

220
201



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“ REFRACTARIOS DE MULLITA “

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

FRANCISCO VALENCIA RODRIGUEZ

ASESOR: I.Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN, IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES
20/08/76

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS TITULADA:
"Refractarios de mullita"

que presenta el pasante: Francisco Valencia Rodríguez
con número de cuenta: 9056884-4 para obtener el TITULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 19 de Agosto de 1976

PRESIDENTE Q. Jesús Fernández Madrigal

VOCAL I.Q.M. Rafael Sampere Morales

SECRETARIO I.Q. Ana Leticia Fernández Osorio

PRIMER SUPLENTE I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez

SEGUNDO SUPLENTE Q. Ofelia Vega Vázquez

[Handwritten signatures and dates]
15/08/76
20/08/76
21/08/76
22/08/76
17/08/76

DEDICATORIAS

A DIOS:

POR SER EL AMIGO QUE NUNCA OLVIDA Y SER SUMA DE PERFECCIONES ENTRE LAS CUALES BRILIA MAS CLARAMENTE A LOS OJOS DEL ENTENDIMIENTO HUMANO SU PROVIDENCIA.

A MIS PADRES:

GUADALUPE RODRIGUEZ CASTAÑEDA.

FRANCISCO VALENCIA VAZQUEZ.

QUIERO QUE SEPAN, QUE ESTE TRIUNFO LOGRADO, ES SUYO, YA QUE NO EXISTIRÍA UNA FORMA DE COMO AGRADECERLES LA COMPRESIÓN, APOYO, CONFIANZA Y CARÍÑO, QUE ME DIERON PARA LA REALIZACIÓN DE UN SUEÑO HECHO REALIDAD, COMO PILARES DE ESTE, REALIZADO CON AMOR, POR TODA UNA VIDA DE SACRIFICIOS Y ESFUERZOS.

MUJERES, ABREGAS Y NOBLES, SON EL ORGULLO DE NACION.

HOMBRES SABIOS Y RECTOS, PIDE A GRITOS, NUESTRA NACION.

CON CARÍÑO, AMOR Y RESPETO:

FRANCISCO VALENCIA RODRIGUEZ.

A MIS HERMANOS:

**ENRIQUE, ROCIO, JUDITH, TERESA, ALMA AMERICA,
GUADALUPE, RUTH, ISRAEL, LISBETH.**

**GRACIAS POR EL CARIÑO, CONFIANZA Y RESPETO, QUE ME HAN
BRINDADO, EN LOS MOMENTOS MÁS DIFÍCILES DE NUESTRA VIDA.**

A MIS CUÑADOS:

CAPITAN 1º GAUDENCIO MENDEZ PEREZ, RODOLFO YAÑES JUAREZ.

A MIS AMIGOS:

**ALEJANDRO, JAIME, JOEL, JUAN, MARCELO, MIGUEL Y
RENATO SALVADOR.**

**POR NUESTROS SUEÑOS E ILUSIONES, HECHOS REALIDAD, EN
NUESTRO CAMINO DE LA VIDA.**

A OSCAR EMILIO:

**POR SU VALIOSA COLABORACION EN LA REALIZACION DEL
PRESENTE TRABAJO.**

A GERMAN MORENO:

**POR SU MAGNIFICA ATENCION HACIA LAS PERSONAS Y SU VALIOSA
COLABORACION.**

A ANGELICA MARIA:

POR SU GRAN AMISTAD QUE ME HA BRINDADO.

A IRENE:

POR SU AYUDA IN VALUABLE Y COMPRENSION.

A MI ASESORA: I.Q. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO.

POR SU APOYO, AYUDA Y COMPRENSION A LA REALIZACION DE ESTE TRABAJO.

A LOS SINODALES:

POR SU COOPERACION A LA REVISION DEL PRESENTE TRABAJO, YA QUE SIN ELLOS, UN TRABAJO NO TENDRIA SU MAXIMO VALOR.

A LA 17^{AVA}.

**GERARDO HERNANDEZ(Y SU NOVIA JULIETA),
SATURNINO MENDOZA, ELISEO PORTUGUEZ, FABIOLA
PEREZ, ALEJANDRO MARTINEZ, MELITON SANCHEZ,
SILVERIO PINEDA, ALVARO ALVARADO, VICTOR ARNULFO
RESENDIZ, ROBERTO INES CASTILLO, ANTONIO
HERRERA, DANIEL BELTRAN, LEOPOLDO GRANADOS,
JOSE LUIS RAMOS, JUAN MARTIN CAMPOS, FELIPE SOLIS,
ARTURO RUIZ, MIGUEL ALVAREZ, JOSE MONSALVO,**

**PEDRO MARGARITO, MIGUEL ALTAMIRANO, FRANCISCO
JAVIER JIMENEZ Y OSCAR PERALTA.**

**POR LOS MOMENTOS INOLVIDABLES QUE
PASAMOS JUNTOS, YA QUE NUESTRA AMISTAD, FUE HERMANDAD.**

A LA 16^{AVA}.

**ANTONIO RENE VAZQUEZ, MIKE, ALFREDO (LA
FLACA), JESUS (CHILE), JESUS (CHUCHOL), PEDRO
PINEDA, ANTONIO (CHALAN), OSCAR, ANTONIO (AZALLI),
MARCO ANTONIO OBREGON (COAHUILA), ENRIQUE MAYA,
JESUS (BLAS), ROBERT, GUILLERMO ENRIQUEZ, PEDRO
VIQUEZ.**

**POR AQUELLOS, MOMENTOS VIVIDOS DE AMISTAD,
INOLVIDABLES.**

A LA 15^{AVA}.

RAMIRO Y ENRIQUE

**POR AQUEL TIEMPO TOMADO PARA LA REALIZACION
DE NUESTRO SUEÑO EN LA FACULTAD.**

A LA 14^{AVA} QFB:

ANGELINA, MARITZA, CLAUDIA, JORGE Y GUSTAVO.

*POR AQUELLOS MOMENTOS TAN BONITOS Y SUAVES QUE
PASE CON UDS..*

AL CENTRO DE COMPUTO:

POR SU APOYO INCONDICIONAL.

A LA FACULTAD POR LA FORMACION QUE ME HA DADO.

INDICE

Objetivos	
Introducción.....	1
Capítulo 1. Refractarios.....	3
1.1 Tipos de refractarios.....	4
1.2 Evolución histórica.....	13
1.3 Formas físicas.....	18
1.4 Propiedades generales.....	20
1.4.1 Equilibrio de fases.....	20
1.4.2 Propiedades químicas.....	20
1.4.3 Propiedades físicas.....	24
1.4.4 Propiedades mecánicas.....	24
1.4.5 Propiedades térmicas.....	31

1.4.6 Resistividad eléctrica.....	35
1.5 Comportamiento.....	36
1.5.1 Sinterización.....	36
1.5.2 Fusión.....	38
1.6 Métodos de manufactura.....	41
1.7 Análisis y métodos de prueba.....	52
1.8 Clasificación A.S.T.M.....	54
1.9 Usos de refractarios.....	57
Capítulo II. Refractarios de mullita.....	59
II.1 Tipos de refractarios de mullita.....	59
II.2 Manufactura de refractarios de mullita.....	64
II.3 Manufactura de porcelana de mullita.....	66
II.4 Consumo de energía en la fabricación de refractarios de mullita.....	67

II.4.1	Impacto energético.....	67
II.4.2	Consumo intensivo de energía.....	68
Capítulo III	Mullita. (parte experimental)	70
III.1	Técnicas de preparación.	73
III.2	Secuencia de reacción.....	75
III.3	Método de preparación.....	77
III.4	Costo de preparación.....	82
Capítulo IV	Resultados y discusión de resultados.....	83
Capítulo V	Propiedades de la mullita.....	85
V.1	Propiedades mecánicas.....	85
V.2	Propiedades químicas.....	89
V.3	Propiedades térmicas.....	90
V.4	Propiedades electrónicas.....	91

V.5 Propiedades ópticas.....	91
Capítulo VI. Mercado de los refractarios de mullita.....	97
VI.1 Desarrollo de la industria nacional de refractarios de mullita.....	97
VI.2 Compañías que producen refractarios de mullita.....	99
Capítulo VII. Conclusiones.....	101
Bibliografía.....	103

OBJETIVOS

OBJETIVOS GENERALES:

1. Realizar la síntesis de preparación de la mullita y caracterizar su estructura.
2. Mostrar las cualidades de los refractarios de mullita tienen con respecto a otros materiales refractarios.

OBJETIVOS PARTICULARES:

- 1.- Describir los diferentes métodos de preparación de la mullita, así como las diferentes propiedades de la mullita.
- 2.- Obtener mullita a partir del método de descomposición térmica de la caolinita.
- 3.- Caracterizar la estructura de la mullita mediante la técnica de difracción de rayos-x.

INTRODUCCION.

El presente trabajo, está encaminado a mostrar, las cualidades que los refractarios de mullita tienen con respecto a otros materiales refractarios. Para tal fin, se hace énfasis, al ingrediente refractario especial que los distingue, la mullita. Es muy conocida su importancia en refractarios y en particular ha recibido una atención especial durante la década pasada, debido a las propiedades (ópticas, eléctricas y mecánicas) que presenta, y en gran manera a las diversas técnicas para prepararla.

El presente trabajo consta de 7 capítulos. El capítulo I, está enfocado a dar una panorámica lo más completa posible de los aspectos más generales (evolución histórica, formas físicas, métodos de manufactura, propiedades y su clasificación en el código A.S.T.M.) de los refractarios comunes.

El capítulo II, se refiere a los aspectos más generales de los refractarios de mullita de los cuales se encuentran: Tipos de refractarios de mullita y el consumo de energía en la fabricación de los mismos.

El capítulo III, describe las diversas técnicas que existen para preparar mullita, así como de la secuencia de reacción de la técnica seleccionada (descomposición térmica de la caclinita) para preparar la mullita y el costo de preparación de la mullita.

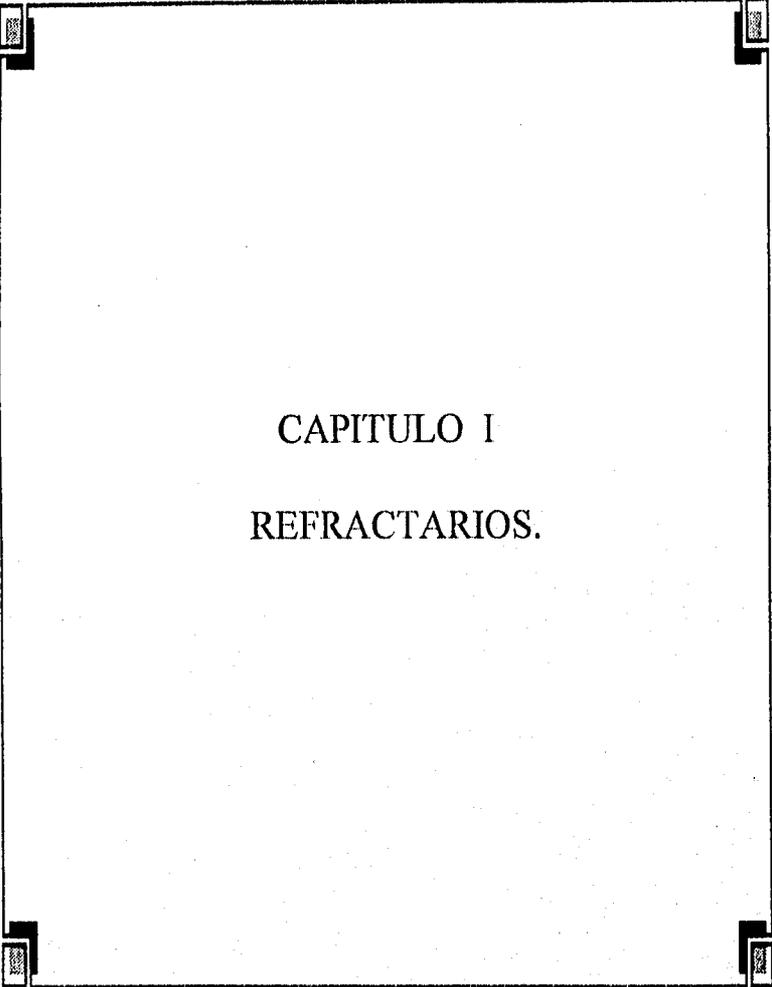
El capítulo IV, muestra los resultados y el análisis de los mismos, obtenidos del capítulo III.

