

RECUBRIMIENTOS REFRACTARIOS DE SAS Y BAS RESISTENTES A LA CORROSIÓN POR ALUMINIO LÍQUIDO

*Eréndira Gamón^{*1}, José Almanza¹, José Escobedo¹, Dora Cortés¹, J Torres¹*

¹ Cinvestav-Salttillo, Industria Metalúrgica 1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos, Ramos Arizpe Coahuila. México, CP. 25900

*Contacto: egamon68@gmail.com

RESUMEN

Con la finalidad de ampliar el rango de aplicación de las SAS y BAS ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a lo largo de los procesos industriales en la fundición de Al se propone recubrir refractarios mediante dos técnicas y realizar una comparación estructural entre ellas. La primera técnica empleada fue el esparado por plasma y la segunda fue mediante síntesis in-situ. Los substratos recubiertos se caracterizaron por DRX para determinar las fases formadas, estas fueron en ambos casos principalmente vítreas, los espesores observados en la técnica de esparado fueron menores a las 500 μm y en el caso de la síntesis in-situ mayores a las 500 μm ; así mismo se evaluó el método de la gota estática utilizando una aleación de Al-Si 12 % con un tiempo de permanencia de 2 h a 1000°C ; se observaron ángulos de 135° para los recubrimientos en los que se empleó un % menor de SiO_2 . Los substratos se analizaron por MEB después de haber sido expuestos a la técnica de la gota estática, los resultados indican que para la técnica de esparado a pesar de que la fase del recubrimiento es vítrea y delgada el Al no penetra a la superficie del substrato; sin embargo, en la técnica de síntesis in-situ el Al interactuaba con el recubrimiento ocasionando un desprendimiento de este y formando agrietamiento en la zona de contacto.

Palabras clave: Esparado por plasma, Síntesis in-situ, BAS, SAS, Aluminio

ABSTRACT

In order to expand the range of SAS and BAS ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ and $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) application as a refractories material in the Al casting, it was proposed using two techniques of coating and makes a comparison between them. The first technique employed was the plasma spraying and the second was the coating in-situ. The synthetically coated substrates were characterized by XRD to determine the phases formed, and these were primarily vitreous. The thicknesses observed by plasma spraying were lower to 500 microns and in the case of in-situ the coating was greater than 500 microns. A sessile drop test were performed in both coatings using an Al-12Si alloy with a residence time of 2 h at 1000°C , and it was observed angles of 135° for coatings in which SiO_2 content was lower. The substrates were analyzed by SEM after being exposed to the sessile drop test, the results indicated that for the plasma spraying technique, although the glassy phase of the coating was thin, Al did not penetrate to the surface of the substrate; however, for the technique of in-situ synthesis the Al interacted with the coating resulting in a loosening of this and forming of cracks in the contact zone.

Keywords: *Plasma Spraying, Synthesis in-situ, BAS, SAS, Aluminum*

1 INTRODUCCIÓN

En los procesos de fusión de metales, se requieren hornos recubiertos de materiales refractarios que sean resistentes a las altas temperaturas, además estos deben de contar con un coeficiente de expansión térmica bajo, estabilidad química, resistencia a los cambios bruscos de temperatura así como resistencia mecánica. Uno de los procesos metálicos de mayor demanda es la fundición de aluminio ya que de acuerdo al tipo de aleación el Al puede obtener durezas comparadas a las del acero pero con menor peso, en rango de aplicación del Al es muy amplio desde la industria de la construcción, decoración, minería, iluminación hasta en la industria aeronáutica^[1,2]. Un problema típico en la fundición de aluminio es que en la interface entre el metal líquido y el refractario se va formando una capa dura de óxidos, dicha capa reduce tanto la capacidad para fundir del horno como el tiempo de vida útil del refractario. Debido a ello el gran interés en estudiar el efecto que tienen los materiales refractarios en contacto con el aluminio líquido^[3,4,5,6,7,8]. Las SAS y BAS son conocidas por sus propiedades tales como: bajo coeficiente de expansión térmica 2.39 a $3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ de 20 a 1200°C , así como una buena resistencia al ataque por álcalis, es compatible químicamente con la alúmina y la mullita a 1760°C y por debajo de los 1554°C respectivamente. Estos compuestos pueden sinterizarse por varios métodos, sin embargo, la reacción en estado sólido es la más tradicional y es la que se aplica más en la industria ya que implica menores costos y se obtiene mayor volumen de producción^[9,10,11,12,13,14]. Actualmente en el CINVESTAV-Saltillo se ha estudiado el efecto que tienen las SAS y BAS utilizadas como composites refractarios de aluminosilicatos en donde se reportan mejoras a la resistencia química al estar en contacto con aluminio líquido. Sin embargo, se requiere un estudio más profundo de la corrosión de estas cuando son utilizadas como recubrimiento, las técnicas propuestas en este trabajo son el esparado por plasma y formación del recubrimiento in-situ.

