

Soldadura cerámica para la reparación de hornos de coque siderúrgico

H. Lobato

Trabajo Final de Graduación

UNMDP

Facultad de Ingeniería

Departamento de Materiales

Octubre 2 de 2006



RINFI es desarrollado por la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución- NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

RESUMEN

En muy diversas industrias –acero, metales no ferrosos, vidrio, cemento- las operaciones habituales producen un deterioro progresivo de origen térmico, mecánico y/o químico de los materiales refractarios de hornos y otros equipamientos. El proceso de **soldadura cerámica** se presenta como un atractivo método de reparación en caliente de revestimientos refractarios de hornos industriales. Consiste en la proyección a alta temperatura de una mezcla de soldadura cerámica en polvo mediante una corriente gaseosa rica en oxígeno sobre el material refractario dañado. La mezcla de soldadura está constituida por agregados gruesos refractarios y un combustible sólido (finas partículas oxidables metálicas y no metálicas).

En el presente trabajo se ha implementado una metodología para la reparación por soldadura cerámica a escala laboratorio de ladrillos de sílice KN de uso en hornos de coque siderúrgico.

Se optó por un sistema de aplicación abierto tipo venturi y se construyó un equipo adaptando un dispositivo comercial empleado para otros usos. Se seleccionó una disposición del sustrato a puerta del horno cerrada con la doble ventaja de permitir mantener constante la temperatura del sustrato durante la proyección y confinar el material proyectado al área de reparación. Las variables experimentales establecidas fueron: corriente gaseosa: O₂; presión de entrada de O₂: 4,5 bar; distancia de proyección: 8 cm; temperatura del sustrato: 1000 °C; programa de calentamiento: 15 °C/min hasta 800 °C; 5 °C/min hasta 1000 °C, 60 min a 1000 °C (15 min de estabilización); enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

Con la metodología implementada se evaluaron dos polvos de soldadura comerciales (A y B) empleados en la reparación de revestimientos refractarios de sílice (que difieren en sus características granulométricas, contenido de fases refractarias y contenido y tipo de material oxidable) y dos mezclas de soldadura diseñadas a partir de estos polvos por modificación del tamaño medio de partícula refractaria y variación del contenido de combustible sólido, respectivamente.

Para la validación del método se utilizó un ladrillo refractario de sílice post-mortem de un horno de coque siderúrgico reparado en Planta por soldadura cerámica (provisto por la industria) comparando los resultados de su evaluación con los de las reparaciones realizadas en el laboratorio.

Los dos polvos de soldadura comerciales se caracterizaron por análisis granulométrico por tamizado, análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/ATG), análisis cualitativo y semicuantitativo (ajuste Rietveld) de fases por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (SEM). Las masas de reparación obtenidas

en el laboratorio a partir de los polvos comerciales y mezclas diseñadas se caracterizaron por medidas de densidad y porosidad aparentes (método de Arquímedes en agua) análisis cualitativo por DRX y análisis por microscopías óptica y electrónica de barrido (SEM). El análisis microestructural de las interfases ladrillo de sílice/masa de soldadura se realizó por microscopía electrónica de barrido (SEM). La masa de soldadura del ladrillo post-mortem se caracterizó por medidas de densidad y porosidad aparentes, análisis cualitativo por difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Su interfase se analizó por SEM.

Se realizó un estudio térmico de las masas de reparación obtenidas para analizar la evolución de las fases generadas inmediatamente después de la reparación: las muestras fueron tratadas a 1200 °C durante 16 h. El análisis de las fases en función del tiempo se realizó por DRX.

El polvo comercial con granulometría más fina y distribución más ancha (B) resultó en una reparación de calidad superior. La granulometría de uno de los polvos (C) diseñado a partir del A, con el fin de evaluar la disminución del tamaño de partícula de los agregados refractarios presentes, resultó excesivamente fina, se produjo rebote de la totalidad de las partículas y el sustrato refractario resultó dañado por erosión. Al evaluar el otro polvo (D) diseñado con el objetivo de minimizar el contenido de aluminio del polvo comercial más fino (B), se logró una operación más controlada y la masa de reparación obtenida fue de calidad similar.

Las masas de soldadura inmediatamente después de las proyecciones resultaron muy poco cristalinas con alta cantidad de fase vítrea silícea y con silicio residual. Las porosidades de las masas de soldadura resultaron cuantitativamente similares con diferencia en el tamaño de los poros presentes. Todas las interfases de reparación entre los sustratos refractarios y las masas de soldadura presentaron buena continuidad estructural.

Las mismas masas de soldadura después del tratamiento térmico presentaron un aspecto muy similar a las del ladrillo post-mortem: coloración más clara y estratificación, y evolucionaron a las mismas fases cristalinas: cristobalita, tridimita y escasa cantidad de cuarzo, junto a silicio residual. La cantidad de puentes sólidos por soldadura cerámica aumentó significativamente resultando, en todos los casos, muy difícil distinguir la interfase de reparación.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCION | 1 |
| 1.1. Descripción del proceso de soldadura cerámica, materiales y evaluación | 2 |
| 1.2. Dispositivos de aplicación de mezclas de soldadura | 5 |
| 1.3. Variables de proceso | 7 |
| 1.4. Refractarios de sílice | 8 |
| 1.5. Métodos convencionales de reparación de materiales refractarios | 9 |
| 1.6. Objetivos | 11 |
| 2. PARTE EXPERIMENTAL | 11 |
| 2.1. Materiales | 11 |
| 2.2. Caracterización | 11 |
| 2.2.1. Polvos comerciales | 11 |
| 2.2.2. Sustratos refractarios | |
| 2.2.3. Masas de reparación e interfases | 12 |
| 2.3. Diseño de mezclas para soldadura cerámica | 13 |
| 2.4. Evolución térmica de las masas de reparación | 13 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 14 |
| 3.1. Caracterización de los polvos comerciales | 14 |
| 3.1.1. Análisis granulométrico | 14 |
| 3.1.2. Análisis cualitativo y semi-cuantitativo por difracción de rayos X, DRX | 16 |
| 3.1.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico, ATD/ATG | 18 |
| 3.1.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido, SEM | 19 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2. Diseño de mezclas para soldadura cerámica | 20 |
| 3.3. Estudio del ladrillo de sílice post-mortem reparado por soldadura cerámica en Planta | 21 |
| 3.4. Implementación de una metodología para el estudio de soldadura cerámica a escala laboratorio | 24 |
| 3.4.1. Selección del sistema de proyección de la mezcla de soldadura | 24 |
| 3.4.2. Equipo de proyección | 25 |
| 3.4.3. Disposición del sustrato refractario | 25 |
| 3.4.4. Selección de las condiciones experimentales | 27 |
| 3.5. Estudio de las reparaciones obtenidas por soldadura cerámica en el laboratorio | 32 |
| 3.6. Evolución térmica de las masas de reparación | 39 |
| 4. CONCLUSIONES | 44 |
| <hr/> | |
| 5. REFERENCIAS | 47 |
| <hr/> | |
| ANEXOS | 49 |
| Anexo I. Hoja técnica del polvo de silicio comercial; hoja técnica del polvo de soldadura comercial | 49 |
| Anexo II. Norma DIN 1089 (ladrillos de sílice para hornos de coque siderúrgico) | 52 |
| Anexo III. Fichas de DRX de cristobalita, tridimita, cuarzo, mullita, alúmina, silicio y aluminio | 54 |

1. INTRODUCCIÓN

En muy diversas industrias –acero, metales no ferrosos, vidrio, cemento- las operaciones habituales producen un deterioro progresivo de origen térmico, mecánico y/o químico de los materiales refractarios de hornos y otros equipamientos. Resulta entonces de fundamental importancia, tanto por los altos costos involucrados como desde el punto de vista medioambiental, contar con procesos de reparación que permitan extender la vida útil de un revestimiento refractario sin la necesidad de realizar recambios parciales de los mismos.

El proceso de **soldadura cerámica** se presenta como un atractivo método de reparación en caliente de revestimientos refractarios de hornos industriales. Permite realizar muy diversos tipos de reparación que incluyen sellado de fisuras, grietas y juntas de expansión o ladrillos separados, paredes desalineadas cóncavas o convexas, llenado de agujeros o de superficies de revestimiento deterioradas por pérdida de fragmentos por choque térmico o por desgaste por abrasión o erosión, sellado de escalones entre estructuras de ladrillos viejos y nuevos. Muchas son las ventajas que presenta esta técnica, entre ellas: permite reparar defectos de cualquier tamaño y localización, puede ser integrada fácilmente a una rutina de mantenimiento y se realiza a las altas temperaturas de operación de los hornos, reduciéndose al mínimo los costos operacionales debido a las paradas de Planta. Si bien los costos involucrados en el proceso de soldadura en sí mismo son mayores que los correspondientes a otros métodos convencionales de reparación de materiales refractarios, se ven compensados tanto por la duración de las reparaciones, como por presentar una alta resistencia mecánica inmediatamente después de la aplicación permitiendo la rápida puesta en marcha del horno [1]. Todos los materiales refractarios se pueden reparar por soldadura cerámica. Sin embargo, cada tipo de refractario requiere calidades específicas de materiales de reparación y métodos de aplicación particulares. En todos los casos, es necesario tener en cuenta, además, la evolución de la condición superficial y el grado de preparación de la superficie del sustrato a reparar [2].

El método de reparación por soldadura cerámica fue desarrollado, y originalmente diseñado, para hornos de la industria del vidrio debido a las dificultades de ejecución y deficiencias de los métodos de reparación convencionales que involucran cambio de ladrillos dañados, entre otros. En este contexto, el grupo vidriero belga Glaverbel S. A. inició en los '70 el desarrollo de un proceso de reconstitución de material refractario dañado sin necesidad de interrumpir la operación de los hornos de vidrio. Este desarrollo resultó en el proceso de reparación en caliente llamado soldadura cerámica. En una

primera etapa se aplicó en hornos del propio grupo y los resultados obtenidos mostraron la viabilidad de extender su uso a otros hornos y equipamientos con revestimientos refractarios. En 1977 esta técnica se evaluó en hornos de coquización en la industria del acero inglesa y en 1979 se introdujo en Estados Unidos como método de reparación de paredes de hornos de coque siderúrgico. Sin embargo, por sus costos y la falta de experiencia en las técnicas de aplicación, su uso se extendió recién en la última década a Canadá, Europa, Japón y América Latina. Desde entonces, el proceso ha evolucionado para su aplicación en otras industrias tales como las del aluminio, cobre, cemento y fundiciones [3, 4].

1.1. Descripción del proceso de soldadura cerámica, materiales y evaluación

El proceso de reparación por soldadura cerámica consiste en proyectar sobre un material refractario dañado, y a alta temperatura, una mezcla de soldadura en polvo. Esta contiene materiales refractarios de composición similar a la del sustrato refractario a reparar y partículas combustibles (metálicas y no metálicas) finamente divididas las cuales actúan como agentes exotérmicos en el proceso. Las partículas combustibles usadas también deben ser tales que al producirse la combustión formen óxidos compatibles químicamente con el sustrato refractario. La proyección del polvo se realiza mediante corriente de oxígeno o de una mezcla oxígeno/aire, de acuerdo a la calidad de la reparación que se desee obtener. Una descripción simplificada del mecanismo operante se da a continuación. A la temperatura del horno en una atmósfera rica en oxígeno, las partículas combustibles proyectadas sobre la superficie del sustrato refractario dañado se oxidan liberando calor (reacciones altamente exotérmicas) alcanzándose localmente temperaturas del orden de 2000-2500 °C [1-10]. Estas elevadas temperaturas producen la fusión parcial de la superficie del sustrato y de las partículas refractarias de la mezcla de soldadura posibilitando la formación de uniones cerámicas entre ambos que, junto a la similitud de sus propiedades, hacen tan eficaz el proceso aumentando la duración de las reparaciones hasta años antes de fallar. El material de reparación se aplica sucesivamente en capas sobre el área hasta alcanzar el espesor deseado. Las temperaturas de aplicación cubren un amplio rango que va desde temperatura ambiente hasta 1700 °C [5].

En la **Figura 1** se muestra una fotografía tomada durante la aplicación de una mezcla de soldadura cerámica.



Figura 1. Aplicación de la mezcla de soldadura cerámica [11].

En el caso particular de reparación de hornos industriales cuyo revestimiento refractario está constituido por ladrillos refractarios de sílice, como es el caso de hornos de producción de coque siderúrgico, la carga refractaria utilizada consiste de sílice (SiO_2) en sus formas polimórficas cristalinas (cuarzo, cristobalita, tridimita) o en estado vítreo y el combustible sólido agregado son partículas muy finas de silicio (Si) y/o aluminio (Al) en pequeñas cantidades que reaccionan con el oxígeno según las ecuaciones (1) y (2) [3].



Una composición típica de una mezcla de soldadura cerámica para la reparación de revestimientos refractarios de sílice empleados en la construcción de hornos de coque siderúrgico es: 87% SiO_2 , 12% Si, 1% Al.

El uso de aluminio en las mezclas de soldadura cerámica es muy adecuado cuando existe la necesidad de realizar reparaciones a temperaturas relativamente bajas (600-900 °C) debido a la alta exotermia de su reacción de oxidación (408 kcal/mol) y a su temperatura de oxidación (~600°C) menor que la del silicio (900-1200 °C). Sin embargo, su uso en las mezclas para reparación por soldadura cerámica de sustratos de sílice se ve limitado. Por un lado, en la masa de reparación puede prevalecer una cantidad de alúmina formada por la oxidación del aluminio, mayor a la presente en un refractario de sílice (< 1%), obteniéndose diferentes propiedades físicas entre el sustrato y la masa de reparación y disminuyendo la eficacia del proceso. Por otra parte, puede conducir a elevadas velocidades de reacción generando sobrecalentamiento de la zona adyacente a la de reacción y disminuyendo la viscosidad, lo cual provoca que la capa depositada fluya con relativa facilidad sobre el sustrato. Cuando esto ocurre, la correcta aplicación de la carga se dificulta produciendo reparaciones altamente porosas y con un acabado superficial pobre [8].

Además de la composición de las mezclas de soldadura, sus características granulométricas inciden fuertemente en la eficacia del proceso y en la calidad de las reparaciones obtenidas. La mayor parte de la información está protegida por patentes y existen ciertas discrepancias entre las disponibles. En una patente inglesa (BP N° 1330894), se encuentra que el tamaño medio de las partículas refractarias debe ser mayor que el correspondiente al material oxidable y el ancho de la distribución debe superar un valor mínimo con tamaños medios de las partículas refractarias y oxidables de 500 y 50 μm , respectivamente. Una distribución amplia de tamaños contribuye a la formación de reparaciones duraderas, menos porosas y con menor cantidad de fisuras que las producidas usando partículas refractarias de tamaño más uniforme (distribución angosta). En otra patente [8] se indica que se logran altas calidades de reparación al proyectar partículas con una distribución de tamaños estrecha. Por un lado, al eliminar las fracciones más gruesas de las partículas refractarias se facilita el flujo del polvo de soldadura a través del sistema de transporte, se obtiene mejor calidad superficial y disminuye el rebote y, por otro, eliminando los finos aumenta la eficiencia de las reacciones de oxidación debido a que los agregados refractarios finos pueden generar una acción de barrera recubriendo las partículas oxidables e impidiendo que el oxígeno llegue a su superficie.

En las zonas de los revestimientos refractarios sometidas a choque térmico, como es el caso de las puertas de hornos, la mezcla agregada debe permanecer como SiO_2 vítrea luego de la proyección para obtener bajos módulo de Young ($E = 10\text{-}14 \text{ GPa}$) y coeficiente de expansión térmica ($\alpha < 0,1\%$ a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$). Para lograr estas propiedades se han diseñado mezclas de soldadura cuyo agregado refractario consiste de sílice en estado vítreo y se debe prever que la zona reparada permanezca a baja temperatura para evitar la devitrificación de la masa de reparación obtenida.

Otros tipos de mezclas de soldadura se aplican, aunque en menor grado, en otros campos de la industria. Por ejemplo, materiales basados en magnesia (MgO) y/o alúmina (Al_2O_3) se emplean en la reparación de revestimientos refractarios de cucharas en las industrias del acero y del cobre. En esta última, ladrillos refractarios de cromo-magnesia y magnesia-cromo son recomendados frente a los ladrillos de sílice o silicoaluminosos. En las mezclas de reparación de refractarios en la industria de los metales no-ferrosos se puede usar carburo de silicio (SiC) [5].

Para evaluar distintas masas de soldadura habitualmente se emplean técnicas en las que se miden su resistencia a la compresión en frío, permeabilidad de gases, densidad y porosidad aparentes, porcentaje de partículas oxidables sin reaccionar [12], pero no existen métodos normalizados para medir la adhesión en la interfase

sustrato/masa de soldadura debido a complicaciones experimentales sobre todo para su evaluación en caliente.

