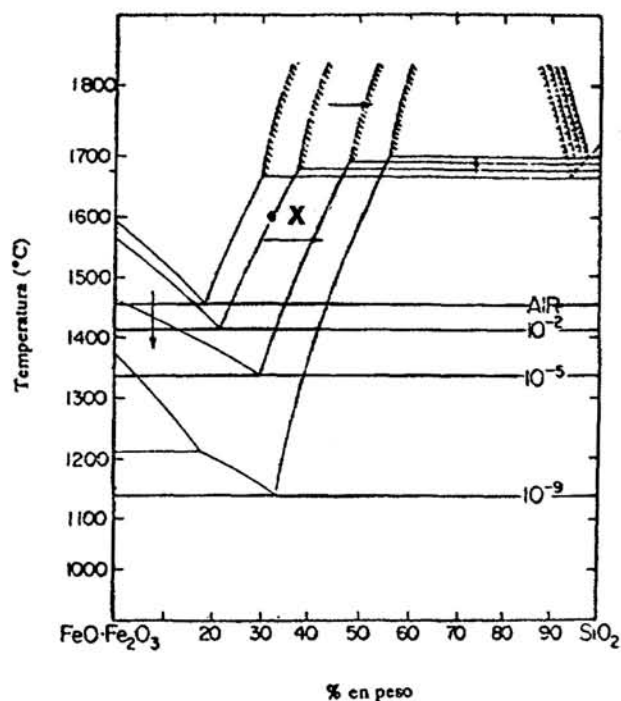


Fig. 5: Sección isoterma a 1700°C, mostrando la composición del fundido Z, saturado en A.

medio entre los calculados anteriormente en atmósfera fuertemente reductora en contacto con hierro metálico ($pO_2 \ll 10^{-13}$ atm.) y en atmósfera de aire ($pO_2 = 0,21$ atm.).

Otro ejemplo ligeramente más complejo es el cálculo de la solubilidad de un material refractario heterogéneo, tal como el material H de la figura 3 en la misma escoria BC, antes mencionada, a la temperatura de 1500°C. Dicho material, como se deduce del diagrama (figura 3) está formado por las fases A y C en las proporciones $[HC/AC] \cdot 100$ de A y $[HA/AC] \cdot 100$ de C. En este caso, la sección isoterma a 1500°C, figura 9, pone de manifiesto que, a dicha temperatura, el único líquido en equilibrio (saturado) con A y C, constituyentes del material refractario, es el líquido W. Dicho líquido forma con ambas fases, como se puede apreciar en la figura 9 un triángulo de conexión a la temperatura de 1500°C, lo que indica que cualquier composición dentro de dicho triángulo está en equilibrio con el líquido W a dicha temperatura, o lo que es lo mismo, que el



Fig. 8 (A): Sistema ternario $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$.Fig. 8 (B): Sección isobárica del sistema $\text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3$.

líquido W está saturado en las fases A y C, para todas aquellas composiciones de ambas fases que estén localizadas dentro de dicho triángulo de conexión.

El ataque, es decir la disolución de H en el fundido BC seguirá la línea que une H con BC en el sentido $\text{BC} \rightarrow \text{H}$ (figura 10), mientras el ataque continúe, por lo que el líquido BC modificará su composición, en el mismo sentido, siguiendo la misma línea hasta alcanzar el punto Y sobre la isoterma de 1500°C , donde el líquido queda saturado en C, pero no en A. Por lo que el ataque del material H continuará siguiendo la línea $\text{BC} \rightarrow \text{H}$ mencionada, pero la composición del líquido, que está saturada en C, evolucionará por la curva Y-W (línea de liquidus saturada en C a la temperatura de 1500°C) hasta alcanzar el líquido

de composición W, única composición que a 1500°C está saturada tanto en A como en C. En dicho momento, el ataque o disolución de H en BC habrá terminado. La cantidad total de H disuelta en el fundido original BC vendrá dada por la expresión $[(\text{BC}-\text{Z})/(\text{BC}-\text{H})] \cdot 100$. Es decir, para que la composición del líquido alcance la composición W saturada en ambas fases, la cantidad de material disuelto en BC habrá tenido que alcanzar el punto Z, situado justamente sobre la arista C-W del triángulo de conexión a 1500°C A-C-W, que nos indica las fases en equilibrio a dicha temperatura.

Un ejemplo real, análogo a los descritos, es la comparación del comportamiento al desgaste o disolución de un refractario de periclase (MgO) y de otro de dolomía ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) en un fundido de ferrito dicálcico [$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{C}_2\text{F}$] a la temperatura de 1700°C .

En la figura 11 se representa el sistema simplificado $\text{MgO-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ en aire y en la figura 12 la sección isoterma, también simplificada, a 1700°C con objeto de calcular la solubilidad de la periclase y de la dolomía respectivamente en el fundido de ferrito dicálcico a dicha temperatura. En la figura 12 se puede apreciar que la disolución de la periclase y de la dolomía vendrán dadas respectivamente por:

$$\% \text{ en peso disolución de MgO} = [(\text{C}_2\text{F}-\text{A})/(\text{C}_2\text{F}-\text{MgO})] \cdot 100$$

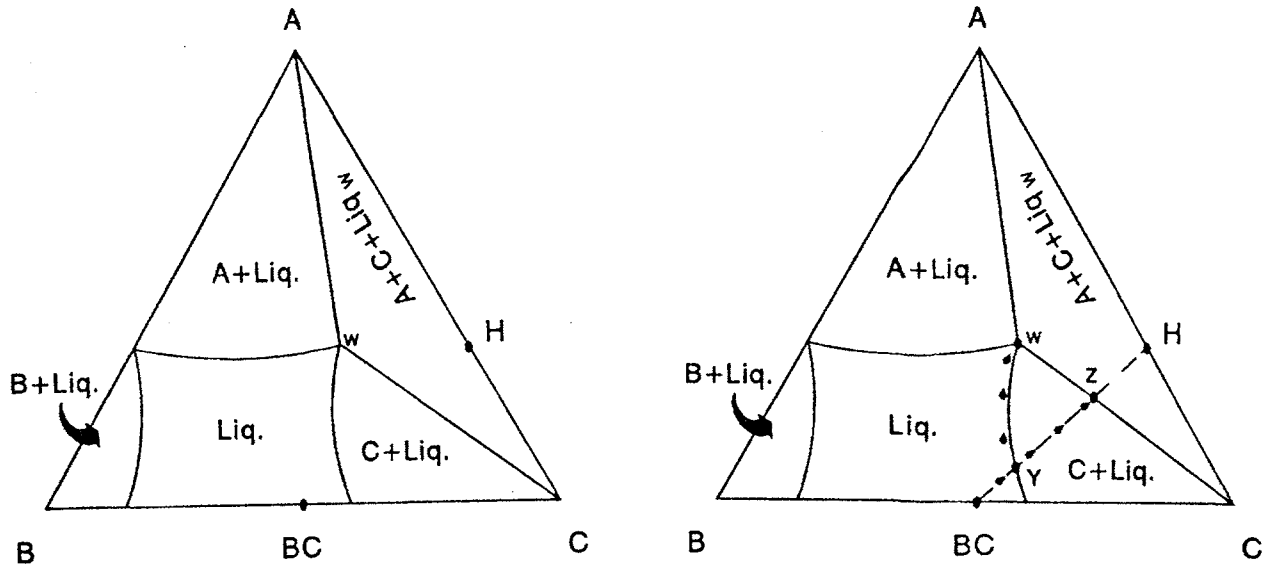
$$\% \text{ en peso disolución de Dolomía} = [(\text{C}_2\text{F}-\text{S})/(\text{C}_2\text{F}-\text{D})] \cdot 100$$

lo que indica que la disolución del refractario de MgO es aproximadamente $1/3$ menor que la del refractario de dolomía en la escoria de ferrito dicálcico a 1700°C (26). Este mejor comportamiento del material refractario de periclase se ha visto corroborado en la práctica al estudiar el desgaste de ambos materiales en convertidores.

Casos, aún más complejos, de disolución de materiales refractarios por un fundido también pueden ser explicados haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases apropiados. Así, el caso experimental, descrito por J.S.Moya et al. (27), donde se ha estudiado el mecanismo de ataque y la solubilidad de un material refractario de alúmina por un fundido de dolomía ($\text{CaO} \cdot \text{MgO}$) a la temperatura de 1650°C durante un tiempo de cuatro horas. Haciendo uso del sistema $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3$ (28-30) (figura 13) se ha podido poner de manifiesto que al principio tiene lugar la disolución de alúmina en el fundido hasta alcanzar el triángulo de conexión curvilíneo $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{Líquido}$ (figura 14, punto X).

La disolución de la alúmina en el líquido continua, siguiendo la línea dolomía- Al_2O_3 en el sentido de la alúmina hasta alcanzar el punto W, mientras que la composición del líquido se mueve sobre la línea saturada en espinela (Y-Z) hasta alcanzar el punto Z, vértice del triángulo de conexión $\text{MgAl}_2\text{O}_4 + \text{CA}_2 + \text{Liq}_Z$. Una disolución adicional de alúmina en el líquido (Liq_Z) hace nuclear el CA_2 sobre la superficie de la alúmina, estando dicha fase en equilibrio con la MA y el Liq_Z . Esta situación se mantiene mientras que la alúmina se disuelve desde W a K, variando únicamente la proporción de las fases MA, CA_2 y Liq_Z pero manteniendo fija su composición. Cuando la disolución de la alúmina sobrepasa el punto K la reacción prosigue por difusión en estado sólido de la cal en la alúmina a través de la interfase sólido-sólido $\text{CA}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, formándose una capa de CA_6 cuyo crecimiento está controlado por la difusión de la cal en la alúmina (figura 14).

Si bien, como se ha expuesto hasta aquí, se pueden sacar conclusiones adecuadas sobre un problema de corrosión de un refractario por escorias o vidrios fundidos, haciendo uso de los diagramas de equilibrio de fases apropiados, se debe de hacer resaltar que se ha de ser muy cauto a la hora de extrapolar los resultados obtenidos a un caso real. Uno de los problemas principales es que la masa de escoria o vidrio fundido suele ser



Figs 9 y 10: Secciones isotermales a 1500°C (ver texto).

muy grande comparado con la masa de refractario, por lo que la saturación del fundido, según se deduce de los diagramas de equilibrio, casi nunca llegará a alcanzarse, debido a la difusión de la composición del refractario en una masa «cuasi» infinita de fundido.

Otro hecho a considerar es la heterogeneidad misma del material refractario, tanto desde el punto de vista de las fases que lo constituyen como de los diferentes tamaños de granos que lo componen. Debido a ello se suelen producir ataques preferenciales por los fundidos normalmente a través de la matriz, la fracción más fina del refractario, debido a su mayor superficie específica. Si estos hechos no se tienen en cuenta, en el estudio de un problema real, pueden obtenerse resultados totalmente erróneos. En otras palabras, no se debe de esperar que la reacción o ataque transcurra como se indica mediante el diagrama de equilibrio apropiado cuando se considera la composición química total promedio del material refractario. Esto último nos lleva a que, previamente a hacer un estudio termodinámico del ataque por un fundido a través de los diagramas de equilibrio, debe de conocerse perfectamente la microestructura del material ya que, como se ha mencionado, raramente se podrá considerar la composición química total promedio del refractario a la hora de representar su composición en el diagrama de equilibrio apropiado, ya que en la mayoría de los casos es la composición de la matriz quien condiciona el resultado de ataque.

3. CONSIDERACIONES CINÉTICAS

La velocidad de corrosión de los refractarios por escorias y vidrios fundidos puede, bajo ciertas circunstancias, estar determinada por un diverso número de procesos individuales. Sin embargo todos los mecanismos concebibles están afectados tanto por las propiedades físicas y químicas del refractario como del fundido. En general, los refractarios son normalmente polifásicos, con unas fases que son más susceptibles a la corrosión que otras, y comúnmente tienen poros interconectados que permiten una penetración apreciable del líquido. Adicionalmente la alta viscosidad de las escorias y vidrios fundidos, comparada con soluciones acuosas o metales líquidos, tiene un pronunciado efecto en el proceso de corrosión.

En refractarios, como en otros sistemas, la corrosión puede tener lugar bien por un proceso de disolución que se inicia en la superficie o bien por una penetración del líquido en los granos sólidos o a través de los bordes de grano o a través de los poros, con un subsecuente desprendimiento de partículas discretas del sólido. Ambos tipos de corrosión pueden ocurrir. Sin embargo, la disolución directa siempre tendrá lugar, y en todos los casos la velocidad de disolución representa la etapa limitante para la velocidad de corrosión. Parece aparente pues que la etapa inicial, en un análisis general del proceso de corrosión de los refractarios, tiene que estar relacionada con la velocidad de disolución real.

El proceso de disolución tiene lugar en tres etapas consecutivas (31): (1) *Los reactantes son transportados a la interfase;* (2) *La reacción tiene lugar en la interfase,* y (3) *Los productos son transportados fuera de la interfase.*

En general, un proceso que implica una serie de etapas es gobernado por aquella que presenta la más baja velocidad y será esta etapa la que controlará la velocidad de la reacción. Desafortunadamente, en situaciones reales las reacciones son amenudo tan complejas que no es posible identificar la etapa que controla la velocidad de reacción. Sin embargo, un conocimiento de los principios básicos aplicables, puede ayudar a comprender situaciones tales como la que estamos tratando.

Para ello empezaremos ilustrando la aplicación de la teoría cinética a la corrosión de un refractario, con el modelo más simple posible, para proseguir posteriormente con modelos más complejos, tratando de identificar, siempre que sea posible, el mecanismo que controla la velocidad de reacción.

3.1. Difusión molecular

El modelo más simple posible, para el ataque de un refractario por una escoria o vidrio fundido, es aquel de un refractario monofásico A, completamente denso, que se disuelve en un fundido A-B a una temperatura T_1 (Figs. 15 y 16). El modelo mostrado en la figura 15 asume que no hay solubilidad de B en A; el transporte del fundido al refractario A y la reacción química del sólido A disolviéndose en el líquido, son fenómenos más rápidos que la difusión del producto de reacción en el fun-

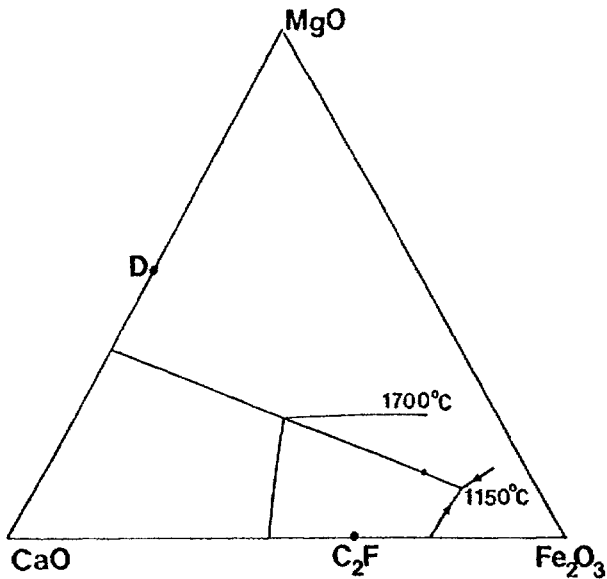


Fig. 11: Sistema simplificado MgO-CaO-Fe₂O₃ en aire (26), mostrando la isoterma de 1700°C.

dido. En otras palabras, la etapa que controla la velocidad del proceso será la difusión molecular de A en el líquido estacionario.

