Interacción química entre sustratos mullita-SrSO₄ y SiO₂-SrSO₄ con aluminio líquido

M. N. IBARRA CASTRO, J. M. ALMANZA ROBLES, D. A. CORTES HERNANDEZ,
J. C. ESCOBEDO BOCARDO, J. TORRES TORRES

Cinvestav-Unidad Saltillo,
Coah. México.

Se obtuvieron materiales refractarios a base de mullita resistentes a la corrosión por aluminio líquido mediante la adición de sulfato de estroncio. Se sinterizaron sustratos de mullita-20 %e.p. SrSO₄ y sílice- 20%e.p. SrSO₄ a 1400 °C por 6 h. Se realizaron pruebas de corrosión con aluminio puro de 750 a 900 °C por periodos de 2 a 10 h. Los sustratos se analizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DRX). Patrones de DRX mostraron la presencia de mullita y SrAl₂Si₂O₈ en la mezcla de mullita-SrSO₄. En la mezcla de sílice-SrSO₄, se detectó la presencia de sílice y SrSiO₃. Para las muestras de mullita sin adición de SrSO₄ se encontró una capa de corrosión compuesta de alúmina con un espesor de 2 mm para una temperatura de 900 °C por 10 h. Las muestras que contienen estroncio presentaron una capa de corrosión de aproximadamente 100 μm bajo las mismas condiciones. Por otro lado, los análisis de MEB mostraron que la adición de sulfato de estroncio a la sílice no incrementó la resistencia a la corrosión por aluminio líquido.

Palabras clave: Mullita, SiO₂, SrSO₄, corrosión.

Chemical interaction of mullite-SrSO₄ and SiO₂-SrSO₄ substrates with liquid aluminum.

Refractory materials resistant to aluminum corrosion were developed by the addition of SrSO₄. Substrates of Mullite-20 %wt. SrSO₄ and SiO₂-20 %wt. SrSO₄ were sintered at 1400 °C for 6 h. Corrosion test by liquid aluminum were performed from 700 to 900 °C for several periods of time (2-10 h). The samples were analyzed by SEM (Scanning electron microscopy) and XRD (X ray diffraction). Results of XRD showed the formation of SrAl₂Si₂O₈ for the sample Mullite-SrSO₄ and the formation of SrSiO₃ for the sample SiO₂-SrSO₄ after sintering. Mullite samples without Sr addition showed a corrosion layer of about 2 mm for a corrosion test for 10 h at 900 °C. Samples of mullite with Sr addition showed a corrosion layer of about 100 μm under the same conditions. The addition of Sr to the SiO₂ was not effective to improve corrosion resistant.

Keywords: Mullite, SiO₂, SrSO₄, corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

La industria del aluminio se encuentra en crecimiento constante, lo que genera una gran demanda de materiales refractarios (1), por lo tanto el estudio de las interacciones entre los materiales refractarios y el aluminio líquido es de gran importancia. Los refractarios de aluminosilicatos son ampliamente utilizados en los procesos que involucran la fusión del aluminio debido a su bajo costo y disponibilidad (2).

Los refractarios de aluminosilicatos, especialmente aquellos que contienen una cantidad significativa de sílice libre y/o impurezas, tales como álcalis, exhiben una pobre resistencia a la corrosión en contacto con aluminio fundido, lo que reduce la vida efectiva de estos cerámicos (3). Estudios previos han demostrado que la mullita en contacto con aluminio líquido se corroe a velocidades de hasta 6 mm/h (4). Resultados de reacciones químicas entre la mullita y cordierita, en contacto con aluminio líquido, mostraron comportamientos similares a la sílice (5). Por otro lado, óxidos tales como el ZrO₂, BaO y MgO son más estables que la sílice. Algunos estudios han demostrado que cerámicos base Al₂O₃-SiC y de espinel MgAl₂O₄ son resistentes al ataque por aluminio líquido, sin embargo son de alto costo (6).