1.2. Dispositivos de aplicación de mezclas de soldadura

Las máquinas que se han desarrollado para realizar reparaciones por soldadura cerámica son simples y seguras de operar. Consisten de un contenedor de la mezcla en polvo, un sistema de arrastre del material, equipos de control y una lanza refrigerada con agua para proyectar el material. Se pueden categorizar en dos tipos: **máquinas presurizadas y máquinas abiertas tipo venturi** [12]. En la **Figura 2** se presenta un esquema de ambos sistemas.

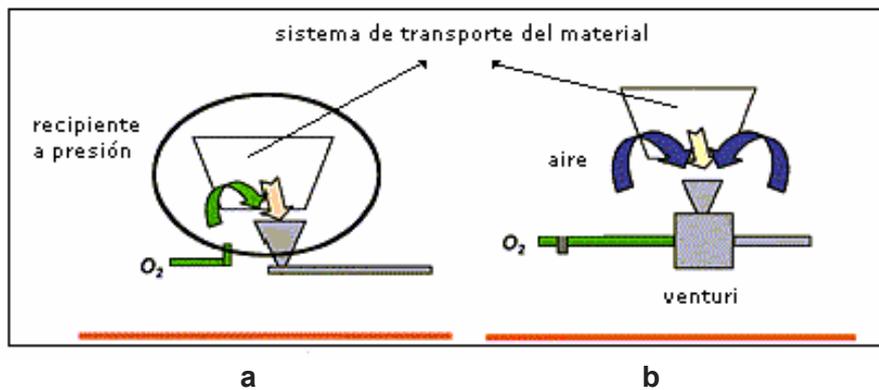


Figura 2. Sistemas de aplicación: presurizado (a); abierto tipo venturi (b).

La máquina presurizada utiliza una tolva a presión con oxígeno puro que transporta la mezcla a la zona a reparar. Este tipo de sistema no tiene ninguna abertura directa a la atmósfera, de modo que no arrastra aire en la corriente de material. Además, al ser un sistema presurizado, no es sensible a las diferencias de presión que se generan al elevar la lanza de reparación a determinada altura, pudiendo reparar defectos en cualquier ubicación dentro del horno.

El sistema abierto utiliza una corriente de oxígeno para transportar la mezcla de soldadura a través de un sistema venturi (**Figura 3**) que consta de dos tubos 1 y 2 (diámetro 1 > diámetro 2) unidos por un tramo cónico (1') en el cual se dispone un tubo t, que se introduce en el recipiente que contiene el material a proyectar.

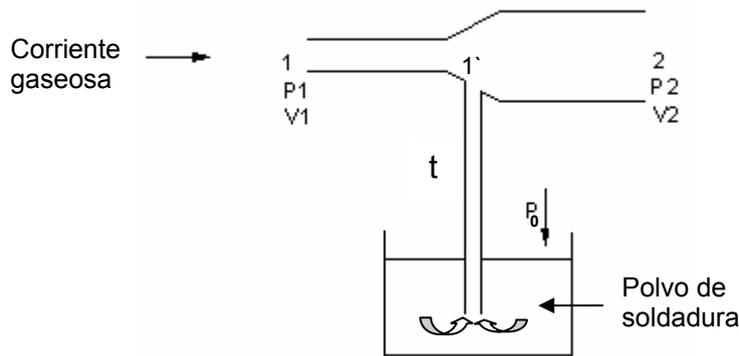


Figura 3. Esquema del sistema de aspiración venturi.

La corriente gaseosa circula por el tubo 1 con velocidad V_1 y presión P_1 y, al pasar al tubo 2, adquiere velocidad V_2 y presión P_2 . Aplicando la ecuación de continuidad (3) entre los puntos 1 y 2 del sistema resulta $V_1 > V_2$ y por la ecuación de Bernoulli (4) (conservación de la energía mecánica aplicada a la circulación de un flujo estacionario, no viscoso, incompresible entre dos puntos cualesquiera ubicados sobre una misma línea de corriente) se registra que $P_1 < P_2$.

$$A_1 \cdot V_1 = A_2 \cdot V_2 \quad (3)$$

$$P_i + \rho \cdot g \cdot z_i + \frac{1}{2} V_i^2 = \text{cte.} \quad (4)$$

siendo P_i la presión estática; $\rho \cdot g \cdot z_i$ la presión hidrostática; $1/2 V_i^2$ la presión dinámica, ρ la densidad del fluido, g la aceleración de la gravedad, z_i la posición horizontal y A_1 y A_2 las áreas transversales de los tubos 1 y 2, respectivamente.

La presión en el punto 1' se mantiene menor a la atmosférica P_0 (igual a P_2) que se ejerce sobre la superficie del polvo de soldadura ubicado en el recipiente, generando así una diferencia de presión a través del tubo t , y provocando el ascenso de polvo, que se incorpora a la corriente gaseosa y se proyecta a través del tubo 2. Este sistema arrastra aire atmosférico junto con la mezcla de soldadura como parte del efecto venturi. El aire que ingresa con el material provoca un aumento de 50-75 % en la velocidad de las partículas. Este incremento interfiere con la completa combustión de las partículas, afectando a la reparación en dos aspectos: aumento de rebote de la mezcla y deterioro de las propiedades físicas de la masa de reparación. Adicionalmente, el nitrógeno del aire disminuye la efectividad de la combustión de las partículas. Debido a que los sistemas venturi son sensibles a las diferencias de presión, la longitud a la cual se debe elevar la lanza de reparación es un factor limitante en el uso de este sistema.

Con equipos industriales el caudal másico de material proyectado que se alcanza con un sistema cerrado es de 0,9 kg/min, mientras que con un sistema abierto se alcanzan caudales de 0,7-11,3 kg/min.

En la elección del tipo de máquina para realizar una reparación por soldadura cerámica se deben tener en cuenta diversos factores. Las consideraciones típicas son tiempos de aplicación, calidad de la reparación y riesgo de una posible contaminación. El sistema abierto, a pesar de las desventajas señaladas, resulta muy adecuado cuando el factor limitante es el tiempo y el riesgo de contaminaciones es bajo [12].

1.3. Variables de proceso

Los principales factores a considerar y analizar que afectan la calidad y el comportamiento de la soldadura son:

- tipo, características granulométricas y contenido del material refractario y de los materiales oxidables en la mezcla de soldadura
- relación de caudales: $Q_{\text{gas de transporte}} / Q_{\text{partículas proyectadas}}$
- temperatura del sustrato refractario a reparar
- velocidad y distancia de proyección

Para la selección del tipo de materiales que constituyen la mezcla de soldadura cerámica se debe conocer cual es el material refractario a reparar y, en base a éste, seleccionar la carga refractaria y el combustible sólido considerando que una vez aplicados permitan obtener propiedades similares a las del sustrato. Además, se debe tener en cuenta la distribución de tamaños y el tamaño medio de partícula tanto de los agregados refractarios como del combustible sólido que constituyen la mezcla. Para optimizar el proceso, el combustible debe ser confinado al área de reparación y las corrientes convectivas que puedan existir en el horno deben ser minimizadas ya que pueden desviar el flujo de material. El porcentaje de oxígeno utilizado debe ser al menos igual al requerimiento estequiométrico para la reacción de oxidación del combustible de la mezcla, cuidando de no aumentar el flujo hasta un nivel tan alto como para producir explosión espontánea debido al alto calor liberado. Teniendo en cuenta estas variables, es posible diseñar mezclas de polvos para la reparación por soldadura cerámica de materiales refractarios de distinta composición con exigencias diversas (resistencias al choque térmico o a la corrosión, estabilidad a distintas temperaturas).

1.4. Refractarios de sílice

Los ladrillos refractarios de sílice son muy estables en el rango de temperatura comprendido entre 600-1450 °C y comúnmente se emplean en revestimientos de hornos de coque siderúrgico. La sílice existe en tres formas polimórficas: cuarzo, tridimita y cristobalita. La estructura de los cristales está constituida por diferentes arreglos espaciales de tetraedros de SiO₂ y cada polimorfo presenta dos o más subformas (α : de baja, β : de alta) que tienen mayor simetría al incrementar la temperatura de estabilidad. En la **Tabla 1** se presentan los rangos de estabilidad termodinámica de los distintos polimorfos.

Tabla 1. Rangos de estabilidad de los polimorfos de sílice.

| Polimorfo | Rango de estabilidad (°C) | Temperatura de inversión (°C) |
|--------------|---------------------------|---|
| Cuarzo | T.A - 870 | 573 $\alpha \leftrightarrow \beta$ |
| Tridimita | 870 - 1470 | 117 163 $\alpha \leftrightarrow \beta_1 \leftrightarrow \beta_2$ |
| Cristobalita | 1470 - 1726 | 200-275 $\alpha \leftrightarrow \beta$ |

Las transiciones entre las distintas subformas $\alpha \leftrightarrow \beta$ son del tipo desplazativas, mientras que las correspondientes a los polimorfos principales son reconstructivas. Estas ocurren más rápidamente en calentamiento, dándose muy lentamente en enfriamiento por lo cual muchas veces se considera que no ocurren. La transformación desplazativa $\alpha \rightarrow \beta$ cuarzo a 573 °C tiene asociado un gran cambio de volumen ($\Delta V: +0,8 \%$). El ciclado térmico de un cuerpo que contenga cuarzo alrededor de esta temperatura genera fisuras con el consiguiente deterioro de sus propiedades mecánicas. Por esta razón se debe controlar rigurosamente el calentamiento de un refractario de sílice desde temperatura ambiente hasta 600 °C. A mayor temperatura los ladrillos de sílice poseen muy baja expansión térmica y excelente resistencia al choque térmico hasta 1500 °C, pudiendo soportar cargas hasta temperaturas cercanas al punto de ablandamiento. Los ladrillos de sílice se pueden clasificar en densos (1,85 g/cm³) o superdensos (1,97 g/cm³). En la **Tabla 2** se detallan algunas propiedades de ambas calidades [13].

Tabla 2. Propiedades de refractarios de sílice.

| | Denso | Superdenso |
|--|---------|------------|
| Composición (%P) | | |
| SiO ₂ | 95,5 | 96,5 |
| Al ₂ O ₃ | 0,8 | 0,7 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,4 | 0,35 |
| CaO | 2,4 | 2,1 |
| Na ₂ O + K ₂ O | 0,25 | 0,25 |
| Porosidad aparente (%) | 18,5-23 | 14,5 |
| Densidad del bulk [g/cm ³] | 1,85 | 1,97 |
| Compresión en frío [MPa] | 33 | 80 |
| Refractariedad [°C] | 1710 | 1710 |

Las paredes de los hornos de coque siderúrgico están construidas de ladrillos refractarios de sílice. Tienen una altura de 4 a 7 metros y una longitud de 14 a 20 metros. Como resultado de una operación continua dichas paredes se ven expuestas a tensiones de origen mecánico, térmico y, en menor grado, a ataque químico (durante el proceso de coquización se desprende alquitrán, benceno y otras sustancias químicas). La carga y descarga del horno que se realizan mediante un pistón generan desgaste por abrasión y considerables esfuerzos compresivos sobre las paredes del horno, especialmente cuando la contracción del carbón durante el ciclo de coquizado es baja. Las tensiones de origen térmico generadas por la carga del carbón, y el ingreso de aire en el extremo opuesto del horno originan sobre las paredes finas fisuras, grandes grietas y zonas dañadas que aumentan de tamaño con los ciclos de operación produciendo el deterioro continuo del revestimiento refractario [1].

1.5. Métodos convencionales de reparación

Además del recambio parcial de ladrillos de pared, otros métodos tradicionalmente utilizados para la reparación de revestimientos refractarios son pulverización húmeda (wet spraying), emparchado (patching) y proyección con pistola a presión (gunning). Si bien estos métodos poseen ciertas ventajas, presentan serios inconvenientes que conducen a una limitada vida útil de la reparación y, así, ocasionan grandes costos. Consisten en la proyección con aire comprimido sobre el revestimiento refractario dañado de una mezcla de agua y un material refractario monolítico que contiene agregados refractarios, cementos y plastificantes (fosfatos, silicatos, arcillas). En los procesos de pulverización húmeda y emparchado se emplea 40-60% de agua, cantidades mucho mayores que en proyección con pistola (~10%). Independientemente de la temperatura del sustrato, se produce un anclaje mecánico entre éste y el material monolítico

desarrollando unión cerámica recién durante la permanencia de la reparación a la temperatura de operación del horno. Las principales ventajas de estos métodos radican en que son operaciones relativamente sencillas de bajo costo y de rápida aplicación. Sin embargo, debido a la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de las reparaciones y los refractarios, se generan tensiones térmicas en la interfase que disminuyen la duración de las reparaciones. Adicionalmente, en los procesos que emplean alta proporción de agua se produce un cambio brusco de la temperatura de pared y desprendimiento de vapor de agua con subsiguiente fisuración. En el caso particular de la reparación de ladrillos de sílice se forman eutécticos de bajo punto de fusión entre el ladrillo refractario y las arcillas o fosfatos de los materiales monolíticos [1].

En cuanto al recambio parcial de ladrillos de pared, si bien es un método efectivo, requiere grandes tiempos de reparación durante los cuales el horno permanecerá inactivo, y ciclos de enfriamiento y calentamiento controlados en las paradas y puesta en marcha.

1.6. Objetivos

Por todo lo mencionado anteriormente, surge la necesidad de desarrollar métodos efectivos de reparación que resulten económicos y/o que puedan ser incorporados fácilmente a una rutina de mantenimiento, apareciendo la **soldadura cerámica** como una nueva y atractiva alternativa.

En este contexto, con el fin de estudiar la reparación de materiales refractarios por soldadura cerámica, con miras al diseño de nuevas mezclas, los **objetivos** planteados en este trabajo son:

- implementar una metodología para el estudio de soldadura cerámica,
- diseñar y construir un equipo a escala laboratorio para reparar materiales refractarios por soldadura cerámica,
- determinar las condiciones experimentales de reparación y poner a punto tal equipo,
- seleccionar las técnicas de evaluación,
- estudiar el proceso de soldadura cerámica y evaluar mezclas comerciales y diseñadas así como las masas de reparación e interfases ladrillo/masa obtenidas utilizando la metodología implementada y
 - validar la metodología implementada por análisis comparativo con los resultados obtenidos estudiando un ladrillo post-mortem reparado por soldadura cerámica en la industria.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Para la realización del trabajo se utilizaron los siguientes materiales:

- **dos polvos de soldadura cerámica comerciales A y B** (Fosbel Ceramic Technologies) empleados para la reparación de ladrillos refractarios de sílice de hornos de coque siderúrgico.
- **dos mezclas diseñadas C y D** a partir de los polvos comerciales A y B, respectivamente y de un polvo de silicio comercial (Sigma-Aldrich).
- sustratos: **ladrillos de sílice calidad KN** (Otto) usados en la construcción de paredes de horno de coque siderúrgico.
- **ladrillo refractario de sílice calidad KN post-mortem** (Otto) proveniente de un horno de coque de la industria siderúrgica local reparado por soldadura cerámica en Planta.

Los polvos de soldadura cerámica comerciales, los ladrillos de sílice y el refractario de sílice post-mortem fueron provistos por la industria. En los **Anexos I y II** se adjuntan las hojas técnicas de los polvos de silicio y de soldadura comerciales provistas por los vendedores y la norma DIN 1089 que contiene los requerimientos de ladrillos de sílice para su empleo en hornos de coque siderúrgico, respectivamente.

2.2. Caracterización

2.2.1. Polvos comerciales

Los polvos comerciales de soldadura cerámica A y B se caracterizaron mediante: a) análisis granulométrico por tamizado serie ASTM (distribución de tamaño de partículas y diámetro medio de partícula); b) análisis cualitativo por difracción de rayos X, DRX (Philips, radiación Co K_{α} a 30 mA y 40 kV, 1 °2 θ /min); c) análisis semi-cuantitativo de fases (polimorfos de sílice, aluminio y silicio) por difracción de rayos X por el método Rietveld de refinamiento estructural empleando el programa Fullprof. Este método permite el ajuste matemático de un difractograma experimental con uno teórico realizado en base a un modelo cristalográfico y a parámetros experimentales minimizando la diferencia entre las intensidades observadas y calculadas, punto a punto, sobre todo el espectro. No tiene en cuenta la presencia de fases amorfas o no detectadas por DRX; d) análisis térmico diferencial y termogravimétrico, ATD/ATG a 10 °C/min hasta 1480 °C en aire

(Netsh); e) densidad picnométrica (δ_{pic}) en kerosén a 37 °C y f) microscopía electrónica de barrido, SEM (Jeol JSM 6460 LV).

Adicionalmente, se realizaron cortes granulométricos del polvo de soldadura A: fracciones retenidas en tamices de mallas N° 12, 20, 45, 70 (tamaños de partícula 1,68, 0,84, 0,35 y 0,21 mm, respectivamente) para determinar por análisis cualitativo por DRX las fases presentes en función del tamaño de partícula.

