

Capítulo IX.

MATERIALES REFRACTARIOS.

GENERALIDADES. - Se da el nombre de materiales refractarios a aquellos cuyas características principales son las de resistir - - la acción de las altas temperaturas sin suavización, ruptura o cambio de volumen, así como de los gases y escorias que pudieran formarse durante el proceso, al mismo tiempo que resisten la absorción y poseen baja conductibilidad térmica. Se emplean en forma de ladrillos o de gases calientes, crisoles, estufas, calderas, y en general en todas aquellas construcciones en que se requiera resistencia a las temperaturas elevadas, a tal grado que muchas industrias dependen de ellos, por ejemplo, la industria del fierro y acero, industrias de metales no ferrosos, fábricas de cemento, etc. Modernamente se tiene la tendencia y la necesidad de encontrar materiales refractarios que resistan las altas temperaturas de funcionamiento modernas, de aquí que la industria refractaria ha sufrido un cambio considerable, creandose cada vez productos mejores y empleando materiales que en otros tiempos ni siquiera se había pensado emplear.

CLASIFICACION. - Es difícil establecer una clasificación definida de refractarios, dando el gran número de materias primas que se pueden emplear. Según su carácter químico pueden ser: Ácidos, Básicos, y Neutros. Según el material que predomina: Refractarios Comunes (de arcilla refractaria), Silíceos, de Magnesita, de Cal y Dolomita, de Alúmina, de Cromita, de Zircona, de Alúmina Fundida y de Carburo, de Silicio.

MANUFACTURA DE PRODUCTOS REFRACTARIOS.

TRATAMIENTO PRELIMINAR. - Las arcillas y otras materias primas se someten a un quebrado preliminar y luego a un molido en molinos de rodillos, de martillo ó chilenos, cribandolos en varios tamaños para obtener un producto de la combinación deseada, si se quiere un producto mas fino de 60 mallas, se emplean separadores de aire. Algunos materiales refractarios deben someterse a procesos de concentración para aumentar su pureza (Pág. 11.), pudiendo usarse los métodos comunes de concentración de minerales. Un método reciente es el Electrostático, que consiste en separar un mineral de otro sometiendo el material finamente molido a fuerzas de atracción en campos de alto voltaje.

Algunas materias se secan antes del molido para facilitar su manejo, sobre todo si van a transportarse a grandes distancias. El producto final se almacena en recipientes cilíndricos de fondo cónico o rectangulares con fondo en V, teniendo cuidado de evitar la segregación del material o sea la separación de los diferentes tamaños de partículas, para la cual se usan distintos sistemas, por ej. distribuyendo la arcilla uniformemente sobre el recipiente, para evitar que las partículas mas pesadas rueden al fondo o bien usando tanques rectangulares de fondo plano o el piso y aplicando uniformemente el material, el cual se maneja con una grúa.

PREPARACION DE LA PASTA. - Las materias primas una vez preparadas se mezclan en proporciones adecuadas de tamaño y plasticidad para el tipo de pasta que se desee preparar, añadiendo generalmente material calcinado grueso, para darle consistencia y disminuir la -

contracción durante el quemado, también puede disminuirse la contracción añadiendo alguna sustancia que se expanda por el calor, como por ej. La Cianita. Para la preparación de la pasta se emplean tipos y sistemas semejantes a los de los ladrillos de arcilla común incluso si se quiere producir porosidad, vidriado, etc.

MOLDEO - Pueden seguirse los métodos ya conocidos (Pág. 87.).

1o.-**VACIADO EN MOLDES.**-Se prepara una suspensión coloidal con cantidades variables de agua (15 á 25%), de viscosidad adecuada, libre de aire, (Barbotina), se añaden defloculantes tales como carbonato, silicato y tanato de sodio y algunos amoniacales especiales en cantidades lo mas bajo posible para evitar la presencia de excesiva cantidad de álcali (0.1% de sólidos). Modernamente ciertos materiales refractarios fundidos tales como magnesita, zircona u oxido de Torio, se muelen con ácidos diluidos por varias horas y se vacían en los moldes sin adición de arcilla. Otros de naturaleza no plastica se mantienen en suspensión con materiales orgánicos como el látex. Los moldes son generalmente de yeso de París, recubiertos con talco, pirofilita o estearato de zinc, para evitar que se adhiera la pieza, los objetos moldeados pueden hacerse huecos vaciando el material del centro del molde cuando ya se ha formado una pared sólida o bien llenando el espacio anular entre dos piezas de un molde. Los materiales fundidos se preparan en un horno eléctrico y se vacían en moldes de arena, dando vaciados no porosos.