El mecanismo de ataque depende del transporte de varias especies elementales y de la reacción redox: $2Al_{(l)} + 3/2SiO_{2(s)} \rightarrow 3/2Si_{(l)} + Al_2O_{3(s)}$. Mientras que el aluminio y los elementos aleantes tales como el Mg difunden dentro del refractario, el silicio de la reacción de reducción difunde hacia el aluminio y el oxígeno reacciona con el aluminio formando una capa de alúmina, la cual tiene una expansión térmica más grande que la del refractario original. Al desprenderse esta capa genera una penetración adicional del aluminio fundido dentro del refractario y por ende, mayor deterioro del mismo (3, 7).

Existen varios factores que afectan la velocidad de corrosión de refractarios de aluminosilicatos en hornos de fusión de aluminio, entre los cuales se pueden mencionar los siguientes: el incremento en las temperaturas en el metal líquido disminuye la viscosidad del fundido, lo que intensifica la penetración del metal líquido y las reacciones entre el refractario y el aluminio. La adición de sales alcalinas al baño metálico para minimizar la oxidación del metal y remover las impurezas es un factor adicional que contribuye a la disminución de la vida del refractario. El incremento en la concentración de álcalis en la interfase refractario/aluminio provoca la formación de fases vítreas, la cuales contribuyen

a incrementar la velocidad de penetración y reacción con el aluminio (8). La cristalinidad de las fases dentro del refractario afecta la velocidad de degradación, ya que las fases vítreas son usualmente más susceptibles a la corrosión que las fases cristalinas (9). Normalmente los refractarios usados en hornos de fusión de aluminio deben tener baja porosidad y alta densidad. Tales propiedades son importantes para la prevención de la penetración y la formación de la alúmina (8).

La corrosión de los refractarios de aluminosilicatos puede causar graves problemas, tales como el decremento de las propiedades mecánicas del refractario, contaminación del baño metálico, pérdida de aluminio y enormes pérdidas de calor debido a altas conductividades térmicas indeseables del refractario corroído (9). Para minimizar los efectos de la formación de la capa de alúmina y la penetración del aluminio, algunos investigadores han sugerido la adición de agentes "no mojantes", tales como barita (BaSO_4) (1, 2, 6, 8, 10, 11), fluorita (CaF_2) (1, 2, 8, 10, 11), fluoruro de aluminio (AlF_3) (1, 2, 11) y ceria (Ce_2O_3) (3). Se ha reportado (2) que refractarios de aluminosilicatos que contienen sulfato de bario como aditivo (BaSO_4) forman la fase hexacelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) a temperaturas mayores a 1000°C . A esta fase se le atribuye el aumento en la resistencia a la corrosión de estos refractarios. Otros autores (10) atribuyen el incremento en la resistencia a la corrosión a causas diferentes a la disminución de la mojabilidad. Se cree que la formación de BaO incrementa el volumen de la capa de reacción contrarrestando la contracción ocurrida en la formación de los nuevos óxidos y cerrando los canales por los cuales el aluminio líquido entra en contacto con el refractario. Al mismo tiempo se ha demostrado que los refractarios que contienen BaSO_4 no pierden sus propiedades mecánicas a alta temperatura sin embargo, los mecanismos no han sido del todo clarificados. En la región del norte de México se produce una gran cantidad de sulfato de estroncio. El uso de este compuesto como aditivo "no mojable" en refractarios no ha sido reportado en la literatura.