El polvo de silicio comercial utilizado en el diseño de las mezclas se caracterizó por a) análisis cualitativo de difracción de rayos X, DRX (Philips, radiación Co K_{α} a 30 mA y 40 kV, 1 °2 θ /min) y b) análisis granulométrico por sedimentación homogénea ASTM B 761-90 [14]. Las condiciones experimentales para la preparación de la suspensión se obtuvieron tomando como punto de partida datos bibliográficos: se empleó hexametáfosfato (0,1 g/l H₂O) y aplicación de ultrasonido durante 10 minutos para dispersar las partículas en suspensión.

2.2.2. Sustratos refractarios

Los ladrillos de sílice de calidad KN utilizados como sustratos en los ensayos de laboratorio se caracterizaron en estudios previos [15, 16]. Se determinaron tridimita y cristobalita como fases cristalinas mayoritarias y escasa proporción de α -cuarzo. Presentan alta porosidad con poros intergranulares formando canales y cristales blancos asociados a una matriz vítrea silícea. La densidad y porosidad aparentes (asociada casi en su totalidad a poros abiertos) son 1,8 g/cm³ y 23%, respectivamente.

2.2.3. Masas de reparación e interfases

Las masas de reparación, tanto las obtenidas en el laboratorio como la correspondiente al ladrillo post-mortem fueron estudiadas por: a) inspección visual, b) medidas de densidad y porosidad aparentes (método de Arquímedes en agua con probetas cuya superficie se selló con barniz), c) análisis cualitativo por DRX y/o d) análisis microestructural por microscopías óptica (lupa binocular Zeiss, hasta 150x) y electrónica de barrido, SEM (Jeol JSM 6460 LV) a distintas magnificaciones (25x, 60x, 150x, 350x).

Las interfases ladrillo de sílice/masa de soldadura se analizaron por microscopía electrónica de barrido, SEM en las mismas condiciones descriptas.

Para su observación, las muestras se prepararon por corte con disco diamantado de cinta continua a partir de las masas de soldadura adheridas al sustrato.

2.3. Diseño de mezclas de soldadura cerámica

Para el diseño de las mezclas de soldadura (polvos C y D) se trabajó con los polvos de soldadura comerciales A y B. Se realizaron cortes granulométricos por tamizado de estos polvos, molienda en seco en molino de bolas, mezclado de los polvos en seco y/o agregado de silicio en polvo comercial.

Las mezclas de soldadura resultantes se caracterizaron por análisis granulométrico por tamizado.

2.4. Evolución térmica de las reparaciones

Se estudió la evolución térmica de las masas de reparación y de las interfases generadas por soldadura cerámica en los ensayos de laboratorio.

Por una parte, las reparaciones obtenidas a partir del polvo comercial A se trataron a 1200 °C en un horno eléctrico (temperatura máxima 1400 °C; elementos calefactores de SiC) durante tiempos variables (2,5; 5; 8; 16 y 32 h) empleando una velocidad de calentamiento de 15 °C/min.

Por otra parte, las reparaciones obtenidas a partir del polvo comercial B y del diseñado D se trataron a la misma temperatura (1200 °C) y con igual velocidad de calentamiento (15 °C/min) durante 16 h.

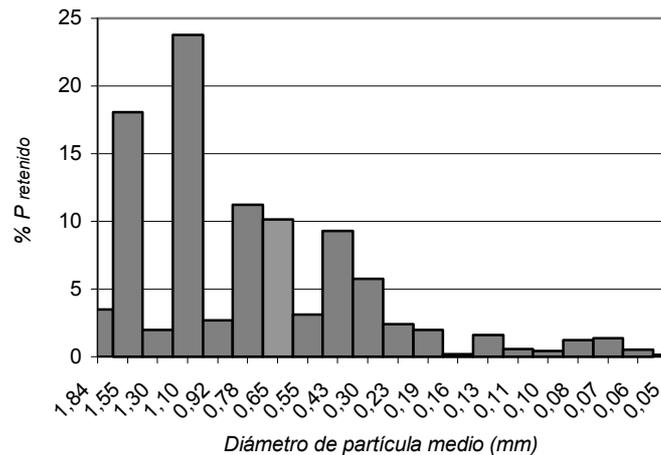
La caracterización de las muestras tratadas térmicamente se realizó por análisis cualitativo de difracción de rayos X, DRX (Philips, radiación Co K_α a 30 mA y 40 kV, 1 °2θ/min), medidas de densidad y porosidad aparentes y se realizó el estudio microestructural por microscopía electrónica de barrido, SEM.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

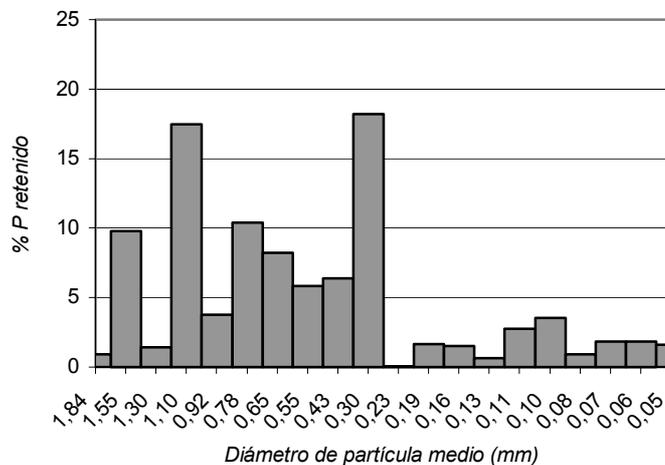
3.1. Caracterización de los polvos comerciales

3.1.1. Análisis granulométrico

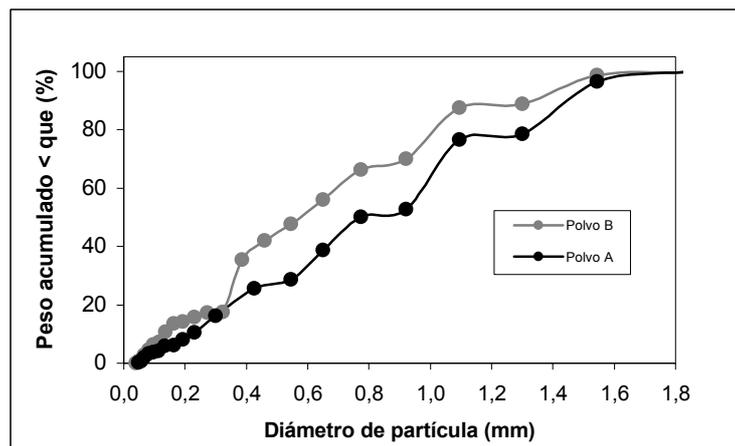
En las **Figuras 4 a** y **b** se presentan en forma de gráficos de barras las distribuciones granulométricas de los polvos de soldadura comerciales A y B obtenidas por tamizado (% en peso de las fracciones retenidas vs diámetro de partícula medio) y en la **Figura 4 c** la distribución granulométrica acumulada de ambos polvos. Los diámetros medios de partículas (D_{50}) y anchos de las distribuciones (W) se muestran en la **Tabla 3**. Para el cálculo del ancho de las distribuciones se consideró $W = (D_{90}-D_{10})/D_{50}$ donde D_{50} , D_{90} y D_{10} son los diámetros por debajo de los cuales están el 50, 90 y 10% en peso de partículas, respectivamente.



a



b



c

Figura 4. Distribuciones de tamaños de partículas de los polvos de soldadura comerciales A (a) y B (b) y sus distribuciones acumuladas (c).

Tabla 3. Diámetros medios de partícula (D_{50}) y anchos de las distribuciones (W) de los polvos de soldadura comerciales A y B.

| Polvo | A | B |
|---------------|-----|-----|
| D_{50} [mm] | 0,9 | 0,6 |
| W | 1,4 | 2,1 |

Se determinó que las distribuciones granulométricas de los dos polvos de soldadura comerciales poseen partículas con tamaños por debajo de 1,8 mm.

El polvo A presentó una distribución granulométrica con mayor porcentaje de partículas gruesas (fracción $> 1,10$ mm) y una proporción ligeramente menor de partículas finas con tamaños $< 0,19$ mm respecto de la distribución del polvo B. Adicionalmente, la distribución de tamaños de partículas del polvo A resultó más estrecha que la del polvo B. Una distribución más amplia favorecería la formación de masas de soldadura menos porosas y por consiguiente de mayor vida útil.

En la **Figura 5** se presenta la distribución granulométrica acumulada determinada por sedimentación homogénea del polvo de silicio comercial.

La distribución de tamaños del polvo de silicio presentó un diámetro medio de partícula, $D_{50} = 12 \mu\text{m}$, el 100% de las partículas presentaron un tamaño $< 40 \mu\text{m}$ con finos $< 2 \mu\text{m}$. El ancho de la distribución calculado arrojó un valor de $W = 2,3$.

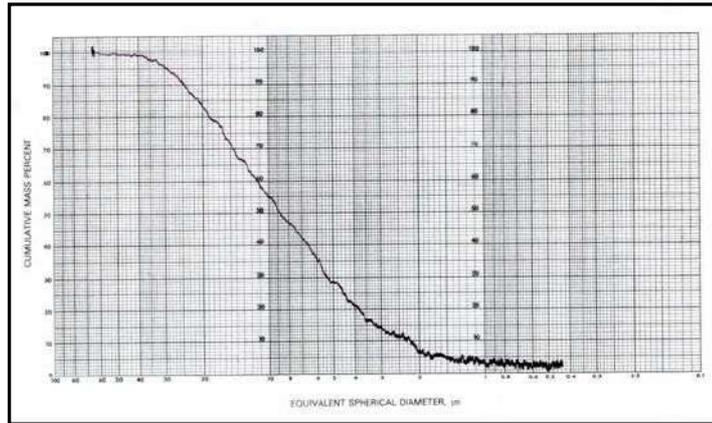


Figura 5. Distribución granulométrica acumulada del polvo de silicio comercial.

3.1.2. Análisis cualitativo y semi-cuantitativo por difracción de rayos x, DRX

En las Figura 6 a y b se muestran los difractogramas correspondientes a los polvos de soldadura comerciales A y B, respectivamente.

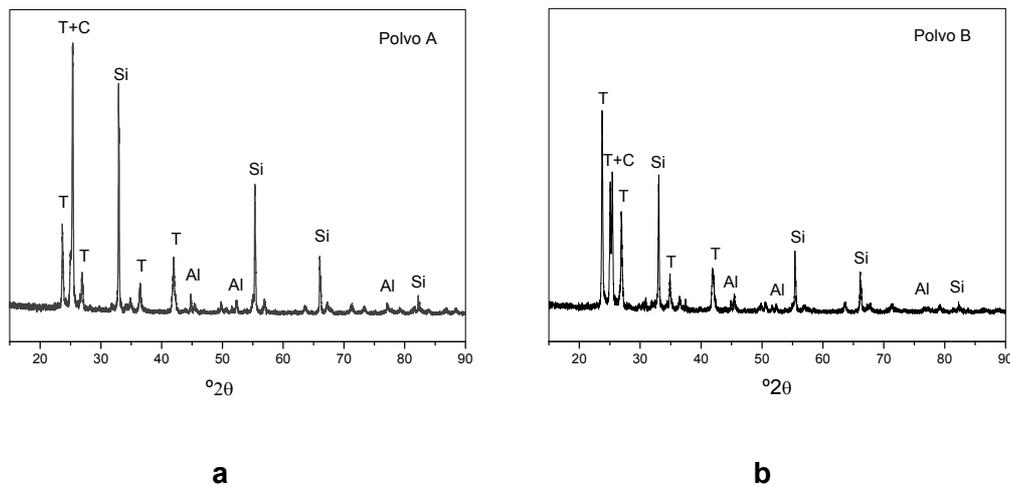


Figura 6. DRX de los polvos de soldadura comerciales A (a) y B (b).

T: tridimita, C: cristobalita, Si: silicio, Al: aluminio.

En ambas mezclas se identificaron picos de difracción característicos de las fases cristalinas tridimita (ICDD File 14-0260) y cristobalita (ICDD File 39-1425) de significativa intensidad junto a picos de muy baja intensidad correspondientes a aluminio (ICDD File 04-0787) y picos intensos de silicio (ICDD File 05-0565). No se detectó la presencia de cuarzo. En el Anexo III se presentan las fichas de DRX.

En la **Figura 7** se muestran los difractogramas correspondientes a los cortes de las fracciones granulométricas del polvo comercial A retenidas en las mallas N° 12, 20, 45 y 70.

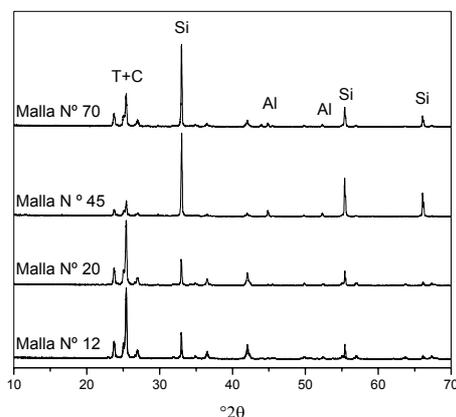


Figura 7. DRX de las fracciones granulométricas del polvo comercial A retenidas en mallas N° 12, 20, 45 y 70.

A partir del análisis de estos difractogramas se determinó que los óxidos de silicio en sus formas cristalinas cristobalita y tridimita tienen partículas de tamaños en todo el rango de la distribución, pero principalmente en las fracciones más gruesas (por encima de tamiz malla N° 20). Por el contrario, las partículas oxidables (polvos de Si y Al) están presentes principalmente en los finos de la mezcla sólida con tamaños menores a 0,35 mm (malla N° 45). A partir de estas características granulométricas se podría esperar una buena reactividad debido al pequeño tamaño (mayor área superficial expuesta) de las partículas oxidables.

En la **Tabla 4** se presentan los resultados del análisis semi-cuantitativo realizado por el método Rietveld correspondiente a los polvos de soldadura comerciales A y B. La mayor diferencia en composición entre ambos polvos radica en los porcentajes relativos de las fases cristalinas de sílice (cristobalita y tridimita) determinadas por DRX.

Tabla 4. Composición de los polvos de soldadura cerámica comerciales A y B.

| Polvo | Porcentaje en peso en la mezcla (%) | | | |
|-------|-------------------------------------|-----------|---------|----------|
| | cristobalita | tridimita | silicio | aluminio |
| A | 54 | 31 | 13 | ~2 |
| B | 29 | 58 | 12 | ~1 |

El polvo A tiene un elevado porcentaje de cristobalita, fase estable a alta temperatura, mientras que en el polvo B se observa la situación inversa con mayor porcentaje de tridimita, fase estable a menores temperaturas. Esto está de acuerdo con los resultados del análisis

cualitativo por DRX, donde los picos de mayor intensidad fueron asignados a cristobalita en el polvo A y a tridimita en el polvo B.

En la **Figura 8** se presenta el difractograma correspondiente al polvo de silicio comercial.

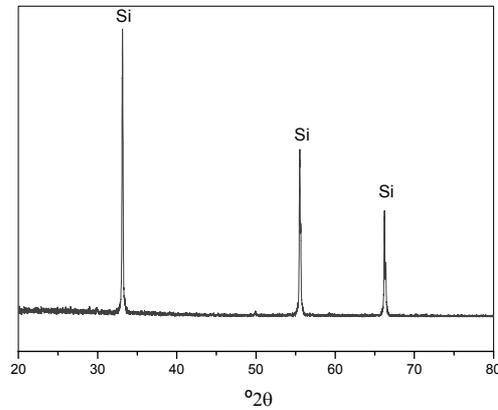
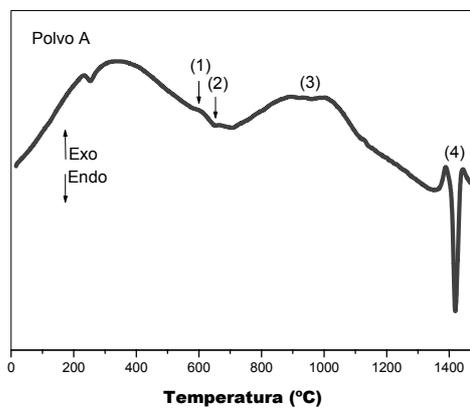


Figura 8. DRX del polvo de silicio comercial.