En el tiempo considerado en la figura 16, el componente A se ha difundido a una distancia, δ , dentro del fundido, existiendo un gradiente de concentración entre C_i , la concentración de equilibrio de A en el fundido A-B a la temperatura T_1 según muestra el diagrama, y C_∞ , la concentración inicial en el fundido. A una distancia infinita de A la concentración es siempre C_∞ . La pendiente del gradiente de concentración en la interfase, da una lámina de difusión límite aparente de espesor δ' en vez de δ . Para este modelo simple, la velocidad de disolución (corrosión) por difusión molecular viene dada por unidad de área superficial y unidad de tiempo, por la ecuación de Noyes-Nernst (32)

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{D(C_i - C_\infty)}{\delta'} \quad [1]$$

donde C_i es la concentración de saturación, C_∞ es la concentración inicial en el fundido, D es el coeficiente de difusión para el ión más lento que participa en la reacción y δ' es el espesor «efectivo» de la lámina de difusión límite, tal como se ha definido anteriormente.

Las aplicaciones prácticas y los estudios de laboratorio dependen de la evaluación apropiada, en la ecuación anterior, de los valores de D y δ' para las condiciones particulares de interés.

De la ecuación anterior se pueden sacar algunos hechos de interés. En primer lugar, teniendo en cuenta que el coeficiente de difusión D depende exponencialmente de la temperatura:

$$D = D_0 \cdot \exp.[-\Delta H_D/RT] \quad [2]$$

si se determina la entalpía de activación para la difusión, ΔH_D , se puede determinar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de difusión. En segundo lugar, se puede apreciar que la fuerza conductora para la disolución es el gradiente de concentración dado por el valor de la pendiente: $(C_i - C_\infty)/\delta'$. Adicionalmente, también se puede apreciar el efecto que tiene,

sobre la velocidad de disolución, un cambio en la temperatura. Si se eleva esta, C_i se moverá hacia el punto de fusión del compuesto puro A (ver figura 15) y por lo tanto $(C_i - C_\infty)$ se incrementará. Así pues, una elevación de la temperatura incrementará la velocidad de ataque del fundido tanto por un incremento de la velocidad de difusión como por un incremento de la fuerza conductora para la disolución. Por otro lado, si la temperatura se reduce hasta alcanzar el valor de T_2 (fig.15), la fuerza conductora para la reacción será nula, puesto que C_i se hace igual a C_∞ . Por lo tanto el ataque del fundido se parará, independientemente del valor de D.

Una de las mejores maneras de prevenir el ataque de un refractario por un fundido es saturar dicho fundido con la composición del refractario. Un ejemplo real de esta situación, ha sido el gran incremento obtenido en la vida de los recubrimientos refractarios de los convertidores BOF, utilizando refractarios de magnesia (MgO) y saturando la escoria fundida con MgO por adiciones de cal dolomítica (25).

El tercer resultado del modelo expuesto es que el espesor de la lámina de difusión límite es de gran importancia y que este se incrementa con el tiempo a medida que el refractario A se difunde en el fundido. El cambio en el perfil de concentración entre C_i y C_∞ , al hacerse δ' más grande, dará lugar a una reducción de dC_A/dt [1]. Por lo tanto la reacción disminuirá con el tiempo. De hecho es proporcional a la raíz cuadrada del tiempo, tal como se puede apreciar en la figura 17, donde se expone un ejemplo, de disolución controlada por difusión molecular, para la disolución de zafiro en un fundido de SiO₂-CaO-Al₂O₃ conteniendo 21% en peso de alúmina.

El modelo expuesto, de control cinético por difusión molecular es, sin embargo, extremadamente raro en la práctica, ya que los fundidos, escorias o vidrios, raramente son estacionarios. Dicho modelo es más probable, sin embargo, cuando fundidos, extremadamente viscosos, están en contacto con el refractario por períodos cortos de tiempo.

Si bien el modelo es demasiado simple para sistemas reales, sin embargo pone de manifiesto la necesidad de saber más sobre cómo la difusión molecular tiene lugar en sistemas complejos y cómo la termodinámica de los diagramas de equilibrio afecta a la selección del sistema idóneo refractario-escoria o vidrio fundido.

3.2. Convección libre y forzada bajo condiciones de flujo laminar

Un flujo laminar es un flujo suave y aerodinámico no turbulento. Tiene lugar para bajas velocidades del fluido y normalmente ocurre en fundidos muy viscosos. El flujo laminar se puede producir por dos causas: por convección libre y por convección forzada.

Cuando tiene lugar el flujo laminar, el fluido que está en contacto con la superficie del refractario permanece *cuasi* estacionario y la velocidad de flujo es más elevada a distancias alejadas de la superficie del refractario. Se crea así una lámina de velocidad límite en las proximidades de la superficie del refractario. Cuando esta lámina es infinitamente gruesa, la velocidad de disolución puede ser controlada por difusión molecular. Cuando es más delgada que el espesor «efectivo» de la lámina de difusión molecular límite, tiene lugar un gradiente de concentración a cortas distancias.

Debido a que la lámina de velocidad límite depende de la velocidad de flujo, la velocidad de disolución del refractario es lineal con el tiempo si la velocidad de flujo es constante. Este hecho se puede apreciar en la figura 18.

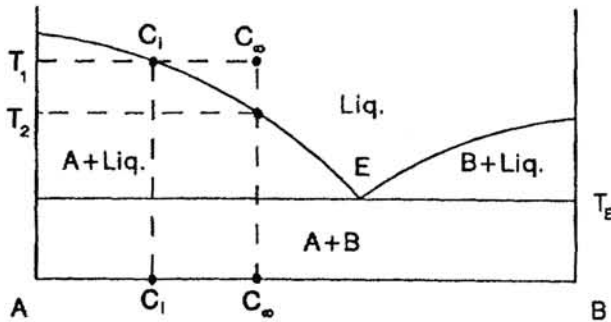


Fig.15: Diagrama de fase mostrando la disolución de un refractario A en un fundido de composición C_{∞} a la temperatura T_1 .

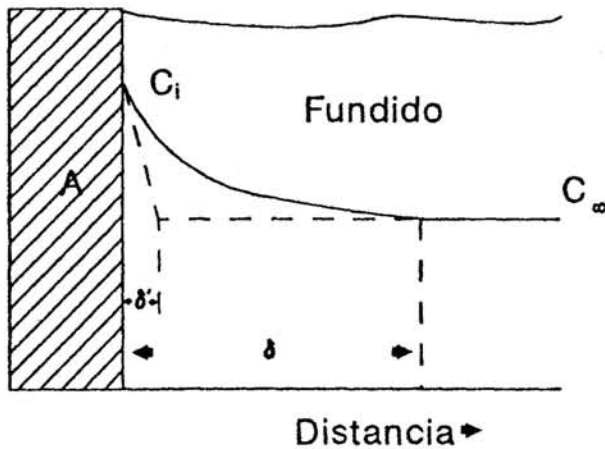


Fig.16: Modelo para el análisis de la disolución de un refractario puro A en un fundido de composición C_{∞} . C_i es la concentración en la interfase.

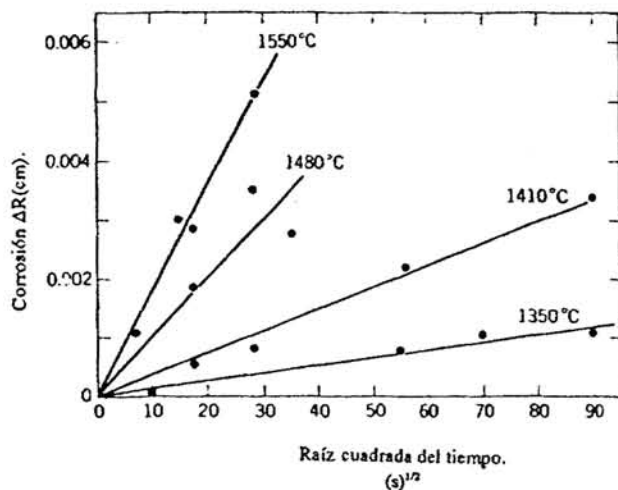


Fig.17: Disolución de un cilindro de zafiro en un fundido de $SiO_2-CaO-Al_2O_3$ con 21% en peso de Al_2O_3 frente a la raíz cuadrada del tiempo (3).

por transporte de masa en solventes donde la convección es importante

$$\frac{dY}{dt} = \frac{D(C_i - C_{\infty})}{\delta'(1 - C_i \bar{V})} \quad [3]$$

donde dY/dt es el número de moles disueltos por segundo y por centímetro cuadrado, C_{∞} es la concentración inicial en el fundido, C_i es la concentración en la interfase (concentración

de saturación), D es el coeficiente de difusión efectivo a través de la lámina de difusión límite, \bar{V} es el volumen molar parcial, y δ' es el espesor «efectivo» de la lámina de difusión límite (ver figura 16) determinado en parte por los detalles de la convección y de la geometría y definido por (37):

$$\delta' = (C_i - C_{\infty}) / (dC/dy)_i \quad [4]$$

donde $(dC/dy)_i$ es el gradiente de concentración en la interfase. El espesor «efectivo» de la lámina de difusión límite viene determinado por las condiciones hidrodinámicas del flujo del fluido. Fundidos viscosos dan lugar a láminas límites más anchas y en consecuencia a una transferencia más lenta de material. Mientras que los fundidos menos viscosos dan velocidades más altas del fundido, forman láminas límites más delgadas, y por lo tanto permiten una transferencia más rápida de material.

En la disolución de refractarios en vidrios y escorias fundidas, se combina la alta viscosidad de los mismos con un flujo lento para dar láminas de difusión límites relativamente gruesas. El espesor de las mismas puede ser del orden del centímetro. En comparación, para soluciones acuosas agitadas rápidamente, el espesor de la lámina de difusión límite suele ser del orden de fracciones de milímetro. Por otro lado, la velocidad de difusión es mucho más lenta en silicatos fundidos viscosos que en soluciones acuosas, de modo que es mayor la tendencia a que el proceso de reacción sea controlado por un fenómeno de transferencia de materia más bien que por reacciones interfaciales.

El espesor de la lámina de difusión límite ha sido calculado, por diversos investigadores (3 y 38), para casos específicos en flujo fluido. El espesor de la lámina de difusión límite para el transporte de masa, desde una placa vertical, con convección natural, causada por la fuerza conductora de la diferencia de densidades, viene dada por:

$$\delta' = 1,835 \left(\frac{D\nu\rho_{\infty}}{gx^3(\rho_i - \rho_{\infty})} \right)^{1/4} \quad [5]$$

donde x es la distancia desde el borde de ataque de la placa, ν es la viscosidad cinemática (la razón entre la viscosidad ξ y la densidad ρ), g es la constante de gravitación, ρ_{∞} es la densidad inicial del fundido, y ρ_i es la densidad del fundido saturado (el fundido en la interfase). Así pues la velocidad de disolución promedio para una placa de altura h viene dada por:

$$\frac{dn}{dt} = 0,762 \left(\frac{g(\rho_i - \rho_{\infty})}{\nu Dh\rho_{\infty}} \right)^{1/4} (C_i - C_{\infty}) \quad [6]$$

En el caso de un cilindro vertical el valor de δ' viene dado por:

$$\delta' = 1,96 \left(\frac{D\nu x}{g\rho} \right)^{1/4} \exp\left(-\frac{2\rho_{\infty}}{2R + \frac{1}{2}\rho}\right) \quad [7]$$

donde ν es la viscosidad cinemática, R es el radio, g es la aceleración gravitacional, ρ es $(\rho_i - \rho_{\infty})/\rho_{\infty}$ y x la distancia desde el borde de ataque. El término exponencial es la corrección para superficies cilíndricas introducida por Elenbaas (38). La sustitución de la ecuación [7] en la ecuación [3] permite calcular, bajo convección libre, siendo la diferencia de densidades la fuerza conductora del proceso, la velocidad de disolución:

$$-\frac{dR}{dt} = 0,505 \left(\frac{g\Delta\rho}{\nu x} \right)^{1/4} D^{3/4} C^* \exp\left(-\frac{\delta}{R + \frac{\delta}{4}}\right) \quad [8]$$

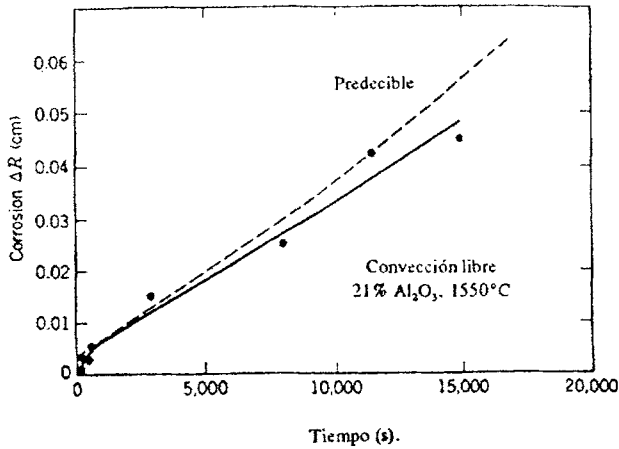


Fig.18: Disolución, a tiempos relativamente largos, de un cilindro de zafiro en un fundido de SiO₂-CaO-Al₂O₃ con 21% en peso de Al₂O₃ en función del tiempo (3).

siendo:

$$c^* = \frac{(C_1 - C_\infty)}{(1 - C_1 \bar{V})} \quad [9]$$

Utilizando estas expresiones Cooper y Kingery (3) obtuvieron la gráfica mostrada en la figura 18 para la disolución de un cilindro de zafiro en un fundido de SiO₂-CaO-Al₂O₃ con el 21% en peso de Al₂O₃. Como se puede apreciar, a tiempos muy cortos, hay una gran discrepancia, debido a que el mecanismo que predomina es la difusión molecular, pero a tiempos largos hay una correlación razonablemente buena. La desviación observada a tiempos elevados es debida a un aumento de la velocidad de disolución como consecuencia de la disminución de la razón entre el radio de la muestra y el espesor de la lámina límite.

