

Desarrollos recientes en la investigación sobre refractarios básicos

II. Relaciones microestructurales en refractarios básicos

J. WHITE

D. Sc., PH. D., A. R. T. C., F. I. M., F. I. CERAM.
Dyson Professor of Refractories Technology
University of Sheffield

y

C. RICHMOND

M. Sc., A. I. M.
W. J. Rees Research Fellow
University of Sheffield

RESUMEN

Desde el desarrollo de los ladrillos de cromo-magnesia aglomerados directamente (direct-bonding) se ha reconocido, generalmente, la importancia de controlar la distribución de la fase líquida a altas temperaturas en los refractarios básicos. La base de acceso a este problema ha sido suministrada por los trabajos sobre aleaciones metálicas, los cuales han puesto de manifiesto que la distribución de equilibrio de una fase minoritaria (β) en un sistema de dos fases (α y β) está gobernada por la relación:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \cdot \gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\Phi}{2}$$

donde $\gamma_{\alpha\alpha}$ es la energía libre específica de superficie en la unión de dos bordes de grano α - α ; $\gamma_{\alpha\beta}$ la energía libre específica de interfase en el límite de fases α - β , y Φ el ángulo diedro formado por dos granos adyacentes de la fase α y la fase β .

La importancia de esta relación está en que, para un contenido constante de fase β , la extensión en que dicha fase penetra entre los granos de la fase α incrementa a medida que Φ decrece.

Inicialmente se investigó la naturaleza de los factores que controlan Φ y en consecuencia el grado de contacto sólido-sólido (direct-bonding) en materiales constituidos, a la temperatura de cocción, por periclasa y una fase de silicato líquido. Los resultados obtenidos pusieron de manifiesto que, cuando el contenido de líquido se mantuvo constante prácticamente, Φ y el grado de aglomeración directa (contactos sólido-sólido) se incrementaron a medida que el contenido de Cr_2O_3 y el valor de la relación CaO/SiO_2 se elevaron y decrecieron a medida que aumentaron los contenidos de Fe_2O_3 , Al_2O_3 y TiO_2 .

Posteriormente se realizaron investigaciones similares sobre cuerpos constituidos, a la temperatura de cocción, por periclasa, cal y una fase líquida,

y por periclasa, espinela y una fase líquida, hallándose que, para un contenido de líquido constante, y siempre que estuvo presente una segunda fase sólida, tenía lugar un marcado incremento de los contactos sólido-sólido, poniendo de manifiesto que en estos sistemas la energía de interfase entre granos desiguales era menor que entre granos iguales.

Este hallazgo, el cual proporciona una explicación para las superiores resistencias mecánicas en caliente de los ladrillos refractarios de cromo-magnesita y magnesia-cromo frente a los convencionales de magnesia, ha encontrado aplicación en los denominados ladrillos de magnesia-cromo de aglomeración por espinela (spinel-bonded magnesite-chrome brick) en los cuales los cristales de espinela que forman "puentes" entre los granos de periclasa precipitan de la fase silicato líquido durante el enfriamiento desde la temperatura máxima de cocción.

La efectividad de la aglomeración por espinela se puso de manifiesto por el trabajo de Alper, quien mostró que la presencia de cristales de espinela entre los granos de periclasa, en ciertas composiciones de magnesia-cromo electrofundidas, elevaron el módulo de ruptura desde menos de 700 p.s.i. a 1.340° C a más de 5.000 p.s.i. a la misma temperatura.

Una posterior evidencia, sobre la importancia de una segunda fase sólida en los refractarios básicos, ha sido proporcionada por una reciente investigación de la acción del B_2O_3 sobre cuerpos constituidos por periclasa y silicato dicálcico. Los resultados obtenidos han mostrado, que aún para bajas concentraciones de B_2O_3 , se produce la fusión del C_2S , dejando únicamente periclasa y una fase líquida con un alto poder de penetración.

Por lo tanto, y sobre la base de la evidencia hasta el presente disponible, parece que para asegurar una baja penetración de la fase líquida y una elevada resistencia en caliente en los refractarios de magnesia, es deseable la presencia de una segunda fase sólida a altas temperaturas.

SUMMARY

Since the development of the direct-bonded chromemagnesite brick, the importance of controlling the distribution of the liquid phase in refractories at high temperatures has been generally recognized. The basis of the approach to this problem has been provided by work on metallic alloys which showed that the equilibrium distribution of a minor phase β in a 2-phase system consisting of α and β is governed by the relation

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2 \cdot \gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\Phi}{2}$$

where $\gamma_{\alpha\alpha}$ is the surface tension of the $\alpha\alpha$ grain boundaries, $\gamma_{\alpha\beta}$ that of the α - β interfaces and Φ the equilibrium dihedral angle formed between neighbouring α grains by the β phase. The importance of this relationship lies in the fact that, with a constant β content the extent to which the β phase will penetrate between the grains of α will increase as Φ decreases.

Initially the nature of the factors controlling Φ and consequently the degree of solid-solid contact in bodies consisting at the firing temperature of periclase and a liquid silicate phase was investigated. This work showed that when the content of liquid was held approximately constant, Φ and the degree of direct bonding increased as the Cr_2O_3 content and the CaO/SiO_2 ratio increased and decreased as the contents of Fe_2O_3 , Al_2O_3 , and TiO_2 increased.

Subsequently similar investigations were carried out on bodies consisting of periclase, lime and a liquid phase and periclase, spinel and a liquid phase and it was found that at constant liquid content, a marked increase in the

degree of solid-solid contact occurred whenever a second solid phase was present, indicating that, in these systems, the interfacial energy between unlike grains was less than that between like grains.

This finding, which provides an explanation for the superior hot strengths of chrome-magnesite and magnesite-chrome refractories over that of conventional magnesite, has found application in the so-called spinel-bonded magnesite-chrome brick in which spinel crystals which form "bridges" between the periclase grains are precipitated from the liquid silicate phase during cooling from the maximum firing temperature.

The effectiveness of spinel bonding is illustrated by the work of Alper who found that the presence of spinel crystal between the periclase grains in certain electrocast magnesite-chrome compositions raised the modulus of rupture at 1.340° C from less than 700 p.s.i. to over 500 p.s.i.

Further evidence for the importance of a second solid phase in basic refractories has been provided by a recent investigation of the action of B_2O_3 on bodies consisting of periclase and dicalcium silicate, which has shown that, even at low concentrations of B_2O_3 , it will flux the C_2S leaving only periclase and a liquid phase of high penetrating power.

On the basis of the evidence at present available, therefore, it would appear that to ensure minimum penetration of the liquid phase and maximum hot strength, in magnesite refractories, the presence of a second solid phase at high temperatures is desirable.

I. Aglomeración directa en los refractarios básicos

I.1. MATERIALES CONTENIENDO DOS FASES (UN SÓLIDO MÁS UN LÍQUIDO)

La importancia de controlar la distribución de las fases de bajo punto de fusión en los refractarios, fue puesta de manifiesto, por primera vez, por Allison y col. (1). Estos autores consideraron que los refractarios, donde la fase líquida a alta temperatura forme un film continuo alrededor de los granos refractarios (sólidos), presentarán un comportamiento peor a alta temperatura que aquéllos donde dicha fase líquida forme glóbulos discretos en una matriz continua de refractario. La posibilidad de tal control fue demostrada por primera vez (2, 3) cuando se observó que, en los refractarios de cromo-magnesia cocidos a una temperatura suficientemente alta, los silicatos, responsables, normalmente, de la aglomeración, tienden a coalescer permitiendo el desarrollo de una aglomeración directa (*direct-bonding*) entre los granos refractarios. Posteriormente se demostró que la evolución de este tipo de aglomeración, en los ladrillos de cromo-magnesia cocidos, estaba acompañada por un marcado incremento de la resistencia a la tracción a alta temperatura. Más tarde, Jackson y col. (4) estudiaron la naturaleza de los factores que controlan la distribución de la fase líquida a altas temperaturas, en los refractarios básicos.

La base sobre la cual se apoyaron los mencionados autores, fue el trabajo

de Smith (5) sobre los factores que controlan la microestructura de las aleaciones polifásicas. Este último mostró que la distribución de equilibrio de una fase minoritaria en una aleación bifásica está gobernada por el requerimiento de que las energías libres de superficie* deben de estar equilibradas en los puntos donde los límites de fase y la línea de unión de dos bordes de grano se intersectan. En particular, la condición para que una fase β pueda penetrar completamente entre los granos de una fase α , v. g., pueda formar films continuos alrededor de los granos α , es que:

$$\gamma_{\alpha\alpha} \geq 2\gamma_{\alpha\beta} \quad (1)$$

donde $\gamma_{\alpha\alpha}$ es la energía de superficie en la unión de dos bordes de grano (α - α) adyacentes y $\gamma_{\alpha\beta}$ la de las interfases α - β . Cuando $\gamma_{\alpha\alpha} < 2\gamma_{\alpha\beta}$ no tendrá lugar la penetración completa, pero se alcanzará un equilibrio cuando:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cdot \cos \frac{\phi}{2} \quad (2)$$

donde ϕ es el ángulo diedro entre las dos interfases α - β medido en la fase β en el punto de intersección de estas dos interfases con la línea de unión de dos bordes de grano**.

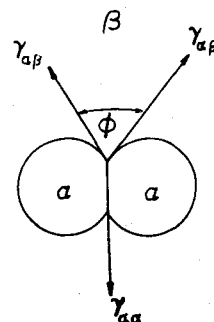
Smith demostró que, a medida que ϕ incrementa desde cero, la penetración de β entre los granos α decrecerá, si bien hasta $\phi = 60^\circ$, aún será capaz de penetrar a lo largo de las uniones comunes a tres granos, de tal manera que la estructura consistirá de dos fases interpenetrantes continuas.

Cuando ϕ es mayor que 60° la segunda fase se encontrará como inclusiones aisladas en las uniones de cuatro granos.

Es necesario, por supuesto, que si tales equilibrios han de alcanzarse, que los granos puedan cambiar de forma bajo la influencia de las "fuerzas de tensión superficial"*. Smith supuso además, para derivar la ecuación (2) que

* NOTA DEL TRADUCTOR.—El concepto de "tensión superficial" es útil empíricamente cuando se trata de líquidos, pero deja de ser tan útil cuando se consideran sólidos. Es entonces mucho más útil considerar la "energía libre de superficie" y es de ésta de la que se trata a lo largo de todo el trabajo. Cuando ésta se expresa por unidad de área se tiene la "energía libre específica de superficie" que en el presente trabajo se denomina por la letra γ .

** NOTA DEL TRADUCTOR.—Con objeto de aclarar estos conceptos, creemos que será de utilidad representarlos en el esquema adjunto.



estas fuerzas se ejercen tangencialmente a las superficies y que son independientes de su dirección en las mismas, así como de las orientaciones mutuas de los granos.