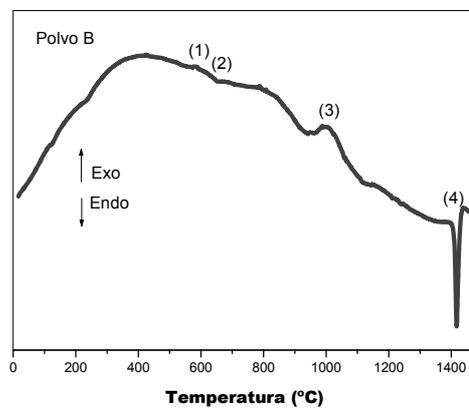
Se identificaron los picos de difracción característicos de silicio (ICDD File 5-0565, **Anexo III**)

3.1.3. Análisis térmico diferencial y termogravimétrico, ATD/ATG

En las **Figura 9 a** y **b** se muestran los diagramas del análisis térmico diferencial, ATD, y en las **Figura 9 c** y **d** los diagramas del análisis termogravimétrico, ATG, de los polvos comerciales A y B, respectivamente.



a



b

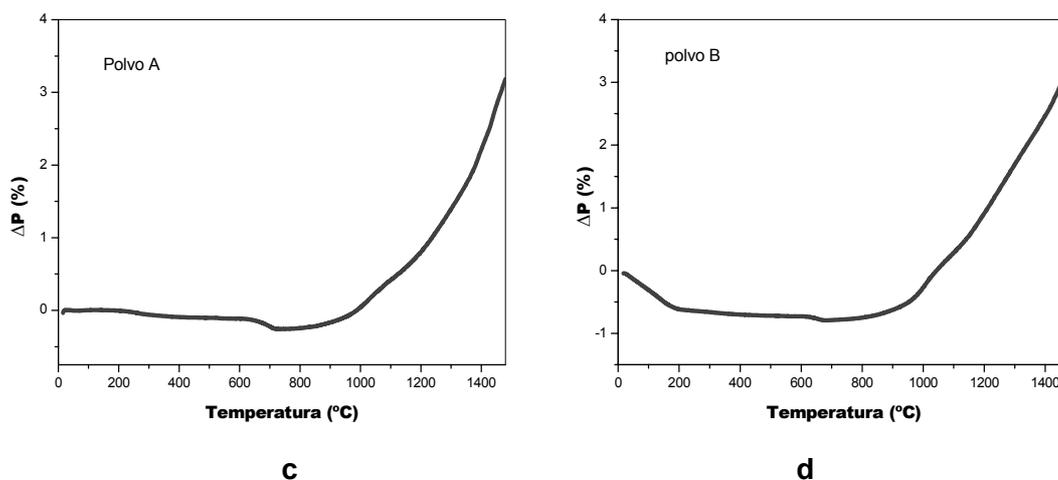


Figura 9. ATD y ATG para: polvos comerciales A (a, c) y B (b, d) a 10 °C/min hasta 1480 °C en aire.

Para ambos polvos de soldadura, en los diagramas de ATD se observan dos picos de muy baja intensidad, uno exotérmico (1) en 600 °C atribuido a la oxidación de aluminio y otro endotérmico (2) en 660 °C correspondiente a la fusión del aluminio remanente. A mayores temperaturas, se observan otros dos picos, uno exotérmico alrededor de 1000 °C (3) y otro endotérmico de alta intensidad en 1420 °C (4) asignados a los eventos de oxidación y fusión de silicio, respectivamente.

En los termogramas se aprecia ganancia de peso de aproximadamente 3% a partir de 800 °C asociada a los eventos de oxidación del aluminio y silicio presentes en las mezclas. Este valor difiere del calculado (ecuaciones 1 y 2) para la oxidación del contenido total del silicio y aluminio de las mezclas: 15,5 %, diferencia que se atribuye a errores del método de determinación de Al y Si en estos rangos, pero principalmente a la baja disponibilidad de O_2 en atmósfera de aire.

3.1.4. Análisis por microscopía electrónica de barrido, SEM

En la **Figura 10 a y b** se presentan imágenes obtenidas por SEM de los polvos de soldadura comerciales A y B.

En la imagen correspondiente al polvo A se observan partículas grandes con tamaños del orden de milímetros que se pueden atribuir a la carga refractaria. En el polvo B también se aprecian partículas gruesas aunque de menor tamaño del orden de 0,2 a 0,5 mm. No se observan diferencias significativas en la forma facetada de estas partículas refractarias

presentes en los dos polvos. En ambos casos, se observan además partículas mucho más finas ($\sim 50 \mu\text{m}$) asignadas tanto a los elementos combustibles como a los finos de los componentes refractarios, no pudiéndose distinguir entre ellos.

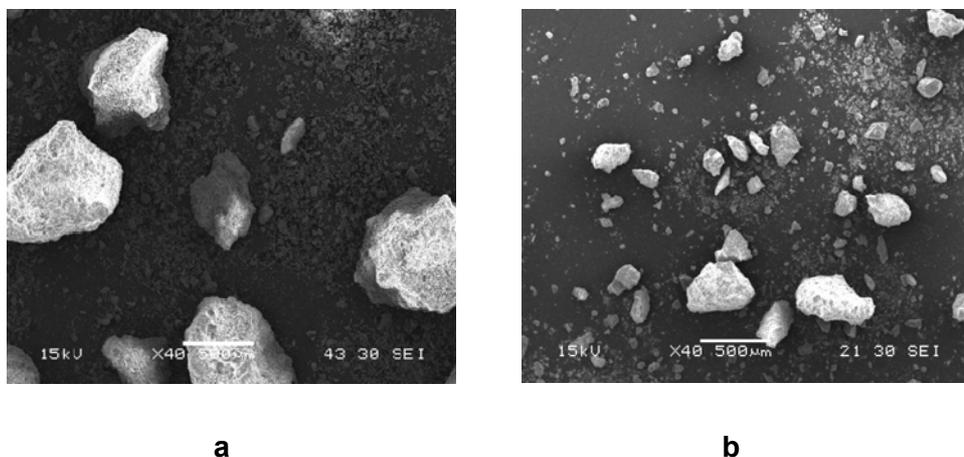


Figura 10. Partículas de los polvos de soldadura comerciales A (a) y B (b).

Estos resultados están de acuerdo con el análisis granulométrico de los polvos realizado por tamizado y los difractogramas de los cortes granulométricos.

3.2. Diseño de mezclas para soldadura cerámica

Para uno de los diseños de mezcla para soldadura cerámica (polvo C) se partió del polvo de soldadura comercial A acondicionando su granulometría. Se hizo un corte con tamiz malla 35 (0,5 mm) y se realizó la molienda de la fracción retenida (gruesos) en seco en molino de bolas durante 5 h. Esta fracción molida se mezcló con el resto de la distribución granulométrica original del polvo A (fracción $<$ malla N° 35) obteniéndose el polvo C.

La mezcla obtenida se caracterizó por análisis granulométrico por tamizado determinándose un diámetro medio (D_{50}) de 0,3 mm. Se espera que la remoción de las fracciones más gruesas de partículas refractarias permita un acabado superficial de la masa de soldadura cerámica más liso disminuyendo la proporción de material transportado que no forma parte de la soldadura.

Para el otro diseño (polvo D) se partió del polvo de soldadura comercial B. Se realizó un corte granulométrico con tamiz malla N° 120 (0,12 mm) para eliminar las fracciones finas que contienen principalmente partículas de aluminio y de silicio. A la fracción remanente ($>$ malla N° 120) se le adicionó 14% en peso del polvo de silicio comercial. Dado que la

temperatura de reparación es relativamente alta, al eliminar el aluminio cuya oxidación es muy exotérmica, se espera mejorar la calidad de la reparación ya que al disminuir la velocidad de reacción se puede evitar el sobrecalentamiento de la zona de reacción que impide la correcta aplicación de la soldadura proporcionando así una masa de reparación más porosa y de baja calidad.

En la **Tabla 5** se muestran las características de los polvos de soldadura cerámica diseñados C y D.

Tabla 5. Características de los polvos diseñados.

| Polvo | D ₅₀ [mm] | %P/P Sílice | %P/P Si | %P/P Al |
|-------|----------------------|-------------|---------|---------|
| C | 0,3 | 85 | 13 | 2 |
| D | 0,7 | 86 | 14 | <<1 |

3.3. Estudio del ladrillo de sílice post-mortem reparado por soldadura cerámica en Planta

En la **Figura 11** se muestra una fotografía de un ladrillo de sílice calidad KN post-mortem proveniente de la pared de un horno de coque siderúrgico reparado en la industria por soldadura cerámica.



Figura 11. Ladrillo de sílice post-mortem reparado por soldadura cerámica.

Por inspección visual se observa que la parte superior correspondiente a la masa de soldadura y la inferior al ladrillo de sílice presentan un aspecto diferente en cuanto a color y textura. La masa de soldadura es gris y el ladrillo amarillento. Además, la masa de soldadura muestra un aspecto estratificado: está formada por capas paralelas a la interfase como resultado de que la aplicación del polvo se realiza mediante proyecciones sucesivas de acuerdo a la severidad del defecto detectado.

En la **Figura 12 a, b y c** se muestran las imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido, SEM, del sustrato de sílice, de la masa de soldadura y de la interfase ladrillo/masa de soldadura, respectivamente.

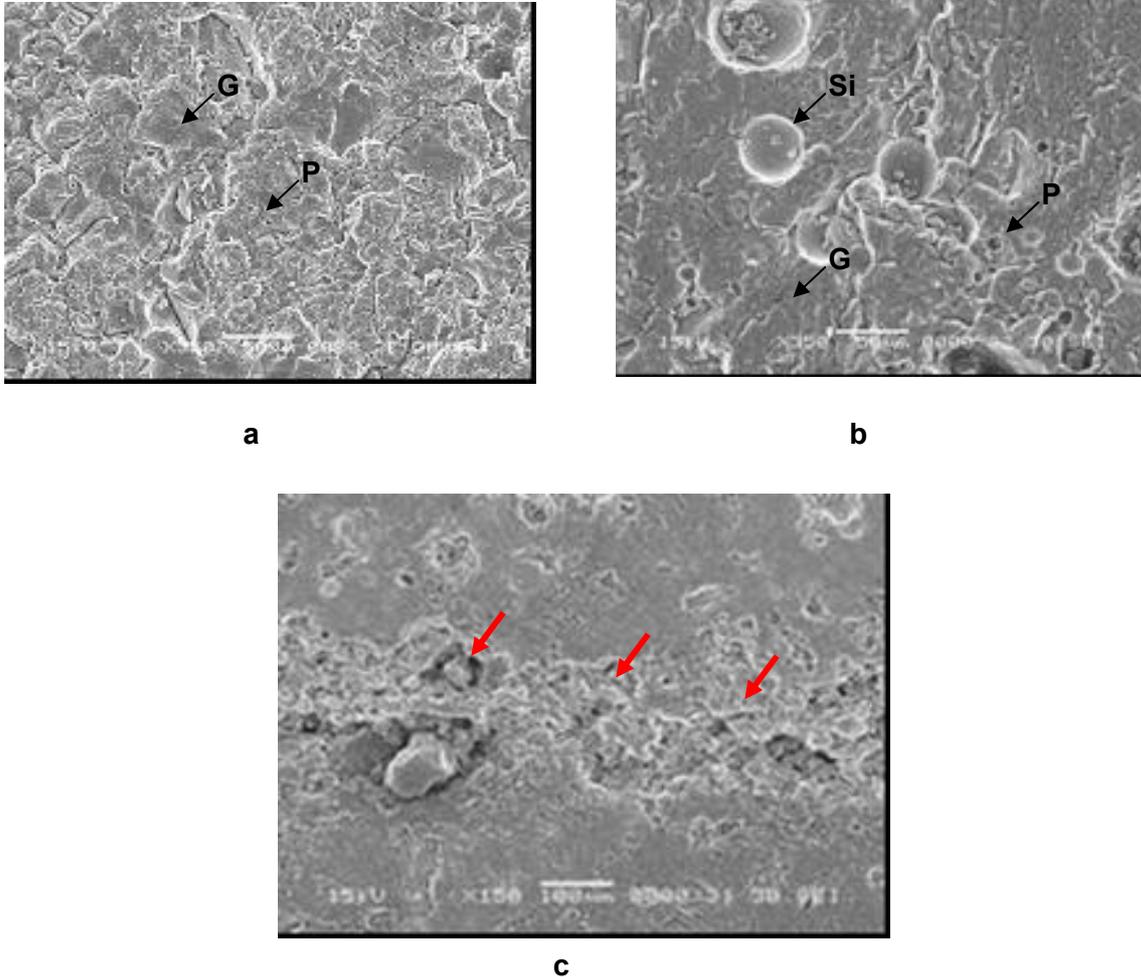


Figura 12. Microestructuras de: ladrillo de sílice (a), masa de soldadura (b), interfase ladrillo/masa soldadura indicada por flechas (c).

P: poro, G: grano, Si: silicio.

La masa de soldadura presenta una microestructura con poros de mayor tamaño que los observados en el sustrato refractario de sílice. Se aprecian, además, zonas esféricas de tamaños del orden de 50 μm que pueden asignarse a partículas de silicio residual, teniendo en cuenta otras investigaciones [4]. A lo largo de la interfase (indicada con flechas) ladrillo de sílice/masa de soldadura se observa continuidad estructural con pocos huecos pudiéndose inferir la formación de unión cerámica entre los componentes.

En un estudio previo [17] se determinó escasa adhesión entre el material de proyección y el sustrato (ladrillos de sílice KN) empleando el método convencional de

reparación por proyección con pistola a presión (gunning). Por este método, la adhesión se produce principalmente por anclaje del material de proyección en las irregularidades del ladrillo (desgaste o fisuras) con formación de interfases discontinuas con muy escasos puentes sólidos. En la **Figura 13 a y b** se muestran imágenes obtenidas por SEM de una reparación realizada por proyección con pistola a presión en el laboratorio inmediatamente después de la proyección y con tratamiento durante 17 h a 1350 °C, respectivamente. La interfase sin tratamiento térmico presenta huecos, alta discontinuidad con pobre adhesión por anclaje mecánico y no por reacción entre el ladrillo y el material monolítico. Por tratamiento a alta temperatura durante tiempo prolongado se forma una verdadera interfase y el aspecto observado es similar al que presenta la interfase de reparación por soldadura cerámica (Figura 12): continuidad estructural con pocos huecos.

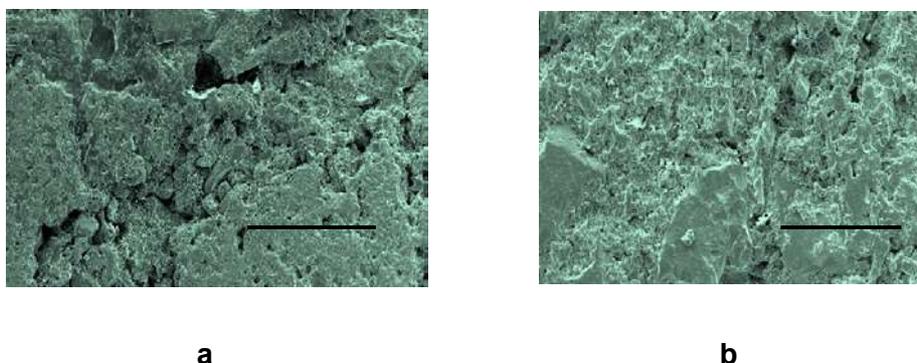


Figura 13. Imagen obtenida por SEM de la interfase de reparación resultante de una reparación por proyección con pistola a presión en el laboratorio inmediatamente después de la proyección (a) y tratada durante 17 h a 1350 °C (b) (barras: 10³ μm) [17].

A diferencia de las reparaciones obtenidas con métodos convencionales como proyección con pistola a presión, la compatibilidad química y física entre la masa de soldadura y los ladrillos de sílice que se obtiene con soldadura cerámica, hace que la calidad de reparación supere ampliamente a las obtenidas por otros métodos, lo que se traduce en una mayor vida útil de la reparación.

La densidad picnométrica y la densidad y porosidad aparentes de la masa de soldadura del ladrillo de sílice post-mortem determinadas fueron $\delta_{pic} = 2,3 \text{ g/cm}^3$, $\delta_a = 1,92 \text{ g/cm}^3$, $P \% = 100 (1 - \delta_a / \delta_{pic}) = 17,6\%$, respectivamente.

En la **Figura 14** se muestra el difractograma obtenido por análisis cualitativo por difracción de rayos X, DRX de la masa de soldadura del ladrillo post-mortem que revela la presencia de fases con un alto grado de cristalinidad (picos estrechos y de elevada intensidad). Las fases determinadas fueron cristobalita (ICDD Files 39-1425), tridimita

(ICDD Files 14-0260) cuarzo, (ICDD Files 33-1161), silicio residual (ICDD File 05-0565) y no se detectó aluminio (ICDD File 04-0787).

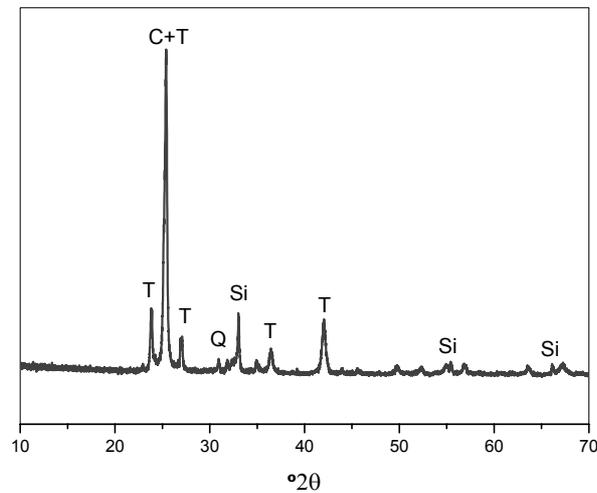


Figura 14. Difractograma de la masa de soldadura post-mortem.