2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Esparado por plasma

La primera etapa consistió en elaborar los substratos sobre los que se realizó el recubrimiento, esto consistió en utilizar 2 caolines y mullita con una relación de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [S1(39-43), S2(30-55) y S3(55-42) % e.p.] donde S1 caolín KT, S2 caolín EPK y S3 mullita. Posteriormente en un dado de acero se realizó el prensado de los diferentes substratos empleando una presión de 75 MPa para obtener pastillas con un diámetro de 4 cm, una vez elaborado los substratos S1, S2, S3 se sinterizaron en un horno Termolyne 35900 a 1550°C a una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Posterior a la elaboración de los substratos se procedió a obtener las SAS y BAS a partir de la siguiente reacción estequiométrica en estado sólido.

BAS



SAS



Para elaborar las SAS y BAS se utilizaron dos tipos de caolín (KT y EPK) y de acuerdo a la composición química del caolín, se agregó alúmina calcinada (Al_2O_3 Almatís, calcined alumina),

esto debido al exceso de sílice existente. Además se le añadió a cada una de las mezclas, el carbonato de bario (BaCO_3 , con 99.7 % de pureza, Solvay México), o carbonato de estroncio (SrCO_3 , Aldrich, grado reactivo) correspondiente. Las mezclas se homogenizaron en contenedores de plástico con acetona y bolas de alúmina por un periodo de 4h, y se secaron a 80 °C por 12 h. Una vez secada la mezcla se molió en un mortero de alúmina para eliminar los aglomerados existentes. Se conformaron pastillas de 4 cm de diámetro (utilizando una presión uniaxial de 75 MPa) y se sintetizaron a 1450 °C por un tiempo de 8 h, después del sintetizado se molieron en un molino de bolas de alúmina con una relación bolas/material de 2:1 por 8 h, hasta alcanzar un tamaño de partícula mayor 74 μm y menor a 88 μm . Una vez que se cuenta con las SAS y BAS se procedió a recubrir los substratos mediante espray en un Plasma Control, Surface Technologies, modelo 3710 PRAXAIR, el plasma alcanzó una temperatura de 15 mil °C con un tiempo de permanencia ultrasónico. La distancia de aplicación del substrato fue de 10 cm y se realizaron 6 aplicaciones empleando una milésima de segundo por aplicación. La alimentación al equipo (2.4 rev/min) se llevó a cabo por presión de gas (70 lb/in²) y se emplearon dos corrientes de gas (H_2 y N_2).

2.2 Síntesis in-situ

En la síntesis in-situ se preparó la mezcla de caolín (KT ó EPK) con BaCO_3 o SrCO_3 grado reactivo en contenedores de plástico con bolas de alúmina para homogenizar durante 4 h y secarlos posteriormente durante 12 h a 80 °C. Una vez obtenida la mezcla se depositó en la base de un dado de acero la cantidad necesaria para obtener el espesor de 1mm, sobre esta base se agregaron los 2 caolines S1, S2 y la mullita S3 de manera separada; se presionó a 75 MPa cada una de las diferentes configuraciones para obtener pastillas de 4 cm de diámetro y se sinterizaron a 1550 °C en un horno Termolyne a una velocidad de 5 °C/min.

3 RESULTADOS

El análisis de DRX se elaboró en un equipo Philips X'Pert 3040 radiación $\text{CuK}\alpha$. El análisis se efectuó a una velocidad de barrido de 0.02 °/s, en un intervalo 2θ de 10 a 80 °. La figura 1 muestra los patrones de DRX de los substratos sin ser recubiertos. De acuerdo a lo observado en DRX se sugiere que los substratos con la composición S3 están conformados por la fase mullita y cristobalita mientras que los de la composición S1 y S2 además de presentar las mismas fases, en la posición 2θ de 18 a 27 grados se observa un halo amorfo siendo más pronunciado para el substrato S2, este comportamiento es debido al mayor porcentaje SiO_2 .