En general, cuando los granos de la fase mayoritaria son redondos, estas consideraciones parecen estar justificadas, pero cuando los granos son marcadamente anisótropos (en la forma) y tienen caras cristalográficas bien desarrolladas representando superficies de mínima energía, esto no puede mantenerse. Las fuerzas de superficie no serán completamente tangenciales e isotropas y aparecerán fuerzas adicionales actuando normalmente a la superficie, que tenderán a oponerse a la rotación de las superficies de sus posiciones de mínima energía (6).

En la práctica, el valor de los ángulos diedros, observados en una sección pulida, variará entre 0° y 180° , aun cuando $\bar{\theta}$ sea constante a través de toda la estructura, debido a que las líneas de unión, comunes a tres granos intersectadas por la sección, estarán orientadas al azar. Se ha demostrado (7), sin embargo, que si se mide un suficiente número de ángulos en la sección y se construye un histograma, el ángulo más frecuente es al mismo tiempo el ángulo verdadero. Alternativamente se ha usado el valor de la mediana como una medida del ángulo verdadero (8).

Otros parámetros estructurales, que pueden obtenerse a partir de una sección plana, son el tamaño medio de grano (9) y la razón entre el área total de las superficies de contacto entre los granos α y la superficie total (4) (Área total de las superficies compartidas por las diferentes fases (área total de las interfases) + área total de las superficies de contacto entre los granos). Esta última relación se obtiene dibujando líneas rectas sobre una microfotografía y contando el número de intersecciones que tienen lugar con las líneas de unión de dos bordes de grano ($N_{\alpha\alpha}$) y con las líneas límites de fase ($N_{\alpha\beta}$). La relación viene dada entonces por:

$$\frac{N_{\alpha\alpha}}{N_{\alpha\alpha} + N_{\alpha\beta}} = \frac{N_{\alpha\beta}}{N} \quad (3)$$

donde N es el número total de intersecciones. Cuando la segunda fase β es una fase líquida, esta expresión es una medida del grado de aglomeración directa (*direct bonding*) entre los granos α .

El objetivo inicial de Jackson y col., fue establecer el tipo de distribución que debía de esperarse en los cuerpos conteniendo periclase (magnesiowustita)

sólida con cantidades minoritarias de silicato líquido, y examinar el efecto de otros óxidos, que pueden estar presentes en los refractarios básicos comerciales, sobre el valor de ϕ y sobre la distribución de las fases. Para este propósito se seleccionó inicialmente, una composición constituida por 85 % de MgO y 15 % de CMS, la cual, a temperaturas por encima de 1.502° C, estaría constituida por periclasa y una fase líquida saturada con MgO. A esta composición se le hicieron adiciones de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 respectivamente, reemplazando pesos iguales de MgO, de tal manera que el contenido de monticellita se mantuvo constante. Se adoptó este procedimiento con objeto de que las comparaciones pudieran hacerse a contenidos de líquido, prácticamente constante. La figura 1 muestra la microestructura de uno de los cuerpos examinados.

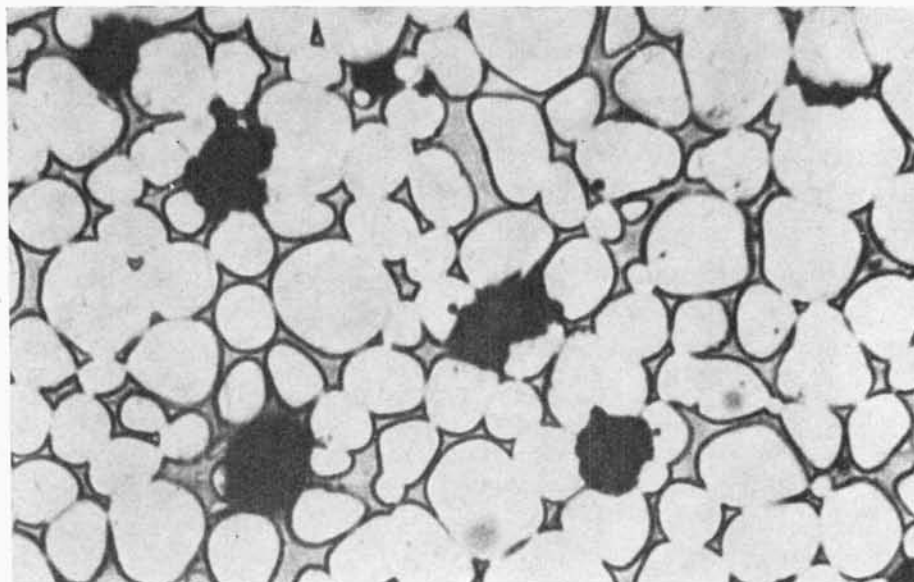


FIG. 1.—Microfotografía de una composición de 85 % de MgO: 15 % CMS, después de tratada durante dos horas a 1.550° C en aire. Angulo diedro=25°.

La figura 2 muestra el efecto de las adiciones progresivas de Fe_2O_3 y Cr_2O_3 , por separado y conjuntamente, a cuerpos que han sido calentados en aire a 1.550° C durante dos horas y enfriados bruscamente. Se ha llevado ϕ frente al contenido total de R_2O_3 , así que la curva marcada "No Fe_2O_3 " muestra el efecto de las adiciones de Cr_2O_3 y así sucesivamente. En todos los casos, la adición de Cr_2O_3 incrementa ϕ , mientras que la adición de Fe_2O_3 lo baja. La

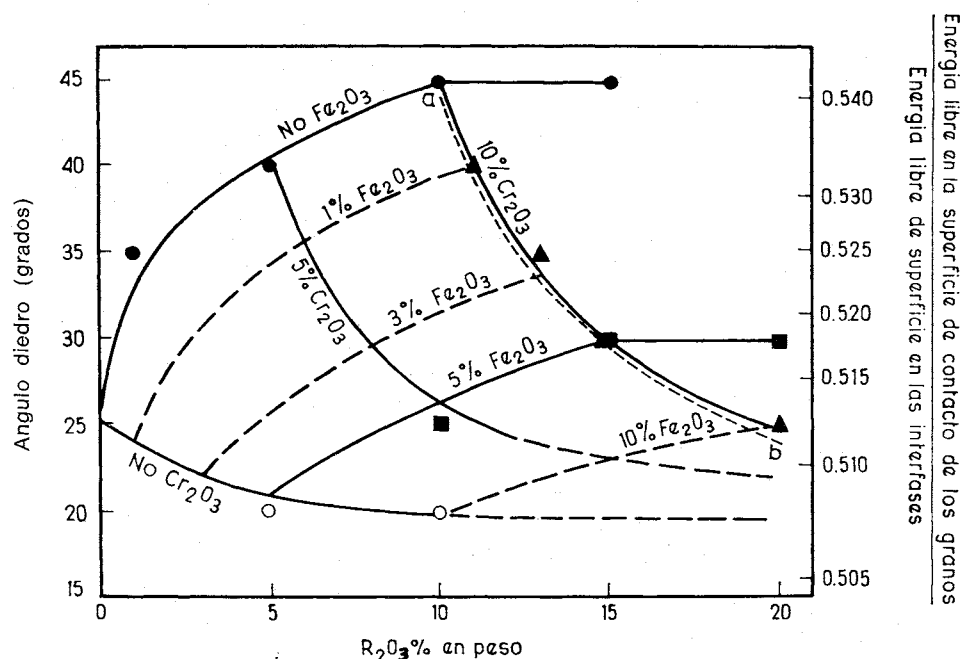


FIG. 2.—Efecto de las adiciones de Cr₂O₃ y Fe₂O₃ sobre el ángulo diedro formado entre los granos de periclase en composiciones de periclase-monticellita tratadas a 1.550° C.

línea de trazos *ab* representa el límite de saturación en el cual se hicieron presentes, a la temperatura de cocción, los cristales de espinela. Cruzando *ab*, las curvas se hacen horizontales, puesto que a partir de ese punto coexisten dos fases sólidas en equilibrio con un líquido, cuyas composiciones permanecen constantes.

La figura 3 muestra cómo el grado de contacto entre los granos de periclase (medido en este caso como la relación N_{ca}/N_{o1}) incrementa con el aumento en el contenido de Cr₂O₃, y decrece con el incremento de Fe₂O₃, poniendo de manifiesto que la variación es en el mismo sentido que la producida en el ángulo diedro ϕ .

Investigaciones posteriores llevadas a cabo por Jackson y Ford (10) hasta temperaturas de 1.725° C mostraron que las adiciones de Al₂O₃ y TiO₂ bajaban ϕ y el grado de contacto entre los granos de periclase, mientras que incrementando la relación CaO/SiO₂ en el silicato se incrementó ϕ y el grado de contacto. Algunos de sus resultados se muestran en las figuras 4 y 5.

La figura 4 muestra que la Al₂O₃ tuvo prácticamente el mismo efecto sobre

\emptyset que el Fe_2O_3 , mientras que el TiO_2 tuvo un efecto aún más marcado que los óxidos citados previamente. Se verá, igualmente, que el efecto de la elevación de la temperatura sobre \emptyset fue pequeño, tanto en las muestras originales a base de MgO y CMS , como en las mezclas que contenían adiciones de Al_2O_3 y Fe_2O_3 . Sin embargo, el efecto de la temperatura sobre el valor

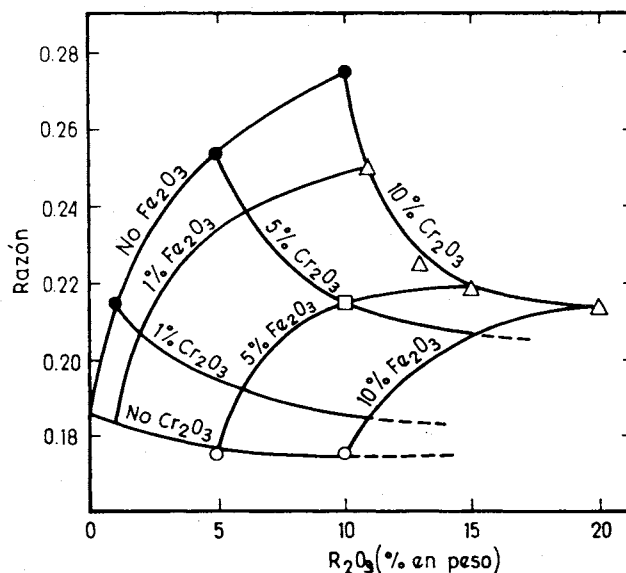


FIG. 3.—Efecto de las adiciones de Cr_2O_3 y Fe_2O_3 sobre la razón entre el área total de las superficies compartidas por las uniones de grano (sólido-sólido) y el área total de las interfases sólido-líquido.

de \emptyset , obtenido con adiciones de Cr_2O_3 , fue considerable, decreciendo para un contenido dado de cromo a medida que se eleva la temperatura. Un efecto similar sobre la disminución de \emptyset fue observado también por Hayhurst y Laming (11) en ladrillos de cromo-magnesia.