2o.-**PROCESO DE PASTA RIGIDA.**- Se procede igual que para los ladrillos ordinarios, se obtiene la mezcla en molinos cilíndricos y la pasta en mezcladores, pasando a presión a través de dados adecuados y finalmente se cortan las piezas; para formas especiales o complicadas el moldeo se hace a mano, golpeando la pasta contra el molde, generalmente de madera, rasando y puliendo la superficie y finalmente sacando la forma, ya sea invirtiéndola o levantando el fondo con algún dispositivo (palanca de pie). Este método ya es empleado solamente para un 5% de los productos. Para el moldeo a mano, la pasta debe contener una cantidad de agua (entre el punto crítico y el de saturación), mayor que para el moldeo mecánico (mayor del punto crítico), de tal modo que algunos consideran a la primera como pasta suave y a ésta última como pasta rígida, aunque también se obtienen formas a mano usando pasta rígida.

3o.-**PROCESO SECO.**- La mezcla se prepara con sólo un 7 a 10% de agua, en forma de polvo húmedo que requiere gran presión, obtenida solamente en prensas. La mezcla se prepara en un molino chileno o en mezcladores especiales. Las prensas pueden ser mecánicas o hidráulicas, adaptadas para 4 o 6 ladrillos al mismo tiempo.

4o.-**MOLDEO EN CALIENTE.**- Consiste en calentar el material en el molde, de tal modo que las partículas se adhieran en la condición viscosa. No se ha hecho comercial.

SECADO Y QUEMADO.- Se emplean los mismos sistemas que para los ladrillos ordinarios, tendiéndose cada vez mas al uso de los hornos continuos de túnel. La temperatura de quemado varía con el tipo de material usado. Durante el quemado hay una serie de alteraciones, tales como: pérdida de peso del material, abrasión y desprendimiento de calor a ciertas temperaturas (de acuerdo con los cambios físicos o químicos efectuados), se produce un encogimiento que varía con el tipo de material, temperatura de quemado, etc. La dureza y la resistencia mecánica aumenta en el producto quemado, además hay variaciones en calor, solubilidad, fluorescencias, etc.

TIPOS DE REFRACTARIOS.-

REFRACTARIOS COMUNES.- Son hechos de mezclas de arcillas refractarias plásticas y no plásticas, con material calcinado. Las arcillas empleadas deben contener 50-75% de SiO_2 , 20-40% de Al_2O_3 , menos del 10% de fundentes y algo de óxido de titanio (1%). El poder refractario disminuye con el mayor contenido de fundentes y aumenta con la proporción de alúmina. A continuación se describen los tipos de arcilla que pueden usarse.

MATERIAS PRIMAS.-Las arcillas refractarias comunes comprenden arcillas que tienen un punto de fusión por encima de $1,600^\circ\text{C}$ y no tienen quemado blanco, sino amarillo crema. Pueden ser: Arcillas silíceas (Flint), plásticas, suaves, fáciles de moldear, se hallan en forma de rocas y requieren molido fino. Arcillas esquistasas que pueden usarse directamente sin arcilla cementante.

Arcillas Plásticas.-(Ball). De grano fino, con algo de lignito y alta plasticidad, menos refractarias que los caolines, se emplean como materiales de adhesión para otras menos plásticas.

Caolines.- Variedad de la caolinita, arcilla de que mado blanco de origen residual o sedimentario, estas últimas son mas coloidales. Se presentan en masas compactas de aspecto mate, blanco grisáceo, amarillento o rosado, quebradizas y desleznables, a veces plásticas en estado húmedo. Otras semejantes son la Haloisita, el Alofano o Indianita, etc.

Bentonita.- Arcilla semejante a la anterior, pero formada por Monmorillonita en lugar de Caolinita, da un material muy fino que aumenta notablemente de volumen al humedecerse, se usa a veces para aumentar la plasticidad, tiene un alto encogimiento.

MOLDEO Y PROPIEDADES.- Son fabricados por el proceso de pasta rígida o media y reprensados después de secado parcial. Los productos obtenidos no deben suavizarse a $1,700^\circ\text{C}$, tener módulo de ruptura mayor de 35 Kgs/cm², y no sufrir deformación mayor de 6% a $1,350^\circ\text{C}$ con 2 Kgs/cm². Cono pirométrico 32-33.