En el capítulo V, se describen las propiedades que la mullita presenta, así como de algunas de sus aplicaciones, de acuerdo a sus propiedades.

El capítulo VI, es el estudio de mercado que los refractarios de mullita tienen a nivel mundial, esto en base a la recopilación de datos e investigaciones lo más recientes posibles.

El capítulo VII, la conclusión del trabajo.

Por último, se debe hacer notar que los procesos de manufactura que aquí aparecen, no han sido desglosados en forma detallada ya que este trabajo no trata de diseño, sino de una breve descripción de los mismos.



CAPITULO I
REFRACTARIOS.

REFRACTARIOS.

Se pueden definir como " Aquellos materiales no metálicos, apropiados para su uso a altas temperaturas en construcción de hornos ". Son cuerpos policristalinos que contienen una o más fases cristalinas y frecuentemente una fase vítrea.

La estabilidad a temperaturas elevadas, tanto química como física, es una cualidad necesaria que deben tener los materiales refractarios.

Aunque su función primordial es resistir altas temperaturas, están llamados también a resistir otras influencias destructivas tales como abrasión, presión, ataque químico y cambios rápidos de temperatura.

Los refractarios se presentan al comercio en diversas formas físicas, según a las especificaciones que este requiera. A continuación, algunos aspectos generales de los refractarios, seguidos por una breve explicación.

I.1 TIPOS DE REFRACTARIOS.

Los refractarios son materiales que resisten altas temperaturas. Su función esencial es servir como materiales estructurales y así su utilidad depende de su facultad de conservar sus funciones mecánicas a temperatura alta. Los refractarios pueden clasificarse conforme a tres criterios:

1. Químico-mineralógico.
2. Refractariedad
3. Método de fabricación.

Su comportamiento en servicio depende de los tres criterios, por lo que se fabrica un número muy elevado de productos.

La clasificación químico-mineralógica varía ligeramente, pero utiliza los tres grupos: ácido, básico y neutro.

La clasificación con arreglo a la refractariedad puede hacerse como sigue:

Servicios de calor bajo	C.P.E. 19-28
Servicios de calor intermedio	C.P.E. 28-30
Servicios de calor fuerte	C.P.E. superior a 33

Aunque las principales variedades de los refractarios comunes se clasifican industrialmente de arcilla, sílice, básicos y ricos en alúmina, a veces se usa su comportamiento con otros productos a elevadas temperaturas para hacer una separación ya mencionada, ácidos, básicos y neutros. Sin embargo, más frecuentemente las propiedades físicas determinan la aplicación industrial específica. Los refractarios ácidos en uso general se caracterizan por un alto contenido de sílice. Los básicos

contienen principalmente magnesita, cal y otros óxidos alcalinotérreos. Los refractarios neutros comprenden un grupo de minerales que no son fuertemente ácidos ni fuertemente básicos.

Algunos ejemplos, aceptados en general, de este sistema de clasificación son los siguientes:

Ácidos: sílice, arcilla refractaria, circon, circonia.

Básicos: magnesita, dolomita (a veces se considera el cromo como refractario básico).

Neutros: productos ricos en alúmina, cromo, carbono, carburo de silicio.

Los refractarios que se producen en mayor volumen son los fabricados con arcilla refractaria, cuyo componente principal es el silicato mineral caolinita: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Los refractarios de sílice siguen en orden de producción y están constituidos generalmente por cuarzo de grano fino, guijarros de sílice y sílice casi pura.

El grupo importante de los refractarios básicos está constituido principalmente por magnesita calcinada totalmente, mineral de cromo (cronita) o mezclas de estos productos. La magnesita calcinada consta de periclase o magnesita cristalina (MgO); el mineral de cromo es una solución sólida de varias espinelas, de las cuales la más importante es FeCr_2O_4 o $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ y MgAl_2O_4 o $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. La dolomita, carbonato cálcico magnésico natural, es un material importante en el grupo básico y se usa en bruto, ligeramente calcinada o completamente calcinada. El olivino, silicato de magnesio y hierro, $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, se usa como refractario básico mezclado con magnesita completamente calcinada.

Los refractarios ricos en alúmina (50% de Al_2O_3 , o más) se fabrican con numerosos materiales naturales; otros se obtienen por extracción química o por síntesis en el horno eléctrico. Los minerales usados son: arcillas diaspóricas y bauxita, que son principalmente hidratos de alúmina; silicatos de aluminio del grupo de la sillimanita, con la fórmula general Al_2SiO_5 o $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, de los cuales la cinnita es el más importante: mullita, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, obtenida por

calcinación de cualquiera de los minerales del grupo de la sillimanita o por síntesis en el horno eléctrico, y corindón, Al_2O_3 , obtenido de la bauxita por extracción química seguida de calcinación a alta temperatura, o directamente por fusión en horno eléctrico; esto es: "alúmina fundida".

El circón (silicato de circonio, $ZrSiO_4 \cdot ZrO_2 \cdot SiO$) y, con extensión más limitada, la circonia (óxido de circonio, ZrO_2) ocupan un lugar en la industria. El carbón cocido y el grafito, al igual que el carburo de silicio, SiC , son hoy productos establecidos.

Además de los citados, otros muchos materiales refractarios se usan en la industria, aunque en volumen más limitado. Entre ellos: materiales síliceos, como la arenisca y la diatomita; materiales aluminosos, como la pirofilita, mineral parecido al talco, topacio, un fluosilicato aluminico, la dumortierita, que contiene boro, probablemente $8Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$, y silicatos de magnesio, como talco y esteatita, de fórmula general $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$.

El óxido de berilio, BeO , y el de torio ThO_2 , son muy refractarios, pero demasiados caros. Se usan en trabajos de laboratorio o similares en pequeña escala.

Los carburos de wolframio, tantalio, titanio y boro figuran entre los productos más refractarios conocidos. Sin embargo, por el alto costo de su producción, hasta la fecha se han explotado más por su dureza en herramientas de corte y abrasivos.

Los nitruros de titanio, circonio, torio, berilio, tantalio y vanadio son también productos refractarios, pero costosos.

Refractarios de arcilla y de alta alúmina. Los óxidos esenciales de estos refractarios son Al_2O_3 y SiO_2 . El diagrama de equilibrio para este sistema se representa en la figura 1.1. Los puntos A y D indican los puntos de fusión de los dos óxidos esenciales a 1723 y 2050°C.; en los refractarios cocidos a estas temperaturas, o cerca de ellas, la sílice está en forma de cristobalita y la alúmina en forma de corindón. El punto B indica el punto de fusión de la mezcla de composición

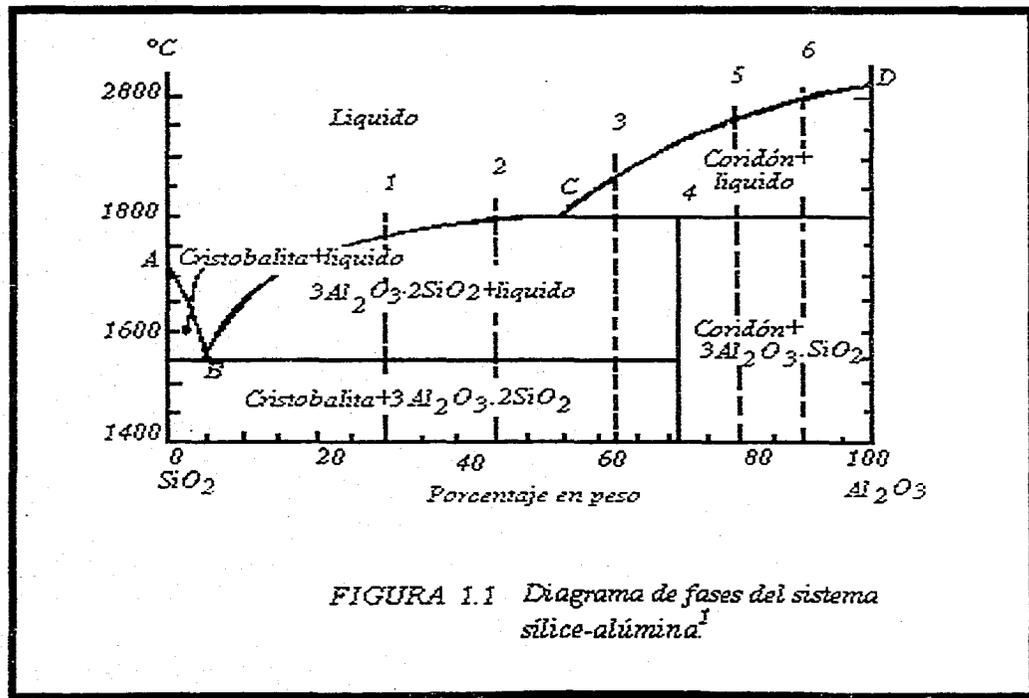


FIGURA 1.1 Diagrama de fases del sistema sílice-alúmina¹

eutéctica en este sistema a 1545°C. El punto C señala la temperatura de 1810°C., a la cual la mullita, el único componente en el sistema, se funde incongruentemente, para formar coridón y un líquido. En este punto también muestra la composición del líquido. Los puntos 1 a 6 representan las composiciones de varios productos refractarios industriales en el orden siguiente: arcilla silícea cocida, caolín (deshidratado), los minerales de la sillimanita (andalusita, cianita, y sillimanita), mullita, diásporo y banxita (los dos deshidratados). Aunque los refractarios de arcilla, que son predominantemente caolín, contienen apreciable proporción de líquido silíceo a las altas temperaturas de trabajo, son buenos refractarios porque el líquido es muy viscoso.

Los refractarios de este sistema que contienen alúmina suficiente para estar cerca de la composición de la mullita, o por encima de ella, son en su mayor parte cristalinos a las temperaturas del horno y por ello actúan como superrefractarios.

Refractarios de sílice. Consisten esencialmente, de los óxidos importantes: SiO_2 y CaO . A causa del gran predominio de la sílice como fase separada, el comportamiento térmico del refractario está influenciado en grado mayor por la acción de las diferentes formas cristalinas polimórfas de distinta estabilidad térmica.

El cuarzo, que es un ingrediente de todos los refractarios de sílice, se convierte durante el tratamiento térmico en una mezcla de las formas estables a temperatura alta. La cristobalita y la tridimita, con predominio de la primera, aproximadamente 2% de CaO se agrega a las mezclas de ladrillo de sílice como "mineralizador" para acelerar la formación de cristobalita y tridimita.

Cuando la cristobalita se calienta a unos 230°C., se invierte súbitamente de su forma cristalina de baja temperatura a la forma de alta temperatura, con gran aumento de volumen. Lo inverso ocurre al enfriarse.

Es práctica corriente usar ladrillo de sílice para techar los hornos por su resistencia a las cargas de compresión casi a su temperatura de fusión completa cerca de 1700°C. Esta rigidez se debe al entrelazamiento de la sílice cristalina y al hecho de que la cantidad de líquido formado (dos líquidos inmiscibles) es relativamente pequeña y el líquido muy viscoso. La presencia de porcentajes pequeños, de alúmina y álcalis elimina la inmiscibilidad y así reduce las propiedades refractarias; además, estos compuestos forman eutécticas de punto de fusión más bajo que las formadas por SiO₂ y CaO solos. Por esta razón, al beneficiar las cuarcitas, se reduce el contenido de alúmina y álcalis si el ladrillo ha de usarse a temperaturas muy altas.