En la figura 5 se muestra el efecto a 1.725°C de la variación de la razón CaO/SiO_2 del silicato sobre la razón N_{ca}/N . Las mezclas fueron realizadas siguiendo el mismo procedimiento que se expuso anteriormente; así la mezcla A consiste de 85 % MgO y 15 % de silicato, mientras que las restantes se obtuvieron sobre esta mezcla de partida, mediante adiciones de Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y Al_2O_3 , reemplazando cantidades iguales en peso de MgO . En cada mezcla se varió, igualmente, y *a posteriori*, la relación CaO/SiO_2 , pero se mantuvo constante la proporción del 15 % de silicato.

La adición de Cr_2O_3 , dando lugar a una elevación de ϕ aún no se comprende, sin embargo una posible razón para explicar el aumento de ϕ a medida que incrementa la razón CaO/SiO_2 , quizás sea, que como muestra el diagrama de fase del sistema CaO-MgO-SiO_2 , el contenido de MgO en la fase líquida saturada con MgO decrece marcadamente a medida que decrece la razón CaO/SiO_2 . Smith (5) encontró, igualmente, que en ciertos sistemas de aleaciones, ϕ incrementaba a medida que la concentración de la fase sólida en el líquido saturado decrecía, es decir, a medida que la diferencia en composición entre la fase sólida y la líquida incrementaba, lo que consideró que podía incrementar $\gamma_{\alpha\beta}$.

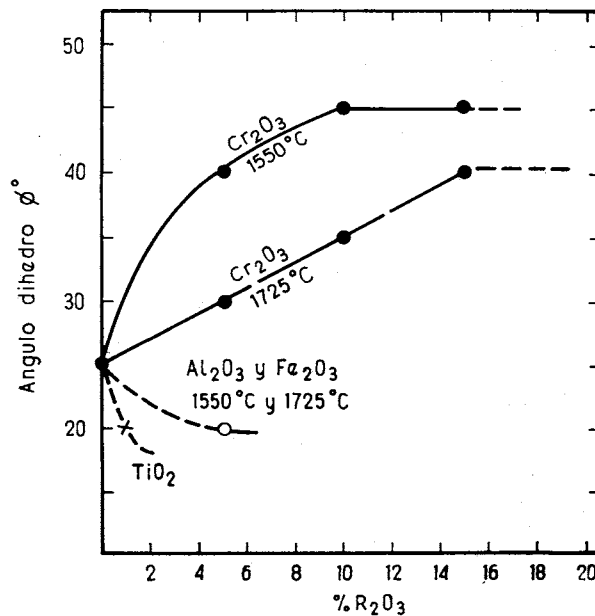


FIG. 4.—Efecto de las adiciones de Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 y TiO_2 , así como de la temperatura de cocción sobre el ángulo diedro formado entre los granos de periclasa, en mezclas de periclasa-monticellita.

En el curso de estas investigaciones fueron observados otros dos hechos importantes: que a medida que ϕ incrementa, decrece el tamaño de grano después de un tiempo dado de cocción e igualmente el grado de densificación de las muestras. El primer efecto, el cual se ilustra en la figura 6 condujo a un estudio realizado por Buist y col. (12), sobre el crecimiento de grano en

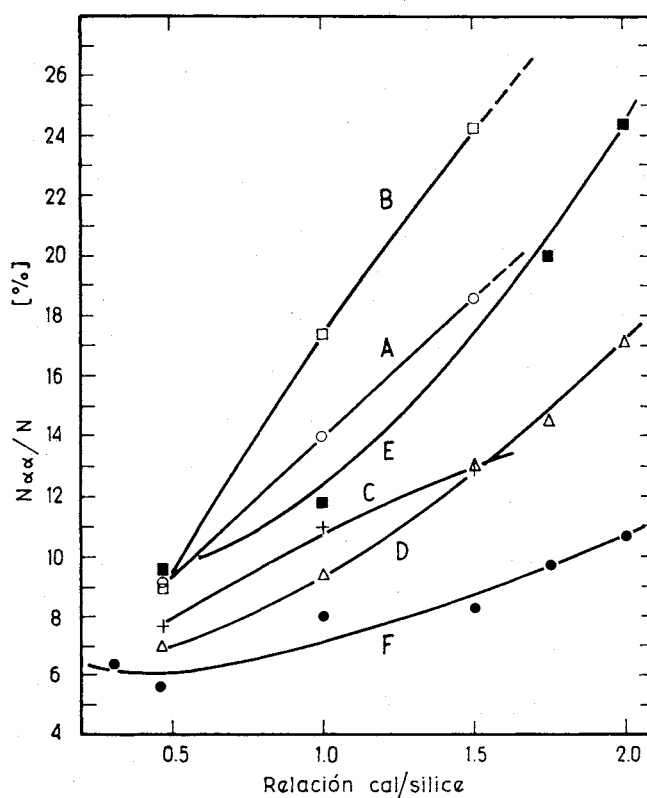


FIG. 5.—Efecto de la razón molar CaO/SiO_2 , sobre el ángulo diedro formado entre los granos de periclasa en mezclas conteniendo 85 % de MgO y 15 % de silicato, a las cuales se les han hecho diversas adiciones por reemplazamiento de la parte equivalente de MgO en peso.

- | | |
|--------------------------------|---|
| A. No adición. | D. 1 % Al_2O_3 |
| B. 5 % Cr_2O_3 | E. 1 % Al_2O_3 + 17 % Cr_2O_3 |
| C. 5 % Fe_2O_3 | F. 5 % Al_2O_3 |

los sistemas constituidos por dos fases (sólido + líquido) encontrando que cuando los granos eran redondeados, el cubo del tamaño medio de grano incrementa linealmente con el tiempo, es decir:

$$\bar{d}^3 - \bar{d}_0^3 = k(2 - t_0) \quad (4)$$

donde \bar{d} y \bar{d}_0 son los tamaños medios de grano a los tiempos t y t_0 respectivamente.

La importancia de este hallazgo emana de que cumple con las relaciones

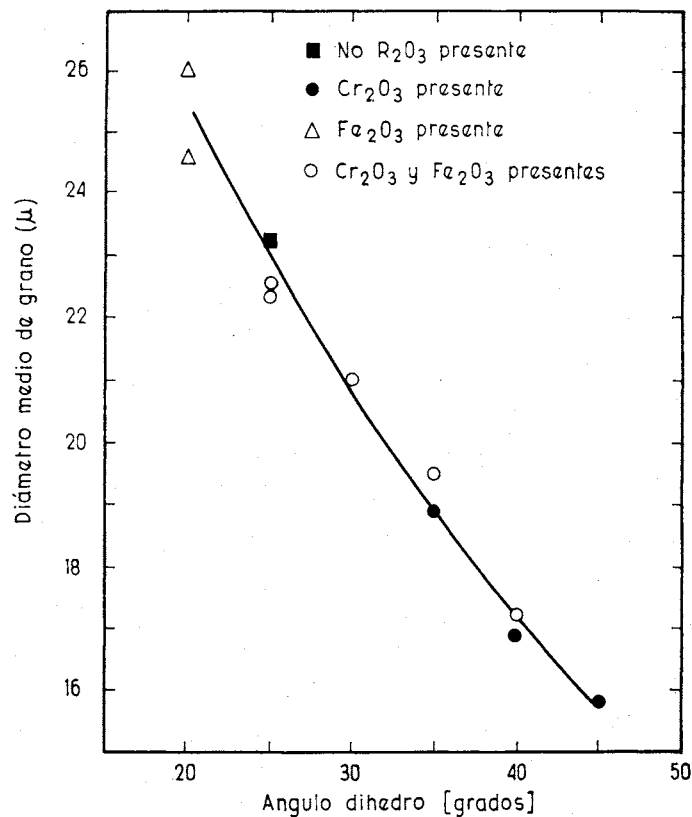


FIG. 6.—Variación del diámetro medio de los granos de periclasa en función del ángulo diedro en mezclas de periclasa-monticelita después de cocer durante dos horas a 1.550° C.

predichas por Greenwood (13) y más tarde por Wagner (14) y por Lifschits y Slezov (15) para el crecimiento de partículas esféricas dispersas en una fase líquida en la cual son apreciablemente solubles. La base de las tres teorías, desarrolladas por los citados autores, fue la bien conocida relación Thomson-Fraundlich, entre el radio de partícula y la solubilidad en la fase líquida, y el mecanismo postulado implica la solución de los granos más pequeños y el crecimiento de los mayores con transporte de material a través de la fase líquida.

El hallazgo de que la relación \bar{d}^3 pudiera aplicarse aun cuando las partículas estaban en contacto unas con otras, promovió la cuestión de cómo crecerían los granos mediante este mecanismo, permaneciendo isométricos los contactos a través de las líneas de unión con otros granos (ver fig. 1). Para

salvar esta dificultad, Buist y col., expusieron que, cuando dos granos de tamaño diferente estuvieran en contacto, la deposición de material sobre el grano más grande y la solución (o deposición más lenta) en la superficie del más pequeño podría desplazar la situación de la línea de unión (cuello) formada entre los granos, y de aquí que la periferia de la unión de los dos bordes de grano, emigrara entonces hacia el grano más pequeño. De aquí que tendrá

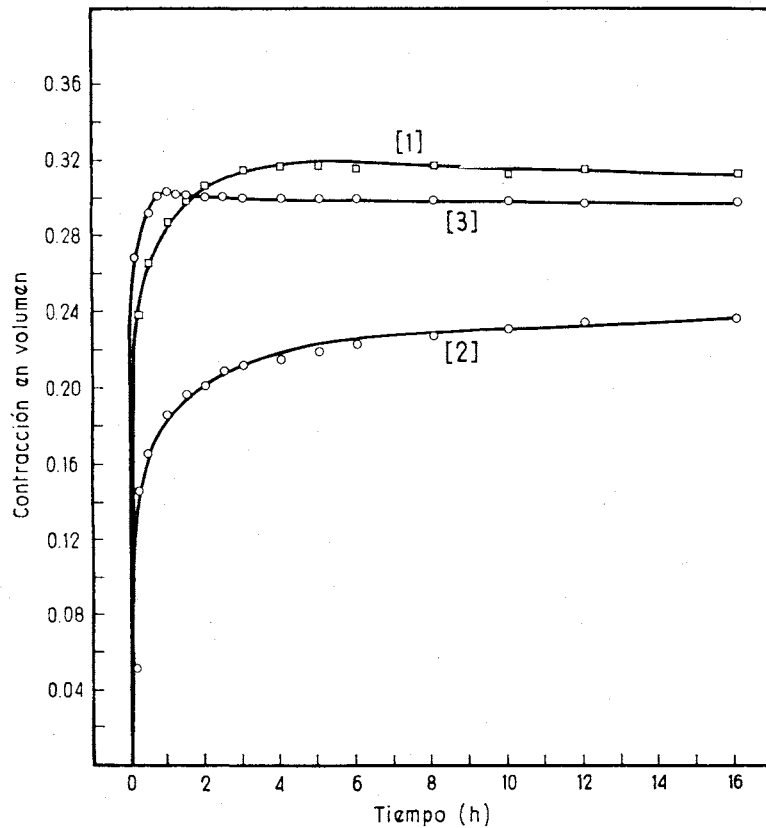


FIG. 7.—Efecto de ϕ sobre la densificación a 1.550°C en mezclas conteniendo: (% en peso)

- (1) 85 % MgO: 15 % CMS $\phi=25^{\circ}$
- (2) 80 % MgO: 15 % CMS: 5 % Cr_2O_3 $\phi=40^{\circ}$
- (3) 80 % MgO: 15 % CMS: 5 % Fe_2O_3 $\phi=20^{\circ}$

lugar la migración de la línea de unión de los dos bordes de grano hacia el grano más pequeño.