El objetivo fundamental de este trabajo es realizar un estudio comparativo respecto de la resistencia a la corrosión de sustratos cerámicos, con y sin adición de agentes no mojantes, frente al aluminio líquido.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se utilizó Sílice electrofundida marca Possehl (tamaño promedio de partícula: $112\ \mu\text{m}$), Mullita marca Virginia K, malla No. 325 (Composición química en %e.p.: $57.72\ \text{Al}_2\text{O}_3$, $39.33\ \text{SiO}_2$, $0.76\ \text{Fe}_2\text{O}_3$, $0.085\ \text{CaO}$, 2.105 otros) y Sulfato de estroncio marca Aldrich (Grado reactivo), para la preparación de sustratos cerámicos. Se prepararon mezclas de cada uno de los polvos cerámicos con adición de sulfato de estroncio (SrSO_4) en un 20 %e.p. Las mezclas se homogenizaron en un contenedor de plástico con bolas de alúmina y acetona por 4 horas, posteriormente se secaron a 60°C por 24 h. Se realizó una molienda en mortero para eliminar aglomerados y se conformaron cilindros de 2 cm de diámetro por prensado uniaxial con una carga de 100 MPa. Se prepararon muestras sin adición de SrSO_4 mediante el procedimiento antes mencionado. Las pastillas se sinterizaron en un horno de resistencias a una velocidad de 5°C por minuto a 1400°C por 6 h y se caracterizaron por medio de Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para realizar las pruebas de corrosión, las muestras sinterizadas fueron montadas dentro de crisoles de concreto refractario y se colocaron 500 g aluminio puro (99.74 % pureza) dentro de crisoles. Posteriormente, se procedió a la fusión en una mufla de resistencias a 750 , 800 , 850 y 900°C por 2, 4, 6, 8 y 10 h. Las muestras sometidas a prueba de corrosión se analizaron por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Las muestras se prepararon para observarse en el MEB de la siguiente manera: se cortaron transversalmente y montaron en resina de rápido fraguado, se desbastaron con lijas número 80, 120, 320, 500, 800, 100, 1200 y 2400 y se pulieron en un paño con pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$. Para realizar los microanálisis de EDS, las muestras pulidas de recubrieron con grafito y se analizaron por electrones retrodispersados.

3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestran los patrones de difracción obtenidos de las mezclas de mullita y sílice electrofundida con adición de sulfato de estroncio (20 %e.p.) sinterizadas a 1400°C por 6 h. Para la mezcla de mullita con sulfato de estroncio sinterizada a 1400°C por 6 h se detectó mullita y el compuesto $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ en forma monoclinica también conocido como celsiana de estroncio. Se reporta (12) que este compuesto posee una baja expansión térmica y un alto punto de fusión. En el diagrama $\text{SrO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (13), la composición nominal de la mezcla mullita-20 %e.p. SrSO_4 se encuentra dentro del triangulo de composición $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{-Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}\text{-SiO}_2$. Existe poca información acerca de este diagrama, el cual corresponde a una isoterma a 1350°C . En dicho diagrama no se localiza ninguna composición que forme una fase líquida. La composición nominal nos indica que las fase principales fueron $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ y $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ con un pequeño exceso de sílice, lo cual nos indicaría la existencia de una fase líquida en pequeña cantidad.

Fig. 1- Patrones de DRX de las mezclas sinterizadas de mullita y sílice electrofundida con adición de 20 %e.p. de SrSO_4 sinterizadas a 1400°C por 6 h. *: Mullita, $\hat{\alpha}$ - $\hat{\alpha}$: $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, + : SrSiO_3 , $\hat{\alpha}$: SiO_2 Tridimita, &: SiO_2 Cristobalita.

En la mezcla de sílice electrofundida con sulfato de estroncio sinterizada a 1400 °C por 6 h se detectó sílice en su forma tridimita y cristobalita y el compuesto SrSiO₃. En el diagrama SrO-SiO₂ (13), la composición nominal de la mezcla sílice-20 %e.p. SrSO₄ se encuentra dentro de la zona de composición tridimita mas un líquido B a la temperatura de sinterización (1400 °C) la cual, al solidificarse se forma tridimita más SrSiO₃, esto es un indicativo de la existencia de una fase líquida durante la sinterización.