Si bien el rango de temperatura de trabajo de un horno de coque sería suficientemente alto (1000-1200 °C) como para que se produzca la oxidación de la totalidad de las partículas de silicio presentes en la masa de reparación, la detección de Si en la masa de soldadura post-mortem se justificaría en parte por las condiciones de la atmósfera no-oxidante del horno en la que ha operado el ladrillo reparado. Este hecho es positivo, ya que de producirse la oxidación del silicio residual se generaría un aumento de volumen de estas partículas generando grietas y fisuras en la masa de reparación que disminuyen su vida útil.

3.4. Implementación de una metodología para el estudio de soldadura cerámica a escala laboratorio

3.4.1. Selección del sistema de proyección de la mezcla de soldadura

Se optó por un sistema de aplicación abierto tipo venturi frente a un sistema presurizado. La selección se fundamentó en que el equipamiento requerido es más simple para su implementación a escala laboratorio. Además, se tuvo en cuenta que, aunque aumenta el rebote, la calidad de reparación obtenida sigue siendo aceptable [12], y permite mayor velocidad de aplicación que el sistema cerrado y, con esto, la operación de soldadura cerámica se realiza en menor tiempo.

3.4.2. Equipo de proyección

Sobre la base del empleo de un sistema de aplicación abierto tipo venturi se adaptó un dispositivo comercial empleado para otros usos que permite proyectar a escala laboratorio, el polvo de soldadura mediante una corriente gaseosa sobre un sustrato refractario a alta temperatura. En la **Figura 15** se muestra una vista general del dispositivo y un detalle del extremo de proyección.

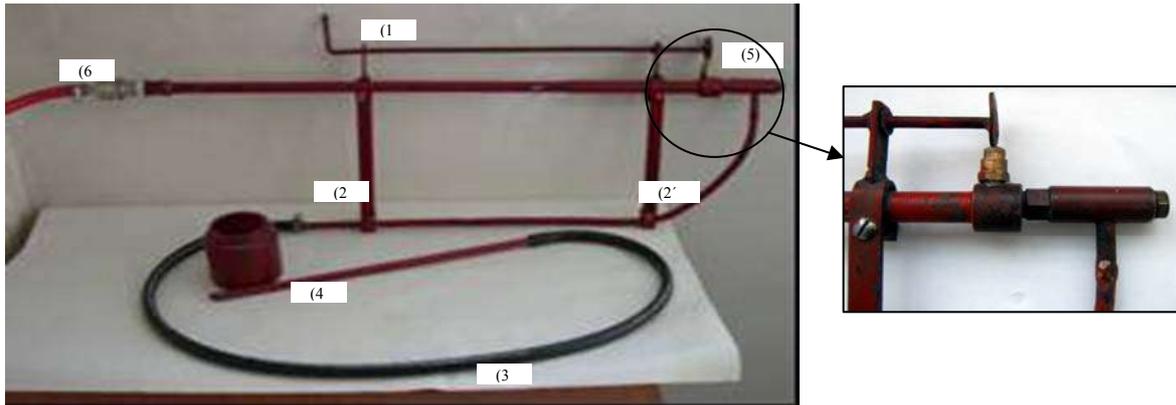


Figura 15. Dispositivo para realizar reparaciones por soldadura cerámica a escala laboratorio.

El equipo que se adaptó es comercializado para su empleo en la limpieza de partes mecánicas, grabado de cristales y granallado con microesferas de vidrio, entre otros usos. Originalmente constaba de un tubo de acero con un sistema de aspiración venturi (5) en un extremo, cuyo detalle es el que se presenta en la figura anterior. A este equipo se le colocó un sistema de apertura de válvula a distancia (1) para la proyección debido a que en el proceso de soldadura cerámica se trabaja a elevadas temperaturas y dos agarraderas metálicas (2 y 2') para permitir el sostén del tubo de succión (3) de la carga de aplicación (polvo de mezcla de soldadura cerámica) colocada en una tolva (4) que contiene la mezcla de soldadura cerámica. El dispositivo posee un orificio de salida de 6,5 mm de diámetro con un tratamiento de cementado para minimizar el desgaste por abrasión de las partículas refractarias constituyentes de la mezcla. Se incorporó una válvula de acople rápido (6) para conectar a la entrada de la corriente gaseosa (O_2 o mezclas O_2 /aire).

3.4.3. Disposición del sustrato refractario

En una primera etapa, para reproducir el proceso de soldadura cerámica en el laboratorio, se diseñaron y ensayaron dos posibles disposiciones (1 y 2) del sustrato

refractario. En ambos casos, se empleó un horno eléctrico de cámara (elementos calefactores de SiC y temperatura máxima de 1400 °C) para realizar el calentamiento del sustrato refractario hasta la temperatura de reparación y estabilización a esa temperatura.

En la disposición 1 (**Figura 16 a y b**) una placa (14,5 cm de altura, 10 cm de ancho y 3,5 cm de espesor) del sustrato refractario de sílice a reparar reemplaza el panel de la puerta del horno.



Figura 16. Disposición 1: puerta del horno cerrada con el sustrato refractario en su parte central: calentamiento y estabilización (a); puerta del horno abierta: proyección de la mezcla sobre el sustrato (b).

En la disposición 2 (**Figura 17 a, b y c**) se empleó un tubo refractario de sillimanita ($\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) de 3,5 cm de diámetro interno y 20 cm de longitud con una ranura en su parte central para apoyar perpendicularmente al sentido de la proyección discos (4,5 cm de diámetro y 0,8 cm de espesor) del sustrato refractario de sílice. El tubo se coloca en la cámara del horno a través de un orificio en el panel de la puerta.

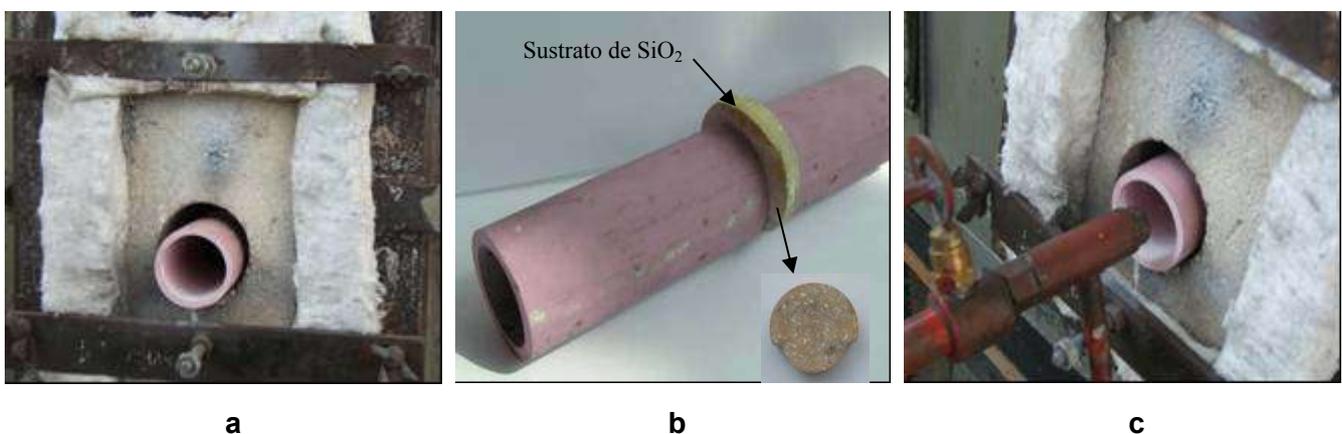


Figura 17. Disposición 2: con tubo de sillimanita: dentro del horno (a); detalle con el sustrato (b); con el equipo de proyección posicionado para la reparación (c).

La placas empleadas como sustrato a reparar en la disposición 1 se obtuvieron por corte con disco diamantado liga resina de cinta continua y los discos empleados en la disposición 2 por corte con broca diamantada ($\phi = 5 \text{ cm}$), ambos a partir del ladrillo de sílice.

3.4.4. Selección de las condiciones experimentales

Con el fin de fijar las variables operativas del proceso a escala laboratorio, que permitan obtener reparaciones de buena calidad y reproducibles con el dispositivo diseñado, se evaluaron las siguientes variables experimentales: presión de entrada del gas de transporte, temperatura del sustrato, tipo de gas de transporte y distancia de proyección, mediante la realización de ensayos preliminares utilizando ambas disposiciones del sustrato (1 y 2). La relación caudal de gas/caudal de material en polvo proyectado, si bien es una variable relevante, queda prefijada por las características del equipo de proyección empleado.

Durante todos los ensayos de reparación por soldadura cerámica se tuvieron en cuenta medidas de seguridad e higiene correspondientes (fijación de tubo de oxígeno, tubo con válvula de seguridad, ventilación del ambiente) y se utilizaron elementos de protección personal adecuados (guantes, máscara, antiparras).

En una primera serie de ensayos se realizó en cada reparación una única proyección (una capa) con el polvo de soldadura comercial A y se empleó aire como gas de transporte del polvo. El ciclo térmico empleado para calentar el sustrato hasta la temperatura de proyección (**Figura 18**) se fijó de acuerdo a las limitaciones térmicas del horno, empleando velocidades de calentamiento de $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta $800 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura de proyección. El tiempo total de permanencia a esta temperatura incluye los primeros 15 minutos de estabilización.

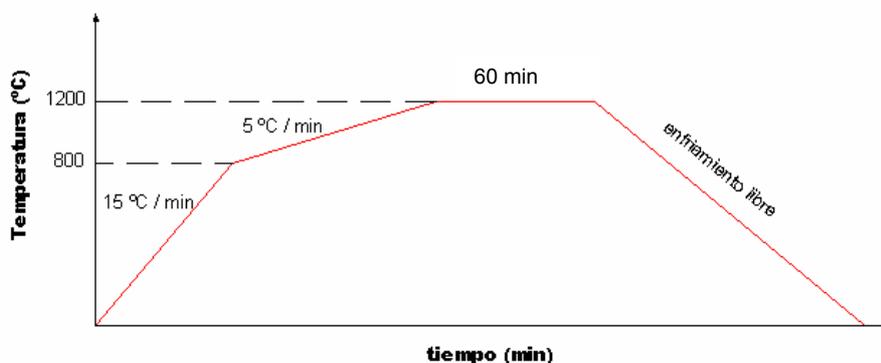


Figura 18. Programa de calentamiento empleado en los ensayos preliminares.

En la **Tabla 6** se resumen las condiciones experimentales empleadas en los ensayos preliminares.

Tabla 6. Condiciones experimentales de los ensayos preliminares.

| Ensayo | 1 | 2 | 3 |
|------------------|---------|---------|------|
| Temperatura [°C] | 850-900 | 850-900 | 1200 |
| Presión [bar] | 4,6 | 3,5 | 3,5 |
| Distancia [cm] | 15-20 | 12 | 12 |
| Gas | aire | aire | aire |
| Disposición | 1 | 1 | 2 |

En los ensayos 1 y 2, empleando la disposición 1, la temperatura indicada en la tabla (850-900 °C) corresponde a la mínima temperatura registrada con un termopar posicionado en la cámara del horno durante la proyección (puerta abierta). Por lo tanto, se considera que la temperatura del sustrato refractario, que sigue disminuyendo durante la proyección, es menor o al menos igual a ese valor.

Por otra parte, en el ensayo 3, empleando la disposición 2, se puede considerar que la temperatura del sustrato refractario es aproximadamente igual a la registrada para la cámara del horno y, que además es constante durante la proyección.

En las condiciones experimentales del ensayo 1 se produjo rebote de la totalidad del polvo de soldadura proyectado, imposibilitándose las reacciones de oxidación esperadas y, por lo tanto, no ocurriendo la adhesión del polvo al sustrato. Se consideró que la causa era el empleo de presión y distancia de proyección altas.

En el ensayo 2, se disminuyeron estas variables. Si bien el rebote fue menor, tampoco se lograron las condiciones buscadas: no hubo adhesión del material de proyección al sustrato. Se consideró entonces que la baja temperatura del mismo ($\leq 850-900$ °C) respecto de la temperatura habitual de reparación de los refractarios de sílice (> 1000 °C) estaba condicionando la no ocurrencia de las reacciones esperadas.

A partir de estos resultados, se trabajó sobre otro diseño, la disposición 2, y se realizó el ensayo 3. Se mantuvieron la presión y distancia de proyección empleadas en el ensayo en el que se consiguió menor rebote. La temperatura del sustrato refractario durante la proyección se puede considerar igual a la indicada por el termopar (1200 °C) que registra la temperatura de la cámara del horno, debido a que el sustrato se dispone dentro del tubo de sillimanita en el interior de la cámara del horno cercano al termopar. En las condiciones de este ensayo se observó disminución de la dispersión del haz de partículas: el polvo proyectado a través del tubo de sillimanita se confina a una zona circular respecto a la obtenida al proyectar sobre la placa en la disposición 1. Sin embargo, a pesar de las mejoras logradas, también hubo rebote y nuevamente no se logró adhesión del polvo de soldadura al ladrillo de sílice por unión cerámica. En esta

instancia, se consideró que el factor determinante de la no ocurrencia de las reacciones de oxidación con generación de uniones cerámicas era el empleo de aire como gas de transporte del polvo de soldadura.

Con el fin de conseguir unión cerámica se decidió utilizar oxígeno en reemplazo de aire, empleando la disposición 2 que tiene la doble ventaja de confinar el polvo al sustrato y mantener constante la temperatura del mismo durante la proyección. Simultáneamente, se decidió disminuir la temperatura de reparación a 1000 °C y, esperando disminuir el rebote, disminuir la distancia de proyección a 8 cm y en uno de los ensayos aumentar la presión a 4,5 bar. El calentamiento de los sustratos se realizó empleando el mismo programa de calentamiento utilizado en la primer serie de ensayos con una temperatura máxima igual a 1000 °C. Así, se realizaron los ensayos 4 y 5 cuyas condiciones experimentales se muestran en la **Tabla 7**.

Tabla 7. Condiciones experimentales de los ensayos 4 y 5.

| Ensayo | 4 | 5 |
|------------------|---------|---------|
| Temperatura [°C] | 1000 | 1000 |
| Presión [bar] | 3,5 | 4,5 |
| Distancia [cm] | 8 | 8 |
| Gas | Oxígeno | Oxígeno |
| Disposición | 2 | 2 |

En ambos ensayos, se formó una masa de soldadura adherida al sustrato de sílice por lo que se puede inferir que se produjeron: las reacciones de oxidación esperadas de las partículas de aluminio y silicio presentes en la mezcla de soldadura, la fusión parcial tanto de los óxidos formados como del sustrato y, finalmente, la formación de uniones sólidas entre los dos componentes.

Se registró una diferencia entre ambas reparaciones: mientras que la masa de reparación obtenida en el ensayo 4 resultó densa solamente en una muy delgada capa adherida al sustrato refractario de sílice desprendiéndose las capas más externas porosas y menos consolidadas, la masa de reparación obtenida en el ensayo 5 presentó mayor uniformidad y permaneció adherida totalmente al sustrato.

En la **Figura 19** se muestra una imagen obtenida por SEM de la reparación realizada en el ensayo 4. La parte superior corresponde a la capa densa de la masa de soldadura formada adherida al sustrato refractario de sílice y la inferior al sustrato. Se observa la capa delgada de masa de soldadura adherida al sustrato a través de una interfase sin discontinuidades.

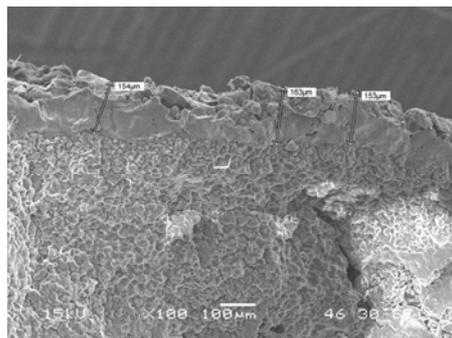


Figura 19. Masa de reparación adherida al sustrato (ensayo 4).

En la **Figura 20** se muestran los difractogramas de las masas de soldadura obtenidas en los ensayos 4 y 5.