La evidencia que soporta esta conclusión fue observada por Stephenson y

White (16), quienes encontraron que en ciertos cuerpos conteniendo dos fases sólidas y una líquida, los granos grandes de la fase que crece más rápidamente lo hacen, de hecho, tendiendo a crecer alrededor de los granos más pequeños, pertenecientes a la otra fase de crecimiento más lento y formando una interfase curvada (ver figuras 12 y 13).

Para explicar el efecto de ϕ sobre la velocidad de crecimiento de grano, estos últimos autores sugirieron que, cuando un grano pequeño está en contacto con granos mayores, la superficie de curvatura del primero tenderá a decrecer y de aquí que su solubilidad tenderá a disminuir en una cantidad que se incrementará a medida que ϕ incrementa.

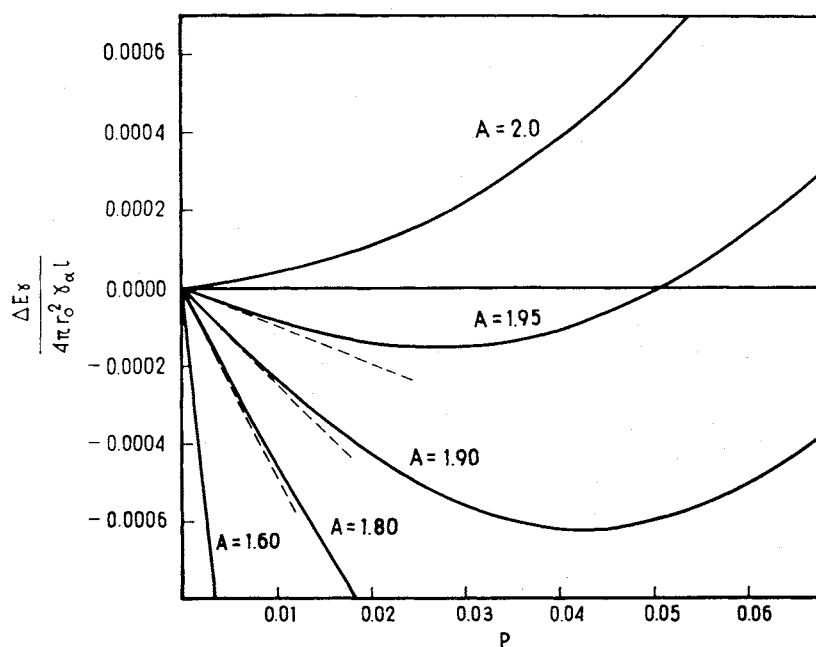


FIG. 8.—Cambio en la energía total de superficie a diferentes valores de $A = \gamma_{\alpha\alpha} / \gamma_{\alpha l}$ en un ensamble de granos esféricos iguales (uniformes) a medida que la distancia entre los centros de los granos decrece, dando lugar al desarrollo de caras planas entre los granos vecinos. (Véase texto). Se ha considerado que los intersticios están llenos de líquido l.

En la figura 7 se ilustra una explicación sugerida también por Stephenson y White, sobre el efecto de ϕ en la densificación. Estos autores calcularon el cambio relativo en la energía de superficie total (energía en las uniones de bordes de grano + energía en las interfases sólido-líquido) que tendrá lugar

granos desiguales*, era menor que entre granos iguales, de tal manera que el grado de aglomeración sólido-sólido fue mayor cuando estaban dos fases sólidas presentes que cuando sólo una de ellas coexistía con la fase líquida.

En las figuras 9 a 13, se ilustra el proceso adoptado y la naturaleza de las relaciones establecidas, en el caso de una serie de mezclas CaO-MgO conteniendo 10 % de Fe_2O_3 en peso.

Estas series fueron tratadas a 1.550°C durante dos horas, y para establecer el margen de composiciones dentro del cual, cal y periclusa coexistían con una fase líquida a la temperatura citada, se examinaron mezclas seleccionadas, después de cocidas y "congeladas" a alta temperatura, por microscopía de luz reflejada.

La figura 9 muestra el triángulo de conexión establecido de esta manera, dentro del cual coexistirán a 1.550°C dos fases sólidas, cal y magnesia (ésta

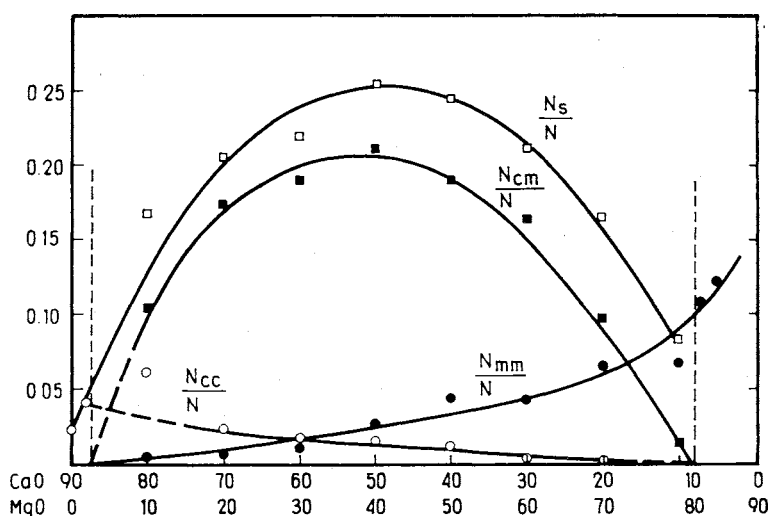


FIG. 10.—Variación con la razón CaO/MgO, de las áreas de los contactos sólido-sólido, expresadas como fracciones del área total de superficie, en mezclas de MgO-CaO- Fe_2O_3 (véase texto).

con un 3 % de óxido de hierro en solución sólida) y una fase líquida L. Dentro del triángulo la composición de las tres fases será independiente de la composición de la mezcla. Solamente sus proporciones variarán. L tiene que caer,

* NOTA DEL TRADUCTOR.—Los autores hacen referencia a granos de diferente composición, sin tener en cuenta el tamaño. Así, granos iguales, serán dos granos de MgO y granos desiguales, v. g., serán uno de MgO y otro de MgCr_2O_4 .

por supuesto, sobre la línea eutéctica CaO-MgO, cuya posición aproximada se muestra por la línea de trazos EL.

Las composiciones investigadas, las cuales contenían 10 % de Fe_2O_3 , caerán a lo largo de la línea ABCD. La mezcla entre B y C constarán de tres fases y, despreciando el efecto de la pequeña solubilidad del óxido de hierro en MgO, contendrán un porcentaje en peso constante de líquido. Las mezclas a la izquierda de B consistirán en cal y líquido y las mezclas justamente a la derecha de C en magnesia y líquido. En las mezclas a la derecha de D aparecerá, además de la magnesiowustita, la espinela como era de esperar.

La figura 10 muestra cómo las fracciones N_{cc}/N , N_{mm}/N , N_{cm}/N y N_s/N varían con la composición. Los subíndices c y m representan CaO y MgO respectivamente, así que las tres primeras expresiones indican el grado de contacto entre CaO-CaO, MgO-MgO y CaO-MgO respectivamente. N_s/N representa la fracción total de área de contacto sólido-sólido en la estructura. Se verá que, dentro del área donde coexisten 3 fases, a medida que las dos fases sólidas varían, N_{cm}/N y N_s/N pasan a través de un máximo situado, aproxima-

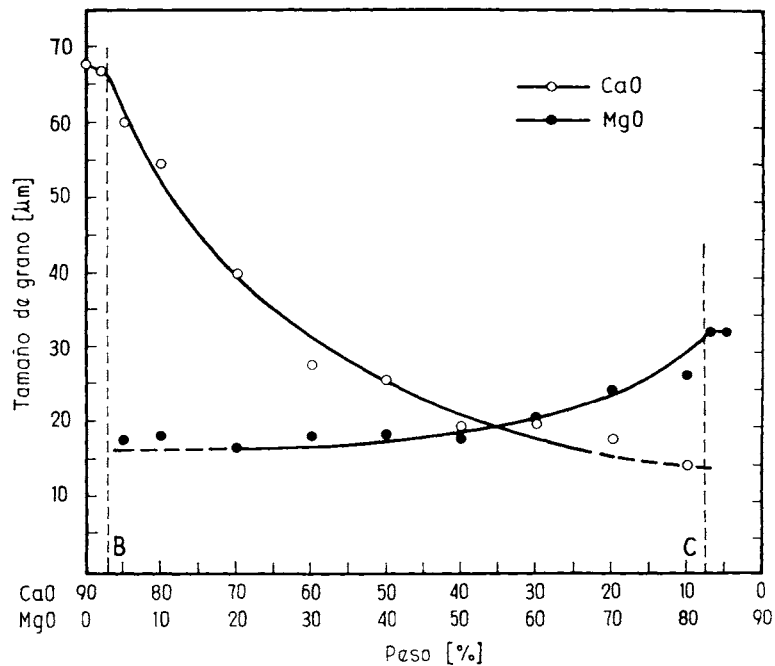


FIG. 11.—Curvas mostrando los tamaños medios de los granos de cal y periclasa en mezclas de CaO-MgO- Fe_2O_3 después de cocidas durante dos horas a $1.550^{\circ}C$ en aire.

damente, a la mitad del margen donde ambos MgO y CaO coexisten en la estructura. La comparación con las otras curvas de la figura 10 muestra que este incremento en el grado de contacto sólido-sólido se debe al alto grado de contacto entre los granos de CaO y MgO.

En las composiciones de 3 fases, existen tres especies diferentes de ángulo diedro, lo cual complica la medida. Sin embargo, se obtuvieron los siguientes valores a partir de las medidas realizadas sobre las secciones pulidas:

$$\emptyset \text{ CaO} \cdot \text{CaO} = 10^\circ$$

$$\emptyset \text{ MgO} \cdot \text{MgO} = 15^\circ$$

$$\emptyset \text{ CaO} \cdot \text{MgO} = 35^\circ$$

El alto valor del ángulo formado en los "cuellos" entre granos desiguales puede significar, únicamente, que la energía interfacial entre los granos de CaO y MgO fue menor que la existente entre dos granos de CaO o entre dos granos de MgO.