Refractarios básicos. Dos de los materiales refractarios básicos principales, la magnesita y la dolomita, doblemente calcinadas, tienen ciertas similitudes en su constitución mineralógica. Ambas consisten principalmente en una fase muy refractaria de cristales primarios en una matriz más fusible que tiene su origen en los óxidos accesorios naturales o en los que se agregan antes de la doble calcinación. Los cristales primarios pueden ser simplemente magnesita o cal. Los óxidos accesorios refractarios pueden ser sílice, óxido férrico y alúmina.

La magnesita es el óxido esencial que en la periclasa, comprende la fase refractaria mayor. El óxido de hierro normalmente en la magnesita calcinada está en solución sólida con la periclasa en forma de la espiñela Mg.Fe₂O₃, muy refractaria. El papel del pequeño porcentaje de alúmina no está completamente aclarado y depende de si entra en solución sólida con la periclasa en forma de espiñela refractaria Mg.Al₂O₃, o en la matriz de sílice menos refractaria.

Dolomita. Los óxidos esenciales en este producto son CaO y MgO. La base de la figura 1.2 representa el sistema de dos componentes CaO.MgO e ilustra el carácter altamente refractario de todas las mezclas de estos óxidos. La temperatura eutéctica, de 2300°C., es muy superior a toda temperatura de operación práctica. Se agrega óxido de hierro antes de la calcinación como

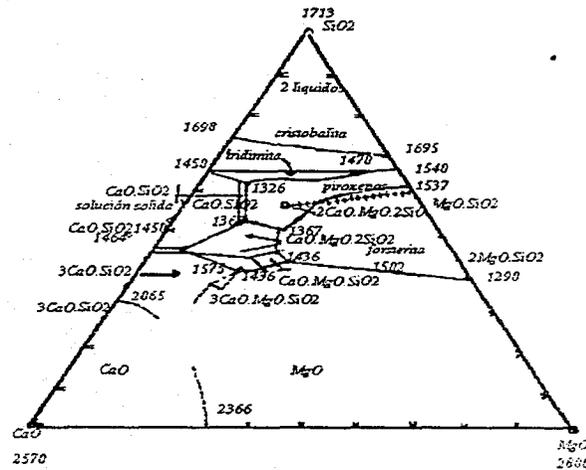


FIGURA 1.2 Diagrama de fases del sistema CaO-MgO-SiO_2

“mineralizador” y aglutinante. La mayor parte del óxido de hierro se une a la cal y forma ferrito dicálcico fusible, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, que es el principal material de la matriz.

Cromo. La cromita contiene dos fases de interés: una combinación de espinelas, altamente refractarias, que comprende 74-95% de la masa, y una matriz menos refractaria, compuesta en gran parte de silicatos de magnesio hidratados, de los cuales son ejemplo la serpentina y el talco.

Se cree que existen las siguientes espinelas en la cromita: aluminatos, $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (hercinita) y $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (espinela); cromitos, $\text{FeO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (cromita) y $\text{MgO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$ (pirocromita), y ferritos, $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (magnetita) y $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (magnesioferrita). Parece probable que en los minerales de cromo refractarios de uso en Estados Unidos predominen la espinela de magnesio y la cromita.

La combinación de espinelas se distingue por su alta estabilidad térmica. No es polimórfica, como la sílice con sus cambios de volumen en la inversión, y no muestra nuevo crecimiento de cristales con la contracción, excepto lentamente a unos 1600°C . Es característico de las espinelas formar soluciones sólidas unas en otras con facilidad variable. Las soluciones sólidas, particularmente de los cromitos con los ferritos, se forman fácilmente y van acompañadas de dilatación, que tiene importancia en el uso de ladrillo de cromo a temperaturas próximas a 1600°C . en presencia de magnesita fundida.

La magnesita calcinada es un aditivo de muchas mezclas de ladrillo de cromo. La figura 1.3, diagrama de equilibrio del sistema $\text{MgO}\text{-}\text{SiO}_2$, ilustra el aumento de refractariedad por la adición de MgO a los materiales de la matriz. Si se enriquecen los metasilicatos con MgO , se convierten por el calor en forsterita, $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, ortosilicato refractario y muy estable, que tiene un punto de fusión de 1890°C .

Forsterita. El mineral olivino, del cual se hacen los refractarios de forsterita, consta de una fase mayor refractaria que comprende una solución sólida de los dos ortosilicatos, forsterita y

fayalita, $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$, y un material de matriz menos refractaria con una composición parecida a la de la matriz del mineral cromo.

También la magnesita calcinada es un aditivo para las mezclas refractarias de este tipo y actúa como en el mineral de cromo.

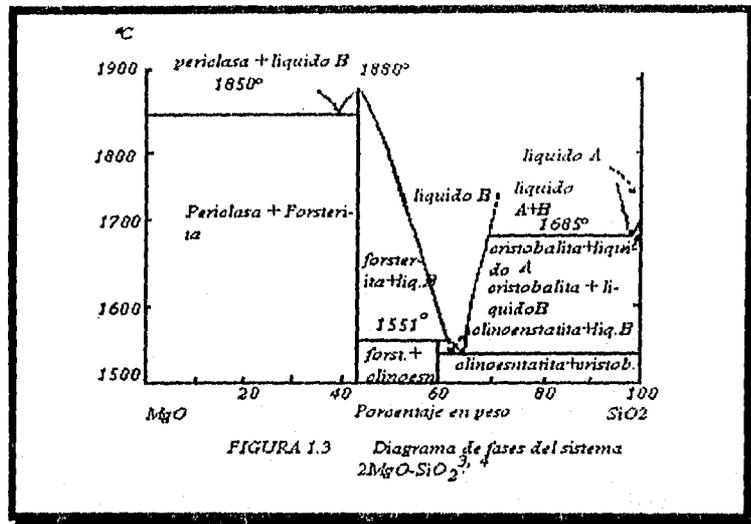


FIGURA 1.3 Diagrama de fases del sistema $2\text{MgO}\text{-SiO}_2$.

I.2 EVOLUCION HISTORICA.

Los refractarios se usaron y fabricaron en pequeña escala en los Estados Unidos por los colonizadores de Nueva Inglaterra para satisfacer las demandas de las industrias recién nacidas de fabricación de productos vitales como el hierro, la cal, el vidrio y la loza. Fue cosa lógica usar primero la "piedra refractaria" natural, nombre dado a ciertas areniscas arcillosas. Este material se labraba en bloques del tamaño apropiado, y sin ningún tratamiento térmico preliminar se colocaba en el sitio para formar el horno. El primer horno de hierro satisfactorio fue construido en 1645 en Saugus, Massachusetts⁵, y parece que en él se usó esa roca. En realidad, el uso de arenisca, con extensión limitada, continúa todavía en la industria del acero.

Refractarios de arcilla. New Jersey, Boston y Baltimore⁵ reclaman para sí la distinción de haber fabricado en los Estados Unidos, en escala industrial, el primer ladrillo refractario por horneado de la arcilla. Esto ocurrió hacia fines del siglo XVIII o comienzos del XIX. Los prototipos en que se reconocen algunas formas modernas de refractarios de arcilla aparecieron hacia 1850. Por aquel tiempo, la mayoría de los actuales centros productores de ladrillo de arcilla refractaria en el este del río Mississippi estaban ya establecidos. La ubicación de estas plantas se debió a la proximidad de la materia prima y de los mercados consumidores. Al penetrar la industria en el sur y desplazarse la población hacia Far West, se fueron creando fábricas de refractarios de arcilla. Hacia finales del siglo XIX, se había establecido el cuadro actual de los centros productores en todo el país.

Refractarios de sílice. El desarrollo de los refractarios de sílice en la economía norteamericana fue mucho más tardío que el de los refractarios de arcilla. Su introducción fue motivada por las demandas tecnológicas de las industrias que necesitaban un refractario más

adecuado a sus fines que el de arcilla. Los refractarios de sílice, por ejemplo, eran una necesidad para la producción de acero en el horno de hogar abierto; para la manufactura de caque en los hornos de subproductos, en vez de los hornos de colmena; para producción de vidrio en grandes tanques regenerativos de fusión continua con el fin de desplazar la fusión en crisoles y marmitas, y para los grandes hornos de reverbero, que iban en aumento en la industria de fundición del cobre.

Ya en 1884 se había fabricado en Pensilvania un pequeño volumen de ladrillo de sílice con cuarcita para uso en la industria del acero, y unos cuantos años más tarde se fabricó en Montana para la industria de fundición del cobre. Sin embargo, la primera fábrica construida para la manufactura exclusiva de ladrillo de sílice empezó a funcionar en Mt. Unión, Pensilvania, en 1899. En este intervalo, Pensilvania se había convertido en el principal centro productor de este material y actualmente más de la mitad de la producción total norteamericana procede de allí.

Refractarios básicos. La primera manufactura y el primer uso de refractarios básicos están ligados a la introducción en los Estados Unidos del proceso del acero en horno de hogar abierto en 1886⁶.

El ladrillo de magnesita refractario fue fabricado por primera vez en pensilvania en 1895 y del cromo en 1896. En cada caso se usaron materiales importados. Austria y Grecia fueron los primeros suministradores de magnesita calcinada y Estados Unidos continuó dependiendo de estos dos países hasta la primera guerra mundial. Entonces se inició la producción de magnesita calcinada de los extensos depósitos de magnesita en Chewelah, Washington, que fue suplementada con la magnesita calcinada fabricada por primera vez por el proceso de agua de mar en California y luego, en gran escala, durante la segunda guerra mundial, en Cape May, New Jersey. Desde de 1937, la producción de este tipo de magnesita calcinada ha aumentado hasta constituir actualmente alrededor del 40%⁷ de toda la magnesita usada en la manufactura de ladrillo básico.

Sin embargo, tardó mucho tiempo en ser explotada en gran escala la idea de un refractario básico obtenido sin calentarlo en fuego. Esto suponía el uso de magnesita mezclada con cromita. Hacia 1928, dio comienzo la producción industrial en gran escala de refractarios de magnesita-cromo unidos químicamente (sin calentar al fuego) y en 1933 se vio el correspondiente material sin cocer en forma de refractario de cromo-magnesita. Ahora gran parte del tonelaje de refractarios básicos corresponde a la variedad no cocida.

La dolomita, aunque en los Estados Unidos rara vez se usa para hacer ladrillos, es uno de los refractarios básicos importantes. Se usa cruda, ligeramente calcinada o calcinada por completo. Esta última variedad, llamada doble calcinación o cal refractaria se obtuvo primero en Pensilvania, en 1911, como producto industrial, aunque el producto calcinado se había fabricado ya por varias siderúrgicas desde el desarrollo del proceso en horno básico de hogar abierto. Se dio un gran impulso al establecimiento de esta parte de la industria en la época de la segunda guerra mundial, cuando se cortaron los suministros de magnesita austríaca. Entonces también se consiguieron mejoras en la refractariedad y en la estabilización química y física de la dolomita de doble calcinación. Oltio produce más cantidad de este refractario que todos los demás estados juntos.

Refractarios aluminosos. Los refractarios ricos en alúmina fueron ideados para satisfacer la demanda de los refractarios industriales especiales. Se usaron primero para revestimiento en la zona caliente de los hornos de cemento rotatorios y ésta continúa siendo su aplicación principal. La bauxita fue ensayada como material original en Missouri en 1906⁹. A pesar del reconocido valor del refractario en servicio, dificultades de fabricación desalentaron su uso hasta 1948.

Desde 1948, el agotamiento gradual de los depósitos de diásporo de Missouri hizo renacer el interés de los fabricantes de ladrillo de alta alúmina por el uso de la bauxita.