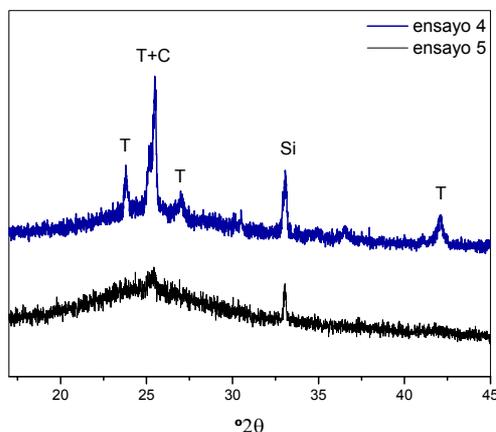


Figura 20. DRX de las masas de soldadura obtenidas en los ensayos 4 y 5.

Se registró un aumento de la línea base en 20-30 °2θ (zona de los picos de difracción más intensos de cristobalita y tridimita) lo que permite inferir la formación de fase vítrea silícea. En la masa de soldadura obtenida en las condiciones del ensayo 5, la vitrificación fue más importante (desaparición prácticamente total de los picos de difracción de las fases cristalinas cristobalita y tridimita) con disminución del pico de difracción de silicio. Estos registros, junto con el análisis por SEM, apoyan la afirmación de la ocurrencia de las reacciones de oxidación, fusión y formación de unión cerámica inferida a partir de la primera observación de las masas de soldadura obtenidas.

En la **Figura 21** se muestran fotografías tomadas durante el ensayo 5.

En la fotografía superior izquierda se observa la disposición 2 (tubo de sillimanita posicionado a través del orificio del panel de la puerta del horno). La radiación observada en la imagen, proviene del sustrato a la temperatura de estabilización del horno (1000 °C).

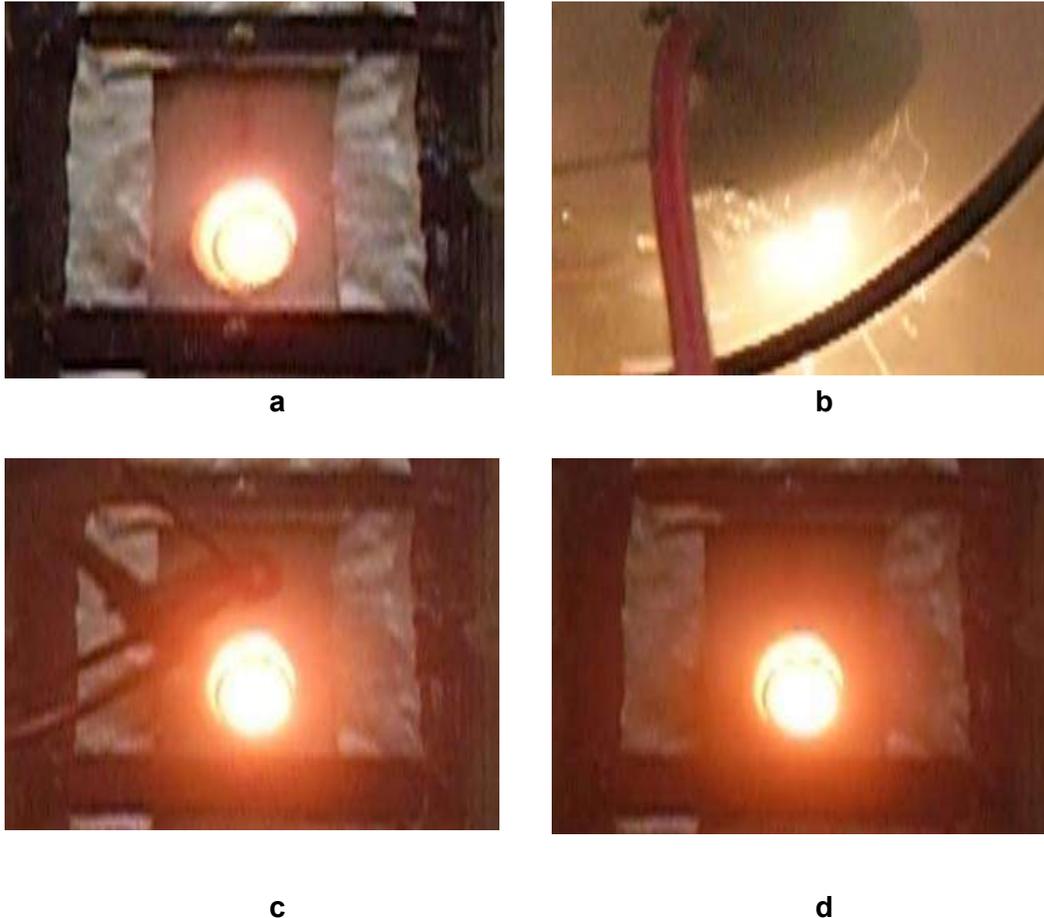


Figura 21. Ensayo 5: antes (a); durante (b) y después (c, d) de la proyección.

En la fotografía superior derecha se observa una imagen tomada durante la proyección, en el momento crucial del proceso, cuando se producen las reacciones de oxidación. En las restantes imágenes, culminado el ensayo, se observa la radiación proveniente del sustrato.

A partir de los resultados obtenidos en los ensayos precedentes, realizados con el polvo de soldadura comercial A, se fijaron las variables experimentales que permiten generar soldadura cerámica con el dispositivo diseñado:

- Disposición del sustrato: 2
- Corriente gaseosa: O_2
- Presión de entrada de O_2 : 4,5 bar
- Distancia de proyección: 8 cm
- Temperatura del sustrato: 1000 °C
- Programa de calentamiento: 15 °C/min hasta 800 °C; 5 °C/min hasta 1000 °C, 60 min (15 min de estabilización); enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

En las condiciones experimentales fijadas con el polvo comercial A (ensayo 5), se realizaron ensayos con el polvo de soldadura comercial B (ensayo 6) y con las mezclas diseñadas C y D (ensayos 7 y 8, respectivamente) con el objetivo de evaluar comparativamente sus comportamientos para la validación de la metodología implementada. Teniendo en cuenta que en la adhesión influye el estado superficial del sustrato (la masa de soldadura no se adhiere superficialmente a sustratos de alta densidad y puede separarse cuando el horno está en operación [10]), se realizó un ensayo de reparación en las mismas condiciones del ensayo 6 utilizando un sustrato de ladrillo de sílice de piso de horno de coque siderúrgico de calidad KS (norma DIN 1089, **Anexo II**) en lugar del KN a efectos de evaluar la influencia de calidad superficial del refractario en el proceso. El ladrillo KS presenta menor porosidad y menor rugosidad superficial que el KN. Esto justifica el resultado obtenido: se obtuvo una masa de reparación consolidada que no se adhirió al sustrato.

En todos los ensayos, las reparaciones obtenidas se dejaron en el horno hasta que se alcanzó la temperatura ambiente mediante enfriamiento libre, retirándose luego para su posterior estudio. Esto constituirá una consideración importante en el análisis en relación con el ladrillo post-mortem reparado, ya que las características tanto de las masas de reparación como de las interfases obtenidas corresponderán al estado inmediatamente después de la proyección, mientras que en la práctica industrial este enfriamiento de la reparación no es usual, pasando directamente a operar el horno y permaneciendo la reparación a alta temperatura durante largos períodos. A pesar de esto, el conocimiento del estado transitorio en laboratorio dará indicios del comportamiento que tendrá la soldadura en servicio y se espera que las masas de soldadura obtenidas en el laboratorio evolucionen hacia un estado estable durante un período de permanencia a temperaturas similares a las de operación.

3.5. Estudio de las reparaciones obtenidas por soldadura cerámica en el laboratorio

En las mismas condiciones operativas, la masa de reparación obtenida empleando el polvo de soldadura comercial B (ensayo 6) resultó de calidad superior a la obtenida con el polvo de soldadura comercial A (ensayo 5): con buena adherencia, resultó más densa y con mejor acabado superficial. Esto se puede asociar a las características granulométricas del polvo B que tiene una distribución de tamaños de partícula más ancha con menores diámetros de los agregados gruesos que el polvo A.

Con respecto a los polvos diseñados, al proyectar el polvo C (ensayo 7), se produjo rebote de la totalidad de las partículas (no ocurrió adhesión) y no se obtuvo una masa de

reparación, (no hubo cohesión entre las partículas de la mezcla de soldadura) lo que se podría asociar a la no ocurrencia de las reacciones de oxidación esperadas. Además, la superficie del sustrato refractario resultó notoriamente dañada por erosión por efecto del impacto de las partículas refractarias a alta velocidad. Estos resultados se atribuyen a la granulometría muy fina del agregado refractario del polvo C lo cual, por un lado, generaría una acción de barrera al cubrir al material oxidable (Si, Al) disminuyendo así la posibilidad de su reacción con el oxígeno o incluso impidiendo que ocurra y, adicionalmente, causaría el desgaste del sustrato refractario de sílice al impactar en su superficie. Repitiendo este ensayo, se obtuvieron los mismos resultados.

Al realizar la proyección con el polvo diseñado D con un contenido de aluminio $\ll 1$ (ensayo 8), la aplicación resultó más controlada con ocurrencia de las reacciones de oxidación y la masa de reparación obtenida con buena adhesión al sustrato fue de calidad similar a la obtenida con el polvo comercial B: quedó consolidada y con buen acabado superficial, resultado esperado ya que el polvo D fue diseñado a partir del B.

En la **Figura 22** se muestra una fotografía del sustrato de sílice reparado con el polvo de soldadura comercial A (ensayo 5).



Figura 22. Aspecto de la reparación realizada en el laboratorio con el polvo comercial A (ensayo 5).

Se observa el material de soldadura consolidado y adherido al sustrato de sílice, apoyando la hipótesis de que se ha generado soldadura cerámica en las condiciones de este ensayo (atmósfera rica en oxígeno, presión y distancia de proyección adecuadas).

En la **Figura 23** se presentan las masas de soldadura obtenidas con los polvos comerciales A y B y con el diseñado D (ensayos 5, 6 y 8, respectivamente) en las que pueden apreciarse las diferencias y similitudes ya indicadas.



Figura 23. Masas de soldadura obtenidas con los polvos comerciales A (a) y B (b) y con la mezcla diseñada D (c).

En la **Figura 24** se muestran los difractogramas correspondientes a las masas de soldadura obtenidas a partir de los polvos comerciales A y B y del diseñado D en los ensayos 5, 6 y 8, respectivamente.

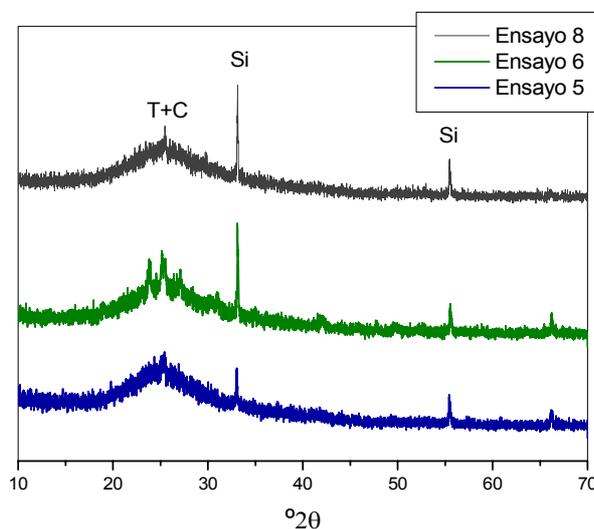


Figura 24. Difractogramas de las masas de reparación obtenidas en los ensayos 5, 6 y 8.

Con respecto a los difractogramas de los polvos comerciales de soldadura A y B (Figura 6), en los correspondientes a las masas de soldadura obtenidas a partir de ellos se

observa disminución de la intensidad de los picos característicos de difracción del silicio (ICDD File 05-0565), desaparición de los picos de difracción del aluminio (ICDD File 04-0787), aumento significativo del ancho y disminución de las intensidades de los picos de difracción de las fases refractarias cristobalita y tridimita, siendo este último hecho característico de pérdida de cristalinidad. El aumento de la línea base en la zona de los picos de difracción más intensos (20-30 °2θ) de las fases cristalinas de SiO₂ cristobalita y tridimita indica la aparición de fase vítrea sílicea. Este resultado apoya la hipótesis de fusión parcial del sustrato de sílice y del polvo de soldadura que conduciría a la formación de la liga cerámica. Por esta técnica no se observó formación de alúmina en su forma cristalina más estable, corindón (α -Al₂O₃, ICDD File 42-1468) y/o mullita (3Al₂O₃.2SiO₂, ICDD File 15-776) que se esperaría, desde un punto de vista termodinámico, que se originen a la temperatura de aplicación por oxidación del aluminio y reacción entre la sílice presente y la alúmina, respectivamente. Sin embargo, no puede descartarse la formación de estas fases en muy escasa cantidad, por debajo del límite de detección de esta técnica. En el **Anexo III** se presentan las fichas de DRX correspondientes.

Con el polvo D diseñado a partir del B (ensayo 8) se obtuvo un difractograma característico de materiales totalmente no cristalinos sin aparición de los picos de difracción de las fases cristalinas cristobalita y tridimita, evidenciando mayor pérdida de cristalinidad respecto de la observada en las muestras de las masas obtenidas con los polvos A (ensayo 5) y B (ensayo 6). Este hecho se puede asociar con el menor tamaño y mayor cantidad de las partículas del polvo de silicio comercial adicionado al polvo D que incrementa su reactividad.

En la **Tabla 8** se presentan la densidad (δ_{ap}) y porcentaje de porosidad (% P = 100 (1- δ_{ap}/δ_{pic})) aparentes correspondientes a las masas de reparación obtenidas en los ensayos 5, 6 y 8. En todos los casos se consideró la densidad del polvo determinada por picnometría 2,33 g/cm³.

Tabla 8. Densidades y porosidades aparentes de las masas de reparación.

| Nº Ensayo | densidad [g/cm ³] | Porosidad (%) |
|-----------|-------------------------------|---------------|
| 5 | 1,79 | 23,2 |
| 6 | 1,81 | 22,3 |
| 8 | 1,89 | 18,9 |

La masa de reparación obtenida a partir del polvo B (ensayo 6) resultó ligeramente menos porosa que la obtenida del polvo A (ensayo 5), mientras que la porosidad de la masa de soldadura obtenida a partir del polvo D (ensayo 8) fue menor, obteniéndose un valor

cercano al que se determinó para la masa de reparación del ladrillo post-mortem reparado en la industria (17,6%).

En la **Figura 25** se presentan imágenes obtenidas por microscopía óptica a baja magnificación (60x) de las masas de reparación obtenidas a partir de los polvos A, B y D (ensayos 5, 6 y 8, respectivamente).

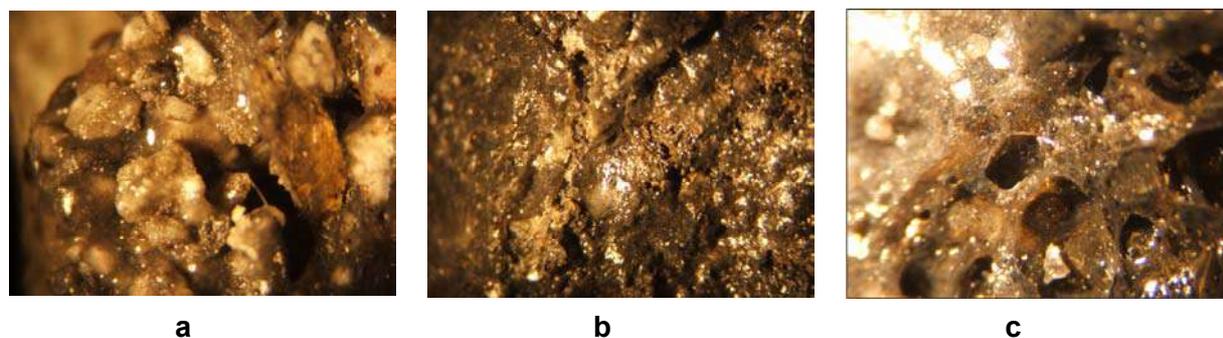


Figura 25. Imágenes obtenidas por microscopía óptica de las masas de soldadura: ensayo 5 (a); ensayo 6 (b); ensayo 8 (c).

En las masas de soldadura obtenidas a partir de los polvos comerciales A y B (ensayos 5 y 6, respectivamente) se observan diferencias tanto en el aspecto de la superficie como en los poros. En la masa obtenida con el polvo A hay poros de mayor tamaño que los observados en la masa proveniente del polvo B y presenta mayor aspecto vítreo que enmascara en mayor proporción las fases cristalinas presentes. En la masa B, aunque con dificultad, se distinguen granos pequeños con tamaños del orden del de los poros. En la masa obtenida a partir del polvo diseñado D (ensayo 8) se observa abundante cantidad de poros y grandes zonas aisladas de material fundido con fase vítrea, en este caso cubriendo la superficie. Esta fase vítrea provendría principalmente de la oxidación del silicio y de la fusión superficial de los agregados de sílice. Como ya se mencionó anteriormente, la alta temperatura generada por las reacciones de oxidación durante la proyección genera la fusión superficial tanto de las partículas refractarias presentes en el polvo de soldadura como del sustrato. Esto produce una unión cerámica entre ambos componentes y permite, además, consolidar una masa de reparación con abundante cantidad de fase vítrea, que corresponde al estado del sistema inmediatamente después de la proyección. Por permanencia de la reparación a la temperatura de servicio, se espera que la fase vítrea evolucione hacia las fases cristalinas termodinámicamente estables.