La figura 11 muestra cómo el tamaño medio de grano de los granos de CaO y MgO varía con la composición después de cocer durante dos horas a

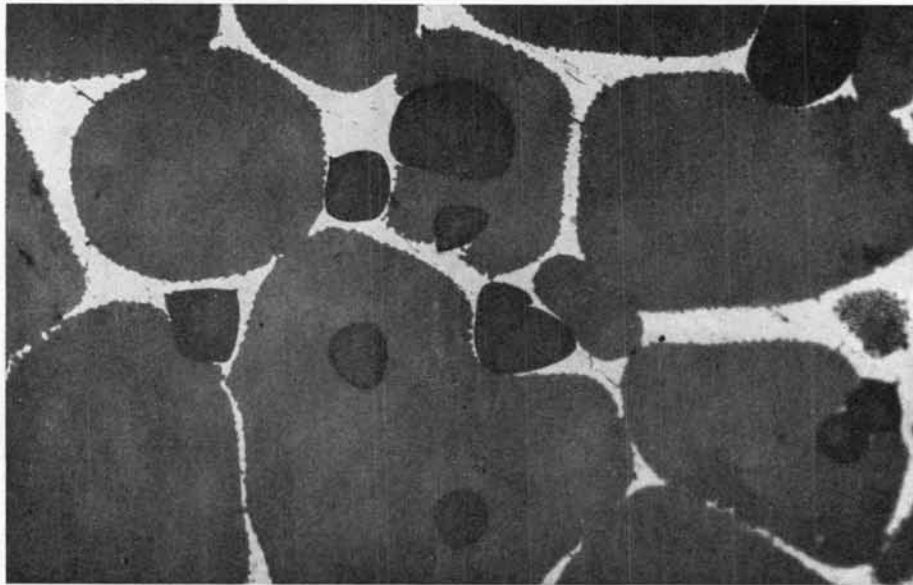


FIG. 12.—Microestructura de una mezcla de CaO-MgO-óxido de hierro, conteniendo inicialmente 80 % de CaO, 10 % de MgO y 10 % de Fe_2O_3 (% en peso), después de tratada durante dos horas a 1550°C y enfriada bruscamente para conservar las fases en su estado de alta temperatura ($\times 1.000$).

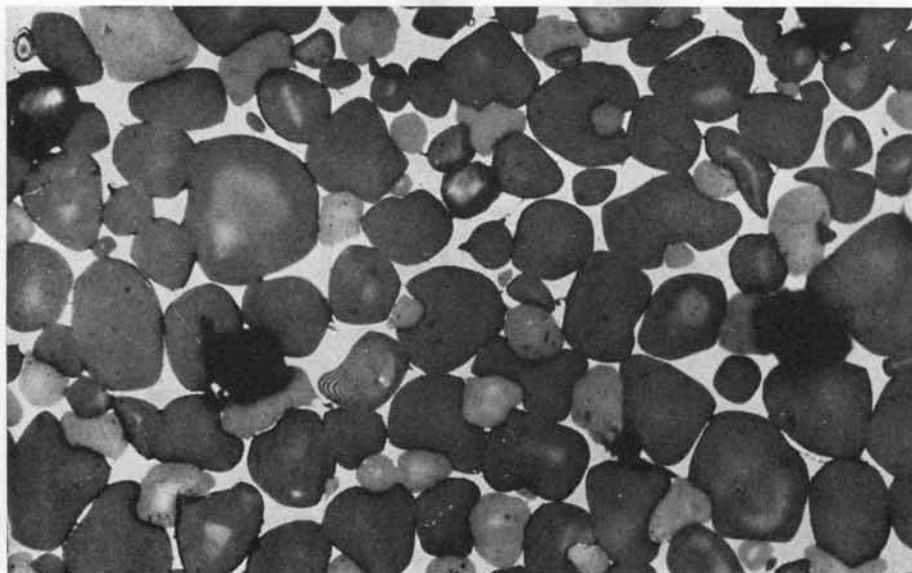


FIG. 13.—Microestructura de una mezcla de CaO-MgO-óxido de hierro conteniendo inicialmente: 20 % de CaO, 70 % de MgO y 10 % de Fe_2O_3 (% en peso) después de tratada durante dos horas a $1.150^\circ C$ y "congelada" a esta temperatura.

$1.150^\circ C$. Se verá que cuando los granos de calcio solos, o los de magnesia solos, coexisten con la fase líquida (composiciones B y C) los granos de cal crecen considerablemente más rápido que los granos de magnesia, lo cual es consistente con la mayor solubilidad de la cal en la fase líquida. También dentro de la región donde existen las tres fases, el crecimiento de cada especie decrece a medida que la proporción de la otra incrementa. La forma de las curvas pone de manifiesto que el efecto inhibitor de la segunda fase fue mayor cuando ésta estaba en pequeñas cantidades, sugiriendo que esto es debido únicamente a un efecto de obstrucción. Si hubiera sido debido a un incremento de la distancia entre los granos de la fase que está creciendo, con progresiva dilución, la curvatura sería en el sentido opuesto. Esta conclusión fue soportada por las microestructuras, las cuales pusieron de manifiesto que, en las mezclas donde el crecimiento de grano de una fase fue más rápido que el de la otra, la fase creciendo más rápidamente tiende a crecer rodeando a la otra. Este efecto se ilustra en las figuras 12 y 13.

Resultados completamente similares se obtuvieron con una serie de mezclas de CaO-MgO conteniendo en peso 8,5 % de una mezcla de $Al_2O_3 + SiO_2$, en la relación 77,6/22,4 (en peso igualmente), las cuales fueron tratadas durante dos horas a $1.150^\circ C$.

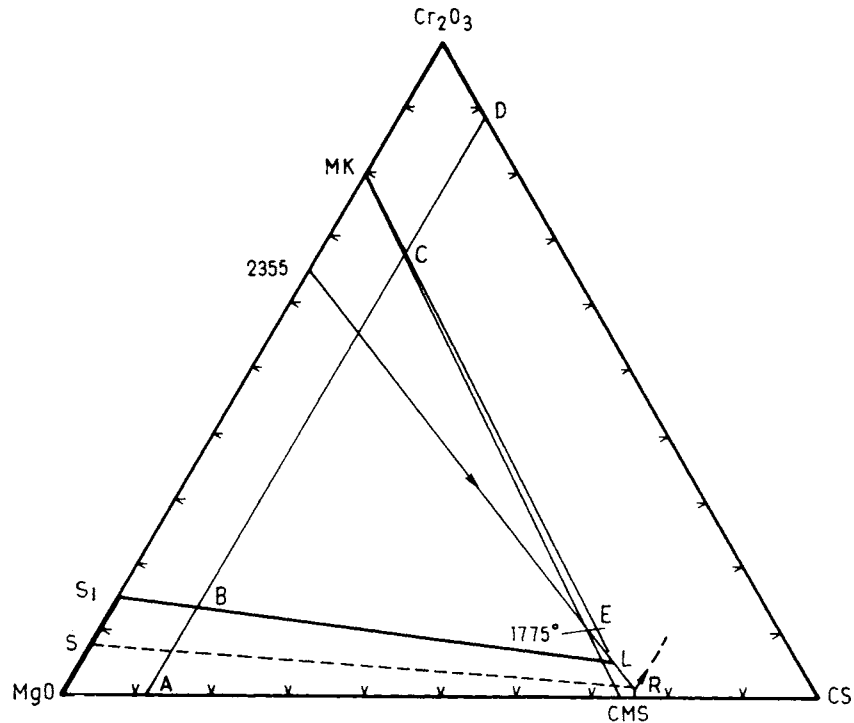


FIG. 14.—Relación de fases en el sistema $MgO-Cr_2O_3-CaSiO_3$.

En las series $MgO-MgCr_2O_4$, se investigaron las mezclas conteniendo 15 % en peso de CMS, después de cocidas durante dos horas a $1.550^\circ C$. Las composiciones de las mezclas caerán pues a lo largo de la línea ABCD de la figura 14, la cual pone de manifiesto el diagrama de fase del sistema $MgO-Cr_2O_3-CaSiO_3$ establecido por El-Shahat y White (18). S y S_1 son los límites de solubilidad sólida del Cr_2O_3 en MgO a 1.490° y $1.700^\circ C$ como se indica por el diagrama del sistema binario $MgO-Cr_2O_3$ (26). A $1.700^\circ C$ una solución sólida de MgO de composición S_1 y $MgCr_2O_4$ coexistirá con un líquido de composición L. Todas las composiciones entre B y C consistirán en estas dos fases sólidas, con un contenido constante de líquido L, mientras que las composiciones entre A y B consistirán en magnesia o solución sólida y líquido. El punto B se corresponderá, pues, con el punto de saturación de espinela sobre la curva marcada " Cr_2O_3 " en la figura 2 excepto que éste último corresponde a la saturación a $1.550^\circ C$.

La figura 15 muestra la variación de las fracciones de áreas de contacto con la composición a lo largo de ABCD. La curva situada a la izquierda de la

figura, en la zona donde coexisten únicamente dos fases, muestra el incremento en el área de contacto periclasa-periclasa a medida que ϕ incrementa con la adición de Cr_2O_3 , sin embargo, el área total de contacto sólido-sólido aumenta mucho más rápidamente cuando la fase espinela aparece como fase sólida y de nuevo alcanza un máximo a aproximadamente el punto medio de la zona de existencia de las tres fases. Una variación similar tiene lugar en el área de contacto periclasa-espinela mostrando que el incremento en el área

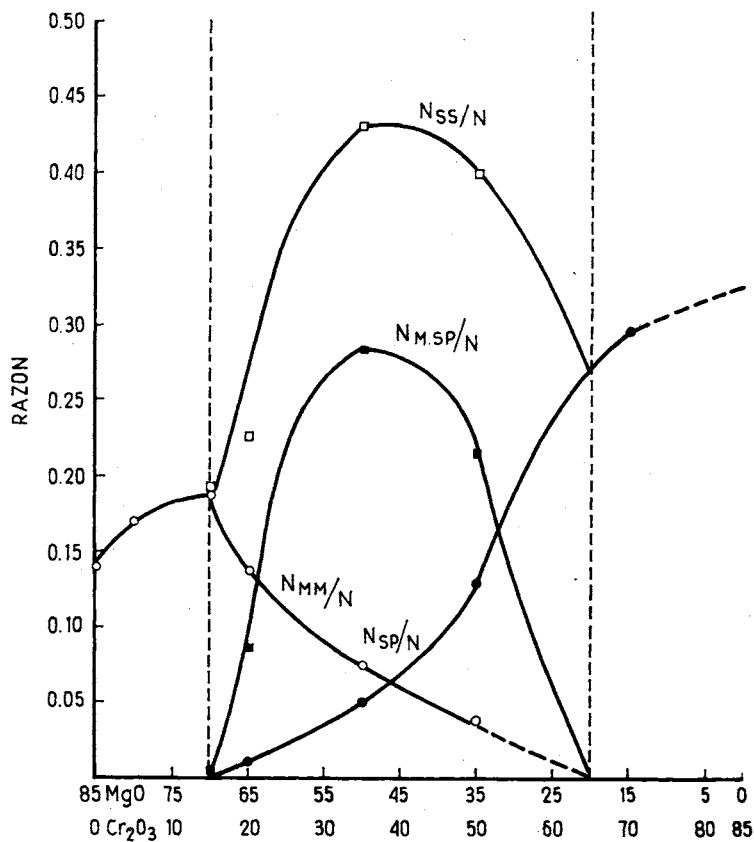


FIG. 15.—Variación con la razón $\text{MgO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$, de la razón entre el área total de las superficies de contacto de los granos sólidos y el área total (N_{ss}/N); de la razón entre el área total de las superficies de contacto de los granos de periclasa-espinela y el área total ($N_{m.sp}/N$); de la razón entre el área total de las superficies de contacto de los granos de periclasa y el área total (N_{mm}/N) y de la razón entre el área total de las superficies de contacto de los granos de espinela-espinela y el área total ($N_{sp.sp}/N$), en las mezclas de $\text{MgO}-\text{MgCr}_2\text{O}_4-\text{CaMgSiO}_4$, después de tratadas durante dos horas a 1700°C .

de contacto total es debido, de nuevo, a la baja tendencia de la fase líquida a penetrar entre los granos de naturaleza desigual.