En la figura 2 se muestran las micrografías de MEB y espectros de EDS obtenidos para las muestras de mullita y sílice electrofundida con adición de SrSO₄ (20% e.p.) sinterizadas a 1400 °C por 6 h. En la figura 2(c) se observa principalmente la presencia de dos fases, una fase matriz color gris que contiene Si, Al, O y algunas impurezas como Ti y Fe, y otra fase con granos color gris claro inmersos dentro de la matriz que contiene principalmente Si, Al, O y Sr, que de acuerdo a los resultados de DRX corresponden a la fase mullita y celsiana de estroncio (SrSi₂Al₂O₈), respectivamente. En la mezcla de sílice y sulfato de estroncio (figura 2(d)) se observan dos fases, la matriz de sílice de tonalidad gris y una fase de tonalidad clara cuyo espectro muestra la presencia de Si, Sr y O. Se observa una matriz continua de sílice con partículas irregulares de SrSiO₃ embebidas. Estos análisis concuerdan con los resultados obtenidos en DRX, los cuales se muestran en la figura 1.

En la figura 2 se observa también que las muestras de mullita y sílice con adición de sulfato de estroncio poseen una alta porosidad. En la figura 2(a) se observa que la microestructura está formada de granos de mullita con una fase semicontinua de celsiana de estroncio, con tamaños de poro que van aproximadamente de 5 a 20 µm, distribuidos en la matriz. Se ha reportado (14) el que la adición de 9 %e.p. de BaO forma una fase vítrea compuesta principalmente de BaO y SiO₂ la cual genera una microestructura densa. Sin embargo, al aumentar el contenido de BaO en la composición del cerámico, se reduce gradualmente la cantidad de fase vítrea y se incrementa la formación de la fase celsiana de bario (BaSi₂Al₂O₈). En la figura 2(b) se observa una microestructura que presenta zonas de mayor densificación con coalescencia de poros debida posiblemente a la formación de una fase líquida durante el tratamiento térmico. En este caso, para obtener una mayor densificación se requiere variar el tratamiento térmico de las muestras utilizando temperaturas más altas y tiempos prolongados de sinterización.

En la figura 3 se muestra el patrón de DRX obtenido de la muestra de mullita sinterizada a 1400 °C por 6 h, la cual fue sometida a una prueba de corrosión con aluminio puro fundido a 900 °C por 10 h. Las fases encontradas fueron mullita, alúmina, aluminio, silicio y sílice en su forma cristobalita. Como se menciona en la literatura la alúmina se forma de la reacción del aluminio puro con la fase mullita (6). No se logró obtener un difractograma de la muestra de mullita con sulfato de estroncio debido a que la capa de corrosión no fue lo suficientemente grande para ser detectada por DRX.

En la figura 4 se muestran las micrografías de MEB obtenidas de las muestras de mullita con y sin adición de sulfato de estroncio sinterizadas a 1400 °C por 6 h y sometidas a prueba de corrosión a 900 °C por 10 h. En la figura 4(a) se observa que la capa de corrosión formada entre el aluminio y la mullita es continua y bien definida. Se observó que el espesor de esta capa se encuentra en valores de alrededor de 2 mm. Se observa que la capa de corrosión se encuentra delineada por

Fig. 2- Micrografías de MEB y espectros EDS de las mezclas sinterizadas a 1400 °C por 6 h de a) mullita-20 %e.p. SrSO₄ a 300X, b) sílice electrofundida-20 %e.p. SrSO₄ a 300X, c) mullita-20 %e.p. SrSO₄ a 500X y d) mullita-20 %e.p. SrSO₄ a 500X.

Fig. 3- Patrón de DRX de la muestra de mullita sinterizada a 1400 °C por 6 h y sometida a prueba de corrosión con aluminio puro 900 °C por 10 h. ●: Al₂O₃, ■: Al, *: Mullita, +: Si, &: SiO₂ Cristobalita.