En la **Figura 26 a, b y c** se observan imágenes obtenidas por SEM a dos magnificaciones (150x y 350x) de las microestructuras correspondientes a las masas de

soldadura obtenidas a partir de los polvos comerciales A y B y del diseñado D (ensayos 5, 6 y 8, respectivamente).

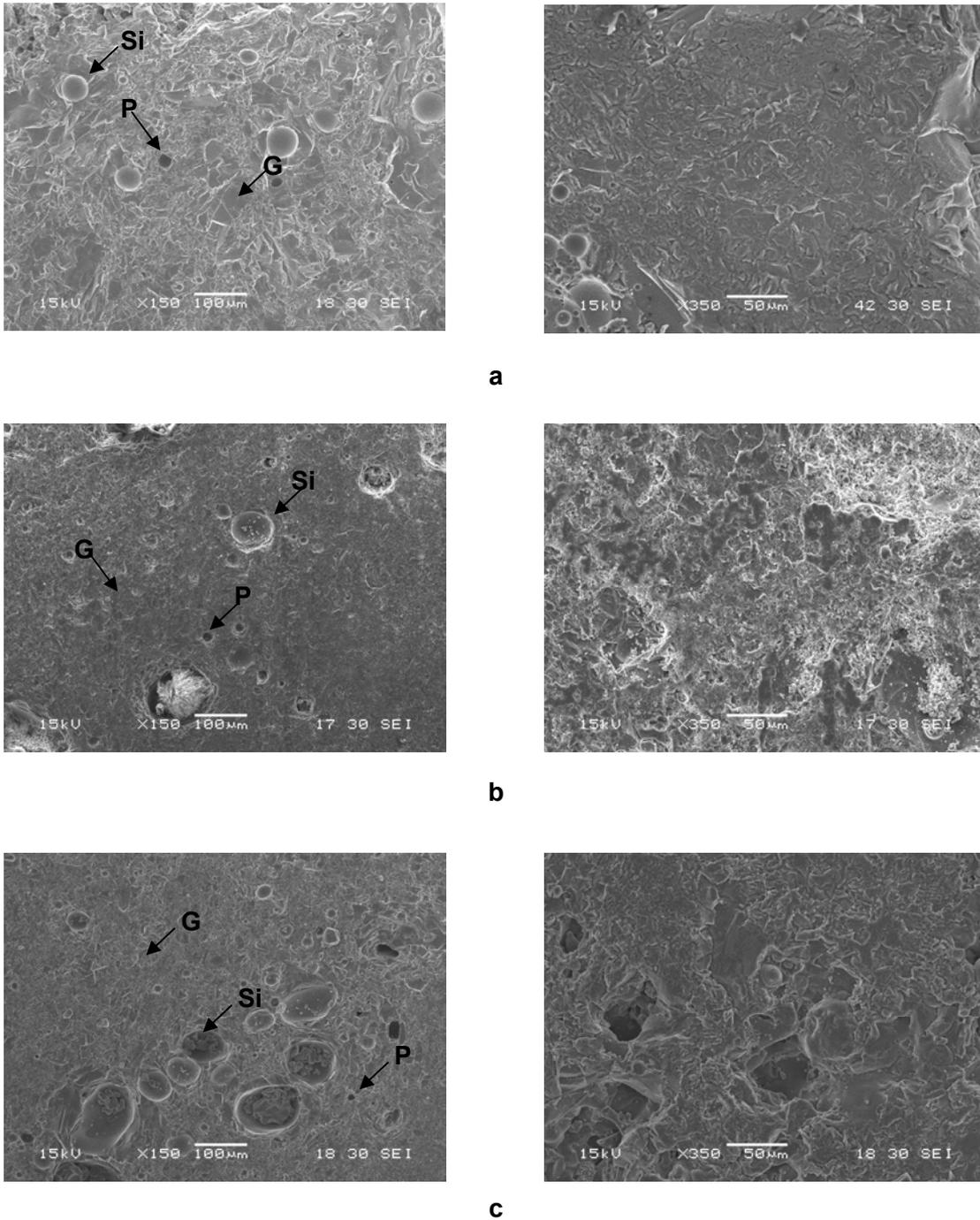


Figura 26. Imágenes obtenidas por SEM de las masas de soldadura: ensayo 5 (a); ensayo 6 (b); ensayo 8 (c). P: poro, G: grano, Si: silicio.

Las microestructuras de las masas de soldadura obtenidas presentan características diferentes en cuanto al tamaño de grano y a la porosidad. Mientras que los granos de la masa proveniente del polvo A (ensayo 5) son de mayor tamaño que los observados en la obtenida a partir del B, se encuentra similitud entre estos últimos y los

granos correspondientes a la masa obtenida a partir del D, como era esperable, ya que la mezcla D se diseñó a partir de la B. Esta afirmación está apoyada con las distribuciones granulométricas de los respectivos polvos de partida (punto 3.1.1). En todas las muestras se observan poros grandes y, en particular, en la masa proveniente del polvo B se observan, además, muchos poros pequeños del tamaño del orden de los granos. Estos no se observan en la muestra D (aunque no podrían descartarse), atribuyéndose al enmascaramiento por la mayor cantidad de fase vítrea presente inferida mediante esta técnica por el aspecto redondeado de los granos.

En todas las muestras, zonas esféricas de tamaños que dependen de la masa de soldadura, en el rango de 30-100 μm , pueden corresponderse a partículas de silicio residual de acuerdo con lo indicado en otras investigaciones [4].

En la **Figura 27 a, b y c** se presentan imágenes obtenidas por SEM, a distintos aumentos indicados en las fotos, de las interfases correspondientes a las reparaciones realizadas con los polvos A, B y D (ensayos 4, 6 y 8, respectivamente).

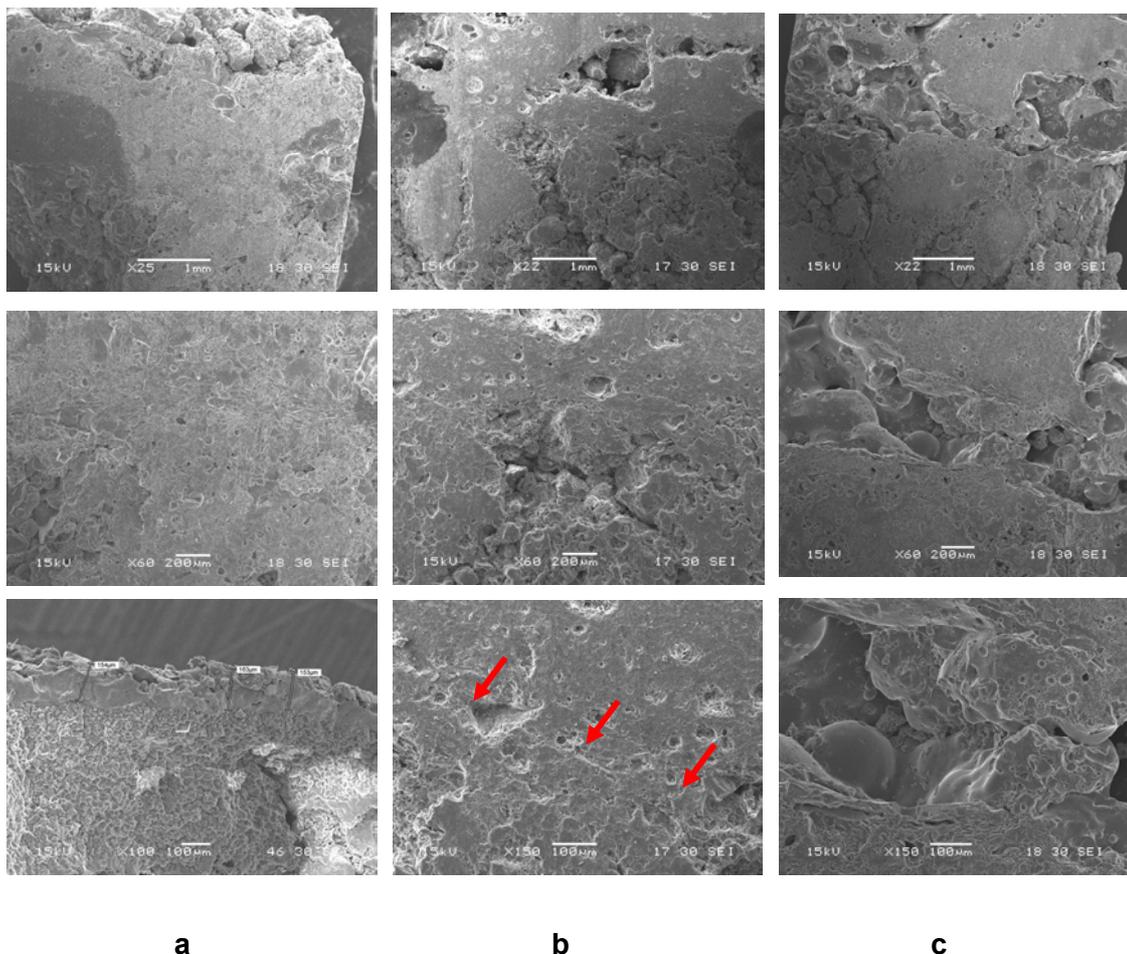


Figura 27. Imágenes obtenidas por SEM de las interfases de las reparaciones obtenidas en el ensayo 4 (a); ensayo 6 (b) y ensayo 8 (c).

En las fotos superiores se observan las marcas realizadas previamente a localización de las interfases. Las zonas inferiores de las imágenes corresponden al sustrato de sílice y las superiores a las masas de soldadura. Con el polvo A (ensayo 4), la interfase de reparación presenta continuidad estructural indicando que se ha producido unión cerámica entre la masa de soldadura y el sustrato de sílice. En la imagen correspondiente a la masa que se obtuvo con el polvo B (ensayo 6), las flechas indican la posición de la interfase. Si bien se observan ciertas diferencias microestructurales entre la masa de soldadura y el sustrato, no resultó fácil identificar la posición de la interfase, debido a la elevada continuidad estructural entre ambos componentes. En imágenes obtenidas a lo largo de la interfase de reparación lograda con el polvo D (ensayo 8), se observan algunas zonas de discontinuidad y zonas correspondientes a fase vítrea ligando la masa de reparación con el sustrato como se muestra en la figuras anteriores.

3.6. Evolución térmica de las masas de reparación

En la **Figura 28** se muestran los difractogramas de la masa de reparación obtenida con el polvo A (ensayo 5) tratada a 1200 °C durante tiempos de permanencia desde 2,5 hasta 32 h. Se incluye el difractograma correspondiente a la masa de soldadura inmediatamente después de la reparación (sin tratamiento a 1200 °C). Se infiere un aumento de la cristalinidad de la masa de soldadura al incrementar el tiempo de permanencia a 1200 °C a partir de las características de los picos de difracción de las fases cristobalita y tridimita que resultan más estrechos y de mayor intensidad al aumentar el tiempo. Además, se registró el pico de difracción de máxima intensidad de cuarzo (31 °2θ) el cual disminuye con el tiempo de tratamiento y el correspondiente a silicio residual que no se modifica en forma apreciable.

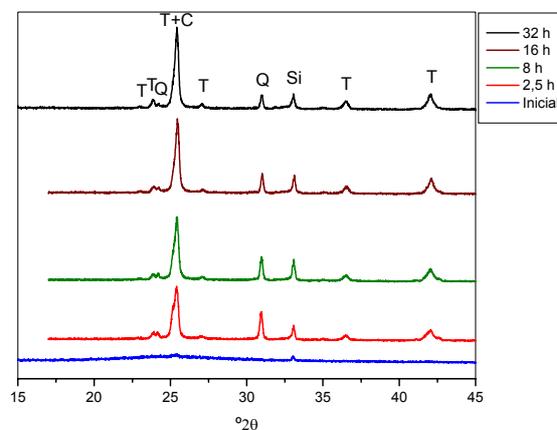


Figura 28. Difractogramas de la masa de reparación obtenida en el ensayo 5 tratada a 1200 °C durante distintos tiempos. C: T: tridimita, C: cristobalita, Q: cuarzo, Si: silicio.

A partir de este estudio se confirma que la masa poco cristalina obtenida inmediatamente después del ensayo de reparación con el polvo A, evoluciona con el tiempo de permanencia a alta temperatura a las fases cristalinas tridimita, cristobalita y minoritariamente cuarzo como las determinadas en el ladrillo reparado post-mortem que ha permanecido durante tiempos prolongados en servicio a alta temperatura.

En base a estos resultados se estudiaron las masas de reparación obtenidas a partir del polvo comercial B y del diseñado D (ensayos 6 y 8, respectivamente) tratadas a 1200 °C durante 16 h. En la **Figura 29** se muestran los difractogramas obtenidos junto al correspondiente a la masa de soldadura proveniente del polvo A tratada al mismo tiempo.

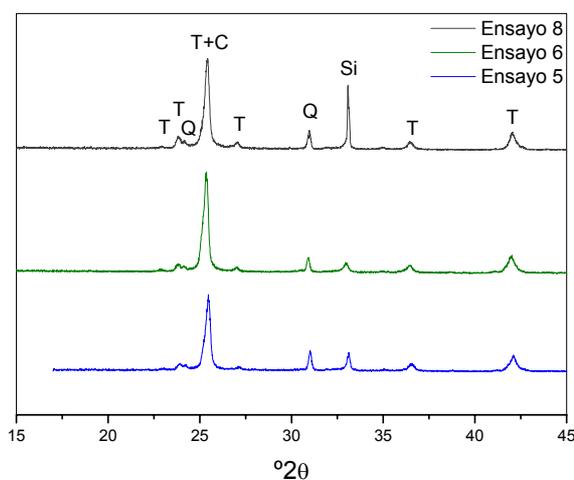


Figura 29. Difractogramas de las masas de soldadura obtenidas a partir de los polvos A, B y D, con tratamiento térmico durante 16 h a 1200 °C
T: tridimita, C: cristobalita, Q: cuarzo, Si: silicio.

A 16 h de tratamiento a 1200 °C, tanto la masa de soldadura proveniente del polvo B como la del D, evolucionaron a las mismas fases cristalinas determinadas para la masa obtenida a partir del polvo A a igual tiempo de tratamiento térmico.

En la masa de reparación obtenida a partir del polvo diseñado D, el pico de difracción de silicio residual, es de mayor intensidad respecto al registrado en las dos masas obtenidas a partir de los polvos comerciales. Este hecho se atribuye al mayor contenido de silicio presente el polvo de partida D: además de 14 % de polvo de silicio comercial adicionado a la mezcla diseñada, puede haber silicio proveniente del polvo de soldadura comercial de partida B, no separado cuando se realizó el corte granulométrico empleado en el diseño.

En la **Tabla 9** se muestran los valores de la densidad (δ_{ap}) y el porcentaje de porosidad ($\% P = 100(1 - \delta_{ap}/\delta_{pic})$) aparentes correspondientes a las masas de reparación

obtenidas a partir de los polvos A, B y D tratadas a 1200 °C durante 16 h. Para los cálculos se consideró 2,33 g/cm³ como valor de la densidad picnométrica.

Tabla 9. Densidad y porosidad aparentes de las masas de reparación provenientes de A, B y D tratadas a 1200 °C, 16 h.

| Nº ensayo | Densidad [g/cm ³] | Porosidad (%) |
|-----------|-------------------------------|---------------|
| 5 | 1,81 | 22,3 |
| 6 | 1,87 | 19,7 |
| 8 | 1,85 | 20 |

En todos los casos al tratar las masas de reparación a 1200 °C durante 16 h, la densidad aparente no mostró un cambio significativo respecto de las masas de soldadura sin tratamiento térmico posterior a las proyecciones (Tabla 8). Esto era esperable dada la similitud de las densidades de las fases cristalinas detectadas por DRX cristobalita y tridimita (2,3 g/cm³) y del vidrio (2,2 g/cm³). Además, aunque la densidad del cuarzo es más alta (2,6 g/cm³), el aporte de esta fase es mínimo por su contenido muy bajo.

Después del tratamiento térmico (1200 °C, 16 h) de las masas de soldadura, se observó un cambio en el grado de coloración de las mismas de gris oscuro a claro acompañando la evolución de las fases presentes y observándose un aspecto muy similar al de la masa de soldadura del ladrillo post-mortem de color gris claro. En la **Figura 30 a, b y c** se muestran fotografías de las masas de reparación A, B y D después del tratamiento térmico, respectivamente, en las cuales se observan tanto el color como la estratificación. La masa obtenida a partir del polvo diseñado D (Figura 30 c) presenta ligeras diferencias: es más oscura y menos estratificada atribuyéndose al mayor contenido de silicio y, consecuentemente, mayor generación de fase vítrea.