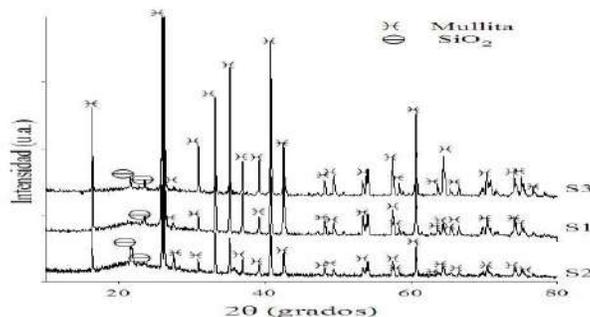


Figura 1. Patrones de DRX correspondiente a los substratos sin recubrimiento.

El exceso de SiO_2 en el sustrato con respecto a la cantidad de Al_2O_3 influye en la manera en que se depositan las SAS y BAS ya que se observó mediante MEB (microscopía electrónica de barrido) que en los sustratos S2 se formaban grietas cuando se utilizó la técnica de esparado por plasma debido a que cuando existen fases amorfas en la matriz el choque térmico es mayor. Por otro lado cuando se utilizó la técnica de síntesis in-situ, debido al exceso de SiO_2 en los sustratos S2, existió una interacción química entre las SAS y BAS. En la figura 2 se muestran los patrones de DRX correspondientes a las SAS y BAS que se elaboraron con el caolín KT y EPK. En el caso de la BAS las fases que se detectaron por dicha técnica fueron la celsiana de Ba (monocelsiana) y la hexacelsiana de Ba, ambas mezclas se estabilizaron con alúmina para que la fase predominante fuera la monocelsiana de Ba sin embargo se obtuvieron ambas fases además de observarse un pequeño halo amorfo en la posición $22-30^\circ 2\theta$ del patrón correspondiente a la BASKT.

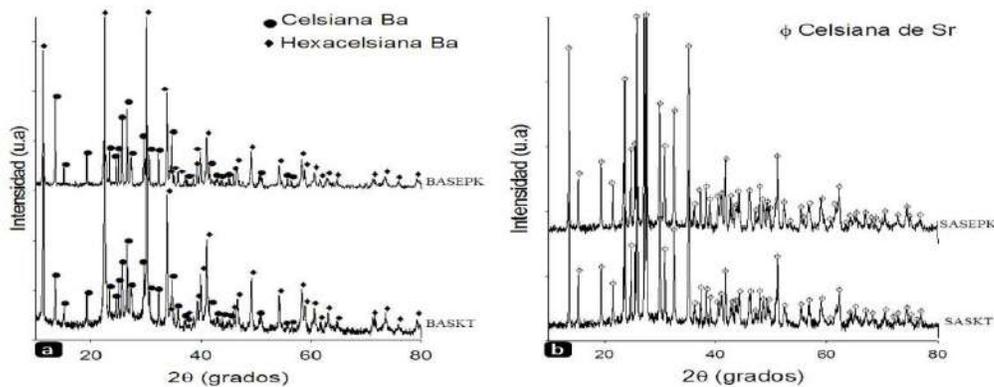


Figura 2. Patrones de DRX correspondientes de a) BAS y b) SAS.

Lo mismo se observó en el patrón correspondiente a la SASKT en la misma posición 2θ , sin embargo la fase hexacelsiana no se observó en los patrones correspondientes a las SAS. La figura 3 muestra los patrones de a) DRX S1, S2 y S3 y b) fotomicrografía de un sustrato S2 recubierto con BASKT mediante la técnica de esparado. En los patrones de DRX (a) de los sustratos S1, S2, S3 después de haber sido recubiertos, se aprecia que la película depositada sobre el sustrato es vítrea, esto debido a las altas temperaturas empleadas en el esparado, este comportamiento es el mismo en las diferentes configuraciones. Las fases cristalinas que se detectan en la figura 3(a) corresponden al sustrato ya que esta capa es lo suficientemente delgada como para detectar la base. Por otra parte los patrones de DRX correspondientes a las pruebas en síntesis in-situ sugieren que las fases que se formaron en la superficie del sustrato son mayoritariamente cristalinas, aunque se puede apreciar halos amorfos en las posiciones de $23-30^\circ 2\theta$.