La figura 16 muestra una microestructura típica observada en la región de tres fases. Un hecho de la estructura, en el cual difiere de la correspondiente a las mezclas de tres fases conteniendo CaO y MgO, es que los granos de espinela son angulares poniendo de manifiesto que presentan caras planas. Es también de resaltar que, mientras que las granos de espinela parecen crecer rápidamente alrededor de los granos de periclasa, los granos de esta última raramente crecen rodeando los de espinela. Este hecho se pudo comprobar que se cumplía aún en mezclas con elevada proporción de periclasa y baja proporción de espinela. A bajos contenidos de espinela, sin embargo, esta última tiende a formar "puentes" entre los granos de periclasa, dando lugar a lo que se ha denominado en la terminología inglesa *spinel bond* (4) (aglomeración por espinela).

Recientemente, el trabajo sobre mezclas de MgO-espinela-15 % CMS ha sido ampliado por Richmond (17) incluyendo las espinelas $MgAl_2O_4$ y $MgFe_2O_4$, así como las soluciones sólidas de una con otra y con $MgCr_2O_4$. En el sistema MgO- Fe_2O_3 -CS, se encontró que, debido al alto grado de solubilidad del Fe_2O_3 en MgO, el triángulo de conexión, dentro del cual magnesio-

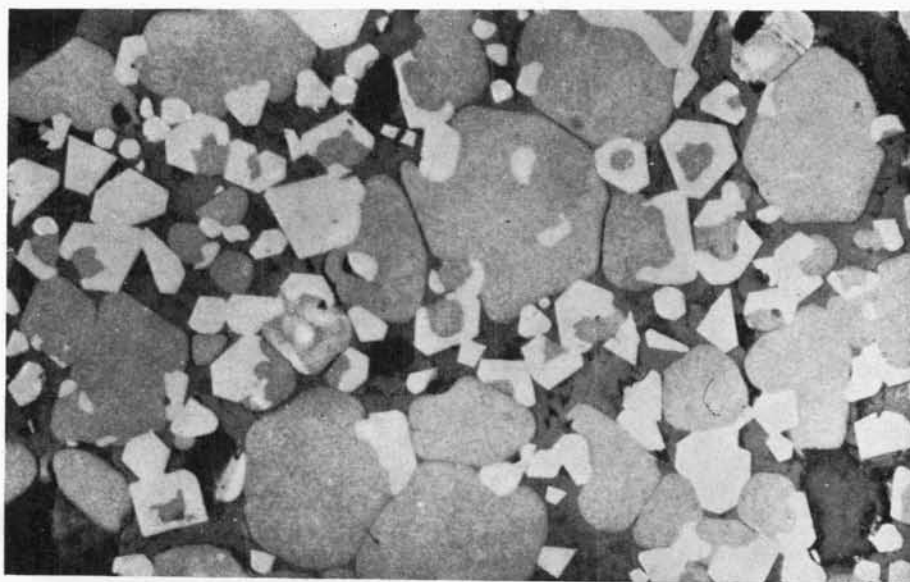


FIG. 16.—Microestructura de una mezcla de MgO- Cr_2O_3 - $CaMgSiO_4$, conteniendo 60 % MgO, 25 % de Cr_2O_3 y 15 % de $CaMgSiO_4$, tratada durante dos horas a $1.700^\circ C$ y "congelada" a alta temperatura ($\times 1.000^\circ$).

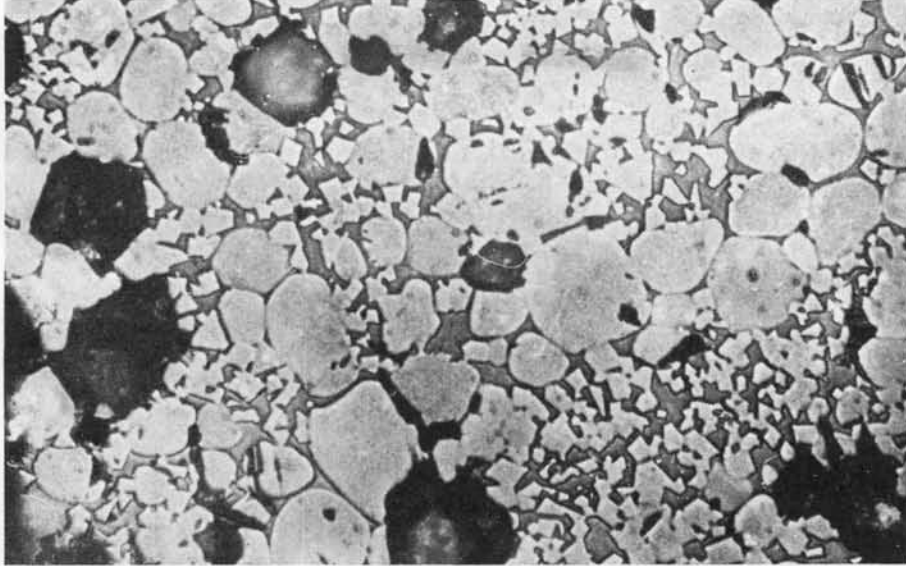


FIG. 17.—Microestructura de una mezcla de $MgO-Al_2O_3-CaMgSiO_4$, conteniendo 60 % de MgO , 25 % de Al_2O_3 , y 15 % de $CaMgSiO_4$, cocida durante dos horas a $1.700^\circ C$ y "congelada" a alta temperatura.

wustita y espinela coexisten con líquido, es tan restringido que la línea del 15 % de CMS no pasa a través de él. En todas las otras investigaciones se obtuvo un incremento en el área de contacto total sólido-sólido dentro del margen donde coexisten tres fases, si bien en ninguna de éstas el máximo grado de aglomeración sólido-sólido obtenido, fue tan alto como en el caso de $MgCr_2O_4$.

Igualmente se observó que ninguna de las espinelas investigadas tenían tan alta tendencia a crecer alrededor de los granos de periclase como tenía la $MgCr_2O_4$. Esta diferencia de comportamiento, la cual se pone de manifiesto en la figura 17 fue particularmente notoria en el caso de las espinelas conteniendo Al_2O_3 , y sugiere que la energía interfacial espinela-periclase probablemente era más alta, y la energía de interfase espinela-líquido más baja, que en el caso del $MgCr_2O_4$.

Otro hecho de la figura 17 es que la espinela tiende a presentarse en forma de "enjambres" de pequeños cristales en los intersticios entre los granos de periclase más grandes. Esta estructura es aparentemente el resultado de una marcada diferencia en las velocidades de crecimiento de los granos de periclase y de espinela, dando lugar a la formación de, relativamente, un pequeño

número de grandes granos de periclasa, mientras que los granos de espinela son aún pequeños y numerosos.

La figura 18 muestra la variación en las fracciones de las áreas de contacto con la composición en las series MgO-MgAl₂O₄-CMS. Se verá que si bien la Al₂O₃ baja \emptyset MgO-MgO, y por tanto el grado de contacto sólido-sólido cuando la magnesia es la única fase sólida presente a alta temperatura, la razón del área total de contacto sólido-sólido incrementa agudamente cuando la espinela aparece como segunda fase sólida. Debido a que el grado de contacto entre los granos de espinela es alto, la razón del área total de contacto sólido-sólido permanece alta para valores elevados del contenido en espinela.

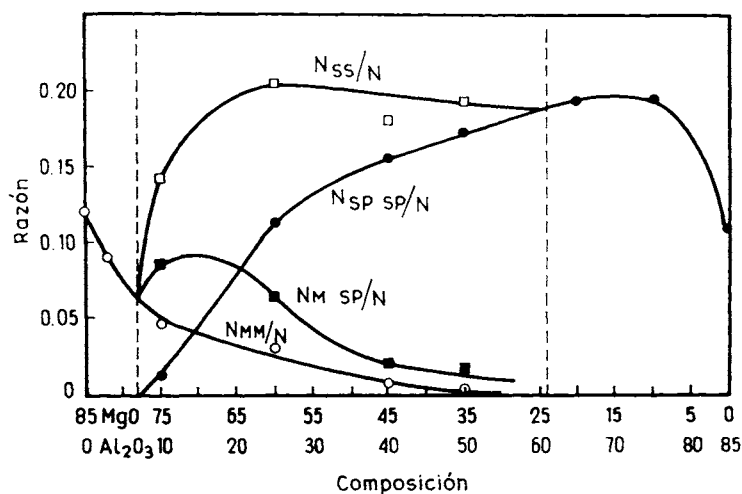


FIG. 18.—Variación con la razón MgO/Al₂O₃ de las relaciones de contacto definidas en la figura 15 en las mezclas de MgO-MgAl₂O₄-CaMgSiO₄, después de cocidas durante dos horas a 1.700° C y "congeladas" a alta temperatura.

El *spinel-bonding*, como se ha denominado anteriormente, juega ahora un importante papel en la tecnología de los refractarios de cromo-magnesia y magnesia-cromo. En la práctica, utilizando los tamaños de partícula empleados industrialmente, se ha visto que este tipo de aglomeración se produce más convenientemente cociendo a una temperatura lo suficientemente alta para asegurar la adecuada solución de la espinela de cromo en la fase líquida. Durante el enfriamiento se produce la cristalización de la espinela disuelta, la cual tiene lugar entre los granos de periclasa de la matriz, formando así el *spinel-bond*. Las ventajas de este procedimiento están en que la cantidad de

spinel-bonding puede controlarse mejor durante el tratamiento de cocción que intentando controlar la composición inicial de la matriz, al mismo tiempo que se logra una distribución uniforme de la espinela a través de la misma. Otra posible ventaja es que se evita la formación del *spinel-bond* durante la subida de temperatura, el cual tendería a evitar la densificación o daría lugar a una expansión.

La efectividad del *spinel-bonding* se puede ilustrar por una observación realizada por Alper y col. (19). Estos encontraron que, en ciertas composiciones de magnesia fundida, en las cuales los silicatos fusibles aparecían como un film continuo rodeando los granos de periclasa, la presencia de cristales de espinela entre los granos de periclasa “rompía” estos films y elevaba el módulo de ruptura a 1.340° C, desde menos de 700 p.s.i. a más de 5.000 p.s.i.