El flujo laminar producido por fuerzas externas, tales como corrientes de convección o agitación, es clasificado como flujo laminar forzado o convección forzada. El ataque por escorias o vidrios fundidos bajo convección forzada con flujo laminar es la situación más común en la corrosión de los refractarios.

Los estudios de convección forzada son especialmente útiles para determinar el mecanismo que controla la velocidad de disolución ya que si esta es controlada por transporte de masa en la disolución, la velocidad dependerá predeciblemente de la velocidad de la convección forzada.

Teórica y experimentalmente se han derivado expresiones para la transferencia de masa, utilizando discos rotantes (39-40), lo que han permitido establecer para el espesor de la lámina de difusión límite la siguiente ecuación:

$$\delta' = 1,611 \left(\frac{D}{\nu}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\nu}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [10]$$

La velocidad de disolución se obtiene por combinación de las ecuaciones [3] y [10], pudiéndose apreciar que la transferencia de masa para un disco rotante es proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular:

$$\frac{dY}{dt} = 0,62 D^{\frac{2}{3}} \nu^{-\frac{1}{6}} \omega^{\frac{1}{2}} \frac{(C_1 - C_\infty)}{(1 - C_1 \bar{V})} \quad [11]$$

La figura 23 muestra la velocidad de disolución de un disco de zafiro rotante, en un fundido de SiO₂-CaO-Al₂O₃ a 1440°C, en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular. Se

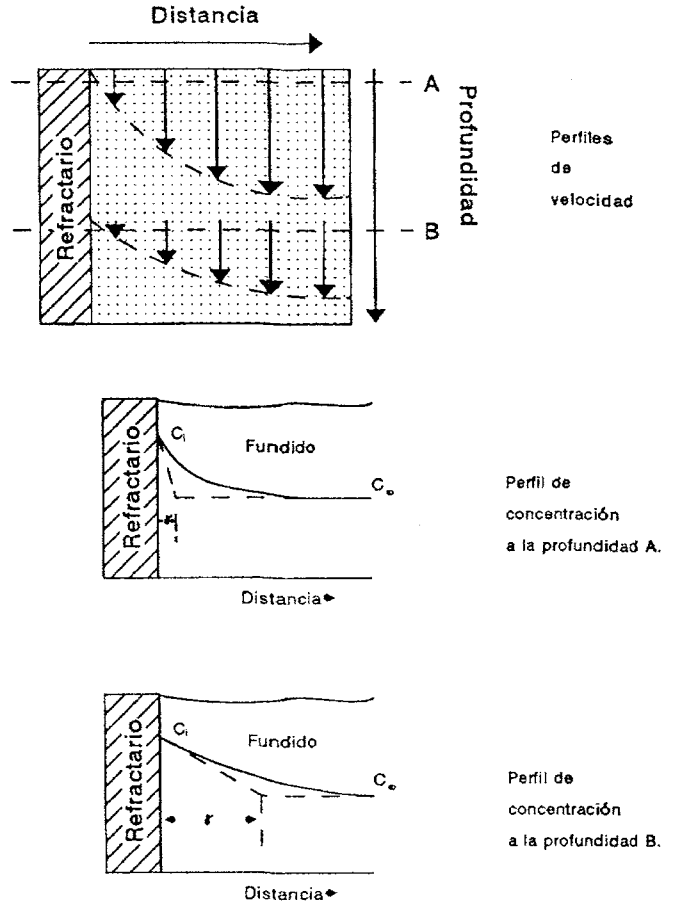


Fig.19: Perfiles de velocidad y concentración bajo flujo laminar, según T.D. Mc. Gee, modificado (33).

puede apreciar, en ella, la buena correlación existente entre los valores teóricos y experimentales (3).

Por otro lado, en la figura 24 se representan los datos para la disolución de un disco de zafiro rotante a 1200 rpm a diversas temperaturas en un fundido de SiO₂-CaO-Al₂O₃. La figura pone de manifiesto una velocidad de disolución constante con el tiempo, lo que está de acuerdo con lo predicho por la ecuación correspondiente a la cinética de disolución determinada por transporte de masa en convección forzada (3).

La dependencia de la velocidad de corrosión de diversos materiales refractarios en función de la temperatura y del tiempo se exponen en las figuras 25 y 26 respectivamente (4).

Para un conocimiento más profundo y detallado de la cinética de la corrosión de los refractarios, bajo difusión molecular o en condiciones de flujo laminar, se recomienda consultar el trabajo de Cooper (41) quien suministra una presentación útil y elegante de la teoría.

Antes de terminar el presente apartado se ha de indicar que, en el pasado, la dependencia con la temperatura del proceso de corrosión se ha representado a menudo por una ecuación del tipo de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp.[-\Delta H/RT] \quad [12]$$

donde ΔH corresponde a una energía de activación para el proceso de corrosión. La representación logarítmica de la velocidad de corrosión en función del inverso de la temperatura, tal como se expone en la figura 26 debida a Samaddar y col. (4), sigue dicho comportamiento e investigadores previos a los

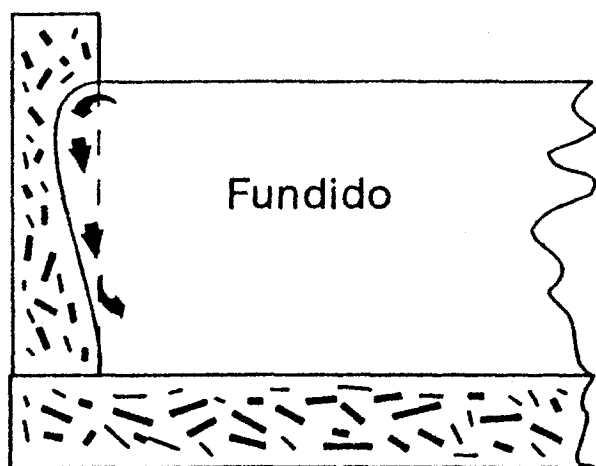


Fig.20: Sección transversal del sistema refractario, fundido, aire. Si las corrientes de convección son como se muestran, fundido fresco alcanza la superficie en la línea refractario fundido disolviéndose aquel más rápidamente.

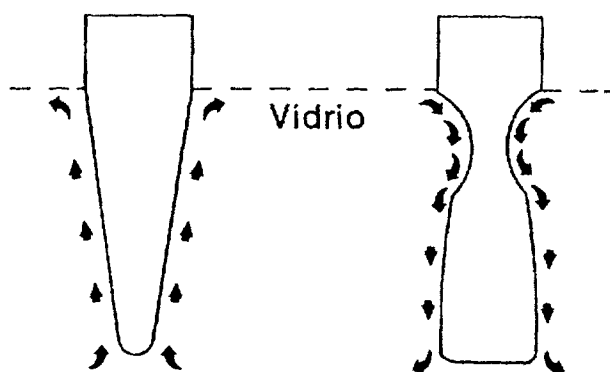


Fig.21: Mecanismo de corrosión (34). La muestra de la izquierda se disuelve en el vidrio bajando su densidad, mientras que la disolución de la muestra de la derecha hace al fundido más viscoso.

mencionados (42) han interpretado frecuentemente estos datos como un proceso activado, en un intento de correlacionar las energías de activación experimentales con otras características de los materiales en estudio; sin embargo, según Samaddar y col.(4) el rango de energías de activación observado es grande y hay una dificultad considerable en interpretarlos en términos de las características físicas del proceso.

La dificultad de interpretar la corrosión de los refractarios en términos de una energía de activación proviene de diversos factores. En primer lugar, la composición del líquido y consecuentemente la fuerza conductora del proceso cambia con la temperatura. Además los coeficientes de actividad y de difusión, en sistemas de silicatos, dependen grandemente de la composición y de la estructura del líquido. Puesto que la composición del líquido cambia con la temperatura, habrá cambios correspondientes en el coeficiente de difusión efectivo con la temperatura que no tienen relación con ningún proceso activado. Finalmente, las movilidades relativas de los iones que participan en el proceso de difusión determinan la composición real del líquido. En consecuencia, el punto en la curva de líquidos, correspondiente a la condición de saturación, es una función de la temperatura. La combinación de estas variables no puede ser interpretada, según Samaddar y col. (4), sin tener un conocimiento detallado de las movilidades relativas y de la

concentración real en la interfase. Todos estos factores se combinan para hacer que la interpretación del comportamiento a la corrosión, sobre la base de energía de activación, sea inefectivo en el mejor de los casos y equívoco en general.

3.3. Condiciones flujo turbulento

Cuando los ingenieros estudiaron por primera vez el flujo de fluidos en tuberías, se encontraron que la velocidad de flujo y las pérdidas por fricción variaban tremendamente, dependiendo de que el flujo fuera laminar o turbulento. Por análisis dimensional, se encontraron que tanto si tenía lugar un flujo laminar o turbulento este se podía correlacionar con el número de Reynolds (Re) (43). El flujo laminar tiene lugar cuando $Re < 10^3$ y el flujo turbulento cuando $Re > 10^5$. En la región intermedia entre 10^3 y 10^5 , cualquiera de los dos flujos puede ocurrir, dependiendo de la rugosidad y otros factores que afectan a la estabilidad del flujo. Para tuberías, el Re viene dado por:

$$R_e = \frac{\rho V D}{\xi} \quad [13]$$

donde ρ es la densidad, V es la velocidad, D es el diámetro del tubo, y ξ la viscosidad. (Se debe tener en cuenta que también puede ser escrita la expresión en función de la viscosidad cinemática $\nu = \xi/\rho$).

El ataque de los refractarios también puede tener lugar bajo flujo turbulento, si bien no es necesario que sea a lo largo de una tubería, sino que también sucede a lo largo de las paredes refractarias. Si es así, otras características deben de ser usadas en la expresión del número de Re , tal como, por ejemplo, la longitud en vez de D , el diámetro del tubo, para representar adecuadamente las condiciones de flujo. Desafortunadamente, cuando tiene lugar un flujo turbulento, es totalmente imposible calcular analíticamente el perfil de velocidad en la proximidad de la interfase con el refractario. Como en el caso de flujo laminar, la lámina de fluido que forma la interfase con el refractario es prácticamente estacionaria, el perfil de velocidad puede representarse mediante una parábola. En flujo turbulento, el perfil de velocidad únicamente puede ser correlacionado empíricamente. Sin embargo, es en todo caso verdad que la lámina de velocidad límite será siempre mucho más delgada en régimen turbulento que en flujo laminar, por lo que la corrosión será mucho más severa bajo condiciones turbulentas.

Información adicional sobre el ataque en régimen turbulento se puede obtener consultando el trabajo de McGee (44).

4. EFECTOS DE LA TRANSFERENCIA DE CALOR SOBRE LA CORROSION

Debido a que tanto la velocidad de corrosión como la fuerza conductora termodinámica (la solubilidad) dependen de la temperatura, incluso los refractarios situados en una pared externa pueden llegar a sufrir ataque por corrosión dependiendo de la conductividad térmica a través de la pared. Condiciones en la que se incremente la transferencia de calor bajarán la temperatura de la pared y por lo tanto reducirán la tendencia al ataque. En algunos casos es factible elegir un refractario por su conductividad térmica y utilizar una refrigeración externa para incrementar la vida del horno. Herron y Beechan (45) han estudiado extensamente el caso de la refrigeración externa de los refractarios en los hornos altos, en los que

la vida de los hornos depende fuertemente de la transferencia de calor a través de las paredes.

La medida de la temperatura de la pared refractaria, en puntos adecuadamente seleccionados, puede ser utilizada para monitorizar la velocidad de corrosión, debido a que como hemos dicho, la solubilidad de un refractario depende críticamente de la temperatura. Así, las condiciones de transferencia de calor dan lugar a un perfil de temperaturas análogo a los perfiles de concentración y de velocidad descritos anteriormente. La forma de dicho perfil de temperatura se hace crítica para poder determinar indirectamente el espesor de la lámina de difusión límite, el parámetro más importante, como hemos visto, en el ataque de los materiales refractarios.

Kotacska y Smith (46) han estudiado la predicción de la vida de los hornos de vidrio basándose en consideraciones de temperatura y conductividad. Por otro lado, quizá el mejor ejemplo de este tipo sea el comportamiento de los bloques de carbón en el crisol del horno alto. La solubilidad del C en el metal fundido muy fluido depende críticamente de la temperatura de la interfase metal-carbón y de la conductividad térmica de dichos bloques de carbón (47).

5. EFECTOS DE LA ATMOSFERA SOBRE LA CORROSION

En el apartado 2 del presente trabajo, al tratar de las consideraciones termodinámicas que gobiernan la solubilidad de los materiales refractarios, se ha puesto de manifiesto como la solubilidad de la sílice cambia drásticamente en fundidos de óxidos de hierro, dependiendo de que en dicho fundido el hierro esté en estado divalente o trivalente. En general la atmósfera de los hornos afecta al estado de oxidación de los cationes tanto en el refractario como en el fundido. Por ejemplo, el FeO es altamente soluble en MgO pero no así el Fe₂O₃. Igualmente importante es el efecto de oxidación/reducción sobre la viscosidad de los fundidos y la corrosividad de estos. Generalmente, los cationes divalentes en fundidos de silicatos dan lugar, a diferencia de los cationes trivalentes, a una viscosidad más baja del fundido y a una más alta solubilidad de la mayoría de los refractarios. En algunas escorias fundidas, tales como aquellas que contienen altas cantidades de vanadio, procedente de los *fuel oils*, la forma reducida es menos soluble o más viscosa que la forma oxidada. Por lo tanto, es muy importante conocer qué atmósfera del horno es tolerable en un proceso con objeto de controlarla y disminuir así el ataque de los materiales refractarios.

Obviamente, tal como se ha expuesto, el efecto de la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) es muy importante y una discusión en profundidad, de como esta afecta a la solubilidad de los refractarios en escorias y vidrios fundidos, se puede encontrar en los trabajos de Muan y Osborn (25) y de Muan (48) respectivamente.