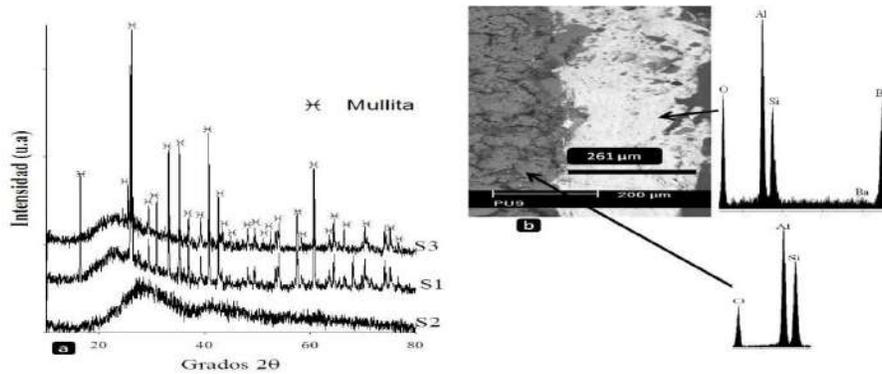


Figura 3.a) patrones de DRX y b) fotomicrografía de MEB correspondiente a los substratos recubiertos con BASKT

Los substratos recubiertos se analizaron mediante MEB para medir el espesor y morfología de la capa formada. En el caso de la síntesis in-situ se observan recubrimientos con una matriz porosa además de presentar una zona de reacción que de acuerdo a un análisis por Line Scan sugiere que la cantidad de Si disminuye desde la capa hasta el centro del substrato por lo que se sugiere es que las SAS y BAS interactúan químicamente con el SiO₂ del substrato, los espesores observados oscilaron entre 500 μm a 1mm. Mientras que en los substratos recubiertos mediante el esparado por plasma el espesor de la capa depositada fue menor a las 500 μm y la morfología del recubrimiento fue más compacta. Las pruebas de mojabilidad por medio del método de la gota estática sobre los substratos con recubrimiento se llevoacabo en un horno tubular de alta temperatura marca Thermolyne modelo 59300 equipado con un tubo de alúmina y dispositivos en los extremos para el control de la atmósfera de procesamiento. El flujo de argón para el control de la atmósfera fue de 2.5 l/min. En el interior del tubo de alúmina se sitúa un portamuestras de alúmina con la esponja de circonia para absorber el O₂ residual y sobre otro portamuestras se coloca el substrato cerámico y encima de este la aleación de aluminio (Al-Si 12.6). El registro de la medición de los ángulos de contacto se evaluó a partir de imágenes adquiridas a partir de la cámara de video, en un intervalo de 10 minutos durante el tiempo de permanencia (120 minutos) a la temperatura de 1000°C.

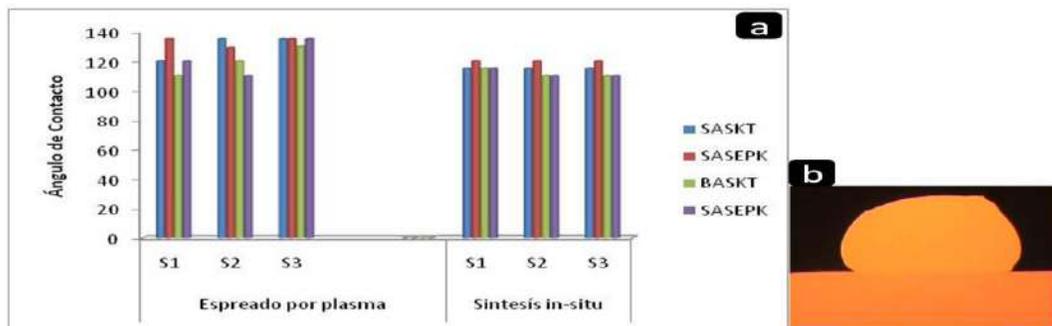


Figura 4.a) Gráfica de resultados de mojabilidad y b) Fotografía de la gota a 120 minutos.

En la figura 4 se observan las fotografías de una gota de Al con 12 %Si sobre un substrato S1 recubierto mediante esparado por plasma con SASKT, los resultados de la gota estática nos sugieren que los ángulos observados son obtusos y en todos los casos se trata de recubrimientos no mojables. Los valores en la síntesis in-situ figura 4(a) se observa que se obtuvieron valores de

110° a los 120°, mientras que en el caso de esparado por plasma la mayoría de los ángulos observados fueron de aproximadamente 135°, estos valores son menores a los reportados por otros investigadores^[15] en substratos en donde se utiliza las BAS como mezcla para formar un compuesto. Sin embargo el ángulo de contacto que se obtuvo en este caso es mayor a los observados sobre substratos de mullita (109.14°). Las fotomicrografías de MEB observadas después de la prueba de la gota estática sugieren que sobre substratos recubiertos con esparado no penetra el Al y en el caso de la síntesis se observa que el Al tubo una reacción con la superficie y que existió un intercambio de materia.