Fig. 4- Micrográficas de MEB y espectros EDS de las muestras de mullita con y sin adición de SrSO_4 sinterizadas a 1400°C por 6 h y sometida a prueba de corrosión con aluminio puro a 900°C por 10 h, a) mullita a 20X, b) mullita-20 %e.p. SrSO_4 a 500X, c) mullita a 100X y d) mullita-20 %e.p. SrSO_4 a 1000X.

una grieta. Al formarse una capa de alúmina se registra una reducción de volumen de alrededor del 26 %, lo que resulta en un agrietamiento en la interfase de la zona de corrosión. En el caso de la mullita, ésta reacciona aproximadamente a la misma velocidad que la sílice libre (1). En la figura 4 (b) se observa un incremento en la resistencia a la corrosión en la muestra de mullita con adición de sulfato de estroncio. La capa de corrosión para la muestra que contiene estroncio se encuentra entre 50 y $100\ \mu\text{m}$ en esta muestra el crecimiento de la capa de corrosión se forma de manera discontinua dentro de la pastilla de mullita con sulfato de estroncio. Al parecer la corrosión avanza primeramente sobre la fase que no contiene estroncio a través de la porosidad.

En la figura 5 se muestran los patrones de DRX de las muestras de sílice electrofundida con y sin adición de sulfato de estroncio sinterizadas a 1400°C por 6 h, las cuales fueron sometidas a una prueba de corrosión con aluminio puro fundido a 900°C por 4 h. Las fases encontradas fueron alúmina, aluminio, silicio y sílice en su forma cristobalita para la muestra sin adición de sulfato de estroncio. Para la muestra con 20 % e.p. de sulfato de estroncio las fases encontradas fueron alúmina, aluminio, silicio, sílice en su forma cristobalita y SrAl_4O_7 .

En la figura 6 se muestran las micrográficas de MEB y espectros EDS obtenidos de las muestras de sílice electrofundida con y sin adición de sulfato de estroncio sinterizadas a 1400°C

Fig. 5- Patrones de DRX de la muestra de sílice electrofundida con y sin SrSO_4 sinterizada a 1400°C por 6 h y sometida a prueba de corrosión con aluminio puro a 900°C por 4 h. *: Al_2O_3 , ■: Al, ●: Si, +: SiO_2 Cristobalita, y &: SrAl_4O_7 .

Fig. 6- Micrográficas de MEB y espectros EDS de las muestras de sílice con y sin adición de SrSO_4 sinterizadas a 1400°C por 6 h y sometida a prueba de corrosión con aluminio puro a 900°C por 4 h, a) sílice electrofundida a 50x, b) sílice electrofundida-20%e.p. SrSO_4 a 50x, c) sílice electrofundida a 500x y d) sílice electrofundida-20%e.p. SrSO_4 a 500x.

por 6 h y sometidas a prueba de corrosión a 900 °C por 4 h. En las figuras 6(a) y 6(b) se observa que la capa de corrosión formada entre el aluminio y la sílice crece de manera continua y se delinea por una grieta que divide la zona de corrosión y la capa corroída fue de dimensiones similares para las muestras de sílice con y sin sulfato de estroncio. En la figura 6(c) se confirma que la capa de corrosión está compuesta principalmente de Al₂O₃. En la figura 6(d) se detectó la aparición de una nueva fase de tonalidad gris claro constituida principalmente O, Al y Sr, que corresponde a la fase SrAl₄O₇, misma que fue detectada por DRX (figura 5). Además, se observa que ambas fases quedan atrapadas dentro de la zona de corrosión.

En general, se observó un aumento en la resistencia a la corrosión del cerámico por aluminio líquido al adicionar 20 %e.p. de sulfato de estroncio para las muestras de mullita. En el caso de la sílice, la capa de corrosión formada en las muestras sinterizadas con y sin la adición de 20 %e.p. de sulfato de estroncio presentó espesores similares. Se confirmó principalmente la presencia de Al₂O₃ en la capa de corrosión para las muestras de mullita con y sin adición de sulfato de estroncio y sílice sin adición. Para el caso de la muestras de sílice con adición de sulfato de estroncio, además de la Al₂O₃ se detectó la presencia de SrSiO₃ y SrAl₄O₇, las cuales quedaron atrapadas dentro de la capa de corrosión. Para este caso a temperaturas menores a 800 °C no se detectó corrosión en sustratos de mullita con y sin adición de sulfato de estroncio (figura 7).