En algunos materiales refractarios el estado de oxidación es controlado por aditivos. Probablemente el mejor ejemplo es de los refractarios básicos de MgO en convertidores BOF en los que alquitrán, grafito o negro de humo se incorporan al material (49). A altas temperaturas, el C dentro del refractario mantiene una p_{O_2} muy baja. Dentro de la escoria la p_{O_2} está fijada por las condiciones del horno y es muchos órdenes de magnitud más alta. Como consecuencia, en la interfase escoria-refractario, la p_{O_2} cambia drásticamente, alrededor de 12 órdenes de magnitud. Este cambio en el estado de oxidación de la escoria, a medida que entra en contacto con el refractario, es muy importante, ya que una escoria rica en FeO a medida que alcan-

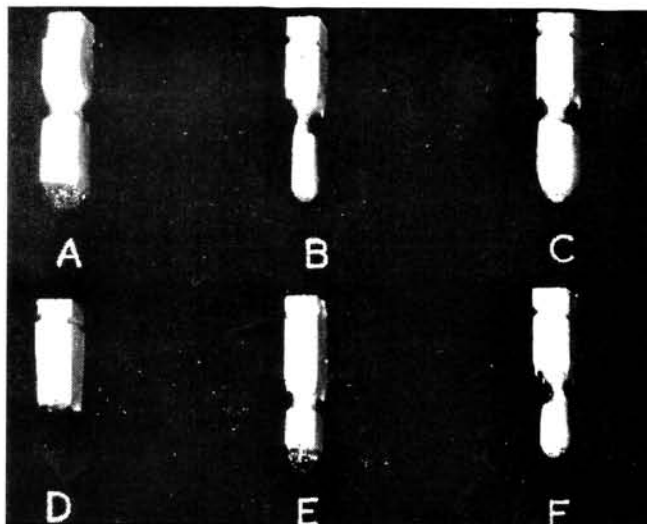


Fig. 22: Muestras de diferentes materiales refractarios corroídos después de 120 h. a 1400°C en un vidrio sodocálcico (35). Se puede apreciar en todos ellos la zona máxima de desgaste correspondiente a la interfase vidrio-gas refractario.

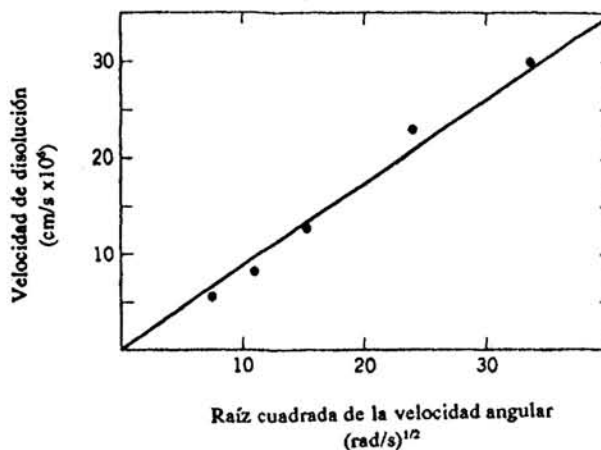


Fig. 23: Dependencia de la velocidad de disolución de un disco de zafiro rotante en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular (3).

za más bajos valores de p_{O_2} reduce el FeO a Fe metal produciéndose así una escoria, en contacto con el MgO, con un punto de fusión más alto y más viscosa, disminuyendo en consecuencia el ataque.

En los mencionados materiales de magnesia-carbono se han propuesto, igualmente, el empleo de diversos aditivos metálicos, tales como Al, Si, Mg, etc., y aleaciones binarias de los mismos, para reducir la presión parcial de oxígeno dentro del material, por formación de los óxidos correspondientes y la reducción paralela del CO a C. Si bien los resultados parece que han sido positivos en general, se han planteado problemas aún no resueltos en orden a evaluar su influencia sobre el comportamiento termomecánico a altas temperaturas (50).

6. MECANISMOS DE CORROSION

Cuando una escoria o vidrio fundido entra en contacto con un material refractario, todas las fases que están presentes en el diagrama de equilibrio apropiado, siguiendo la línea de composición entre el refractario y el fundido en la sección isothermal correspondiente, pueden aparecer.

Tal como se expuso en el apartado 2 del presente trabajo,

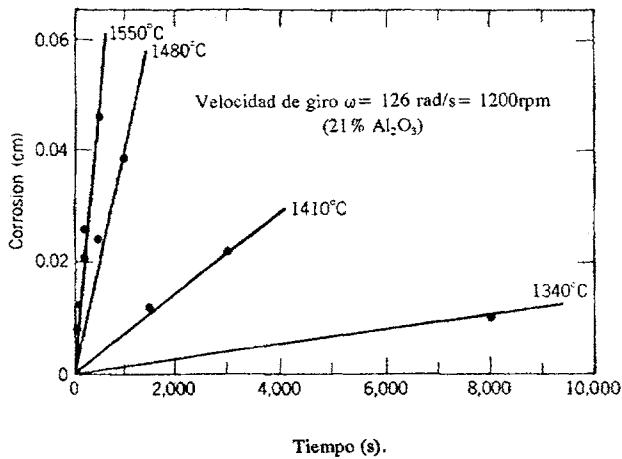


Fig. 24: Velocidad de disolución de un disco de zafiro rotante a 126 radianes por segundo en un fundido de $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ con 21% en peso de Al_2O_3 .

cuando se trató de las consideraciones termodinámicas, desafortunadamente para sistemas muy complejos, los diagramas de equilibrio apropiados no están disponibles. Sin embargo, debido a la tendencia a utilizar refractarios cada día más puros y a la continuada investigación en diagramas de fase, la información necesaria está disponible hoy en día en más sistemas que hace algunos años.

Si bien tal como se expuso en el mencionado apartado 2, utilizando los diagramas de equilibrio apropiados se puede seguir y establecer el mecanismo de corrosión imperante, hay fenómenos que tienen lugar durante la secuencia de ataque que no son deducibles de la información de los diagramas y que sin embargo tienen una gran influencia en la velocidad de corrosión de los refractarios. Así por ejemplo, a menudo un cambio de fase puede traducirse en un cambio apreciable de volumen en la superficie del refractario. Si este cambio de volumen es expansivo, puede dar lugar a un fenómeno de escamado o exfoliado con desprendimiento apreciable del material. Si el cambio de volumen trae consigo una contracción, se puede producir una mayor penetración del fundido dentro del refractario y en consecuencia un mayor ataque. Kienow (51) ha clasificados los cambios de volumen como:

- 1) Debido a la aparición de nuevas fases, cuando el fundido entra en contacto con el refractario, tales como espinelas, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, mullita, feldespatos, etc..
- 2) Debido a la formación de cristales mixtos, generalmente espinelas, en los cuales el efecto Kirkendal da lugar a la aparición de un brusco hinchamiento (*bursting*) por la formación de poros, como consecuencia de la diferente movilidad de los cationes; y
- 3) Debido a la formación de soluciones sólidas, en las que tiene lugar la difusión de cationes trivalentes en sustitución de iones divalentes de tal forma que, para mantener la electro-neutralidad, tiene lugar una expansión del retículo cristalino.

Como es de intuir, los cambios volumétricos que acompañan a un ataque del refractario por los fundidos, dan lugar a un aumento apreciable del frente de reacción. El hinchamiento y el exfoliado o escamado pueden ser, en consecuencia, los mecanismos dominantes de la corrosión.

Un ejemplo clásico, de la importancia de los fenómenos de hinchamiento por la formación de nuevas fases expansivas, es el que se obtiene al tratar de fundir una sal de sodio en un crisol de alúmina sin vidriar. Se puede apreciar como el crisol se desintegra totalmente debido a la formación de la fase de $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otro lado, sin embargo, si como consecuencia del ataque se forma una fase refractaria en la interfase que no presenta cambios volumétricos, esta puede actuar como capa protectora del ataque, convirtiéndose así en la causa que controla el mecanismo del ataque. Este hecho es el resultado deseado en aplicaciones tales como los hornos rotatorios de cemento, en los cuales una capa de reacción fuertemente adherida en la interfase refractario-cemento es esencial para alargar la vida del horno. Otro ejemplo de este tipo, es el expuesto en el apartado 2 del presente trabajo (27), donde una capa continua de hexaluminato de calcio se forma sobre la superficie de un material de alúmina a la temperatura de 1650°C frente a un fundido de dolomita. La formación de dicha fase no presenta expansión, por otro lado tiene un coeficiente de expansión térmico análogo al de la alúmina. En consecuencia su formación se convierte así en el mecanismo que controla la velocidad de corrosión de la alúmina por dicho fundido. Este fenómeno, de la formación de un compuesto refractario estable en la interfase refractario-fundido ha sido descrito por Oishi y col. (6) como disolución incongruente y ha sido puesto de manifiesto en diversos trabajos posteriores por Yan y Chan (17), Bates (52-53), Y.H. Ko y Y.C. Ko (54), K.Y. Chen y col (55), S.Y. Park y col. (56) y Moya y col. (27).

En los últimos años, ha sido posible obtener un mejor conocimiento de los mecanismos de corrosión de los materiales refractarios, no solo por un mejor conocimiento de los diagramas de equilibrio de fases apropiado sino gracias también a la disponibilidad de técnicas analíticas más sofisticadas que han ayudado a completar y complementar dichos estudios, tales como la microscopía electrónica de barrido con microanálisis, bien por longitud de onda, o por energías dispersivas, así como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

7. VARIACIONES EN LAS CONDICIONES DE LOS PROCESOS

Muchas condiciones de servicio de los materiales refractarios son continuas en el tiempo y en consecuencia los procesos de ataque llegan a alcanzar estados *cuasi* estacionarios. Tal es el caso de los materiales electrofundidos utilizados en las balsas de los hornos de vidrio o de los refractarios utilizados en los hornos altos. Sin embargo, como se ha indicado por Herron and Beechan (45), la formación y pérdida posterior de la capa protectora formada en la interfase refractario-escoria, en los hornos altos, puede dar lugar a situaciones de ataque intermitentes. Análogamente también sucede en los hornos rotatorios de cemento, donde la pérdida de la capa protectora de la interfase clínquer-refractario, en algunos casos por causas mecánicas, contribuye fuertemente a acelerar el proceso de desgaste.

Muchas otras situaciones de uso de los materiales refractarios no son del tipo estacionario. El proceso típicamente metalúrgico de obtención de acero, es un ejemplo claro, donde el proceso empieza con el metal *crudo* y/o chatarra en contacto con una escoria y el refractario. La composición del metal y de la escoria, la $p\text{O}_2$ y la temperatura cambian durante el proceso. En consecuencia es extremadamente importante identificar la parte más destructiva del ciclo del proceso con objeto de poder identificar el mecanismo dominante en el desgaste del material refractario. A menudo una parte específica del proceso es especialmente corrosiva o destructiva. Algunas veces, es el ataque rápido de la escoria; otras, es el choque térmico o el impacto mecánico, etc.. La pérdida, des-

prendimiento o desgaste del material refractario no siempre puede ser atribuida directamente al ataque por la escoria, muchos otros factores, como se ha expuesto, pueden contribuir al desgaste del material refractario. Algunas de las pérdidas por desprendimiento o *spalling* pueden sin embargo ser causadas indirectamente por el ataque de la escoria ya que esta puede ser absorbida por el refractario haciéndolo más susceptible a la pérdida de material por otros mecanismos, tal como el choque térmico.

8. ENSAYOS DE CORROSION

Hasta aquí se ha tratado de poner de relieve algunos de los factores que controlan tanto el mecanismo como la cinética de corrosión de los materiales refractarios por escorias o vidrios fundidos. Desafortunadamente, los procesos reales son tan complejos que a veces es imposible determinar qué mecanismo o mecanismos son los verdaderamente preponderantes en un proceso de corrosión. Muchos procesos industriales podrían ser mucho más eficientes si pudieran utilizar temperaturas más elevadas o pudieran disminuir adecuadamente la corrosión excesiva de los materiales refractarios.

Aparte del conocimiento expuesto, en la mayoría de los casos, al 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 ensayos, adecuadamente seleccionados, para mejorar así nuestro conocimiento del proceso de corrosión de los materiales refractarios. Así pues describiremos algunos de dichos ensayos yendo desde los más simples a los más complejos.

8.1. Ensayo de Reacción

Este es, de todos los tipos de ensayos, el más simple de todos. Para su realización se sitúa, sobre la superficie del refractario, una muestra de la escoria o vidrio a ensayar. El conjunto se trata a la temperatura elegida por un período de tiempo seleccionado, alcanzado el cual, el conjunto se saca rápidamente del horno y se enfría bruscamente, al objeto de preservar las fases que coexisten a la temperatura del ensayo. Posteriormente, el conjunto se suele estudiar mediante cortes transversales y aplicación de las técnicas microscópicas y analíticas adecuadas, determinándose así la penetración de la reacción, la composición de las fases existentes y la microestructura resultante. Este ensayo es sorprendentemente bueno, y sobre todo sencillo, para ciertas aplicaciones. Así, si diversos tipos de refractarios se ensayan paralelamente de esta forma y algunos de ellos reaccionan vigorosamente mientras que otros no lo hace o solo presentan indicios de reacción, los primeros pueden ser descartados inmediatamente y excluidos de posteriores consideraciones. Si el tiempo es suficientemente largo, los resultados del ensayo de reacción se pueden correlacionar adecuadamente con los diagramas de equilibrio apropiados.

Al llevar a cabo un ensayo de este tipo, se tiene en algunos casos la tentación, con objeto de acortar el tiempo del ensayo, de elevar la temperatura del mismo. El resultado que se obtiene puede ser muy equívoco. Si la temperatura del proceso está por debajo del punto invariante del sistema apropiado y el ensayo de laboratorio se ha realizado por encima de este, los resultados pueden poner de manifiesto una intensa reacción cuando en realidad esta no existiría.

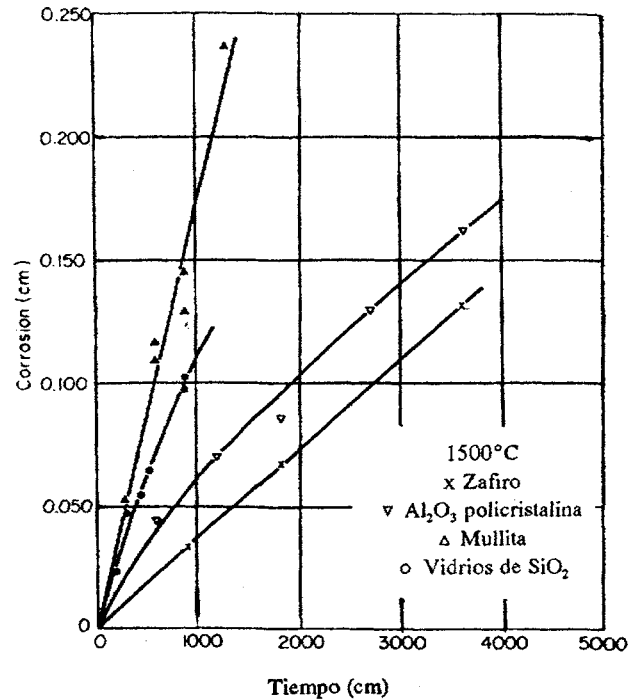


Fig.25: Velocidad de corrosión en condiciones de convección forzada en función del tiempo para varios materiales en un fundido de 40%CaO-20%Al₂O₃-40%SiO₂.