El interés por el desarrollo de refractarios de mullita se manifestó primero en el período inmediato al final de la primera guerra mundial. Estos productos tienen la importancia histórica por haber sido el primer tipo de refractarios resultantes de la aplicación de datos científicos basados en estudios del equilibrio de fases por el laboratorio de geofísica de Washington. Los estudios de los equilibrios de fase demostraron que la mullita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, era el compuesto estable en el sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ a temperaturas altas. Este hecho despertó interés por las fuentes potenciales del mineral, bien por simple calcinación a temperatura alta de los minerales del grupo de la sillimanita, o bien por síntesis. Un fabricante de bujías de encendido, de Detroit, en 1919 fabricaba mullita sintética calentando caolín y alúmina. En 1922 se fabricó un tonelaje considerable de mullita por disociación térmica de la andalusita estadounidense ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), y análogamente, en 1925, de la dumortierita del país. Con esta mullita se fabricaron refractarios de hornos y de bujías de encendido.

La fabricación de refractarios de mullita por calcinación de las cianitas masiva de la India fue comenzada en escala industrial por una compañía de Cincinnati (Ohio) en 1926. En 1928, un fabricante de Kentucky inició la producción de un refractario sintético de composición mullita-coridón, para satisfacer la necesidad de un revestimiento para los fondos de los tanques de vidrio⁶. Una verdadera novedad en este proceso es el vaciado directo en moldes desde el horno de arco eléctrico donde se funde la masa, al modo de las fundiciones de hierro. El proceso se ha extendido luego a otras mezclas de alta alúmina, y el consumidor principal es la industria del vidrio.

Refractarios de carbón y de carburo de silicio. Del grupo de refractarios que contienen carbono, el grafito natural se usa de antiguo en mezclas de arcilla en forma de crisoles para la fundición de metales. Aún se fabrica un volumen apreciable de refractarios de grafito. Ceilán y Madagascar son las fuentes principales de la materia prima. Los ladrillos refractarios de carbono se producían en cantidad limitada en 1892 o 1893⁸, pero la producción industrial en gran escala en los

Estados Unidos empezó sólo alrededor de 1940, principalmente para uso en altos hornos. La materia prima principal es el coque de diversas fuentes del país.

El carburo de silicio, aunque en general se considera principalmente como un abrasivo, se fabricó ya como refractario en 1897⁶. Se usa no sólo en forma de ladrillo y otras formas estructurales, sino también en crisoles y morteros.

I.3 FORMAS FISICAS.

Los refractarios se libran al comercio en diversas formas físicas: Materiales de cementación finamente molidos; plásticos, vaciables, granulados sueltos, refractarios aislantes, morteros, fibras refractarias y apisonables.

Ladrillo. El principal producto refractario es el ladrillo y formas similares. Las dimensiones más comunes del ladrillo corriente son las rectangulares 9 X 4.5 X 2.5 pulgadas y 9 X 4.5 X 3 pulgadas. Se fabrican en otras muchas dimensiones y formas para ajustarse a todos los tipos de construcción.

Ciertas formas seleccionadas comprenden ladrillo circular y bloques para hornos de cubilote y rotatorios. Además se fabrican numerosas losetas y formas especiales para hornos de coque, piqueras, toberas y quemadores.

Las formas de recipientes son: muflas, crisoles, marmitas, cacetes y crisoles para vidrio, núcleos de bujías de encendido y artículos muy especializados de material de laboratorio.

Materiales para cementación. La mayoría de los materiales de los refractarios se venden como morteros o cementos, para colocar, recubrir o parchear obra de albañilería. Se suministran secos (para agregar agua al usarlos) o húmedos en forma de mezcla preparada para aplicación inmediata. Fragan al aire a la temperatura ordinaria o por calor durante las operaciones del horno.

Plásticos. Los refractarios, formados a base de casi todos los materiales refractarios comunes, son esencialmente mezclas sin moldear, húmedas, suministradas para obtener formas especiales y secciones continuas de hornos monolíticos (sin junta) en el lugar de la instalación.

Vaciabes. Son hornigones refractarios, y los agregados abarcan ahora casi todos los materiales refractarios comunes. Los agregados muy porosos se usan para vaciados aislantes. Un cemento de fraguado hidráulico, muy rico en alúmina, queda vaciabes más refractarios que el cemento Portland, es un componente esencial.

Productos sueltas. Refractarios como la magnesita, dolomita, mineral de cromo, enarcita, arena y arcilla refractaria se suministran en granos de diversos tamaños para hacer usados en fabricas de pisos, blancas, rellenos de hornos y para otros usos variados.

Fibras refractarias. El termino fibra refractaria define un amplio rango de fibras sintéticas amorfas y policristalinas, que son usadas generalmente arriba de 1093 °C. Químicamente, estas fibras pueden ser clasificadas por fibras oxidas y no oxidas. El diámetro de estas fibras es de 0.5-10 μ m. Están formadas de alúmina-silice y así como también de modificaciones del sistema. Su utilidad depende de las características del uso que se les da, como por ejemplo: en el campo de la electrónica por su resistencia a temperaturas altas.

Refractarios aislantes. Los refractarios aislantes en forma de ladrillos son más grandes que el ladrillo convencional, estos poseen como ventaja su porosidad. Esta porosidad puede ser introducida por medio de aditivos que la aumentan o disminuyen; son utilizados como aislantes en hornos de cocción por su baja capacidad calorifica y su grande aislamiento térmico.

Refractarios de revestimiento. Los refractarios de revestimiento son aplicados en técnicas de pintura, rociándolos como una mezcla fina de granos a una cierta temperatura. Son preparados por calentamiento y sinterización de sus materias primas.

Refractarios apisonables. Los refractarios apisonables son aquellos que tienen un índice de trabajabilidad mayor de 15% según la norma A.S.T.M. C-181 y las mezclas apisonables son las que tienen un índice menor a éste determinado por el mismo método.

I.4 PROPIEDADES GENERALES.

I.4.1 EQUILIBRIO DE FASES.

Ciertas características de comportamiento, de naturaleza química y física, se pueden adelantar por los datos del equilibrio de fases de sistemas de óxidos refractarios. Son pocos los refractarios que como resultado del tratamiento térmico recibido están en estado de equilibrio químico completo. Eso puede ocurrir, sin embargo, en ciertos casos a una velocidad acelerada, cuando el refractario se expone más tarde a altas temperaturas de servicio. Aunque los refractarios en general, contienen varios óxidos, la mayoría de los productos fabricados se consideran, para mayor sencillez, como sistemas de dos o tres componentes óxidos. Durante el uso pueden estos encontrarse con otros productos reactivos en forma de escorias, vapores a cargas del horno, que complican las reacciones físico-químicas.

I.4.2 PROPIEDADES QUÍMICAS.

RESISTENCIA A LA HIDRATACIÓN

En el campo de los refractarios pueden emplearse materiales que normalmente no son estables en agua. Cuando se estabilizan éstos especialmente, por ejemplo dolomita estabilizada, debe comprobarse la resistencia a la hidratación. Chesters ha descrito dos métodos². En el primero, el producto finamente molido se somete a la acción de vapor de agua durante 5 horas y se determina el porcentaje de hidratación por la pérdida en la calcinación a 1000°C, después de secar. En el segundo, muestras de granulometría conocida se someten a las condiciones atmosféricas durante períodos de varias semanas.

RESISTENCIA A LOS ÁCIDOS

El material que ha de ensayarse respecto a resistencia a los ácidos se tritura, muele y tamiza, utilizándose para el ensayo la porción que pasa por el tamiz B.S. (Britanic Standards) de 18 mallas por pulgada y queda retenida en el de 25 mallas.

Primeramente se hierva dicha porción con agua destilada, se lava y se seca. A continuación, una fracción pesada se trata con una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico y se calienta hasta que se ha evaporado todo el ácido nítrico y comienza humear intensamente el sulfúrico. Se enfría la mezcla, se añaden más ácido nítrico y agua destilada y se repite el calentamiento.

Se efectúan lavados repetidos hasta que están exentos de ácido sulfúrico y finalmente se seca la muestra hasta peso constante.

RESISTENCIA DE LOS REFRACTARIOS AL ATAQUE DE LAS ESCORIAS

El ataque de los refractarios por las escorias, metales, gases, etc., es siempre un proceso complicado en el que intervienen reacciones tanto físicas como químicas. Por esta razón no existe ningún ensayo simple para la determinación para tal ataque y de hecho se han descrito tantos que al menos se han publicado tres recopilaciones de bibliografía: por Ferguson¹⁰ en 1928, Simpson¹¹ en 1932 y Hurst y Read¹² en 1942. Este último ordenó los métodos de ensayo en un número determinado de clases.

Tipo I. Esta clase se caracteriza por el uso de cantidades relativamente pequeñas de escoria en contacto con grandes cantidades de refractario. La escoria se coloca sobre el refractario, o bien en agujeros y cavidades existentes en él, a la temperatura ambiente, y a renglón seguido se calientan juntos los materiales a la temperatura de ensayo. La penetración resultante de la escoria, corrosión

del refractario, deformación del mismo, etc., se utilizan como medidas de la resistencia a la corrosión.

Tipo II. Aquí los ensayos llevan consigo la inmersión del refractario en el fluido corrosivo y por ende equivalen a cantidades relativamente grandes de escoria para pequeñas cantidades de refractario. Han de considerarse tanto líquidos y escorias corrosivos como gases y vapores destructivos. Los refractarios a ensayar pueden incorporarse en las paredes de los hornos de crisoles llenos con escoria fundida, etc., o bien pueden suspenderse en la escoria. Los ensayos de servicio real que colocan los refractarios bajo el nivel de la escoria están comprendidos también en esta categoría.

Tipo III. El choque de la escoria contra muestras de refractario calientes se afirma que simula las condiciones de servicio para los materiales a emplear por encima del nivel de escorias. La objeción principal se basa en los métodos adoptados para producir las reacciones aceleradas necesarias para el ensayo en laboratorio. Se utilizan hornos de diversas formas con paneles de muestra a ensayar o enteramente revestidos con las mismas, junto con una gran variedad de métodos de admisión de la escoria. Se efectúan medidas del espesor de la capa superficial eliminado por erosión, área de erosión, formación de canales en el refractario causada por el flujo de la escoria, ensanchamiento de grietas ocasionado por disolución del refractario, destrucción de juntas, variaciones de peso, variaciones de volumen y penetración de la escoria.

Tipo IV. Ensayos de fusión de cono y similares, que no simulan las condiciones de servicio pero investigan en su lugar las posibles reacciones entre escoria y refractario bajo condiciones altamente aceleradas. Se muelen escoria y refractario y se mezclan después en proporciones variables, obteniéndose datos de reblandecimiento y fusión por ensayo del C.P.E. u otro. Hyslop, Stewart y Burns¹³ han mejorado posteriormente el método empleando cubos superpuestos de 80%

de escoria: 20% de refractario y 20% de escoria: 80% de refractario descansando sobre el mismo refractario.

Todos estos tipos de ensayo, a excepción de los ensayos C.P.E., requieren algún medio para medir el ataque que tiene lugar debido a la escoria, y de nuevo se han propuesto una diversidad de métodos.

1. Análisis químico.
2. Métodos ópticos.
3. Variaciones de propiedades físicas.

RESISTENCIA AL ATAQUE DEL MONÓXIDO DE CARBONO

Los refractarios utilizados en las partes superiores de los revestimientos de hornos altos están sometidos al gas monóxido de carbono que puede ejercer un efecto desintegrador. Para ensayar la resistencia a dicho gas, se realiza el calentamiento de muestras cilíndricas a 450-500°C. en una corriente de monóxido de carbono durante 200 hrs, o hasta que se desintegren las probetas de ensayo, lo que sea más breve. Se observa también cualquier posible alteración general de color, o la aparición de depósitos de carbono en puntos separados, o la formación de grietas durante el ensayo.

I.4.3 PROPIEDADES FISICAS.