Fig. 7- Micrografías de MEB de las muestras de mullita con y sin adición de SrSO₄ sinterizadas a 1400 °C por 6 horas y sometida a prueba de corrosión con aluminio puro, a) mullita, 800 °C-8 h, b) mullita-20%e.p. SrSO₄, 800 °C-8 h, c) mullita, 850 °C-8 h, y d) mullita-20%e.p. SrSO₄, 850 °C-8 h.

Como ya se mencionó, el crecimiento de la capa de alúmina está fuertemente ligado a la penetración de aluminio a través de la porosidad abierta (8, 11). A pesar de que los sustratos presentan evidente porosidad abierta como se muestra en la figura 2, este no es el único factor. La temperatura influye fuertemente incrementando la velocidad de penetración por medio de la disminución de la viscosidad del metal líquido (8, 15). A pesar de estos aspectos, los sustratos de mullita presentaron una disminución de la penetración y avance

de la capa de corrosión (alúmina) en contacto con aluminio líquido por efecto de la adición de sulfato de estroncio. Se ha reportado (11) que una alta temperatura de sinterización para refractarios de aluminosilicatos con adición de sulfato de bario (7 %e.p.), resulta en la formación de mullita sin la aparición de sílice libre, lo que contribuye al aumento en la resistencia a la corrosión.

Sin embargo, este efecto no se observó en las muestras de sílice con y sin adición de sulfato de estroncio, las cuales presentaron grados de penetración similares. Se reporta (3) que la velocidad de ataque del aluminio es proporcional al contenido de sílice en el refractario, y especialmente al de la matriz. En el sistema Al-SiO₂ (16) el aluminio penetra a través de la porosidad y las grietas del cerámico y reacciona con la sílice presente causando la formación de alúmina y la generación de nuevas grietas dentro del material, y por tanto una mayor penetración. Tanto en la penetración de aluminio como en la reacción con la sílice, el silicio es reducido y difunde hacia el aluminio, lo que genera un aumento en la concentración de silicio en el aluminio. Este proceso continúa hasta alcanzar el límite de solubilidad del silicio y finalmente se establece el equilibrio. Adicionalmente, se sabe (17) que el Si como elemento aleante en las aleaciones de aluminio promueve un aumento en la fluidez del metal líquido, lo que también provoca un aumento en la velocidad de penetración del aluminio líquido a través de la porosidad abierta en el refractario.

Basándose en los resultados obtenidos se puede concluir que los sustratos de mullita-SrSi₂Al₂O₈ presentan una mayor resistencia a la corrosión que los sustratos SiO₂-SrSiO₃, sin embargo, no se cuenta con suficientes datos experimentales que señalen que la celsiana de estroncio tiene un mayor efecto que el SrSiO₃ en el incremento de la resistencia a la corrosión, ya que otros factores influyen fuertemente en la corrosión tales como; la sílice libre en el sustrato, la alta porosidad del cerámico, la disminución de la viscosidad del metal líquido por efecto de la temperatura y la incorporación de Si a la aleación. En cuanto a la formación de SrAl₄O₇, para las muestras sinterizadas de sílice con adición de sulfato de estroncio a partir de SrSiO₃ con aluminio durante la prueba de corrosión, se puede sugerir que al igual que en la reacción de la sílice con aluminio (3), el silicato de estroncio es reducido por el aluminio y el silicio migra hacia la aleación.