8.2. Ensayos de ataque estático

Los denominados ensayos del crisol y del cilindro o dedo (*finger test*) respectivamente son ejemplos de ensayos con escorias o fundidos estáticos, que se utilizan igualmente para comparar el comportamiento de diversos materiales refractarios expuestos a un determinado fundido. En el ensayo del crisol se realiza, con una broca de diamante, un orificio determinado en la pieza refractaria, el cual se rellena de la escoria o vidrio a ensayar. El conjunto se calienta en un horno a una temperatura y tiempo seleccionados, finalizado el cual se saca del horno, y se enfría a la temperatura ambiente. Normalmente se procede a cortar la probeta por la mitad en sentido transversal y se examina la zona de reacción, una vez pulida adecuadamente, utilizando las técnicas adecuadas de microscopía óptica o electrónica con microanálisis, así como mediante difracción de rayos X o cualquier otra técnica que contribuya a clarificar el problema en cuestión. Algunas veces, al sacar el crisol del horno, el fundido es escurrido antes de que se enfríe.

El ensayo del cilindro o dedo (*finger test*) (5) se lleva a cabo de una forma similar, utilizando para ello un cilindro sacado del material refractario mediante una broca de diamante adecuada. Dicho cilindro se sumerge verticalmente en un crisol inerte conteniendo la escoria o vidrio y se trata a continuación a la temperatura y tiempo seleccionados. Terminado el ensayo se saca el cilindro, cuando aún está el conjunto caliente, y se deja escurrir el resto de fundido adherido al mismo. Su estudio se lleva a cabo, después de haber realizado un corte transversal del mismo, de igual forma que la descrita anteriormente para el caso del ensayo del crisol.

La norma ASTM C-621 describe este último método para refractarios a utilizar en hornos balsa de vidrio.

Estos simples ensayos pueden suministrar una considerable información. Así por ejemplo, solución preferencial de una fase o bien la tendencia a la formación de piedras en el vidrio por desprendimiento de granos debido a la existencia de una

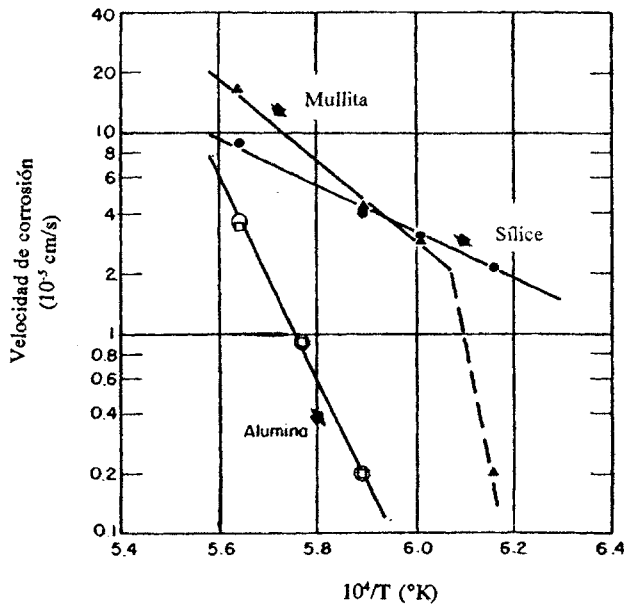


Fig. 26: Dependencia con la temperatura de la corrosión, por convección forzada, de materiales de alúmina, mullita y sílice fundidos, en un fundido de 40%CaO-20%Al₂O₃-40%SiO₂.

matriz altamente soluble, etc. Sin embargo hay ciertos hechos delicados asociados con los ensayos estáticos. Por ejemplo, si la cantidad de vidrio o escoria es insuficiente, al ir cambiando su composición por disolución del refractario en la misma, puede llegar a saturarse y en consecuencia el proceso de corrosión se detendrá. Si los crisoles, tanto en un caso como en el otro, son pequeños, generalmente no se desarrollarán corrientes de convección y en consecuencia las consideraciones sobre el efecto de la convección natural o forzada son desestimadas. Por otro lado es difícil hacer estos ensayos suficientemente reproducibles y por otro se hace inviable poder determinar cuantitativamente velocidades de corrosión absolutas. En consecuencia, estos ensayos son útiles solo en el caso de comparar un refractario frente a otros utilizando la misma escoria o vidrio o para comparar diferentes fundentes frente a un mismo tipo de refractario.

8.3. Ensayos de ataque dinámicos

Los ensayos más sofisticados son los denominados dinámicos, en los que la escoria o vidrio fundido fluye intermitentemente o continuamente sobre el refractario. Se intenta con ellos remover los productos de reacción, de tal forma que el fundido no llegue nunca a saturarse con los componentes del material refractario. Tales ensayos intentan generalmente reproducir las condiciones reales de un proceso. Sin embargo, a menudo se realizan en condiciones más severas, que en el proceso real, utilizado bien un fundido más corrosivo o bien elevando la temperatura, con objeto de acortar el tiempo de los mismos. Este hecho conduce en algunos casos a resultados completamente erróneos.

Ensayos típicamente dinámicos se describen en las normas ASTM C-768 y C-622 en un intento de simular la corrosión de los procesos en hornos reales. El primero es el ensayo denominado de la gota, en el que una cantidad conocida de fundente se hace gotear continuamente sobre el material refractario. El segundo trata de simular un horno de balsa de vidrio donde el material refractario que forma la balsa es calentado a una tem-

peratura seleccionada durante 96 horas, y posteriormente se mide la profundidad y el volumen de corrosión.

Otro ensayo típicamente dinámico es el del cilindro o *finger test*, donde uno o varios cilindros de dimensiones especificadas se hacen girar, a unas determinadas revoluciones por minuto, sumergidos dentro de un fundido contenido en un crisol inerte, generalmente de platino, a una temperatura especificada y por un tiempo predeterminado, pasado el cual el material se retira y se procede a su estudio. Este ensayo se lleva a cabo generalmente para refractarios destinados a los hornos de vidrio y presenta como inconveniente el que la cantidad de vidrio es fija y su composición cambia con el tiempo, debiéndose procurar que no alcance la saturación.

Finalmente otro tipo de ensayo dinámico, generalmente destinado a estudiar refractarios para aplicaciones en zonas de escorias o bien en hornos de cemento, es el de la construcción de un horno rotatorio con el material refractario a ensayar y en donde a una temperatura determinada se vierte escoria fresca que se deja estar por un período de tiempo determinado, drenándose a continuación y repitiendo la adición sucesivas veces. Entre los lapsos de tiempo de adición de nueva escoria, que son regulables, se puede bajar adecuadamente la temperatura del horno y volverla posteriormente a la temperatura del ensayo con la adición de la nueva escoria, pudiéndose simular así los ciclos, por ejemplo, de un convertidor. Una vez terminado el ensayo, se determina el desgaste por planimetría y se puede proceder posteriormente a los estudios microestructurales e interpretación de los mecanismos de ataque. Un ejemplo de este tipo estudio se describe en el trabajo de K.Y. Chen y col. (55).

En general ensayos como los anteriormente descritos son útiles en tanto en cuanto simulen adecuadamente el proceso real, lo que es especialmente difícil, en particular, para procesos de tipo intermitente. En general los procesos reales no son controlados ni por reacción ni por difusión así que los ensayos dinámicos suelen ser los más apropiados. Para obtener en el laboratorio resultados adecuados, en un período razonable de tiempo, es preferible incrementar la velocidad de flujo del fundido más que alterar su composición o elevar su temperatura. Tales cambios deben de realizarse, sin embargo, con cautela al objeto de no alterar inadvertidamente los mecanismos de corrosión. Finalmente se debe poner de manifiesto que es esencial comparar los mecanismos de corrosión obtenidos en el laboratorio con aquellos que tienen lugar en el proceso industrial real.

9. CONSIDERACIONES FINALES

A lo largo del presente trabajo se ha tratado de poner de relieve algunos de los factores que controlan tanto el mecanismo como la cinética de corrosión de los materiales refractarios por escorias o vidrios fundidos. Se han discutido los aspectos termodinámicos y la importancia de los diagramas de equilibrio de fases al controlar la fuerza conductora del proceso de disolución; los aspectos cinéticos tanto en régimen estacionario como laminar así como en régimen turbulento, los cuales afectan a la velocidad de disolución; y la importancia de la temperatura, atmósfera, y estructura del material así como factores de servicio intermitentes o en régimen cuasi estacionario.

Todo lo expuesto contribuye a disponer de un conocimiento adecuado para poder interpretar las causas de desgaste de un material refractario en una aplicación específica así como, apriorísticamente, determinar qué refractario sería el idóneo para una aplicación particular. Sin embargo, aparte del conoci-

miento expuesto, en la mayoría de los casos, al 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 ensayos, adecuadamente seleccionados, para mejorar así nuestro conocimiento del proceso de corrosión de los materiales refractarios.

AGRADECIMIENTOS

A mi padre, Salvador, por echarme una mano.

El autor del presente trabajo agradece la concesión de una beca F.I.C.Y.T. ◆

BIBLIOGRAFIA

1. L. Reed and L.R. Barret, *The Slagging of Refractories. Part I. The controlling Mechanism in Refractory Corrosion*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 54, [11] 671-676 (1955).
2. 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, Publish. by Wiley & Sons Inc., New York, pp.85-92 (1959).
3. A.R. Cooper, Jr. and W.D. Kingery, *Dissolution in Ceramic Systems, I. Molecular Diffusion. Natural Convection, and Forced Convection Studies of Sapphire Dissolution in Calcium Aluminum Silicate*, J. Am. Ceram. Soc., 47 [10] 37-43 (1964).
4. B.M. Samaddar, W.D. Kingery and A.R. Cooper, Jr., *Dissolution in Ceramic Systems: II, Dissolution of Alumina, Mullite, Anortite, and Silica in Calcium-Aluminum-Silicate Slag*, J. Am. Ceram. Soc., 47 [5] 249-254 (1964).
5. L. Reed and L.R. Barret, *The Slagging of Refractories: II. The Kinetics of Corrosion*, Trans. Brit. Ceram. Soc., 63 [10] 509-534 (1964).
6. Y. Oishi, A.R. Cooper, Jr. and W.D. Kingery, *Dissolution in Ceramic Systems: III, Boundary Layer Concentration Gradients*, J. Amer. Ceram. Soc., 48 [2] 88-95 (1965).
7. W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, in *Introduction to Ceramics, 2nd. Edition*, Publish. by John Wiley & Sons Inc. New York, pp. 381-446, (1976).
8. Ph.L. Flaitz and J.A. Pask, *Penetration of Polycrystalline Alumina by Glass at High Temperatures*, J. Amer. Ceram. Soc., 70 [7] 449-455 (1987).
9. D. McGee, *Laboratory Slag Tests to Simulate Refractory Corrosion*, Interacem, 27 [4] 416-419 (1978).
10. TH.L. Tompkins, R.A. Howe and TH.D. McGee, *A Furnace for Testing Refractory Corrosion by Basic Oxygen Furnace Slags*, Am. Ceram. Soc. Bull., 58 [7] 710-714 (1979).
11. M.D. Sacks, R.B. Langston, S.T. Tso and J.A. Pask, *Corrosion and Mechanical Behaviour Correlations with Composition and Microstructure of Aluminum Silicate Refractories*, Am. Ceram. Soc. Bull., 58 [7] 691-697 (1979).
12. M.A. Carvalho, J.R. Frade and A.M. Segadaes, *Corrosion of Alumino-Silicate Refractories by Molten Salts: Evaluation and Testing*, Tr. J. Brit. Ceram. Soc., 86 [3] 74-76 (1987).
13. J.L. Bates, *Heterogeneous Dissolution of Refractory Oxides in Molten Calcium-Aluminum Silicate*, J. Am. Ceram. Soc., 70 [3] C-55-C-57 (1987).
14. J.L. Bates, *Interfaces in Heterogeneous Dissolution of Oxides in Molten Ca-Al-Silicates*, Ceramic Microstructure '86. Mat. Sci. Research Vol. 21. Ed. J. A. Pask and A. G. Evan. Plenum Press 1987.
15. G. Routschka, *Studies on the Behaviour of Fireclay, High-Alumina and Zircon Bricks in Contact with Melts and Vapours of Alkali Salts*, Interacem, 37, 54-59 (1988).
16. P. Dietrichs, *Studies on the Behaviour of Fireclay, High-Alumina and Zircon Bricks in Contact with Melts and Vapours of Alkali Salts, Part.2.*, Interacem, 37, 60-64 (1988).
17. H-Yi Yang and C.F. Chan, *Corrosion Resistance and Microstructure of High-Alumina Refractories, Based on The Rotary Slag Test*, J. Am. Ceram. Soc., 73 [4] 1074-1077 (1990).
18. O. Kubaschewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, *Metallurgical Thermochemistry*, 4th. Ed., Publish. by Pergamon Press, New York (1967).
19. I. Barian, O. Knache, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Vol I* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b. H. Düsseldorf, pp 860. (1977).
20. I. Barian, O. Knache, O. Kubaschewski, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Verlag Stahleisen m.b. H. Düsseldorf, pp 861. (1977).
21. B. Phillips and A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 42 [9] 414 (1959), in *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I.*, Ed. by The Am. Ceram. Soc., Inc. Fig. 237, (1964).
22. N.L. Bowen and J.F. Schairer, Am. J. Sci., 5th Ser., 24, 200 (1932), in *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I.*, Ed. by The Am. Ceram. Soc. Inc., Fig. 80, (1964).
23. B. Phillips and A. Muan, J. Am. Ceram. Soc., 42 [9] 415 (1959), in *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I.*, Ed. by The Am. Ceram. Soc. Inc., Fig. 87, (1964).
24. E.F. Osborn and A. Muan, in *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I.*, Ed. by The Am. Ceram. Soc. Inc. Fig. 82, (1964).
25. A. Muan and E.F. Osborn, *Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking*, Ed. by Addison-Wesley Publ. Com. Inc., and Pergamon Press Ltd. 1965.
26. W.F. Ford, *The Effect of Heat On Ceramics*, Ed. by Maclaren and Sons LTD., London, England. pp. 185, (1967).
27. J.S. Moya, A.H. de Aza, H.P. Steier, J. Requena and P. Pena, *Reactive Coating on Alumina and Barium Hexa-Aluminates*, Scripta Metall. et Materialia, Vol. 31, No. 8, pp. 1049-1054, (1994).
28. G.A. Ranking and H.E. Merwin, Z. Anorg. u. Allgem. Chem., 96, 309 (1916), el mismo trabajo en: J. Am. Ceram. Soc., 38, 568 (1916), en *Phase Diagrams for Ceramists, Vol. I.*, Publish. by The Am. Ceram. Soc. Inc., Fig. 596, (1964).
29. A.J. Majumdar, Trans. Brit. Ceram. Soc., 63 [7] 357 (1964).
30. M. Ramakrishna Rao, *Liquidus Relations in the Quaternary Subsystem CaAl₂O₄-CaAl₄O₇-Ca₂Al₂SiO₇-MgAl₂O₄*, J. Am. Ceram. Soc., 51 [1] 50-54 (1968).
31. E.A. Moelwyn Hugs, *The Kinetics of Reactions in Solution*, Clarendon Press, Oxford, Chap. 12 (1947).
32. A.A. Noyes and W.R. Whitney, Z. Physik. Chem., 23, 689 (1897).
33. T.D. McGee, *A Simplistic Introduction to the Problems of Refractory Corrosion*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, pp. 1053-1062 (1981).
34. W. Rosenhain, J. Soc. Glass Tech., 3, 93T (1919).
35. T.S. Busby, *Tank Blocks for Glass Furnaces*, Ed. by Soc. of Glass Technol., Sheffield, UK., pp. 51, (1966).
36. A.R. Cooper, Jr., *Modification of Noyes-Nernst Equation*, J. Chem. Phys., 38, 284-85 (1963).
37. B.G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1962. Translated by Scripta Technica Inc., pp. 700.
38. W. Elenabaas, *Dissipation of Heat by Free Convection*, Philips Res. Rept., 3, 338, (1948).
39. B.G. Levich, *Theory of Concentration Polarization*, Discussion Faraday Soc., 1, 37-43 (1947).
40. D.P. Gregory and A.C. Riddiford, *Transport to Surface of a Rotating Disk*, J. Chem. Soc. pp. 3756-64, (1956).
41. A.R. Cooper, *Kinetic of Refractory Corrosion*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, pp. 1063-1089 (1981).
42. H.H. Blau and C.D. Smith, *Refractory Problems in Glass Manufacture*, Am. Ceram. Soc. Bull., 29 [11] 6-9 (1950).
43. G.G. Brown, *Operaciones Básicas de la Ingeniería Química*, Ed. por M. Marín & Cia., Barcelona, pp. 74 (1955). Traducción de Unit Operations, Ed. by John Wiley & Sons Inc. New York.
44. T.D. McGee, *Slag Attack under Turbulent or Near-Turbulent Flow Conditions*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, pp. 1190-1199 (1981).
45. H.H. Herron and C.R. Beechan, *Slag Corrosion in Steel Plant Refractories*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, pp. 1126-1140, (1981).
46. L.H. Kotacka and L. K. Smith, *Prediction of Glass Furnace Life by Refractory Thermal Conductivity*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, pp. 1189-1194 (1981).
47. J.H. Chester, *Refractories for Iron and Steelmaking*, Ed. by The Metal Society, London, pp. 24-31, (1974).
48. A. Muan, *Equilibrium Aspect of the High Temperature Behaviour of Refractories*, Ceram. Eng. Sc. Proc., Vol. 2, 1100-1125 (1981).
49. R.A. Howe, T.D. McGee and C.E. Osterholtz, *Attak of a Tar-Bonded Periclase Refractory by a Dolomitic BOF Slag*, Am. Ceram. Soc. Bull., 55, [2] 205-209 (1976).
50. A. Yamaguchi and H. Tanaka, *Role and Behavior of Non-Oxide Compounds Added to Carbon-Containing Refractories*. UNITECR'91 (proceeding), 19-22.
51. S. Kienov, *Volume Change of Refractories Due to Reactions with Slags*, Arch. Eisenhuetten., 48 [9] 509-514 (1977).
52. J.L. Bates, J. Amer. Ceram. Soc., 47, 37 (1964).
53. J.L. Bates, *Interface in Heterogeneous Dissolution of Oxides in Molten Ca-Al-Silicates*, Ceramic Microstructure '86. Mat. Research, Vol. 21, Ed. by J.A. Pask and A.G. Evans, Publish. by Plenum Press, pp. 427-432, (1987).
54. Y.H. Ko and Y.C. Ko, *Imulated Service Test on Torpedo Ladle Brick*, Am. Ceram. Soc. Bull., 62 (9) 1010-1018 (1983).
55. K.Y. Chen, F.J. Huang, J.S. Moya and S. De Aza, *Microstructural Characteristics of Corundum-Mullite-Zirconia Refractories Subjected to Slag Attack*, Unitecr'93, Vol. 2, pp. 1493-1505, (1993).
56. S.Y. Park, K.H. Kim and S.J.L. Kang, *Formation of CaO-6Al₂O₃ and MgAl₂O₄ During Dissolution of Al₂O₃ into CaMgSiO₄ Melt*, J. Mat. Sc. Letters 11, 315-316 (1992).