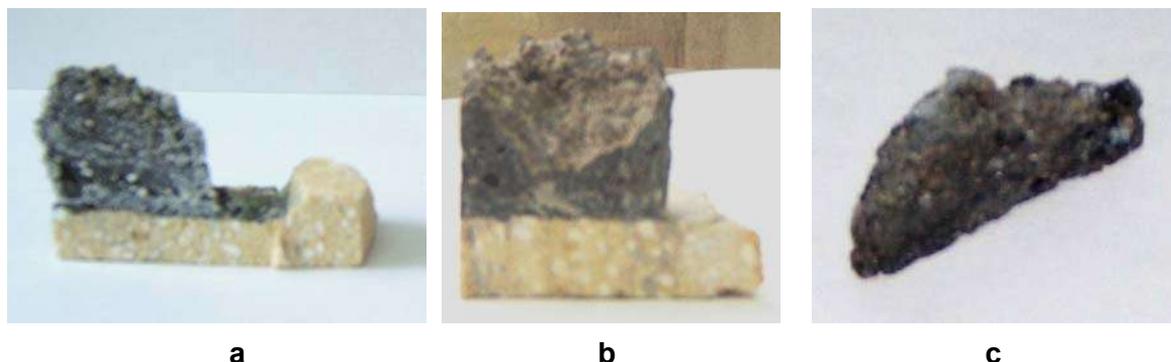


Figura 30. Masas de soldadura después del tratamiento térmico: ensayo 5 (a); ensayo 6 (b); ensayo 8 (c).

En la **Figura 31 a, b y c** se presentan las imágenes obtenidas por SEM (150x) de las microestructuras de las masas de reparación obtenidas a partir de los polvos A, B y D (ensayos 5, 6 y 8, respectivamente) luego de ser tratadas a 1200 °C durante 16 h.

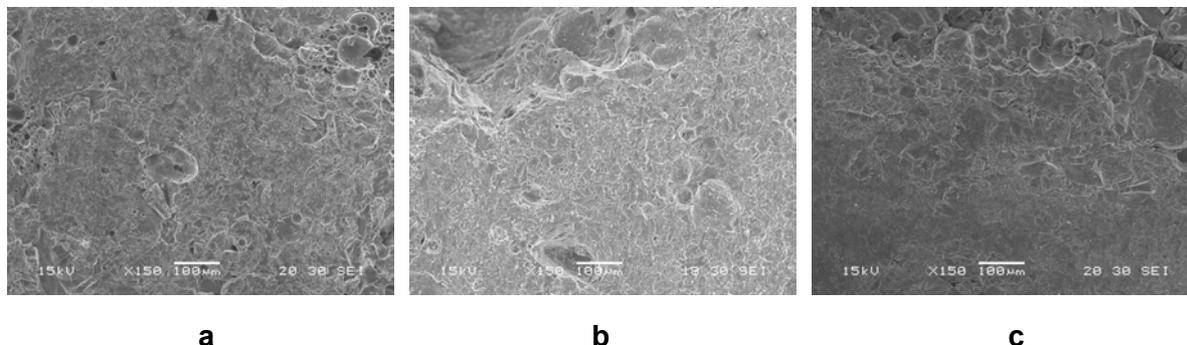


Figura 31: Imágenes obtenidas por SEM de las masas de soldadura tratadas a 1200°C durante 16 h: ensayo 5 (a); ensayo 6 (b); ensayo 8 (c).

En las microestructuras aún se distinguen las partículas esféricas de silicio residual, aunque su tamaño es menor al de las observadas en las masas de reparación obtenidas inmediatamente después del ensayo (Figura 26). Además, se observan los granos más definidos debido a la menor cantidad de vidrio síliceo presente por la cristalización de las fases cristobalita y tridimita y minoritariamente cuarzo.

En la **Figura 32 a, b y c** se muestran las imágenes obtenidas por SEM a más baja magnificación (60x) de las interfases ladrillo de sílice/masa de reparación A, B y D, respectivamente luego de la permanencia a alta temperatura.

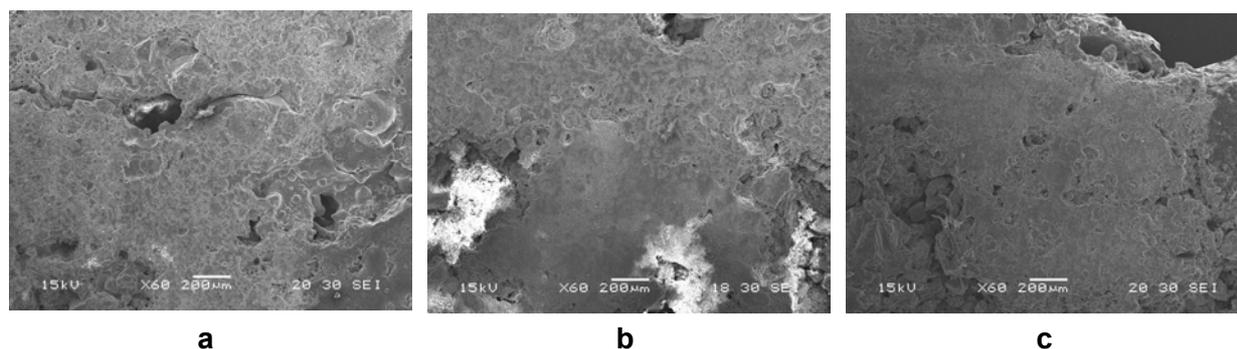


Figura 32: Imágenes obtenidas por SEM a baja magnificación (60x) de las interfases de reparación tratadas a 1200 °C, 16 h: ensayo 5 (a); ensayo 6 (b); ensayo 8 (c).

En todos los casos resulta muy difícil distinguir la interfase, localizándose con la ayuda de una marca en la superficie de la muestra realizada previamente a la

observación por la diferencia de color entre la masa de soldadura y el sustrato. Precisamente, la mayor dificultad en la localización de las interfases por esta técnica va asociada a los puentes sólidos formados que constituyen una verdadera unión cerámica entre el sustrato de sílice a reparar y la masa de reparación consolidada. En particular, en la masa A fue prácticamente imposible y en la foto obtenida con este material se muestra una fisura encontrada en la posible zona de la interfase. Por este motivo, sólo se observaron a mayor aumento (150x) las reparaciones provenientes de los polvos B y D (**Figura 33 a y b**).

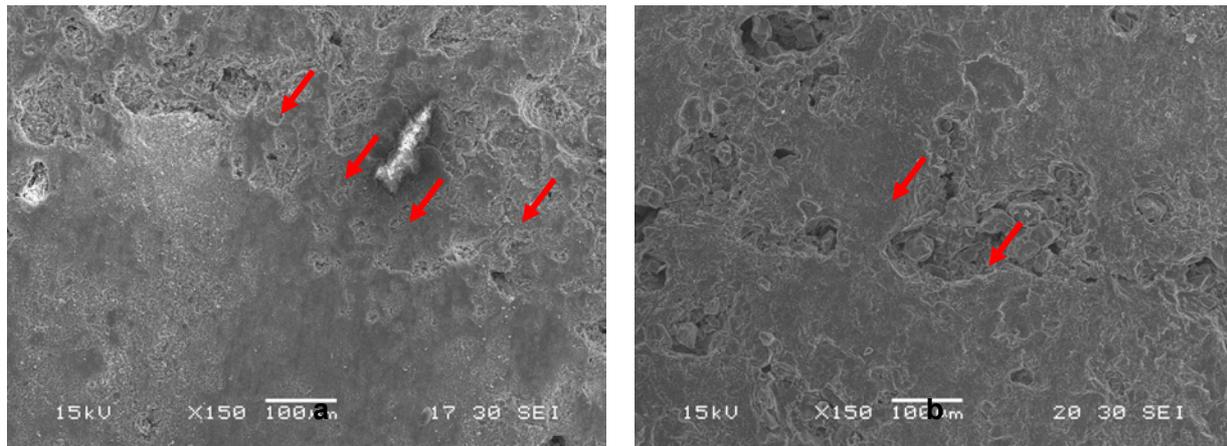


Figura 33: Imágenes obtenidas por SEM (150x) de las interfases de reparación luego del tratamiento térmico (1200 °C, 16 h): ensayo 6 (a); ensayo 8 (b).

4. CONCLUSIONES

- El polvo de soldadura comercial A presentó una distribución granulométrica, con mayor porcentaje de partículas gruesas y proporción ligeramente menor de partículas finas, que resultó más estrecha respecto de la distribución del polvo B. No se observaron diferencias significativas en la forma facetada de las partículas refractarias presentes en ambos polvos de soldadura. Los diámetros de las partículas del polvo de silicio comercial fueron menores de 40 μm en su totalidad con finos por debajo de 2 μm .

- En ambos polvos comerciales de soldadura A y B, se identificaron las fases cristalinas tridimita y cristobalita junto a silicio y aluminio y no se detectó la presencia de cuarzo. Los óxidos de silicio y las partículas de silicio y aluminio constituyen principalmente, las fracciones gruesas y los finos, respectivamente. En el polvo A, el contenido de cristobalita fue mayor que el de tridimita ocurriendo la situación inversa en el polvo B. En ambos polvos, los contenidos de silicio y aluminio resultaron similares.

- En la implementación de la metodología a escala laboratorio para la reparación a alta temperatura por soldadura cerámica de ladrillos de sílice KN de uso en hornos de coque siderúrgico, se optó por un sistema de aplicación abierto tipo venturi y se construyó un equipo adaptando un dispositivo comercial empleado para otros usos. Se seleccionó una disposición del sustrato con la puerta del horno cerrada con un tubo de material refractario en el cual se posiciona el sustrato perpendicularmente a la dirección de proyección, con la doble ventaja de permitir mantener constante la temperatura del sustrato durante la proyección y confinar el material proyectado al área de reparación. Las variables experimentales establecidas para la reparación en laboratorio de sustratos de sílice calidad KN con mezclas de soldadura cerámica de tridimita, cristobalita, silicio y/o aluminio fueron:

- Corriente gaseosa: O_2
- Presión de entrada de O_2 : 4,5 bar
- Distancia de proyección: 8 cm
- Temperatura del sustrato: 1000 °C
- Programa de calentamiento: 15 °C/min hasta 800 °C; 5 °C/min hasta 1000 °C, 60 min (15 min de estabilización); enfriamiento libre hasta temperatura ambiente.

- Al estudiar los distintos polvos de soldadura, comerciales y diseñados, mediante la metodología implementada para evaluar la reparación de sustratos de sílice KN de uso en

hornos de coque siderúrgico, se encontró que el polvo con granulometría más fina y distribución más ancha resultó en una reparación de calidad superior. Sin embargo, la granulometría de uno de los polvos (C) diseñado a partir del polvo comercial A, con el fin de evaluar la disminución de la granulometría de los agregados refractarios presentes, resultó excesivamente fina, se produjo rebote de la totalidad de las partículas y el sustrato refractario resultó dañado por erosión. Al evaluar el otro polvo (D) diseñado con el objetivo de minimizar el contenido de aluminio del polvo comercial más fino (B), la masa de reparación obtenida fue de calidad similar a la obtenida con el polvo B y se logró una operación más controlada.

- Las masas de soldadura obtenidas inmediatamente después de las proyecciones resultaron muy poco cristalinas con alta cantidad de fase vítrea silícea, y con silicio residual, no pudiéndose descartar muy bajos contenidos de aluminio. Los valores porcentuales de las porosidades de estas masas resultaron similares, asociados a poros grandes en todos los casos y, adicionalmente, a muchos poros pequeños del tamaño del orden de los granos en el polvo B. Todas las interfases de reparación entre los sustratos y las masas de soldadura presentaron buena continuidad estructural, resultando más vítrea la obtenida a partir del polvo diseñado con mayor contenido de silicio.

- Las masas de soldadura tratadas térmicamente a la temperatura de operación de los hornos de coque siderúrgico durante tiempos prolongados, presentaron un aspecto muy similar a las correspondientes al ladrillo post-mortem que operó en servicio: coloración más clara y estratificación, y con las mismas fases cristalinas: cristobalita, tridimita y escasa cantidad de cuarzo junto a silicio residual. Con respecto a las masas de soldadura sin tratamiento térmico posterior a las proyecciones, la densidad aparente no mostró un cambio significativo. Las microestructuras de las masas tratadas térmicamente presentaron granos con bordes más definidos, partículas esféricas de silicio residual de menor tamaño y aumento de la cantidad de puentes sólidos por soldadura cerámica, resultando en todos los casos muy difícil distinguir la interfase de reparación luego del tratamiento térmico.

Consideraciones finales

Se logró implementar una metodología a escala laboratorio que permite estudiar el proceso de soldadura cerámica en sí mismo y evaluar mezclas de soldadura comerciales para su selección con objeto de compra o de nuevas mezclas con fines de diseño para aplicaciones muy específicas. La metodología se estableció en particular para la reparación de materiales refractarios de sílice calidad KN empleados en la construcción de paredes de hornos de coque siderúrgico. Incluye la evaluación tanto del sustrato refractario como de la masa de soldadura e interfase obtenidas permitiendo, en este último caso, una valoración cualitativa de la adhesión.

La metodología fue validada comparando los resultados obtenidos en el laboratorio a partir de reparaciones realizadas con mezclas comerciales y diseñadas con aquéllos obtenidos a partir del estudio de un ladrillo post-mortem reparado en Planta.

Esta metodología se podría extender en forma directa para el estudio de la reparación de cualquier refractario oxidico, previa determinación de las condiciones particulares de reparación. Su aplicación no resulta tan simple para el estudio de sustratos refractarios no-oxidicos, en cuyo caso se deberían hacer consideraciones previas acerca de la atmósfera de reparación y del empleo de otras técnicas adicionales de evaluación relacionadas con las características de los materiales.

En todos los casos, resulta de interés establecer un método que permita cuantificar la adhesión en la interfase. Una alternativa sería que este método se basara en un ensayo mecánico en cuyo caso podrían prepararse las probetas requeridas con el equipamiento utilizado en la metodología implementada.

5. REFERENCIAS

1. A. R. Hamacher: Durable renovation of defective coke oven walls using the ceramic welding process. *World Ceramic*, 1985, 19-24.
2. C. Zvosec, J. Briggs: Ceramic welding: A new approach to the production of refractory repair masses. *I & SM*, 1988, V 9, 43-46.
3. Principios técnicos: "Soldadura Cerámica: Un sistema adelantado de arreglo en caliente". Fosbel, 1986.
4. B. Titterington: "The life of coke ovens and new coking processes under development", International Iron and Steel Institute, may 1992.
5. J. P. Meynckens: Ceramic Welding: Techniques and improvements for glass furnaces. Unified International Technical Conference on Refractories, 2000, 238-240.
6. W. Lang: Ceramic Welding Used with High Temperature CCTV in Advanced Repair Technique for Glass Furnace. *RA&N*, 2000, V 1, 6-7.
7. B. Dueker, J. Smart: Ceramic welding (Oxythermie) – the refractory life support system, 53-56.
8. Tueker, Leslie E.J.: Ceramic welding, US Patent 5,380,563 (1992).
9. Zivkovic, A.: Ceramic welding method with monitored working distance, US Patent 5,378,493 (1995).
10. Meynckens, J.P.: A process of preparing a crystalline siliceous refractory mass, US Patent 5,780,114 (2004).
11. Federal Center for dual-use technologies "Soyuz". Internet: <http://www.vimi.ru/fcdt>
<http://soyuz.vpk.ru>.
12. K. Pendleton: Ceramic Welding: Performance by Design. *Ceramic Industry*, 2001, 29-31.
13. William E. Lee: Ceramic microstructures Property control by Processing, Chapter 8 *Refractories*, (Chapman and Hall) 1994.
14. ASTM B761-90: Standard Method for Particle Size Distribution of Refractory Metals and Their Compounds by X-Ray monitoring of Gravity Sedimentation.
15. M. A. Camerucci, A. G. Tomba M., A. L. Cavalieri, M. de Córdoba, R. Topolevsky: Post-mortem analysis of silica bricks for coke ovens. *Journal of the Technical Association of Refractories*, Japan, 2005, V 25, 3, 189-194.
16. Gomez Sanchez, Trabajo Final de Ingeniería en Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata (2004).

17. Pablo Mendez: Caracterización y comportamiento mecánico a alta temperatura de materiales refractarios de construcción y reparación de hornos de coque. Proyecto final, Universidad Nacional de Mar del Plata, diciembre de 1998.

ANEXO I

- Hoja técnica del polvo de silicio comercial
- Hoja técnica del polvo de soldadura comercial A.

ANEXO II

- Norma DIN 1089 (ladrillos de sílice para hornos de coque siderúrgico)

ANEXO III

Fichas de DRX de cristobalita, tridimita, cuarzo, mullita, alúmina, silicio y aluminio