II. La acción del B_2O_3 sobre los refractarios de magnesia

En una reciente investigación llevada a cabo por Taylor y col. (20), sobre la acción del anhídrido bórico en los refractarios de magnesia, se ha obtenido

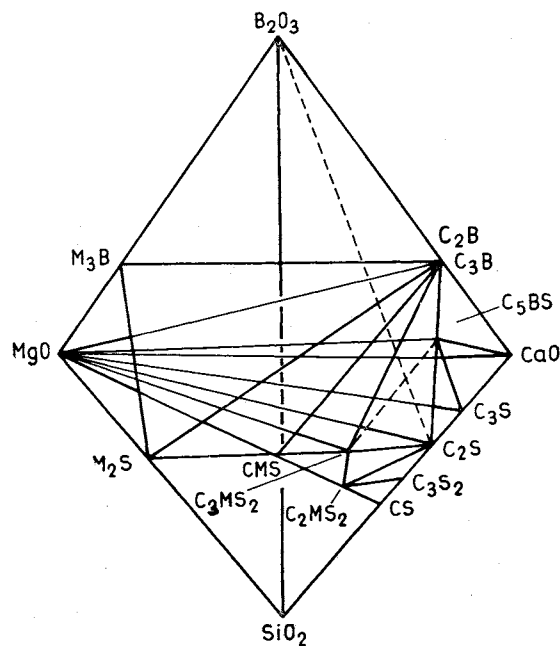


FIG. 19.—Compatibilidad en el estado sólido en el sistema $CaO-MgO-B_2O_3-SiO_2$.

una posterior evidencia de la importancia de una segunda fase sólida a alta temperatura en los refractarios básicos.

Puesto que las relaciones de compatibilidad de la periclasa en el sistema $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ eran desconocidas, los autores hicieron uso de los trabajos de Estrada y de Aza (21, 22) sobre los cambios constitucionales que

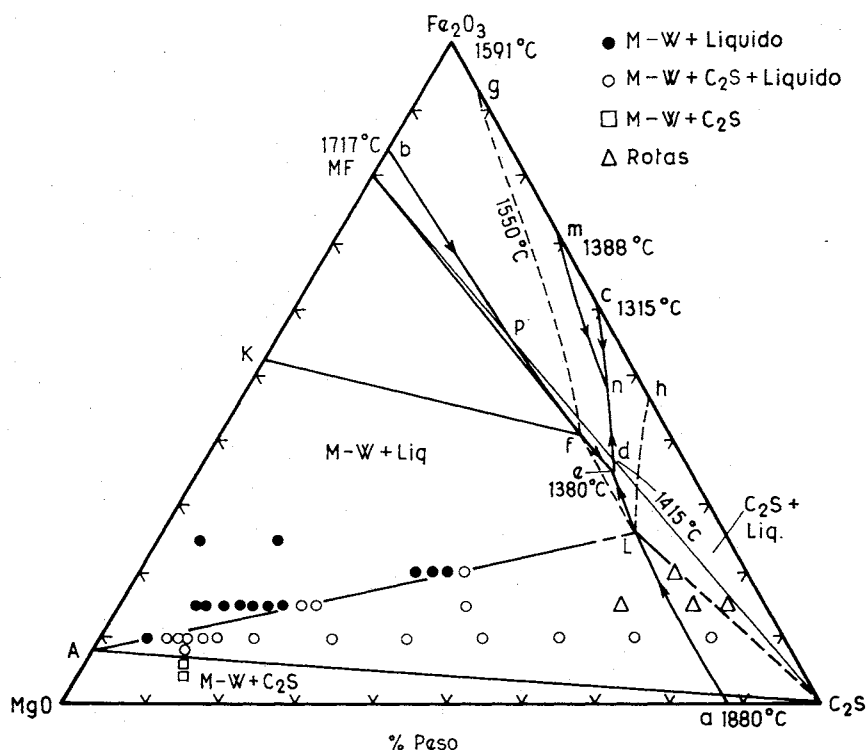


FIG. 20.—Relación de fases en aire en el sistema $\text{MgO-C}_2\text{S-Fe}_2\text{O}_3$. El triángulo $A\text{-L-C}_2\text{S}$ es el triángulo de conexión dentro del cual magnesiowustita y C_2S coexisten con líquido a 1550°C . $hLfg$ es la isoterma a 1550°C sobre la superficie de liquidus ($M\text{-W}$ =magnesiowustita; MF =magnesioferrita).

tienen lugar en una magnesita comercial por la acción de B_2O_3 , y de los calores de formación conocidos de los boratos y silicatos de calcio y de magnesio, para construir el diagrama de fase de estado sólido mostrado en la figura 19. Este pone de manifiesto que, en el estado sólido, el efecto de la adición de B_2O_3 a una magnesita conteniendo CaO y SiO_2 , será formar $3\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ o el compuesto ternario $5\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, de tal forma que se disminuye la relación CaO/SiO_2 en el silicato.

Puesto que trabajos previos habían mostrado que el B_2O_3 tenía un pequeño efecto sobre \emptyset MgO-MgO en las composiciones MgO-CMS, el propósito de la investigación fue examinar su efecto sobre composiciones de MgO- C_2S . Sin embargo, se pensó que una medida directa del efecto del B_2O_3 sobre \emptyset en tales composiciones sería difícil, debido a que éstas permanecerían sólidas hasta $1.800^\circ C$, sin formación de líquido en ausencia de B_2O_3 , (excepto, como se pone de manifiesto en la figura 23, a muy bajos contenidos de sílice). Se decidió por tanto, que podría hacerse una comparación entre el comportamiento de una composición que poseyera una fase líquida libre de B_2O_3 , y otra igual, pero que contuviera B_2O_3 , para lo cual se procedió a investigar los cuerpos constituidos por MgO y C_2S sólidos y una fase líquida a $1.550^\circ C$ en los sistemas MgO- C_2S - Fe_2O_3 y MgO- C_2S - B_2O_3 . Se decidió escoger esta temperatura, que es relativamente baja, debido a la volatilidad del B_2O_3 .

En ambos casos, el primer paso fue determinar el triángulo de conexión dentro del cual las tres fases citadas coexisten a $1.500^\circ C$ en aire. Para esto

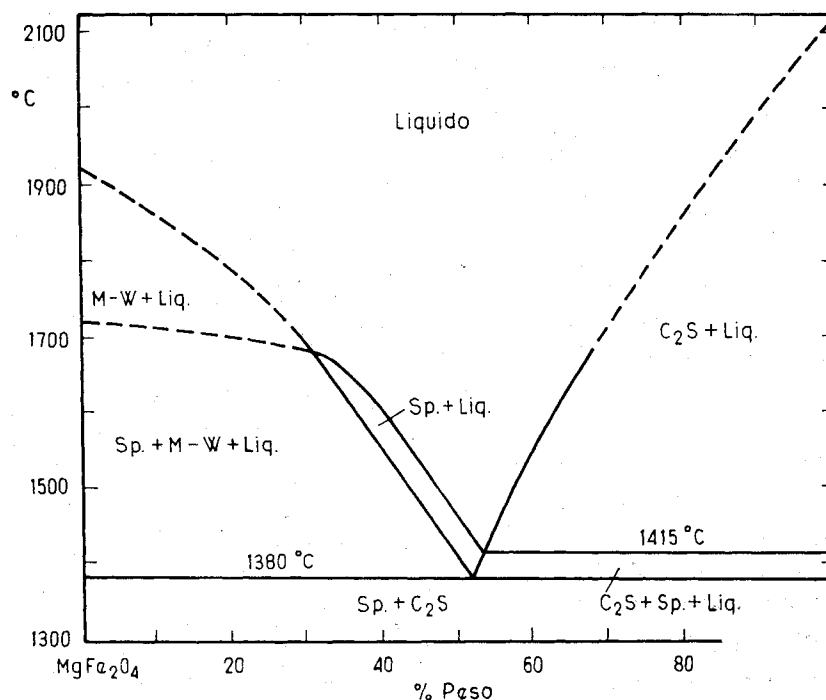


FIG. 21.—Diagrama de fase del sistema $MgFe_2O_4$ - C_2S en aire ($M-W$ =magnesiowustita).

se estudiaron, siguiendo el procedimiento de Stephenson y White (16) toda una serie de muestras distribuidas a lo largo y ancho de los triángulos.

Las composiciones estudiadas en el sistema $\text{MgO-C}_2\text{S-Fe}_2\text{O}_3$ y las fases identificadas, presentes a 1.550°C , se muestran en la figura 20. A-L- C_2S es el triángulo de conexión requerido. Se verá, de la posición de A, que la magnesia en equilibrio con líquido L a 1.550°C contiene, aproximadamente, 8 % de

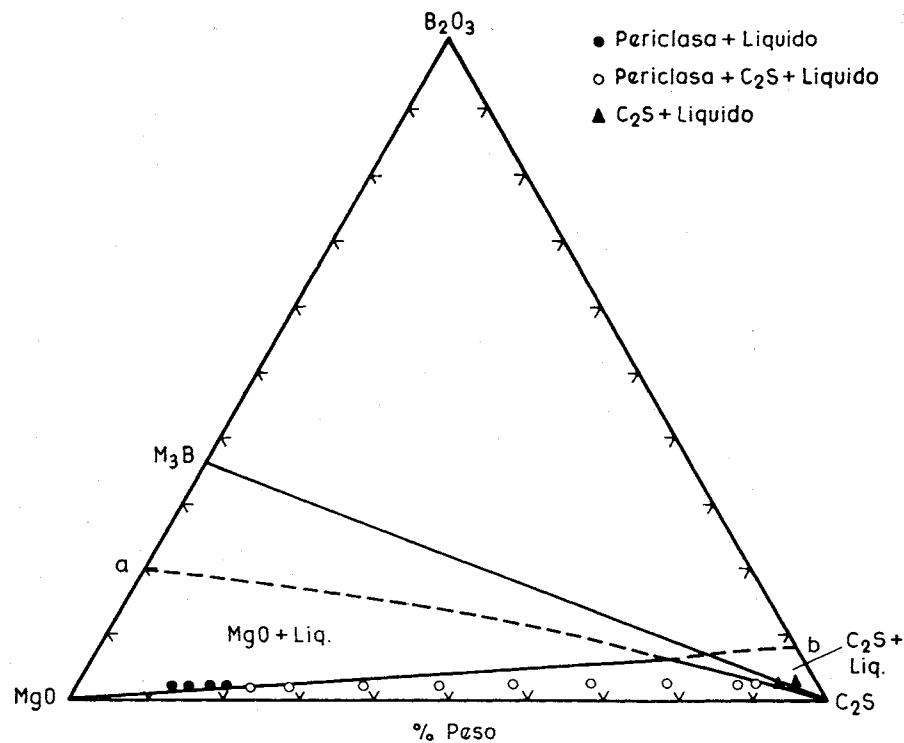


FIG. 22.—Sección $\text{MgO-C}_2\text{S-B}_2\text{O}_3$ del sistema cuaternario $\text{CaO-MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, mostrando el triángulo de conexión $\text{MgO-L-C}_2\text{S}$ dentro del cual, periclasa y C_2S coexisten con líquido L a 1.550°C . aLb es la isoterma a 1.550°C sobre la superficie de liquidus ($B=\text{B}_2\text{O}_3$).