Recibido: 15-1-96.

Aceptado: 3-3-96.

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
INSTRUCTIONS FOR PAPERS

SUBMISSION OF PAPERS

The original paper and two copies, as well as a copy on computer diskette, should be sent to: Redacción del Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, antigua Carretera de Madrid-Valencia, Km. 24,300, 28500 Arganda del Rey, Madrid.

1. TITLE

It should be as concise as possible and accurately reflect the contents of the publication. In case the article is to be published in separate numbers or sections, each part, apart from the title, ought to bear an additional subheading.

2. AUTHORS

Underneath the title author's (author's) full name(s) will be indicated, as well as the name of the institution where the research was conducted.

3. ABSTRACT

The text will be preceded by a short summary or abstract, no longer than 200 words, indicating briefly but clearly the aims and purpose of the research, the methodology used and the results obtained.

4. KEY WORDS

The abstract should be followed by a maximum of five key words accurately describing the paper contents.

5. TEXT

The text will be submitted in Spanish or English, typewritten with double line spacing and using the front page only, the page being adjusted to UNE Standard A4 (21 x 29,7 cm) with a 2-3 cm left hand margin.

The total length of the article should not exceed 12 pages of the specified format. In case this length is surpassed, the publication has to be broken down into two or more parts.

For greater ease of comprehension and orderly presentation, it is recommended to structure the text into logical sections provided with a short heading and sequential numbering in arabic figures. Such sections may have any number of subsections or chapters, identified according to the example below:

1. INTRODUCTION

2. EXPERIMENTAL

2.1. Identification of raw materials

2.1.1. CHEMICAL ANALYSES

2.1.1.1. Granulometry

The text should be condensed to a maximum, avoiding unnecessary descriptions and superfluous experimental detail, as well as procedural explanations described elsewhere, so that a simple quote of the bibliographical reference is sufficient.

The use of symbols, abbreviations or acronyms of physical magnitudes should follow the International Unit System.

6. TABLES, GRAPHS AND PHOTOGRAPHS

Tables and figures (graphs and photographs) have to adjust in any case to the scope and requirements of the research reported. However, the number of these illustrations should be reduced to the necessary minimum.

Unless to the detriment of clarity, it is recommended to juxtapose graphs referring to the same representational system. Except for exceptional cases, tables and graphs should not be used simultaneously to represent identical data.

Tables will be numbered in Roman figures and provided with a short legend.

They will be presented on separate sheets at the end of the article.

Figures (graphs and photographs) will be numbered correlatively and in the order of quotation in the text. The legends to the figures should in themselves suffice to explicate their contents. According to their numbering, they will be added on a separate sheet at the end of the text, together with the tables.

Tables as well as figures will have to be expressly mentioned in the text, indirect reference does not qualify for inclusion in the publication.

The author will indicate on the left hand margin the approximate and desired site of incorporation into the text for each table or figure. Definitive incorporation will, however, depend on composition and setting.

Graphs and drawings should be presented on separate sheets as camera-ready originals or with quality enough to ensure clear reproduction.

The permissible width of figures and tables is that of a column (8,2 cm), only in exceptional cases a double column (17 cm) can be admitted. If it is desired to differentiate several curves in one and the same graphic, differentiation will be made by means of a fat black line, dotted line and a line consisting of dots and dashes.

Graphical representation of experimental findings will be indicated by means of symbols ○ ● □ ■ △ ▲ in the preferential order mentioned in the text.

Photographs will be supplied in black and white and on glossy paper, minimum dimensions 9 x 12 cm, indicating, where required, the graphical scale reference.

In order to allow for easy identifications of this material, each item will be marked in pencil and on the margin (photographs on the verso) with its current number, the name of the author and an abridged reference to the title.

7. REFERENCES

References (as well as footnotes) should be listed in the order in which they appear in the paper. The order numbers in the text should be in brackets.

All references should be listed together on a separate page. References to periodical papers must include the authors' names, paper title, periodical title, volume number, page range and year (as applicable). Papers from proceedings should include, apart from the author's names and the title of the paper, the location and date of the meeting, name and location of the publisher and the year of publication. Book references should include authors' names, chapter/section title, page range, book title, editors' names, publisher's name registration, the title of the patent, country, number and date.

When original titles are written with non-latin letters, the title should be translated into Spanish and followed by indication of the original language between brackets.

Formats of typical references are as follows:

1. D.P.H. Hasselman. «Unified Theory of Thermal Shock Fracture Initiation and Crack Propagation in Brittle Ceramics». *J. Am. Ceram. Soc.* **52** [11] 600-604 (1969).
2. J.M. Fernández Navarro. «Fundamentos de la fabricación del vidrio», pp. 127-329 en *El Vidrio*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid (España) 1991.
3. K.T. Faber. «Microcracking Contributions to the Toughness of ZrO₂ Based Ceramics», pp. 293-305 en *Advances in Ceramics vol. 12: Science and Technology of Zirconia II*, Second International Conference on the Science and Technology of Zirconia (Zirconia'83), Stuttgart (Alemania), Junio 1983. Ed. N. Claussen, M. Rhule, A.H. Heuer, The American Ceramic Society Inc., Columbus, Ohio (USA) 1984.
4. E.W. Babcock, R.A. Vascik. Libbey-Owens-Ford Glass Co. «Glass Sheet Support Frame». USA num. 334765 (17-10-1967).

8. GALLERY PROOFS

The authors will receive the respective printer's slips for proof reading, which are expected to be returned within one week. After this time, the gallery will be proofed by the Bulletin's editorial staff with no liability for errata remaining in the text.

Upon gallery proofs, no modifications of the original text can be accepted, unless the author bears the charges.

9. REPRINTS

The authors will receive, free of charge, 25 reprints plus a copy of the issue in which the article is published. Additional reprints may be ordered at the current price scales.

10. REVIEW AND PUBLISHING

The Editorial Committee will select two reviewers for any original manuscript received and will return to the authors the reviewer's comments, recommending to introduce the suggested changes.

Only original manuscripts will be accepted.

When your paper has been refereed, revised if necessary and accepted, send a disk containing the final version with the final hard copy. Make sure that the disk and hard copy match exactly. Instructions will be supplied once a manuscript has been reviewed and accepted.

Moldeo por inyección de piezas de porcelana

ANTONIO ODRIOZOLA*, MANUEL GUTIÉRREZ*, UWE HAUPT**, ALFONSO CENTENO**

* INASMET, Camino de Portuetxe, 9. Barrio de Igara. 20.009 San Sebastián. ESPAÑA.

** ARBURG, P.O.Box. 1109, D-7228 Lossburg. GERMANY.

Para ser más competitiva la Industria de Porcelana de Mesa necesita reducir sus costos de producción mediante la modernización de su tecnología. Una de las tecnologías más prometedoras es el Moldeo por Inyección de Porcelanas (PIM). El proceso de moldeo por inyección se encuentra ya bien establecido para Plásticos y es ahora cuando se está desarrollando para la fabricación de Porcelana.

La tecnología PIM conlleva la mezcla de polvos de porcelana en un 60-50% en volumen con una adecuada combinación de aditivos temporales (40-50 vol.%) compuesta por aglomerantes, lubricantes y plastificantes para crear un producto que puede conformarse por inyección en un molde. La pieza conformada sacada del molde («pieza en verde») contiene una dispersión uniforme de partículas en su interior. Los aditivos temporales son extraídos por métodos químicos y térmicos, obteniéndose la «pieza marrón» que es esmaltada y cocida para lograr el producto final.

La ventaja de este nuevo proceso se encuentra principalmente en piezas con geometría compleja. Mediante el proceso PIM piezas como, por ejemplo, tazas con asas pueden ser fabricadas en un solo paso, mientras que otros procesos necesitan la fabricación separada del asa y del recipiente y después deben unirse las dos partes. Además, el proceso PIM requiere poca inversión, puede ser totalmente automatizado y permite realizar series tan flexibles como se desee. Se estima que usando el proceso PIM puede obtenerse una reducción importante de los costes de producción de tazas respecto a otros procesos convencionales

Palabras clave: inyección, porcelana, moldeo, proceso

Injection moulding of porcelaine pieces

The tableware porcelaine industry have a strong need in reducing production costs by modernizing its technology and to become more competitive. One of the most promising technology is the Porcelain Injection Moulding (PIM). Injection moulding technology is already well established for plastics and is now being developed for the manufacture of porcelain.

Injection moulding technology involves mixing 60-50 vol.% porcelain powders with a suitable combination of organic additives (40-50 vol.%) compose of binders, lubricants, and plasticizers to create a mixture that can be shaped by injection in a die. The shaped part removed from the die («green stage») contains a uniform dispersion of powder. The binder and other unwanted additives are removed («brown stage»), the part is glazed and fired to obtain the final product.

PIM has certain advantages over other methods of forming. Crockery requiring handles or other complicated shapes can be manufactured in one step, whereas other processes require the separate fabrication of the handle and the container or different parts, and then the joining of the two parts. The PIM process have in addition the advantages of low costs of investment, the possibility to be totally automated and adapted to different series of production with stocks reduction

Key words: injection, porcelain, moulding, process.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de Moldeo por Inyección de Porcelana (P.I.M.) tiene la capacidad de producir, a costes comparativamente bajos, componentes de geometría compleja con la alta precisión del Moldeo por Inyección de Plástico. Se está desarrollando actualmente dicho proceso para piezas como tazas con asas, copas de base ancha (hueveras) y otros recipientes de geometría compleja, a los cuales se irán agregando otros diseños dadas sus amplias posibilidades.

El proceso PIM consta de cinco etapas principales: obtención de la mezcla porcelana-ligante (feed stock), moldeo por inyección de la mezcla plástica, eliminación del ligante, esmaltado y cocción. La figura 1 muestra este proceso de manera esquemática.