3 CONCLUSIONES

Los espesores observados en la técnica de esparado fueron menores a las 500 µm y en el caso de la síntesis in-situ de 500 µm hasta 1.4 mm; el estudio sugiere que dependiendo de la cantidad de SiO₂ libre la interacción entre el substrato y el recubrimiento varia siendo mayor cuando existe más SiO₂ libre. De acuerdo a los resultados de la gota estática se observaron ángulos de 135° para los recubrimientos en los que se empleó un % menor de SiO₂. Además los resultados indican que para la técnica de esparado a pesar de que la fase del recubrimiento es vítrea y delgada el Al no penetra hasta el substrato, sin embargo en la técnica de síntesis in-situ el Al interactuó con el recubrimiento ocasionando un desprendimiento de este y formando agrietamiento en la zona de contacto.

4 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASM Specially Handbook. Aluminum and Aluminum Alloys. Edited by J. R. Davis and Associates. ASM International.
2. Polmear, J.I., "Light Alloys Metallurgy of the light metal", Metallurgy and Materials Science. 2da Edition, pp 288, 1989.
3. M Oliveira, S. Agathopoulos, J. M F. Ferreira, "Reactions at the interface between Al₂O₃-SiO₂ ceramics with additives of alkaline-earth oxides and liquid Al-Si alloy" Materials Research Society, vol. 17, pp. 641-647, 2002.
4. Mallahevrđi, S. Afshar, and C. Allaire, "Additives and the Corrosion Resistance of Aluminosilicate Refractories in Molten Al-5Mg", JOM, pp. 30-34, 1998.
5. PingShen, Hidetoshi Fujii, Taihei Matsumoto, and Kiyoshi Nogi, "Reactive Wetting of SiO₂ Substrates by Molten Al", Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 35 A, pp 583-588, 2004.]
6. M. Oliveira, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira, "The influence of BaO additives on the reaction of Al₂O₃-SiO₂ ceramics with molten Al and Al-Si alloys", ActaMaterialia, pp. 1441-1451, 2002.
7. M. Yan, Z. Fan, "Durability of materials in molten aluminum alloys", Journal of Materials Science, Vol. 36, pp 285-295, 2001.
8. Claude Allaire, Paul Desclaux, "Effect of Alkalies and of a Reducing Atmosphere on the Corrosion of Refractories by Molten Aluminum", Journal American Ceramic Society, 74[11], pp. 2781-85, 1991.

-
9. Yen-Pei-Fu, "Solid-State Synthesis of Ceramics in the BaO-SrO-Al₂O₃-SiO₂System, Ceramics International", 30, pp. 41-45, 2004.
 10. Lee, K.-T., P.B. Aswath, "Kinetics of the Hexacelsian to Celsian Transformation in Barium Aluminosilicates doped with CaO", International Journal of Inorganic Materials, 3, pp. 687-692, 2001.
 11. Nordmann, A., Y.-B. Cheng, B.C. Muddle, "Preparation of Dispersed Zirconia Barium Aluminosilicate Composites", Journal of the European Ceramic Society, 15, pp. 787-794, 1995.
 12. Allameh, S.M. and K.H. Sandhage, "Synthesis of Celsian (BaAl₂Si₂O₈) from Solid Ba-Al-Al₂O₃-SiO₂ Precursors: I, XDR and SEM/EDX Analyses of Phase Evolution", Journal of American Ceramic Society, 80(12), pp. 3109-3126, 1997.
 13. Lansmann, V., M. Jansen, "Application of the Glass-Ceramic Process for the Fabrication of Whisker Reinforced Celsian-Composites", Journal of Materials Science. 36, pp. 1531-1538, 2001.
 14. Bahat, D., "Kinetic Study on the Hexacelsian-Celsian Phase Transformation", Journal of Materials Science, 5, pp. 805-810, 1970.
 15. OrtizCobarrubias, Karla Esther, "Estudio de la mojabilidad y corrosión por aluminio en compósitos de BaAl₂Si₂O₈-Al₆Si₂O₁₃-ZrO₂", Tesis de Maestría, pp. 60-68, 2009.