óxido de hierro en solución sólida, expresado en términos de la composición inicial. Debido al cambio de fase, que experimenta el C_2S en el enfriamiento, con cambio de volumen, el cual da lugar a la rotura de las piezas, no fue posible fijar, a partir de las microestructuras, la posición de la línea $\text{C}_2\text{S-L}$ o la posición de L. Sin embargo, la posición de este último punto se pudo fijar, teniendo en cuenta que tiene que ser la intersección de la línea A-L con la

línea eutéctica ternaria ae que arranca del eutéctico $MgO-C_2S$. La posición de esta última se fijó, con un razonable grado de aproximación, a partir de la composición de a en el diagrama de fase del sistema $CaO-MgO-SiO_2$ (23) y a partir del diagrama de fase del sistema $MF-C_2S$ en aire, mostrado en la figura 21. Este último puso de manifiesto que la línea eutéctica espinela $-C_2S$ sobre la superficie de *liquidus* tiene que cruzar la línea que une C_2S y MF en el punto marcado d a $1.415^\circ C$ y a aproximadamente 53 % C_2S , y que la línea eutéctica $M-W$ -espinela, que parte de b tiene que cruzar la línea que une C_2S-MF en el punto P a aproximadamente 30 % de C_2S a $1.690^\circ C$. El punto e donde magnesiowustita, espinela y C_2S coexisten con líquido, tiene que estar situado, por lo tanto, cerca de d a $1.380^\circ C$.

La figura 22 muestra el triángulo de conexión (triángulo $MgO-C_2S-L$) dentro del cual MgO , C_2S y una fase líquida coexisten a $1.550^\circ C$, dentro del triángulo de composición $MgO-C_2S-B_2O_3$. Igualmente se ponen de manifiesto las composiciones investigadas, todas las cuales fueron corregidas en la pérdida de peso de B_2O_3 , y la isoterma a $1.550^\circ C$ en la superficie de *liquidus*. Un hecho importante del diagrama, el cual refleja la poderosa acción fundente del B_2O_3 , es el bajo contenido de B_2O_3 , para el cual tiene lugar L . Como consecuencia, una mezcla de MgO y C_2S conteniendo 3 % de este último requeriría únicamente una adición del 0,25 % de B_2O_3 aproximadamente, para que su composición alcance la línea $MgO-L$, donde el C_2S deja de existir como fase sólida, mientras que una mezcla conteniendo el 2 % de C_2S requeriría solamente 0,17 % de B_2O_3 . Estos contenidos de B_2O_3 son del mismo orden que los que han sido encontrados en las magnesitas de agua de mar, los cuales tienen un poderoso efecto negativo sobre sus propiedades.

Las completas consecuencias de este hallazgo se hicieron evidentes cuando se estudiaron las microestructuras de las mezclas en los dos sistemas, ya que se encontró que, en ambos, mientras el grado de contacto sólido-sólido fue bajo cuando únicamente la periclase coexiste como fase sólida con líquido, era alto cuando el C_2S se encontraba también presente como segunda fase sólida, puesto que éste tiende a situarse entre los granos de periclase desplazando el líquido de sus superficies.

Los autores concluyeron a la vista de esto, que el poderoso efecto del B_2O_3 sobre las magnesitas conteniendo C_2S era debido principalmente al hecho de que, aún para concentraciones de solo unas décimas por ciento, fundirá el C_2S a relativamente baja temperatura, dejando, únicamente, periclase y un líquido de alto grado de penetración. Sobre esta base, la principal razón por la

que el efecto del óxido de hierro es menos poderoso que el B_2O_3 está en que se necesita mucha más cantidad de aquél para fundir el silicato.

Estos hallazgos parecían soportar la idea de El-Shahat y White (24) de que la debilidad de la magnesia con respecto a la cromo-magnesia y a la magnesia-cromo estaba en la facilidad con que el líquido formado durante el servicio

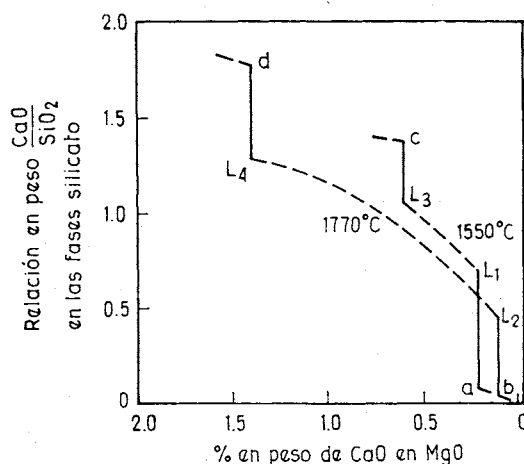


FIG. 23.—Gráfico mostrando la variación de CaO en solución en MgO en función de la relación CaO/SiO_2 en las fases silicato sólidas y líquidas.

podía penetrar entre los granos de periclasa de la primera. En esta etapa de las investigaciones pareció que incrementando $\phi MgO-MgO$ mediante adiciones apropiadas se podría mejorar las propiedades de la magnesia. Actualmente, sin embargo, parece ser que el mejor remedio es controlar la composición de tal manera, que se asegure la presencia de una segunda fase sólida a las temperaturas de trabajo, poseyendo al mismo tiempo, una baja energía interfacial con la periclasa, lo que la hará ser más efectiva.

En los refractarios de cromo-magnesia y magnesia-cromo, este requerimiento se cumple por la presencia de la espinela, la cual en los ladrillos de *spinel-bonded* se ha hecho cristalizar entre los granos de periclasa. En los refractarios de magnesia, en ausencia de las adiciones de espinela, podría realizarse esto, aparentemente, manteniendo la relación CaO/SiO_2 lo suficientemente baja para asegurar que la fase silicato sea esencialmente forsterita (puesto que Hatfield y col. (25) encontraron que existía un alto grado de contacto entre los granos de periclasa y forsterita en presencia de una fase líquida) o lo sufi-

J. WHITE Y C. RICHMOND

cientemente alta para dar lugar al silicato dicálcico. En el primer caso, la temperatura máxima a la cual la forsterita persistiría, para 0 % de CaO, sería 1.900° C y en el segundo caso (C₂S), sería 1.800° C, aproximadamente. Como se muestra en la figura 23, sin embargo, debido a la solubilidad del CaO en MgO, se requiere que la relación CaO/SiO₂ sea considerablemente más alta que 1,87 para asegurar que el C₂S sólido persista a 1.800° C en magnésias de bajo contenido en SiO₂.

RECONOCIMIENTO

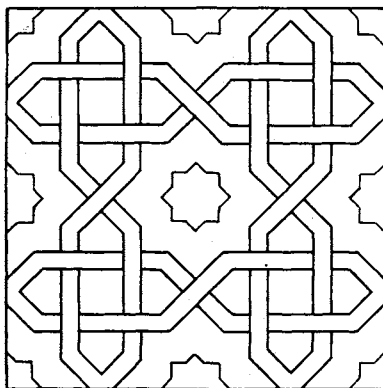
Los autores desean agradecer al Dr. Salvador de Aza la traducción del presente trabajo del inglés al español y a la Refractories Association of Great Britain la concesión a Mr. Richmond de la W. J. Rees Research Fellowship.

BIBLIOGRAFIA

1. ALLISON, E. B., BROCK, P., y WHITE, J., *Trans Brit. Ceram. Soc.*, 58, 496, 1959.
2. RICHARDSON, H. M., *Refractories J.*, 35, 119, 1959.
3. LAMING, J., *Refractories J.*, 35, 119, 1959.
4. JACKSON, B., FORD, W. F., y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 577, 1963.
5. SMITH, C. S., *Trans. A. I. M. E.*, 175, 15, 1948.
6. HERRING, C., "The Physics of Powder Metallurgy", Ed. W. E. Kington, Chapter 8, McGraw-Hill, 1951.
7. HARKER, D., y PARKER, E. R., *Trans. A. S. M.*, 34, 156, 1945.
8. RIEGGER, O. K. y VAN VLACK, L. H., *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1933, 1960.
9. FULLMAN, R. L., *Trans. A. I. M. E.*, 197, 447, 1953.
10. JACKSON, B., y FORD, W. F., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 65, 19, 1966.
11. HAYHURST, A., y LAMING, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 62, 989, 1963.
12. BUIST, D. S., JACKSON, B., STEPHENSON, I. M., y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 64, 173, 1965.
13. GREENWOOD, G. W., *Acta Metallurgica*, 4, 243, 1956.
14. WAGNER, C., *Zeit Elektrochemie*, 65, 581, 1961.
15. LIFTSCHITZ, J. M., y SLEZOV, V. V., *J. Phys. Chem. of Solids*, 19, 35, 1961.
16. STEPHENSON, I. M., y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66, 443, 1967.
17. RICHMOND, C., *Unpublished work.*

DESARROLLOS RECIENTES EN LA INVESTIGACIÓN SOBRE REFRACTARIOS BÁSICOS

18. EL-SHAHAT, R. M., y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 65, 497, 1966.
19. ALPER, A. M., "Ceramic Microstructures", Ed. R. M. Fulrath, y J. A. Pask, J. Wiley, London, 1968, p. 763.
20. TAYLOR, M. I., FORD, W. F., y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, In the press.
21. ESTRADA, D. A., y DE AZA, S., *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 43 (1), 16, 1966.
22. ESTRADA, D. A. y DE AZA, S., "Paper presented to International Glass Congress, London, 1968", *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, 7, 533, 1968.
23. RICKER, R. W. y OSBORN, E. F., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 37, 136, 1954.
24. EL-SHAHAT, R. M. and WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 65, 309, 1966.
25. HATFIELD, T., RICHMOND, C., FORD, W. F. y WHITE, J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.* In the press.
26. ALPER, A. M., McNALLY, R. N., RIBBE, P. H., y DOMAN, R. C., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 263, 1962.





*jamás su cara
había tenido
colores más vivos.*

MOLIERE



PRODUITS CHIMIQUES S.A.

AV. J. KENNEDY - LIMOGES-FRANCE. B.P. 208



oros, lustres,
esmaltes para vidrio...
cementos para vidrio

un equipo especializado esta
a su disposicion
para estudiar su problema

- colorantes de masa
- colorantes para esmalte
- colorantes para chapa
- colores bajo esmalte
- colores sobre esmalte
- esmaltes y cubiertas para cerámica
 - óxidos metálicos preparados
 - esmaltes para vidrio
 - cementos para vidrio
 - opacificante - uverite
 - conos pirométricos
- oros líquidos : brillantes y mates
para cerámica y vidrio
 - oros en pasta y en polvo
- lustres para cerámica y vidrio
 - platas líquidas
 - platas en pasta



PRODUITS CHIMIQUES S.A.
AV. J. KENNEDY - LIMOGES - FRANCE
B.P. 208