Las propiedades físicas tales como la resistencia dependen del tamaño y forma de los cristales individuales, la naturaleza del enlace entre cristales y la distribución de alguna fase vítrea presente.

Al calentar un cuerpo policristalino a altas temperaturas el tamaño promedio de los cristales aumenta gradualmente. Los pequeños cristales desaparecen, y los cristales grandes aumentan secuencialmente de tamaño. El crecimiento de los cristales es un proceso importante en la eliminación de la porosidad¹⁴ del cuerpo refractario. Mientras que el tamaño de los cristales afecta a propiedades tales como la resistencia mecánica.

Las propiedades físicas de algunos materiales refractarios comunes son listadas en la tabla 1.1

I.4.4 PROPIEDADES MECANICAS.

La resistencia mecánica y la dureza son importantes en los refractarios, pues tensiones en compresión, tracción, abrasión y choque se producen en el transporte, instalación y uso real a alta temperatura. En la tabla 1.2 se dan propiedades mecánicas de varios refractarios¹⁵.

Tensiones aplicadas. La resistencia al aplastamiento en frío (resistencia a la compresión) y el módulo de rotura se miden por ensayos normalizados típicos para estos materiales de construcción. La resistencia al aplastamiento en frío es generalmente muy en exceso de cualquier carga muerta aplicada en el uso. Tiene valor para comprobar el efecto de tratamientos especiales de secado y calcinación en la manufactura. El módulo de rotura en frío, excepto en algunos tipos de ladrillo refractario aislante, varía aproximadamente entre 14 y 210 Kg/cm². Se causa mucho daño a

Tabla 1.1. Propiedades de materiales refractarios

Material	T (°C)	Densidad (g/cm³)	Escala de Mohs	Calor específico medio (20-1000°C)	Difusión calorífica reversible (20-1000°C)	Conductividad térmica (W/m°C)			Capacidad calorífica (cal/cm³°C)		
						1000°C (1832°F)	1300°C (2372°F)	2400°C (4352°F)	1500°C (2732°F)	2000°C (3632°F)	2500°C (4532°F)
Alúmina Al ₂ O ₃	2015	4.0	9	0.270 (30-1300°C)	8.1 (20-1250°C)	2.72	2.23	2.01	140000	24000	170
Berilio BeO	2510 aprox.	3.03	9	0.29	9.3 (25-1400°C)	—	—	12.89 (1119°C)	4x10 ¹⁴	3.5x10 ¹³	2x10 ¹¹
Carbón grado de altos hornos, 90% C	—	2.10	4-6	0.25	4.0	2.34	2.97	2.35	0.00305	0.00305	—
Cromita	2180	4.5	5.5	0.22	8.0	1.56	1.57	1.63	650	185	40
Diásporo	2015	3.4	6.5-7	0.25	6.5	1.43	1.35	1.24	10500	1650	350
Delomita calcinada	2570	2.83-2.99	4.0	0.222 (20-100°C)	14.0	—	—	1.86	—	—	—
Refractarios de arcilla	1890	2.6-2.7	—	0.252-0.266	5.1 (200-1000 °C)	0.95 aprox.	1.12 aprox.	1.35	23500 aprox.	4200 aprox.	1000 aprox.
Forsterita 2MgO.SiO ₂	—	3.19	6.7	0.22(20-100°C)	10.5	1.40	1.31	1.20	—	—	—
Grafito	—	2.25	1-2	0.34	1.5	86081	74.40	62.01	0.00076	0.00079	0.00084
Magnesia MgO	2800	3.6	6.0	0.287(30-1300°C)	14.3 (20-1400°C)	3.42	2.83	2.48	4.0X10 ⁵	3.6x10 ⁵	10500
Mullita 3Al ₂ O ₃ .2SiO ₂	1830	3.16	7.5 aprox.	0.238	5.3	2.05	1.76	1.63	80000	11200	Por debajo de 1000
Silíce (cuarzo)	1715	2.65	7.0	0.253	40 (30-230°C)	1.19	1.43	1.78	240000	28000	92000
Silíce vitrea	1710	2.2	7.0	0.134(20-1200°C)	0.54	—	—	1.65	2x10 ⁶ (1000°F)	2x10 ⁷ (1493°F)	—
Carburo de silicio	2199	3.17-3.22	9.5	0.19	5.2	5.64	5.77	6.01	11000	6500	15000
Sillimanita Al ₂ O ₃ .SiO ₂	1815	3.24	6-7.5	0.17	5.4	1.31	1.36	—	140000	21000	4500
Torio ThO ₂	3050	9.69	6.5 aprox.	0.06	9.4(20-1400°C)	—	—	—	6.1x10 ¹²	5x10 ¹¹	6.5x10 ⁹

TABLA 1.2 Comportamiento físico de refractarios.

		Después de 5 h a 1600 °C		Incremento (permanente) después de 5 h a 1600 °C, %	descantillados después de 24 h de precalent. a 1600 °C, peso %	Nº de cono	Temperatura equivalente, °C
		Subsistencia de corte, °C (°C)	Temperatura de corte con aumento de temp.				
Refractario de arcilla refractaria:							
Normal	42-70	4-6(1450)	—	+8-0.6 (1600)	1-4	33-34	1745-1760
superrefractario							
Superrefractario extracocido	42-91	1-3(1450)	—	-0.1 a -1.0(1600)	1-4	33-34	1745-1760
Superefractario (tipo caolín)	50	1-4 (1450)	—	-0.8(1600)	1-20 (1600 °C)	33-34	1745-1760
Servicio fuerte	42-70	2-6 (1350)	—	+0.3 a -1.0 (1400)	—	31-33	1688-1745
Servicio medio	56-84	3-10 (1350)	—	+3.0 a -1.0 (1400)	—	29-31	1640-1680
Servicio ligero	56-84	8.9-10.0 (1350)	—	+2.0 a -1.0 (1200)	—	19-26	1520-1595
Servicio fuerte	42-70	0.3-1.4 (1350)	—	+0.2 a -0.2 (1400)	No se aplica ensayo normalizado	28-31	1615-1680
Ladrillo de sílice:							
Superrefractario	28-49	—	1680	—	No se aplica ensayo normalizado	30-32	1650-1700

TABLA 1.2 Comportamiento físico de refractarios (Continuación).

	kg/cm ³	Ensayo de choque (25 lb pulg ²)		Cambio de Al ₂ O ₃ de recalentamiento (permanente) después de 5 h. a °C. %	Pérdida por descantillamiento después de 24 h. de precalent. a 1650 °C., peso %	Cóno pirométrico equivalente	
		Subsistencia después de 1/2 h. a °C (%)	Temperatura de corte con aumento de 100 °C.			Nº de cóno	Temperatura equivalente °C.
Ladrillo de alta alúmina:							
99% de Al ₂ O ₃	119-232	0-3(1650)	—	+0.1(1730)	4-6	42	2016
90% de Al ₂ O ₃	84-98	1-3(1600)	—	+0.3 a 0 (1600)	1-4	39 a 40	1866-1928
80% de Al ₂ O ₃	105-140	1-4(1450)	—	0 a -1.8(1600)	regular	38-39	1835-1866
70% de Al ₂ O ₃	84-105	2-4(1450)	—	+2.0 a -0.5(1600)	2-7	36-38	1810-1835
60% de Al ₂ O ₃	42-63	2-4(1450)	—	+1.7 a 0 (1600)	1-6	36-37	810-1820
60% (con Al ₂ O ₃ cristalino)	84-125	1-1.6(1450)	—	0 a -0.5 (1600)	1-4	35-37	1785-1816
50 % de Al ₂ O ₃	70-105	4-6(1450)	—	-0.5 a -1.1 (1600)	buena	34-35	1760-1785
60 % Al ₂ O ₃ (sillimanita-mullita)	77-98	0-1.175(1450)	—	-0.8 (1800)	1-6	37-38	1816-1835
Ladrillo básico:							
Cromo (cocido)	84-175	—	1310-1425	-0.2 a -0.6 (1600)	—	—	—
Cromo-magnesita (aglutinado químicamente)	52-140	—	1480-1635	-0.1 a +0.5 (1600)	—	—	—
Cromo-magnesita (cocido)	63-105	—	1620-1680	0 a -1.0 (1600)	—	—	—
Magnesita (cocido)	140-210	—	1430-1480	+2.0 a -1.0 (1600)	—	—	—
Magnesita-cromo (aglutinado químicamente)	52-158	—	1480-1570	-0.5 a -1.0 (1600)	—	—	—
Forsterita	31-42	—	1590-1680	-0.3 (1600)	—	—	—

Tabla 1.2 Comportamiento físico de refractarios (Conclusión).

Clase de Refractario	Rango de Temperatura (°F)	Subsidencia (mm)		Temperatura de Ensayo (°F)	Observaciones	Temperatura de Aplicación (°F)	Temperatura de Enfriamiento (°F)
		Horizontal	Vertical				
Ladrillo refractario aislante:							
Clase 1600°F	4.2-6.3	—	—	-0.5 a -2.0 (840 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Clase 2000°F	8.4-12	—	—	-0.5 a -2.0 (1070 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Clase 2300°F	10.5-14	—	—	-1.0 a -1.5 (1230 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Clase 2600°F	12.3-16.1	—	—	-1.0 a -2.0 (1400 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Clase 2800-3000°F	14-21	—	—	-1.0 a -2.0 (1510 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Clase 2800-3000°F tipo sílice	12.6	—	—	+2.9 a -2.0 (1600 24 hr)	No se aplica ensayo normalizado	—	—
Refractarios especiales:							
Carburo de silicio	—	0.5 (1500)	—	+2.0 (16000)	Buena	37-40	1820-1885
carbón	140-210	1.0 (1550)	—	—	Excelente	—	—
Circon	—	1.9-5.0(1600)	—	-1.2 a -1.9 (1730)	—	—	—
Circona	—	—	—	—	—	—	—

los ladrillos por choque si se dejan caer o manejan sin cuidado. No hay ensayo normalizado para medir la resistencia a este tipo de tensión. Pero se ha encontrado alguna correlación con una modificación del ensayo en el barril de volteo, A.S.T.M C7-42. Se hacen girar cierto número de vueltas las muestras de ladrillo en un barril de acero que contiene bolas de fundición; se determina la pérdida de peso causada por la abrasión. Los refractarios están sujetos a acción abrasiva cuando se frota unos con otros, por contacto con sólidos en movimiento o en forma de lingotes o planchas de acero, o como polvo en los gases. No se ha ideado un ensayo normalizado para medir la resistencia a la abrasión, en frío o en caliente, por lo cual esta propiedad se calcula frecuentemente por el módulo de rotura.

Estabilidad de volumen. Cuando se calientan los refractarios sufren cambios de volumen que van acompañados de tensiones de compresión y de tracción. La velocidad de calentamiento y de temperatura alcanzada afectan a la magnitud de las tensiones aplicadas y al grado de agrietamiento que es probable que ocurra. El cambio de volumen altera la unión en las juntas de la estructura refractaria.

La dilatación térmica reversible es una propiedad que varía con la composición del material refractario. En la figura 1.4 se ilustra esto para varios tipos de refractarios. La mayor parte de la dilatación apreciable ocurre por debajo de 1200 C., excepto para productos ricos en magnesia. Los valores tienen importancia en la construcción de un horno, para calcular la dilatación total a que debe proveerse en forma de juntas de expansión o por otros medios. Frecuentemente, la dilatación que sufren los refractarios de arcilla en el ensayo normalizado no se produce en el uso, por el efecto restrictivo del peso de la estructura del refractario o por la inclusión de ésta en el marco de acero del horno. La velocidad de dilatación que afecta al agrietamiento o descantillado, se discute más adelante al tratar el "descantillado".