En este estudio se exponen las experiencias realizadas en nuestros laboratorios sobre la fabricación de tazas de porcelana

na fina obtenidas en un solo paso y se muestran las características principales del proceso.

2. MATERIAS PRIMAS: PORCELANA Y LIGANTE

Las materias primas que alimentan la máquina de inyección están constituidas aproximadamente por un 60-50 vol.% de polvos de porcelana y un 40-50 vol.% de aditivos formados por aglomerantes, lubricantes y plastificantes, que componen el sistema ligante.

2.1. Porcelana

En general, cualquier composición de porcelana puede ser procesada por PIM incluidas porcelana dura («hard porce-

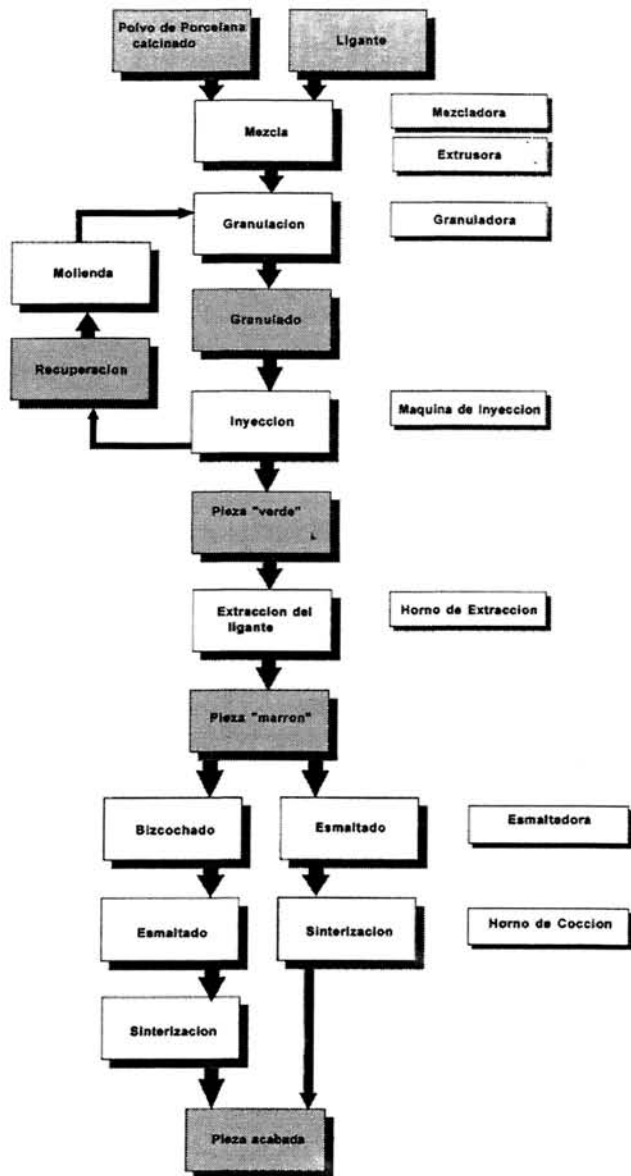


Fig. 1: Proceso de Moldeo por Inyección de Porcelana (PIM).

lain») y porcelana «bone china», sin embargo sus partículas requieren una forma lo más próxima posible a la esférica y un tamaño adecuado. Por ello, la porcelana comercial debe ser acondicionada mediante calcinación y molienda, pudiéndose utilizar también material reciclado procedente del bizcochado o cocción. En el proceso de molienda se debe lograr un tamaño de partícula inferior a 45 μm . Es deseable tener una distribución monomodal y tan estrecha como sea posible. Los productos obtenidos con dichos polvos tienen muy buenas propiedades de flujo, requieren solo pequeñas cantidades de ligante y adquieren baja contaminación en su proceso.

2.2. Aditivos

Los aditivos se incorporan a la porcelana para modificar su plasticidad de manera que pueda moldearse por inyección. Respecto al sistema ligante o aditivos, es donde mayor esfuerzo se viene realizando en estos últimos años. El coste del ligan-

te constituye una de las barreras principales para el desarrollo industrial del proceso PIM. Sin embargo, se piensa que en poco tiempo disminuya dicho coste, especialmente si se aumenta el volumen de producción.

Cada compañía desarrolla su propia formulación, que en la mayoría de los casos se encuentra patentada. Existen diversas composiciones, según la clase de material, geometría de la pieza y tipo de extracción de los aditivos, pero en general se componen de: Aglomerantes, Plastificantes, Agentes Humectantes, Lubricantes y Agentes Desmoldeantes.

En este estudio se ha utilizado un ligante comercial, cuyas características principales son:

- Composición: Termoplástico (mezcla de ceras poliolefinicas).
- Datos técnicos:
 - a) Punto de reblandecimiento: aprox. 80°C.
 - b) Densidad a 20°C.: aprox. 1 gr./c.c.
 - c) Viscosidad a 150°C.: aprox. 3000 mPas.
 - d) Cenizas: < 0,1
 - e) Solubilidad :en disolvente polar (agua, alcohol, acetona)
 - f) Amenaza al agua: Clase 0 (Decreto protección del agua en Alemania)
 - g) Color: natural.

3. PROCESO DE FABRICACIÓN

Un polvo de porcelana adecuado se combina con material termoplástico (ligante) para ser acondicionado y permitir su transporte e inyección en el molde. Tras un premezclado se granula el producto homogéneo de polvo/ligante, generalmente en forma de pastillas. A continuación, de igual manera que en la industria del plástico, el producto granulado es conformado mediante un proceso de moldeo por inyección (se calienta para formar una masa plástica de baja viscosidad y se inyecta bajo presión en un molde de acero). La mezcla adopta la forma del molde, se enfría y solidifica. El molde, que consta de dos mitades, se abre y se extrae la pieza (pieza en verde).

A continuación, el ligante es extraído casi totalmente de la pieza en verde por métodos de disolución - degradación térmica. La pieza con bajo contenido de ligante (aprox. 10%) es esmaltada y sometida a un proceso de cocción final para densificarla.

Las aplicaciones del proceso PIM se dirigen hacia grandes series de producción de componentes de geometría compleja, para piezas con un volumen de material de porcelana inyectado de hasta 50 c.c., espesor máximo de 10 mm en caso de pieza maciza y de 6mm. para pieza hueca, acabado a sus cotas finales, sin necesidad de otros procesos secundarios de unión o mecanizado.

3.1. Mezclado/Granulación

Parece imperativo que para obtener piezas consistentes se tenga que partir de un granulado homogéneo. Por homogeneidad se entiende alcanzar una producción de gránulos uniforme en tamaño y composición que facilite su alimentación y moldeo en la máquina de inyección. Así mismo, la relación de granulado nuevo/reciclado debe ser consistente, ya que el material reciclado suele degradarse durante el ciclo de moldeo.

Para evaluar las características del granulado se utilizan aná-

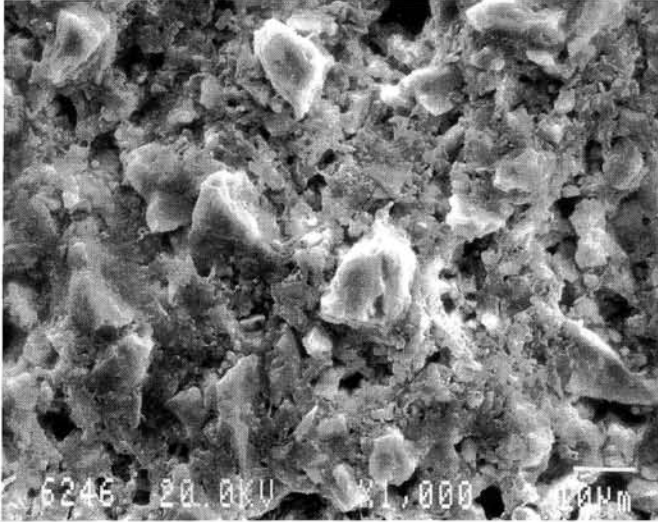


Fig. 2: Zona interior de un gránulo mostrando la dispersión de sus componentes.

lisis de observación al microscopio de la distribución de partículas dentro del volumen del producto y ensayos de viscosidad de alta velocidad de cizalladura a diferentes temperaturas.

Los aspectos a considerar en la mezcla son: la temperatura adecuada (factor crítico que es función de la composición del ligante), el control de la contaminación en el producto granulado debido al desgaste del sistema de mezcla, las proporciones y velocidades de alimentación de porcelana y ligante, el secado previo de las partículas antes de su mezcla para anular la humedad, el tamaño, forma y distribución de las partículas de partida.

Las temperaturas de mezcla y granulación habitualmente vienen condicionadas por las características viscosidad-temperatura del ligante. No es conveniente aproximarse a la temperatura de inicio de degradación del ligante (en este caso, 170-180 °C.), ni prolongar los tiempos de proceso con objeto de no alterar sus propiedades.

La mezcla en el proceso PIM consiste por lo general de 40-50 vol.% de ligante, y 60-50 vol. % de porcelana. En nuestro caso se utilizó una máquina mezcladora-amasadora de paletas, tipo doble σ , seguida de una extrusora de doble husillo-peletizadora. En la primera se realizó la mezcla porcelana-ligante a una temperatura de 135-140°C., durante un tiempo necesario (15-30 min.) para obtener un producto suficientemente homogéneo, que pudiera ser granulado posteriormente en la extrusora sin peligro de erosión o desgaste en los husillos u otras zonas de máquina. Dicho producto se alimentó a la extrusora de doble husillo a 110-115°C., en donde el material es sometido a intensos esfuerzos de cizalladura lográndose una mezcla íntima de sus componentes y obteniéndose, a la salida de la extrusora, la mezcla resultante granulada.

Las condiciones de mezclado se optimizaron para la pareja porcelana-ligante, mediante análisis de homogeneidad y comportamiento reológico de los productos resultantes. En función de los resultados se modificó el tiempo de mezcla y/o la relación ligante-porcelana realizándose ensayos de comprobación. El material granulado que no era suficientemente homogéneo se volvió a pasar por la extrusora. La fig. 2 muestra una zona observada al microscopio del producto granulado porcelana-ligante. En dicha figura pueden apreciarse partículas de porcelana, de 1 a 10 μm , rodeadas completa y uniformemente del ligante.

3.2. Moldeo por inyección

La etapa de moldeo por inyección consiste en el calentamiento de la mezcla hasta un grado adecuado de fluidez y la inyección de la misma en un molde relativamente frío, donde el material solidifica adquiriendo la forma de la taza con el asa incorporada.

Se ha utilizado una máquina ARBURG de inyección por husillo (una descripción de dicha máquina figura en el artículo de la Ref.1, anteriormente publicado en el Bol. Soc. Ceram. Vidr., 33 (5) 267-71. 1994). El cilindro y husillo están constituidos de materiales duros, capaces de soportar el efecto abrasivo de las partículas de porcelana que contiene la mezcla para inyección.

El molde utilizado se adaptó a las características de la porcelana, tales como su fragilidad y baja expansión térmica. Para ello se cuidó el acabado superficial del molde (todas las partes en contacto con el material deben estar pulidas), geometría de los rebajes y la posición de los expulsores. El molde contenía la cavidad correspondiente a una sola taza.

Existen ciertos parámetros clave que requieren un control durante la etapa de moldeo, como por ejemplo las temperaturas del molde y de fluidificación de la masa plástica (generalmente 30 ± 50 °C y 155 ± 165 °C, respectivamente, en el sistema ligante utilizado) así como la velocidad y presión de inyección (presiones de : 50 ± 100 MPa). En general es necesaria la optimización de estos parámetros según la geometría de cada componente con vistas a conseguir piezas libres de defectos.

La temperatura en el extremo de la boquilla debe controlarse para que no se produzca degradación del ligante del material. Es necesario un control de temperatura del molde para mantener las condiciones de flujo de la masa inyectada y evitar su enfriamiento durante el proceso de conformado.

Durante la obtención de tazas, dos unidades de control de temperatura aseguran una distribución de flujo de calor dentro del molde. Un control establece la temperatura más alta (para un flujo óptimo del material) en el área del bebedero, sobre la parte fija del molde, mientras que el otro control mantiene la temperatura adecuada durante la expulsión en el área del cuerpo de la taza, sobre la parte móvil del molde.

El material no debe ser inyectado rápidamente en la cavidad del molde. Esto produce una distribución no homogénea de las partículas del material en la pieza, lo que trae como consecuencia una contracción desigual de dicha pieza en la cocción. La velocidad óptima de flujo de inyección de porcelana se encuentra en el intervalo 20-70 c.c./s.

Para medir directamente la presión de inyección se utilizó un controlador de presión integrado dentro del molde. Esta información se emplea para ajustar el ciclo de moldeo. La posición óptima del controlador para poder seguir el desarrollo de presión es en el segundo tercio de la cavidad.

La duración del ciclo optimizado fue de 30 segundos (120 tazas por hora) siendo la etapa de mayor duración la de enfriamiento en el molde, de aproximadamente 20 seg.

3.3. Eliminación del ligante

El proceso de eliminación del ligante de la pieza conformada debe ser progresivo del exterior al interior de la misma y, por lo tanto, cuanto más gruesa es la pieza más difícil resulta eliminar los aditivos.

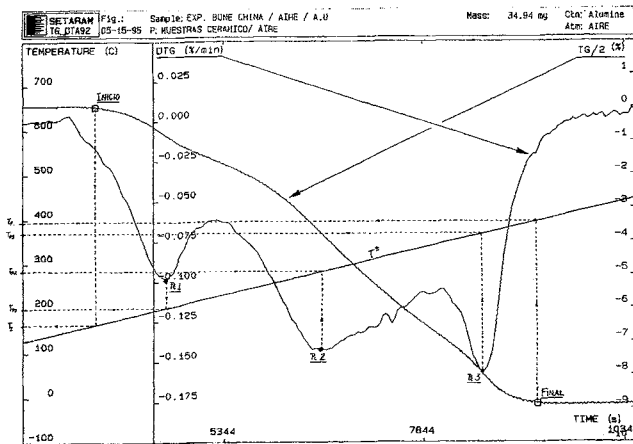


Fig. 3: Gráfico del análisis termogravimétrico de la muestra granulada porcelana-ligante.

El proceso de extracción debe adaptarse al ligante utilizado. En nuestro caso se realizó en dos etapas. En la primera se extrajo parte del ligante en medio acuoso (aprox. 30%). En la segunda etapa se eliminó, por descomposición térmica en un horno, prácticamente el resto del ligante. La primera etapa crea una porosidad abierta que facilita la rápida extracción sin defectos del resto del ligante por vía térmica. Durante el proceso térmico la curva temperatura-tiempo debe seguirse fielmente, salvo riesgo de generar defectos en la pieza, un ciclo previamente optimizado.