LADRILLOS SILICE.- Materiales ácidos empleados para el recubrimiento de hornos en el proceso ácido. Emplean como materia prima la Cuarcita, aunque no todas las variedades son utilizables, sino solo aquellas que tengan gran pureza y buena resistencia mecánica. La forma empleada es el "Ganister", con más de 97% de sílice, punto de fusión alrededor de $1,700^\circ\text{C}$, con poca suavización abajo de este punto ($1,700 - 1,800^\circ\text{C}$) lo que le permite retener su resistencia a las cargas o temperaturas altas. Muestran una elevada expansión térmica, por lo cual los productos fabricados se colocan en los hornos con amplias separaciones. La sílice se transforma por calentamiento en una serie de modificaciones polimórficas (tridimita, cristobalita, etc.) Se moldean generalmente por el proceso de pasta suave mezclando el Ganister con un 2% de lechada de cal o algún material adhesivo, como mieles o el licor sulfítico de la obtención de papel. Las formas se moldean a mano o en prensas. Presentan una resistencia a la compresión de 150 Kgs/cm².

REFRACTARIOS DE MAGNESITA.- Su uso se hizo comercial desde 1,888, aumentando desde entonces rapidamente para el proceso de hogar abierto básico y obtención de metales no ferrosos, para recubrimiento del crisol en forma de ladrillos y suelta. Se obtiene por calcinación a $8,000^\circ\text{C}$ de la Magnesita o carbonato de magnesio, el cual se encuentra en la naturaleza en dos formas, cristalizada y densa, ésta última es la mas pura. La cristalina se halla en Austria Rusia, Quebec y en Washington, con 80 á 90% de MgO , y algo de - -

de hierro, sobre todo la Australiana. La densa se halla en forma de venas en Eubea, Grecia (94-98% de $MgCO_3$) y en California, se está extrayendo también del agua del mar.)

La Magnesita es producida como material de quemado cáustico o Magnesita Calcinada (empleada para cementos de Oxidloruro) a baja temperatura ($800^\circ C$) y como Magnesita fundida o de quemado muerto, a $1,400 - 2,000^\circ C$, carece de propiedades aglomerantes, pero tiene gran importancia como material refractario, se conoce en el comercio con el nombre de "Magnesita". A $1,550^\circ C$ está formada por cristales pequeños de "Periclasa", los cuales aumentan con el tiempo y temperatura, De $1,750 - 2,000^\circ C$, se forman materiales ligados por vitrificación, junto con materiales cristalinos (Forsterita). El óxido de hierro forma Magnesioferrito (7-8%) en algunos tipos, lo cual le da resistencia y densidad. A temperaturas mas bajas, fundidas en el horno eléctrico forma por lento enfriamiento grandes cristales de periclasa. La magnesita quemada tiene una densidad de 3.55 á 3.63 y una porosidad de 15-27% (disminuye con las impurezas y el aumento de la temperatura de quemado). Se mezcla con material sin calcinar para disminuir el encogimiento, Para la obtención de la pasta se añade una pequeña cantidad de agua y algún material de ligazón, como cloruro de magnesio, alquitran, Etc., dada la baja plasticidad de la Magnesita, se moldea a mano, represando y secando y se quema en hornos de túnel, debido a que no soportan grandes cargas mientras se queman. Además de los usos ya mencionados se emplean en bloques para la zona mas caliente de los hornos de cal, en los convertidores de cobre y en los hornos de refinación de plomo. La magnesita mezclada con asbesto (85%) se emplea como material aislante.

REFRACTARIOS DE CAL Y DOLOMITA.- Son materiales básicos, semejantes a los anteriores, pero no tan efectivos, debido a sus propiedades de atacarse facilmente por el aire y el agua, sin embargo, a $1,800^\circ C$ sufren una cristalización que los hace resistentes. Generalmente se emplean en forma suelta, para el fondo de los hornos básicos, sobre todo de hogar abierto. Se obtienen de la dolomita (carbonato de calcio y magnesio) y de la Caliza (carbonato de calcio), materiales que se mezclan con la arcilla y se trabajan como la magnesita. Al quemarse la Dolomita, da una mezcla de óxidos que se combinan con la arcilla en parte, la caliza da óxido de calcio.

REFRACTARIOS DE CROMITA.- Se empezaron a usar en forma de ladrillos desde 1,896, para formar una zona neutra entre el recubrimiento básico y el ácido. Se obtienen de la Cromita ($Cr_2 FeO_4$), un óxido de cromo y hierro con 68% del 1o al estado puro y 50 y aun menos en la forma comercial: El óxido crómico es remplazado por magnesita o alúmina (Spinel). Se hallan en Rhodesia y Nueva Caledonia, también en Turquía, Cuba, Filipinas, Rusia, etc. El mineral debe concentrarse, para dar un producto con un punto de fusión mayor de $1,930^\circ C$, a menudo se le añade magnesita, que al combinarse con la sílice da Forsterita.