4. CONCLUSIONES

Análisis de DRX mostraron la presencia de mullita y SrAl₂Si₂O₈ en la mezcla sinterizada de mullita-20 %e.p. SrSO₄ y se detectó sílice y SrSiO₃ en la mezcla sinterizada de sílice-20 %e.p. SrSO₄. Muestras sinterizadas de mullita y mullita-20 %e.p. SrSO₄ presentaron capas de corrosión de 2 mm y 100 µm, respectivamente. No se observó diferencia en el espesor de la capa de corrosión formada en las muestras sinterizadas de sílice con y sin adición de SrSO₄ bajo las mismas condiciones. Análisis de MEB detectaron únicamente alúmina como producto de corrosión para las muestras de mullita con y sin SrSO₄ y sílice sin adición. Se detectó SrSiO₃ y SrAl₄O₇ dentro de la capa de corrosión para la muestra de sílice-20%e.p. SrSO₄ después de haber estado en contacto con aluminio fundido.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al CINVESTAV Unidad Saltillo y al CONACYT por el apoyo otorgado al proyecto 24320 CIENCIA BÁSICA para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Ole-J Siljan, N. Hydro, G. Rian, D. T. Petterson, A. Solheim, C. Schonin, Refractories for molten aluminum contact part I: thermodynamics and kinetics, *Ref. Appl. and News*, 7, 6, 17-25 (2002).
2. M. Allahevrdi, S. Afshar, C. Allair, Additives and the corrosion resistance of aluminosilicate refractories in molten Al-5Mg, *JOM*, 30-34 (1998).
3. M. H. O'Brien, M. Akinc, Role of ceria in enhancing the resistance of aluminosilicate refractories to attack by molten aluminum alloy". *J. Am. Ceram. Soc.*, 72, 6, 896-904 (1989).
4. W. G. Fahrenholtz, K. G. Ewsuk, R. E. Loheman, Kinetics of ceramic-metal composite formation by reactive metal penetration". *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 10, 2533-2542 (1998).
5. S. Afshar, C. Allaire, The corrosion of refractories by molten aluminium, *JOM*, 48, 5, 23-27 (1996).
6. S. Afshar y C. Allaire, The corrosion of refractory aggregates by molten aluminum, *JOM*, 43-46 (2000).
7. G. E. Totten, D. S. Mackenzie, *Handbook of Aluminum*, Vol. 1, Marcel Dekker, Inc. pp. 41, (2003).
8. W. De Souza, C. Zirpoli, G. L. Da Silva, S. A. Sucupira, New refractories for aluminum melting furnaces, *Ref. Appl. and News*, 7, 1, 17-25 (2002).
9. M. Oliveira, S. Agathopoulos, J. M. F. Ferreira, Reactions at the interface between Al_2O_3 - SiO_2 ceramics with additives of alkaline-earth oxides and liquid Al-Si alloy, *J. Mater. Res.*, 17, 3, 641-647 (2002).
10. J. Teiken, L. Krietz, Additive effects on the physical properties of castable systems for aluminum contact applications, *Refractories for the Next Millennium, The 9th Symposium on Refractories for the Aluminum Industry*, TMS, 5-22 (2002).
11. S. Afshar, C. Allaire, Furnaces: improving low cement castables by non-wetting additives, *JOM*, 24-27 (2001).
12. Y. Kobayashi, M. Inagaki, Preparation of reactive Sr-celsian powders by solid-state reaction and their sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 399-401 (2004).
13. E. M. Levin, C. R. Robbin, H. F. McMurdie, *Phase diagrams for ceramists Volumen I*, Editado y publicado por The American Ceramic Society, Inc. p.p. 296 y 755 (1964).
14. M. Oliveira, S. Agathopoulos, J. M. F. Ferreira, The influence of BaO on the reaction of Al_2O_3 - SiO_2 ceramics with molten Al and Al-Si alloys", *Act. Mat.*, 50, 1441-1451 (2002).
15. E. Saiz, A. P. Tomsia, Kinetics of metal-ceramic composite by reactive penetration of silicates with molten aluminum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 9, 2381-2393 (1998).
16. P. Shen, H. Fujii, T. Matsumoto, K. Nogi, Reactive wetting of SiO_2 substrates by molten Al, *Met. Mat. Trans. A*, 35A, 583-587 (2004).
17. F. King, *Aluminum and its alloys*, Ellis Horwood Series in Metals and Associated Materials, England, 104-117 (1987).

Recibido: 02.11.07

Aceptado: 24.09.08