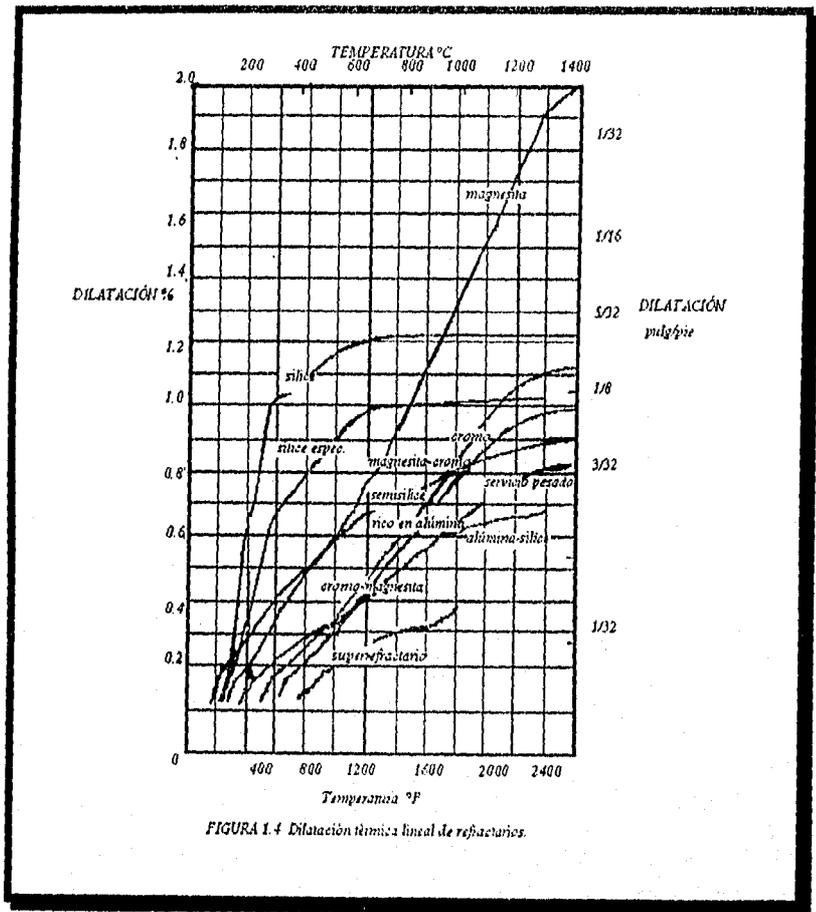


FIGURA 1.4 Dilatación térmica lineal de refractarios.

En ciertas condiciones, un refractario por simple calentamiento y enfriamiento subsiguiente no vuelve a sus dimensiones originales. Este fenómeno se denomina cambio permanente, y puede ser dilatación o contracción. La determinación del cambio permanente de dimensiones se hace con arreglo a un ensayo normalizado de recalentamiento, y comúnmente a temperaturas superiores a las de cocción del ladrillo en su manufactura o a las que ha de sufrir probablemente en servicio.

Descantillado o choque térmico. El descantillado térmico está unido al efecto del calentamiento y al enfriamiento repetidos de los refractarios en servicio, y especialmente cuando ocurren cambios rápidos de temperatura. Se manifiesta por agrietamiento o rotura de la unidad refractaria en general localizado cerca de la cara caliente. Por lo general, se desprende una porción de la unidad y la estructura pierde grosor efectivo. El descantillado térmico es influido naturalmente por la dilatación térmica reversible del material refractario.

1.4.5 PROPIEDADES TERMICAS.

Los refractarios difieren de su capacidad para almacenar y transferir calor. Estas diferencias se deben en parte a propiedades inherentes a la composición del refractario y a las que resultan de los procesos de manufactura.

Capacidad calorífica. El contenido de calor de un refractario a una temperatura de referencia, por ejemplo, 25°C., viene dado por:

$$H = mc (t - 25)$$

En ciertas condiciones, un refractario por simple calentamiento y enfriamiento subsiguiente no vuelve a sus dimensiones originales. Este fenómeno se denomina cambio permanente, y puede ser dilatación o contracción. La determinación del cambio permanente de dimensiones se hace con arreglo a un ensayo normalizado de recalentamiento, y comúnmente a temperaturas superiores a las de cocción del ladrillo en su manufactura o a las que ha de sufrir probablemente en servicio.

Descantillado o choque térmico. El descantillado térmico está unido al efecto del calentamiento y al enfriamiento repetidos de los refractarios en servicio, y especialmente cuando ocurren cambios rápidos de temperatura. Se manifiesta por agrietamiento o rotura de la unidad refractaria en general localizado cerca de la cara caliente. Por lo general, se desprende una porción de la unidad y la estructura pierde grosor efectivo. El descantillado térmico es influido naturalmente por la dilatación térmica reversible del material refractario.

I.4.5 PROPIEDADES TERMICAS.

Los refractarios difieren de su capacidad para almacenar y transferir calor. Estas diferencias se deben en parte a propiedades inherentes a la composición del refractario y a las que resultan de los procesos de manufactura.

Capacidad calorífica. El contenido de calor de un refractario a una temperatura de referencia, por ejemplo, 25°C., viene dado por:

$$H = mc (t - 25)$$

donde H = contenido de calor del refractario por encima de 25 °C., en calorías; m = masa, en gramos, y c = calor específico medio entre t y 25° C., en calorías/ gramo. Los calores específicos de varios refractarios industriales se dan en la tabla 1.3¹⁶.

La densidad aparente de un refractario es función de su densidad verdadera y de la porosidad total. Así, refractarios de alta densidad real, como el ladrillo básico, si son de poca porosidad, tienen la más alta capacidad calorífica; y los de poca densidad verdadera, como los de sílice y arcilla refractaria, si son de alta porosidad tienen la menor capacidad calorífica (para un ladrillo de un volumen dado).

Como la porosidad de la mayoría de los ladrillos, salvo los refractarios aislantes, no varía mucho, la densidad aparente tiene mucha importancia. Los intervalos de densidad aparente de algunos ladrillos industriales se dan en la tabla 1.4, cuyos datos se han tomado de la referencia No. 17.

Conductividad térmica. Esta propiedad es también función de la composición y la porosidad del refractario. El tamaño de los poros tiene importancia. En la figura 1.5 se dan las curvas de ladrillos refractarios típicos, de varias composiciones, entre ellos dos tipos de ladrillo refractario aislante poroso.

Como los refractarios se usan comúnmente para retener calor, de ordinario se desea que tengan baja conductividad térmica. En un número limitado de casos se desea que transmitan pronto el calor, y en este caso se prefiere alta conductividad térmica.

Las curvas indican dos tipos de cambio en la conductividad con la temperatura. Para la mayoría de los refractarios, el coeficiente de temperatura es positivo; pero para los que contienen magnesia, es negativo.

Tabla 1.3. Calores específicos de refractarios industriales.

100	0.170	0.198	0.222	0.201
200	0.178	0.209	0.229	0.207
300	0.185	0.210	0.236	0.214
400	0.193	0.216	0.244	0.220
500	0.201	0.222	0.251	0.227
600	0.205	0.229	0.256	0.234
700	0.209	0.236	0.261	0.241
800	0.213	0.244	0.267	0.248
900	0.216	0.251	0.272	0.256
1000	0.220	0.258	0.277	0.263
1100	0.223	0.266	0.281	0.270
1200	0.225	0.275	0.284	0.276
1300	0.227	0.283	0.288	0.283
1400	0.291	0.291	0.292	0.289
1500	0.231	0.296	0.296	0.296

Tabla 1.4. Densidad aparente de ladrillos refractarios.

Carbón	1362-1602
Silice	1602-1842
Arcilla refractaria	1922-2355
Alta alúmina 50, 60, 70 y 80 %, o más	1922-2402
Sillimanita	2883-3043
Mullita vaciada	2402-3204
Carburo de silicio	2563
Magnesita	2643-2963
Cromita	2883-3203
Circón	3364-3684

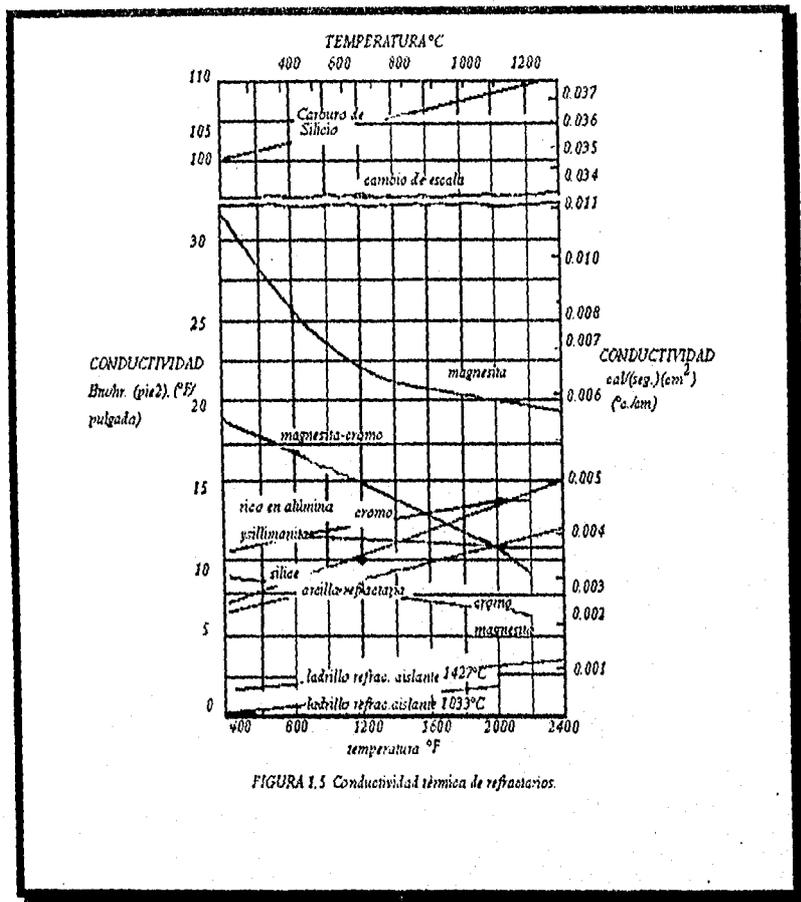


FIGURA 1.5 Conductividad térmica de refractarios.

1.4.6 RESISTIVIDAD ELECTRICA.

La resistividad eléctrica es importante en el horno eléctrico y en el uso de materiales refractarios como resistencias para generar calor. Los materiales para resistencia más importantes son el carburo de silicio, el grafito y el carbón.

En general, todos los refractarios son malos conductores eléctricos a bajas temperaturas, pero la resistividad disminuye al aumentar la temperatura. La velocidad de disminución es bastante constante para los refractarios de alúmina-sílice, como los de arcilla, alta alúmina y mullita, pero aumenta al aumentar la temperatura para refractarios ácidos, como sílice y circón; para refractarios básicos la velocidad de disminución de la resistividad aumenta bruscamente¹⁸. Son difíciles de obtener valores de resistividad precisos, pero en los refractarios aglutinados usuales la resistividad por encima de 1000°C. es más alta para el ladrillo de magnesita, seguido en orden decreciente, por los ladrillos de sílice, alúmina-sílice y cromita. La resistividad de estos cuatro tipos de refractarios se da en la tabla 1.5.

Tabla 1.5. Resistividad eléctrica de refractarios comunes.
(ohmios/cm²)

TIPO DE REFRACTARIO	TEMPERATURA DE ENSAYO, °C.			
	25	1000	1400	1500
Ladrillo de arcilla refractaria	137 x 10 ⁶	10800	1420	890
Ladrillo de sílice	125 x 10 ⁶	300000	16500	8420
Ladrillo de cromita	48 x 10 ⁶	171	85	41
Ladrillo de magnesita	137 x 10 ⁶	708000	22400	2500

1.5 COMPORTAMIENTO.

1.5.1 SINTERIZACION.

Sinterización es la reacción entre partículas sólidas individuales de una sustancia para dar un producto duro, menos poroso y de tamaño algo menor. La sinterización se lleva a cabo por calor, pero tiene lugar a una temperatura inferior al punto de fusión. El proceso presenta gran importancia en la fabricación de artículos cerámicos a partir de óxidos refractarios puros.