REFRACTARIOS DE ZIRCONA.- La Zircona u óxido de Zirconio solo empezó a usarse después de 1,940, pues aún cuando se conocían sus grandes cualidades refractarias, impedía su uso la falta de resistencia mecánica y el cambio considerable de volumen que experimentaba alrededor de los $1,000^\circ C$, por inversión de su estructura cristalográfica monoclinica natural. Solo hasta 1929 se encontró que añadiendo pequeñas cantidades de óxidos de Itrio, Escandio, Calcio o magnesio se estabilizaban o trababan los cristales de óxidos de zirconio (ZrO_2), evitando su cambio y mas tarde, en 1940, se encontró un método económico de producirla, aunque sigue resultando costoso. La zirco-

na se halla en la naturaleza en forma de Zirconita o Zircón (65-67% Zircita (70-75%) y Mena de favas (80-85%), el mas empleado es el Zirconio ($Zr SiO_4$), el mineral se trata con cok para reducir el silicato de zirconio presente, en un horno a alta temperatura, volatilizando-se algo de la sílice obtenida, la cual se hace reaccionar con virutas de hierro y se elimina en forma de ferrosilicato.

La zircona se estabiliza con óxido de calcio, dando una solución sólida con 5% de éste último, la mezcla se trata en un horno eléctrico especial por 40 hrs., se deja enfriar hasta formar un lingote macizo que se tritura y se clasifica, separando el material bien fundido del parcialmente fundido, deshechos y escorias. Se vuelve a triturar y se separa magnéticamente.

PROPIEDADES.- La zircona estabilizada fundida resiste temperaturas mas elevadas que cualquier otro material refractario ($2,400^\circ C$, $2,530^\circ C$), teniendo igualmente el mayor punto de fusión ($2,600^\circ C$) y una volatilidad baja, aún en condiciones oxidantes, moderadamente reductoras. Su conductividad térmica es la menor de los refractarios comerciales, varía de 0.7 ál.56 á $1000^\circ C$, según su densidad. Calor específico, 0.17 cal.gr/ $^\circ C$, Coeficiente de dilatación, 6.5×10^{-7} (1000 á $1200^\circ C$). A temperaturas elevadas se transforma en buen conductor de la corriente eléctrica, sin embargo su baja resistividad a temperaturas elevadas permite su empleo como resistencia eléctrica para hornos. Su peso específico es de 5.6 a granel y de 4-4.5 en los tipos densos. Se emplea también como aislante, formando eutécticas con óxido de Magnesio y alúmina o también sola, con un 50% de poros, llamándose "variedad aisladora". Se emplea para revestimiento de hornos, sobre todo de síntesis gaseosa, de fusión de metales, para acero de alto punto de fusión, aleaciones especiales, etc. estufas de cerámica para altas temperaturas y accesorios para hornos eléctricos (elementos de calefacción), para motores de reacción, aislamiento térmico para hornos eléctricos, etc. Moderadamente se está tendiendo a usarla como material cerámico para fabricación de porcelanas.

REFRACTARIOS DE ALTA ALUMINA.- Se fabrican de arcilla de alta alúmina, conteniendo el mineral Diasporo mezclado con Caolinita (Missouri), dando materiales con 50 á 80% de alúmina según su clasificación. Otras arcillas de alta alúmina contienen Gibbsita (Guayana holandesa), o mezclas de ésta con Caolín, llamandolas Bauxitas arcillosas y cuando predomina el Caolín, arcillas Bauxíticas, en esta forma se emplean mucho como refractarios, por sus desfavorables propiedades de encogimiento. Otros minerales de alúmina son: la Silimanita o silicato de aluminio, con un 63% de alúmina (India), la Andalusita (España y algo en California). La Cianita (Suiza y estados del Sur y costa del Este de E.U.A.). Todos estos minerales se descomponen en Mullita por calentamiento arriba de $1,550^\circ C$. cuando están puros, y a menor temperatura cuando están impurificados con fundentes. Se están empleando mucho como materiales refractarios, concentrando previamente el mineral. Otro mineral hallado en pequeños depósitos es el Corundum o Esmeril, formado exclusivamente por alúmina (Asia Menor, Sur Africa, Ontario, etc.), no se le emplea como refractario (Alúmina x), pero si se emplea una alúmina artificial fundida en el horno eléctrico.

Cualquiera que sea el mineral, se reduce a polvo fino y se mezcla según su composición y el producto buscado, con arcilla refractaria (15 á 30%) y agua y se moldea, se secan los productos y se queman. La alúmina queda en forma, hexagonal, de densidad 3.31, a temperaturas altas se transforma en la forma , sufriendo un gran -