Para optimizar el ciclo de eliminación térmica se procedió a estudios termogravimétricos. En la figura 3 se muestra el análisis del material porcelana «bone china»-ligante. En la curva de pérdida de peso con la temperatura (TG) se observan los puntos de inicio y final del proceso de descomposición- evaporación del ligante, T_i (aprox. 160°C.) y T_f (aprox. 395°C.), respectivamente. En el mismo gráfico, la curva de la derivada de la pérdida de peso con el tiempo (DTG), muestra los picos correspondientes a las aceleraciones máximas del proceso de descomposición- evaporación, a temperaturas de T_{p1} (aprox. 200°C.), T_{p2} (aprox. 275°C) y T_{p3} (aprox. 365°C.), respectivamente.

De acuerdo con dichos estudios se diseñó el ciclo con velocidades de crecimiento lento de temperatura en zonas críticas (de hasta 5°C./h.). La zona crítica corresponde a temperaturas próximas a T_{p1} , T_{p2} y T_{p3} , en las cuales se acelera el grado de descomposición, pudiéndose provocar, si no se controla la velocidad de crecimiento de la temperatura, defectos y roturas catastróficas de las piezas a tratar. Es principalmente crítica la zona de temperatura T_{p1} , puesto que la estructura es menos porosa al principio del proceso. Esto impide la evacuación rápida de los gases procedentes de la descomposición del ligante. Por otro lado, la zona de temperatura T_{p3} es la menos crítica, por encontrarse la estructura porosa del material más abierta en el tramo final del proceso.

Habitualmente, en los procesos de eliminación térmica no se extrae totalmente el ligante sino que se detiene el proceso una vez sobrepasada la temperatura T_{p2} , dejando la pieza con un contenido de aprox. 10% del ligante total, para que tenga consistencia suficiente y pueda ser manipulada sin peligro de rotura en operaciones posteriores (esmaltado y cocción). Normalmente se elimina el resto del ligante en hornos túnel a las velocidades usuales de cocción de porcelana.

3.4. Bizcochado/Esmaltado

Con el ligante utilizado, el proceso de eliminación puede interrumpirse después de sobrepasar los 300 °C. En este estado la porcelana dura o la loza pueden ser esmaltadas.

Para otro tipo de porcelana, como la porcelana «bone china», en la que se requiere otro grado de porosidad en el esmaltado, después del proceso de eliminación de parte del ligante se continúa en un horno a temperaturas superiores a 1000 °C. En el proceso de bizcochado se elimina el ligante residual y se produce la configuración porosa deseada; a continuación se procede al esmaltado.

Entre algunos de los diferentes problemas que pueden aparecer en esta fase cabe señalar: a) restos de ligante atrapados en el material que una vez recubiertos por el esmalte dan lugar a manchas al final del proceso, b) falta de adecuación de esmaltes convencionales a las características de porosidad de la porcelana por inyección. Problemas que se resuelven seleccionando adecuadamente las formulaciones porcelana-ligante y ciclos temperatura -tiempo en el bizcochado.

3.5. Cocción

El ciclo de monococción utilizado en la fabricación de algunos tipos de porcelana, además de la sinterización sirve para fijar el esmalte de la pieza. Durante el calentamiento el componente se contrae dependiendo dicha contracción, principalmente, del volumen de ligante. Si el contenido inicial del ligante es del 40% en volumen, la pieza llega a sufrir una contracción homotética del orden del 13 % en todas sus dimensiones.

En la figura 4 se muestran las transformaciones del material de porcelana a lo largo del proceso: granulación, inyección y cocción. La taza esmaltada y cocida ha sufrido una contracción significativa como puede apreciarse en la figura. Ha estado sometida a un ciclo de cocción de 10 horas, con 30 min. de permanencia a 1.400°C.

La cocción es una operación delicada debido a que las altas temperaturas y tiempos largos de mantenimiento pueden provocar deformaciones y agrietamientos en las piezas. Por eso, durante la cocción, la geometría y el tamaño de la pieza también están restringidos. Las piezas más pesadas que unos pocos gramos precisan una «superficie de cocción», una superficie plana para soportar la pieza e impedir su pandeo. Las formas complejas requieren el diseño de estructuras soporte para la cocción.

Las densidad final de la pieza depende fundamentalmente de la granulometría de los polvos de porcelana (tamaño de partícula), aunque se consiguen valores superiores (del orden de 5 a 10 % superiores) a otros sistemas de conformado, debido a la mayor densificación en verde de este sistema de moldeo por inyección.

4. CONCLUSIONES

En los últimos 10 años la producción de platos en la Industria de la Porcelana ha sufrido fuertes avances técnicos, sin embargo la fabricación de tazas apenas ha evolucionado. Mediante el moldeo por inyección (PIM) las tazas pueden ser fabricadas en un solo paso, mientras que otros procesos necesitan la fabricación separada del asa y del recipiente, y después la unión de las dos partes. Esto representa importantes ahorros en cuanto al

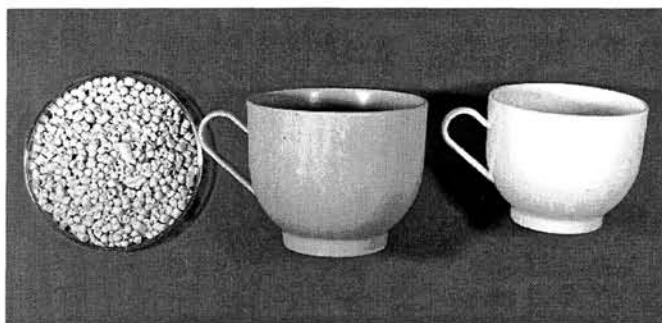


Fig. 4: Transformaciones del material de porcelana a lo largo del proceso.

tiempo total de producción, espacio, energía y principalmente de mano de obra que puede llegar hasta el 50% de reducción.

Los tiempos de moldeo de porcelana permiten una producción de 120 tazas por hora con una sola máquina. Se puede realizar el cambio de molde para otro tipo de pieza en 20 minutos. El rendimiento del proceso es de un 98 % de la producción (se estima un 2% defectuosas). La uniformidad de características de las piezas obtenidas, permite que el proceso PIM pueda aplicarse a grandes series de fabricación ($\geq 10^6$).

En resumen, el proceso PIM es un proceso flexible, económico, fácilmente automatizable y se acopla bien a las líneas actuales de fabricación. Con él se espera obtener un significativo ahorro de los costes de producción respecto a los procesos convencionales, tanto por la flexibilidad de la producción como por la disminución de la mano de obra, tiempos de fabricación y calidad de los productos. ♦

5. BIBLIOGRAFIA

1. A. Odriozola, I. Ochoa, M. Gutiérrez. «Moldeo por Inyección de Cerámicas». *Cerámica y Vidrio*. 33 [5] 267-271(1994).
2. R. M. Germán; K. F. Hens; S. T. Lin. «Key Issues in Powder Injection Moulding». *Ceramic Bulletin* 70 [8] 1294-1302 (1991).
3. B. C. Mutsuddy. «Le Moulage par Injection en Céramique». *L' Industrie Céramique* 839 [6] 436-441 (1989).
4. James S. Reed. «Plastic-Forming Processes» pp. 355-379 en *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*. John Willey & Sons, Inc, New York (1988).
5. David W. Richerson. «Shape-Forming Processes» pp. 492-496 en *Modern Ceramic Engineering*. Peter Hilton. Marcel Dekker, Inc, New York (1992).
6. G. Bandyopdhyay; K. W. French. «Injection - Moulded Ceramics: Critical Aspects of the Binder Removal Process and Component Fabrication». *Journal of European Ceramic Society* 11, 23-34 (1993).
7. U. Haupt. «Injection Molding of Porcelain». *Interceram* 44 [2] 86-87 (1995).

Recibido: 18-5-95.

Aceptado: 23-1-96.

Relación de revistas recibidas regularmente en la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio

- | | | | |
|---|---|--|--|
| ◆ Acta Geológica Hispánica | ◆ Comercio Industria | ◆ Keramische Zeitschrift | ◆ Revista de Metalurgia |
| ◆ Afinidad | ◆ Correo de la Construcción | ◆ L'Industrie Céramique | ◆ Revista de Vidrio Plano |
| ◆ Anales de Química | ◆ Equipos Productos Industriales | ◆ La Brocha | ◆ Silicates Industriels |
| ◆ Analytical Chemistry | | ◆ La Céramique Moderne | ◆ Sklář a Keramik |
| ◆ Arquitectos | ◆ Faenza | ◆ Le Vide. Les Couches Mincees | ◆ Smalto e Smaltadura-Tecnologia e Mercati |
| ◆ Boletín Geológico y Minero | ◆ Glass | | ◆ Steklo i Keramik |
| ◆ British Ceramic Transactions | ◆ Glass Physics and Chemistry | ◆ Mapfre Medicina | |
| ◆ Bulletin of the American Ceramic Society | ◆ Glass Review | ◆ Mapfre Seguridad | ◆ Tableware International |
| | ◆ Glass Technology | ◆ Materialy Ogniotrwale | ◆ The Vitreous Enameller |
| ◆ Casastile | ◆ Glastechnische Berichte | ◆ Mundo Cerámico | ◆ Tile and Brick |
| ◆ Cemento-Hormigón | ◆ Glasteknisk Tidskrift | | |
| ◆ Ceramic Abstracts | ◆ Global Ceramics Review | ◆ Ogneupory | ◆ Une |
| ◆ Ceramic Review | | ◆ Optica Pura y Aplicada | |
| ◆ Cêramica | ◆ Industrials Minerals | | ◆ Verre. Bulletin d'information |
| ◆ Cerámica Acta | ◆ Informática y Automática | ◆ Política Científica | ◆ Vidrio Latinoamericano |
| ◆ Cerámica Información | ◆ Interceram | ◆ Powder Metallurgy International | ◆ Vitriotecnia |
| ◆ Cerámica y Cristal | ◆ Journal of the American Ceramic Society | | |
| ◆ Cêramicas | ◆ Journal of the Canadian Ceramic Society | ◆ Química e Industria | ◆ World Ceramics Abstracts |
| ◆ Ceramics Japan | ◆ Journal of the Ceramic Society of Japan | ◆ Químicos del Sur | |
| ◆ Ceramics Silikaty | ◆ Journal of the European Ceramic Society | | ◆ Zeiss Information with Jena Review |
| ◆ CIC Información. Revista de la Construcción | | ◆ Reports Gov. Ind. Research Inst., Nagoya | ◆ Ziegelindustrie International |
| ◆ CIC Información. Vidrio | | ◆ Revista de Construcción | |

INAUGURACION DEL INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID



El pasado doce de Abril el ministro de Educación y Ciencia, Jerónimo Saavedra, acompañado por el Presidente de CSIC, Dr. J.M. Mato y el Rector de la Universidad Autónoma de Madrid Dr. Raúl Villar inauguró el edificio del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid CSIC, enclavado en el campus universitario de Cantoblanco.

El ICMM dirigido en la actualidad por el Pr. Dr. J.L. Sacedón Adelantado, se constituyó hace cuatro años por la integración de investigadores y personal técnico y becario procedentes de cuatro institutos del CSIC del Área de Materiales.

El nuevo centro con más 12.000 m² y cerca de 100 investigadores en plantilla, constituye por el número de investigadores y el nivel de sus instalaciones el más importante de la red de centros de Materiales que se ha ido constituyendo en el CSIC en los últimos años. En el momento actual dicha red está constituida además por los siguientes centros:

- ▼ Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona. Campus Univ. Bellaterra.
- ▼ Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón . Centro Mixto CSIC-Univ. de Zaragoza.
- ▼ Instituto de Ciencia de Materiales de Andalucía. Centro Mixto CSIC. Univ. Sevilla.
- ▼ Dentro del Área de Materiales del CSIC se integran asimismo los siguientes centros temáticos:
- ▼ Instituto de Cerámica y Vidrio
- ▼ Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y Cemento
- ▼ Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas.
- ▼ Instituto de Plásticos y Polímeros.

Con motivo de la inauguración del centro se han celebrado durante los días 20 y 21 de Mayo en la nueva sede del Instituto unas Jornadas Científicas de Inauguración cuyo programa se adjunta

- | | |
|-------------------------|--|
| ■ Massimo Altarelli: | «Consistence of two length scales in the critical behavior of systems with long range correlated disorder» |
| ■ Salvador Ferrer: | «Recent results in x-ray difraction of solid surfaces» |
| ■ Luis Vázquez: | «Scanning probe microscopy study of surface growth evolution» |
| ■ Enrique Louis: | «The ubiquitous chaos: granular metals and quantum dots» |
| ■ Klaus H. Ploog: | «Interplay between growth conditions and material quality of cubic phase GaN» |
| ■ Emilio Méndez: | «From discovery to marketing: a predictable path» |
| ■ Luis Brey: | «Skyrmions in the quantum Hall effect» |
| ■ Serafín Moya: | «Reactive coatings» |
| ■ Jean Galy: | «Li _x V ₂ O ₅ system (0 ≤ x ≤ 4): solid state-, soft- and electro-chemistry. Structural investigations by XRD, neutrons, TEM, HREM and NMR» |
| ■ John B. Goodenough: | «Electronic properties of the orthomanganites» |
| ■ Mario Nardelli: | «A century of x-ray and crystallography» |
| ■ Josep Fontcuberta: | «Chemical and structural tailoring of electromagnetic properties of perovskites: superconducting to colossal magnetoresistance» |
| ■ María Carmen Asensio: | «Electronic and surface structure determination by Synchrotron based techniques» |
| ■ Félix Vidal: | «A little-big workshop of thermal fluctuations: the superconducting transition of the copper-oxide compounds (beyond the single layered scenario)» |
| ■ Manuel Cardona: | «Raman Spectroscopy applied to the study of high T _C superconductors» |
| ■ Miguel Alario: | «High T _C materials» |
| ■ David Levy: | «Sol-gel glasses for optics and electrooptics» |
| ■ Lorena Pardo: | «Ferroelectric thin films» |
| ■ J. Krüger: | «Tailor-Made Morphologies of Polymers by Nano-Structuration: On the Structure and the Properties as revealed by SEM, Optical Microscopy and Brillouin Spectroscopy» |

En el próximo número del Boletín de la S.E.C.V. se publicará un informe extenso sobre la estructura, organización, grupos y líneas de trabajo así como los equipos e instalaciones más significativos de que dispone el ICMM.

Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Campus Universidad Autónoma Cantoblanco
E- 28049 Madrid. España. Tel.: +34 1 334900. Tax.. +34 1 370623