La sinterización de compuestos puros ha hecho posible investigar las interacciones entre partículas sólidas; los resultados se aplican también en gran parte a reacciones entre sustancias diferentes en estado sólido, si bien los sistemas heterogéneos no pueden estudiarse frecuentemente de modo satisfactorio.

La razón principal por la cual ocurre la sinterización radica en la estructura básica de los cristales. Se ha indicado cómo en todas las estructuras, cada átomo debe estar rodeado por ciertos otros de un modo específico para neutralizar las cargas y las fuerzas de valencia. Esto ocurre en el interior de un cristal perfectamente ordenado; en cambio, en la superficie, el medio que rodea los átomos está desorganizado, haciéndola insaturada y reactiva. La disminución del área superficial representa, por lo tanto, disminución de energía y da lugar así a un estado más estable.

El mecanismo real de la sinterización no está completamente aclarado, pero depende de los siguientes factores. Cada caso particular es por supuesto diferente y así pueden predominar distintos factores:

1. Todos los átomos en los sólidos oscilan alrededor de una posición media. La amplitud aumenta con la temperatura y eventualmente puede llegar a ser suficientemente grande para que un átomo penetre en el campo de otro y no pueda volver a su posición media.

2. La presión real en los puntos de contacto puede ser suficiente para formar un enlace químico que vendrá seguida por movimientos de los átomos. Tal reacción depende del contacto entre átomos disimilares. Ciertos cationes de baja polarizabilidad y alta intensidad de campo no aparecen en la superficie de los cristales de sus óxidos, por ejemplo, SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , BeO ; absorben iones oxígeno en exceso los cuales están respaldados por una capa de cationes formando así una doble capa eléctrica que provoca la repulsión entre las partículas. Esta se rompe solamente a temperaturas elevadas o por adición de ciertas impurezas, los denominados "mineralizadores". Otros cationes tales como los iones zinc y férrico pueden deformarse de tal modo que aparezcan en la superficie de los cristales de sus óxidos. Con estos contactos, la presión puede iniciar la sinterización.

3. Cuando una estructura presenta algún defecto que ocasione una posición vacante, un átomo puede penetrar en ella, dejando una posición libre en su camino; ésta puede, a su vez, ser ocupada, de tal modo que una posición vacante se mueve a través del cristal mientras que los átomos se desplazan en la dirección opuesta.

Defectos de red se presentan muy fácilmente cuando el catión puede, o bien tener más de una valencia, por ejemplo, el hierro, o atraer electrones, por ejemplo, Zn^{2+} forma Zn^+ y Zn . El óxido de zinc se sinteriza a 1000°C produciendo una masa relativamente densa en el transcurso de unas cuantas horas.

4. Los átomos se dirigen a posiciones intersticiales transitoriamente, es decir que recorren su camino entre otras cuyas posiciones medias radican en las puntos normales de la red. Esto lleva

consigo que átomos semejantes se entre crucen y requiere una energía considerable, especialmente para aquellos de alta intensidad de campo y baja polarizabilidad; por lo que una tal emigración es más difícil para el magnesio que para el zinc y solamente ocurre a altas temperaturas. El movimiento intersticial es probablemente el método principal de transporte de materiales a altas temperaturas, siendo posiblemente el único que explica el rápido movimiento implicado en la sinterización¹⁹.

La mayoría de los principios de la sinterización o recristalización se aplican también a reacciones en estado sólido entre materiales desemejantes.

En la práctica la sinterización se ve grandemente afectada por la pureza del material, sus tamaños de grano, sus formas y orientación relativa, y hasta cierto punto por su historia térmica previa. El método de moldeo y la presión aplicada tienen una importancia considerable.

I.5.2 FUSION.

El comportamiento en la fusión de las materias primas, mezclas y productos cerámicos, es de un interés considerable en un cierto número de campos que comprenden desde la investigación de relaciones de fase hasta la necesidad práctica de materiales refractarios que permanezcan sólidos a temperaturas elevadas y a la exigencia de disponer de fundentes de baja temperatura de fusión.

Muchos materiales cerámicos carecen de punto de fusión definido, y en su lugar presentan progresivamente sinterización seguida de reblandecimiento, el cual aumenta hasta llegar a la fusión. Pueden realizarse muchos ensayos empíricos calentando el material conforme a un programa de cocción similar a aquel para el cual se requiere y apartando muestras a intervalos. Para muchos materiales cerámicos es también muy útil el ensayo "calor-trabajo" del cono pirométrico equivalente (C.P.E).

Cono pirométrico equivalente.

La refractariedad de las materias primas, mezclas, o productos cerámicos se estima por comparación con mezclas de propiedades conocidas, es decir conos pirométricos. Los conos pirométricos son registradores "calor-trabajo", es decir que no registran directamente la temperatura, sino una combinación de temperatura y velocidad de calentamiento. Para obtener resultados reproducibles en los ensayos C.P.E. debe adoptarse, por lo tanto, una velocidad de calentamiento normalizada.

El material a ensayar se moldea en un molde metálico para formar un cono idéntico a los conos comerciales patrones. Si el material de ensayo no es plástico, se le adiciona un aglomerante orgánico exento de álcali. Seguidamente se somete el cono a una precocción para darle estabilidad. Cuando se trata de productos, se corta un cono de la forma adecuada. A continuación se coloca cierto número de conos del material a ensayar alternando con una serie de conos patrones en una placa refractaria, o bien se coloca en el centro de ésta un solo cono de muestra rodeado por conos patrones. Se facilita la disposición correcta construyendo una placa plástica en un molde, marcando posiciones equidistantes separadas con un cuño preparado, y colocando entonces los conos en el ángulo correcto con ayuda de una plantilla. Por último se seca la placa preparada antes de introducirla en el horno de ensayo. Los hornos son de varias clases, por ejemplo, encendidos por gas, de resistencias de carbono, calentados eléctricamente, de oxiacetileno. En éstos se lleva a cabo el calentamiento a la velocidad prescrita y se observan los conos por medio de una mirilla a través de un vidrio coloreado. Debe mantenerse una atmósfera entre neutra y ligeramente oxidante. Se dice que el cono ha "caído" cuando su vértice toca la placa. Se anota la posición de los conos patrones cuando se ha producido la caída de los conos de ensayo. Se considera como C.P.E. del

material que se ensaya el número o números de los conos a los que se aproxima más estrechamente.

El ensayo C.P.E. se usa para comprobar la uniformidad de composición de los materiales brutos y acabados en la manufactura de refractarios y para clasificar los refractarios de arcilla por los métodos A.S.T.M.. También se usa en ocasiones para determinar si el reblandecimiento observado en servicio se debe a contaminación de fundentes o de otros productos.

Petric²⁰ señala dos fuentes de error en las determinaciones de C.P.E. de materiales refractarios.

Estos equivalentes de temperatura y los valores de C.P.E. de varios refractarios se dan en la tabla II, cuyos datos han sido tomados de la referencia 15.

I.6 METODOS DE MANUFACTURA.

Los métodos de manufactura que aquí se describen son los de uso general para fabricar ladrillos prensados y otras formas prensadas de materiales granulares (que pueden ser sustancias minerales naturales o productos sintéticos).

Calcinación. La calcinación es un tratamiento térmico a alta temperatura para preparar las materias primas para el uso. Está destinada a desprender los componentes volátiles combinados químicamente, a desarrollar el estado físico deseado y a producir contracción, con el fin de eliminar ésta considerablemente durante la calcinación final del ladrillo. El proceso se efectúa en hornos periódicos o rotatorios. Estos materiales calcinados reciben el nombre de chamota, que también se aplica al ladrillo refractario molido. La calcinación es de aplicación limitada en las arcillas refractarias y materiales diaspóricos, pero la bauxita para usos refractarios ha de calcinarse siempre a temperaturas muy altas para obtener un agregado duro, denso y que no se contraiga. La cianita también ha de calcinarse para ablandar el mineral con el fin de molerlo fácilmente y convertirlo en mullita, forma cristalina, estable térmicamente.

La magnesita y el hidróxido magnésico precipitado del agua de mar, se calientan a 1600°C., o más, en hornos rotatorios para obtener los granos de magnesia calcinada granular adecuada para fabricar ladrillos y otros usos. La dolomita también se calcina. La calcinación se hace en horno de cuba o en horno rotatorio a 1100°C. o a temperatura algo más alta²¹.

Trituración y molienda. Las arcillas duras requieren trituración previa en terrones suficientemente pequeñas para el equipo de molienda. Se usan trituradores de mandíbula, giratorias, según las propiedades físicas de la arcilla. Los materiales triturados se muelen usualmente en una

Trituración y molienda. Las arcillas duras requieren trituración previa en terrones suficientemente pequeñas para el equipo de molienda. Se usan trituradores de mandíbula, giratorias, según las propiedades físicas de la arcilla. Los materiales triturados se muelen usualmente en una artesa seca para reducir los terrones al tamaño adecuado para el cribado. Para la molienda muy fina se usan molinos de bola y molinos de cilindros y anillos.

La cuarcita en general, necesita dos etapas de reducción de tamaño en trituradoras de mandíbulas o giratorias. La raza triturada se muele luego en una artesa seca o húmeda, según el proceso subsiguiente.

Como la magnésita calcinada está en forma granular no requiere trituración y por ello se muele en una artesa seca suplementada con trituradoras de cilindros y anillos para obtener la fracción fina. La cromita, generalmente en forma de terrones, requiere reducción preliminar de tamaño en trituradoras de mandíbulas, de cilindros o giratorias, y luego se maneja como la magnésita.

En la tabla 1.6 se muestra la aplicación de diferentes tipos de equipo de trituración y molienda, más comunes para la fabricación de refractarios a nivel industrial.

Cribado. Se usan varios tipos de cribas para las arcillas refractarias y los más importantes son los tipos vibratorios (ver figura 1.6). En general, solo se separa el material de tamaño excesivo y todas las gradaciones de tamaño que van pasando continuamente por la criba se emplean para hacer ladrillo.

Las operaciones de cribado en la manufactura de ladrillos básicos son más complicadas y exigen control muy riguroso para obtener el análisis de tamaño de grano deseado para obtener ladrillo con máximas densidad y resistencia. Se usan dos métodos. Uno puede llamarse semicontinuo y el otro de clasificación de grano por máximo y mínimo de intervalo. En la

Tabla 1.6
Aplicación de diferentes tipos de trituración y molienda²².

Especificaciones	Se rompe con pocos finos	Se rompe en cubos	Se pulveriza con muchos finos	Se disgrega fácilmente en finos
Ejemplos	Cuarcita, roca de ganister o arcillas de pedernal duras	Arcillas de pedernal, algunas pizarras	Ciertas arcillas de pedernal, muchas pizarras	Pizarras blandas, arcillas refractarias plásticas
Triturador de mandíbulas	Trituración primaria	Rara vez	Rara vez	Nunca
Triturador giratorio	Trituración primaria y secundaria	Rara vez	Rara vez	Nunca
Triturador de rodillo simple	Nunca	Satisfactorio	Satisfactorio	Satisfactorio
Triturador dentado de doble rodillo	Nunca	Satisfactorio si no es demasiado duro	Satisfactorio si no es demasiado duro	Excelente, en particular para arcilla helada o húmeda
Cono de cabeza plana o triturador de esfera giratoria	Satisfactorio, produce un mínimo de finos	Nunca	Nunca	Nunca
Rodillos lisos dobles	No satisfactorio para minerales abrasivos	Produce un mínimo de finos	Produce un mínimo de finos	Se utiliza algunas veces
Plataforma seca con planchas de tamiz	Satisfactorio, produce algunos finos	Satisfactorio produce algunos finos	Produce muchos finos	Muchos finos no satisfactorio si la arcilla está demasiado húmeda

Tabla 1.6
Aplicación de diferentes tipos de equipo de trituración y molienda (conclusión).

Molino o plataforma seca con reborde elevado	No satisfactorio para materiales abrasivos	Produce menos finos que la plataforma seca	Usualmente produce suficientes finos	Satisfactorio, en especial si el material está húmedo o helado
Molino de martillos con parrillas	Nunca	Satisfactorio, pero puede sufrir un rápido desgaste	Generalmente satisfactorio	No satisfactorio para materiales húmedos
Molino de martillos sin parrillas	Algunas veces, pero no satisfactorio para materiales abrasivos	Satisfactorio, generalmente produce menos finos que la plataforma seca	Satisfactorio	Puede utilizarse con materiales húmedos si no son demasiados pegajosos
Molino de bolas (el material debe estar, seco o hacerse fluido con agua)	Excelente para molienda más fina que 40 mallas. Satisfactorio para material abrasivo	Satisfactorio para finos si el material está seco	No se necesita	No se necesita

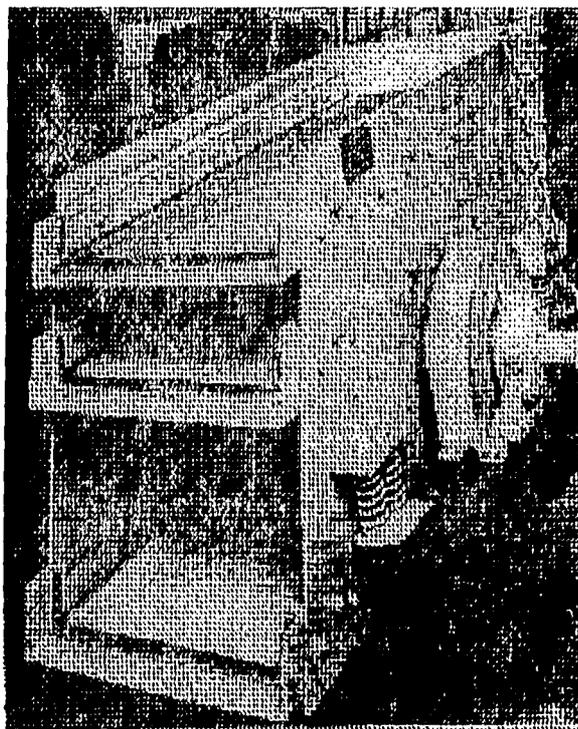


FIGURA 16 Tamiz vibrante de triple tablero, equipado con superficies de tamizado de tela metálica de acero inoxidable de 36 mallas, 40 mallas y 50 mallas respectivamente.²³

clasificación semicontinua se combinan dos lotes de material en proporciones que dan el análisis de tamaño deseado. El primer lote es un material clasificado de modo continuo en el cual el tamaño mayor es del grosor adecuado. El otro lote se muele finamente para que contenga una proporción del tamaño mínimo deseado. Un inconveniente de la clasificación semicontinua es la presencia de excesivo porcentaje de material de tamaño intermedio. Este inconveniente se vence en la practica más moderna de clasificación de grano por extremos de intervalo (máximo y mínimo de intervalo); en éste proceso se preparan bandas seleccionadas por tamaño de partícula y se recombinan en proporciones definidas. Se necesita una serie de tres cribas del tipo vibratorio, quedando una banda gruesa, una banda intermedia y una banda fina, respectivamente.

Mezcla y amasado. Esta operación tiene por fin hacer una mezcla homogénea de los ingredientes del lote, distribuir el agua de modo que las partículas no plásticas se recubran del material más plástico, desarrollar la plasticidad y reducir la cantidad de aire atrapado.

La figura 1.7 muestra uno de los equipos más comunes para el mezclado de las materias primas.

En la manufactura de ladrillo de arcilla refractaria se necesitan tres tipos de mezcla, uno para cada proceso de moldeo: manual, de barro duro y prensado en seco. Los lotes para el ladrillo manual contienen 10 - 20 % de agua; los de ladrillo de barro duro, 10 - 15 % de agua; y los lotes para el ladrillo prensado en seco, 5% de agua. La mezcla de ladrillo manual se prepara en una artesa húmeda. La de ladrillo de barro duro se trabaja en una malaxadora, una artesa semicircular en la cual un eje de revolución, de paletas inclinadas, agita y mezcla la arcilla y el agua. Conectada integralmente con un extremo de la artesa, hay una máquina helicoidal para el moldeo final del ladrillo por extrusión (fig. 1.8). La mezcla para el ladrillo prensado en seco se prepara en una máquina amasadora similar a la artesa húmeda. Una variante reciente en el proceso de amasado es

tomar el material de la artesa húmeda o de la malaxadora y extrusarlo por las perforaciones de artesa seca. Esta práctica aumenta la densidad y la resistencia del ladrillo formado.

En la manufactura del ladrillo de sílice, el lote consiste en cuarcita triturada o molida, y guijarros de sílice y cal apagada equivalente a 2% de óxido de calcio. Un pequeño porcentaje de líquido residual de sulfato, bien como líquido concentrado o como residuo seco, se incluye para producir una aglutinación seca. Cualquiera que sea el proceso de moldeo el lote se mezcla y amasa siempre en una artesa húmeda.

El ladrillo básico se suministra calcinado o sin calcinar (aglutinado químicamente). En el segundo caso, se omite el tratamiento final de cocción. Se logra la aglutinación química durante las operaciones de amasado y secado por adición del producto apropiado.

Para el ladrillo básico, ya sea calcinado o aglutinado químicamente, la operación de mezcla y amasado se hace en una mezcladora, a veces revestida de caucho, que es una modificación de la artesa húmeda. En la artesa se vierte la mezcla de tamaños de grano dosificados de uno o más materiales básicos, y si el ladrillo es del tipo no calcinado, se agrega en este punto el aglutinante químico. Como no se puede tolerarse reducción del tamaño de grano, las ruedas del molino se suprimen o son muy ligeras. En el caso de omitirse, se usan arados finos o "estrellas" giratorias (un sistema de arados ramificados pequeños) para agitar el lote. El contenido total de humedad rara vez pasa de 5%, lo cual da al lote amasado la consistencia de arena húmeda.

Moldeo. Los refractarios de arcilla moldeados a mano se limitan en general a formas grandes o complicadas o a formas especiales que no justifican el gasto de hacer una matriz especial. El moldeo manual se hace en moldes de madera o revestidos de acero con forros sueltos para poder quitarlos fácilmente. Una vez extraídos algunos ladrillos se secan parcialmente y se prensan en una prensa manual.

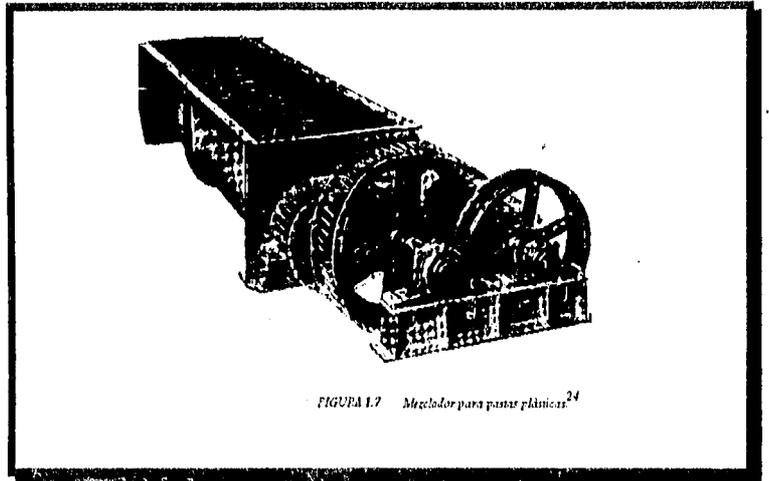


FIGURA 1.7 Molador para partes cilíndricas.²⁴

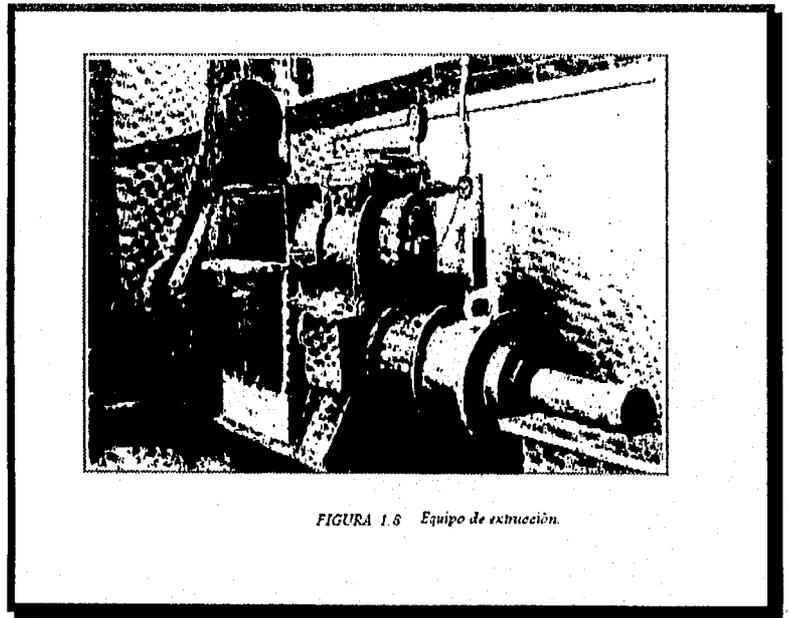


FIGURA 1.8 Equipo de extrusión.

Aproximadamente 20% de los refractarios de arcilla se moldean por el proceso del barro duro. En este método, se extrusa (fig. 1.8), una columna de arcilla de la máquina helicoidal por una matriz y simultáneamente se desairea, aplicando vacío, para reducir al mínimo la laminación y aumentar la densidad y uniformidad de la mezcla.

El ladrillo prensado en seco se moldea en prensa mecánica de rótula, que ejerce presiones de 70 - 1050 Kg / cm². Este es el método de moldeo que más se usa hoy en la industria. La mezcla húmeda se divide automáticamente en porciones y alimenta una matriz incluida en la prensa. Cada ciclo de moldendo prensa de uno a cuatro ladrillos, según su tamaño y forma.

Para satisfacer las demandas de ladrillos y de formas para ciertas condiciones de servicio, se usan a veces otros dos procesos especiales de moldeo. El vaciado por colada, uno de éstos métodos, se emplea para moldear refractarios de arcilla y de sillimanita cuando las formas necesarias son excepcionalmente complicadas o tienen secciones extremadamente finas. Los ingredientes finamente molidos en este caso se preparan en forma de barbotina o papilla por adición de agua y pequeñas cantidades de electrolitos que aumentan la fluidez de la papilla. Ésta se vierte en un molde de yeso que se saca después de iniciado el endurecimiento de la forma y queda ésta vaciada y lista para el secado final y la calcinación.

El otro proceso especial, apisonado neumático, es una variante de moldeo manual y se emplea para formas muy grandes y complicadas. Este método requiere moldes pesados reforzados con acero. En los moldes se introduce la mezcla húmeda en pequeñas porciones y frecuentemente se apisona por operarios moldeadores con martillos neumáticos.

El moldeo manual de ladrillo de sílice es esencialmente igual al del ladrillo de arcilla, salvo que la mezcla se apisona en moldes de acero con mazos pesados en vez de arrojarse simplemente en el molde.

Secado. Se usan dos métodos de secado para el ladrillo de arcilla refractaria. El del piso caliente a temperatura regulada, calentado por conductos de vapor o aire caliente incluidos en él, se adapta mejor al ladrillo moldeado a mano y a las formas grandes. Los secadores de túnel, calentados por el calor residual de los hornos o serpentines de vapor, se usan comúnmente para productos de barro duro y para algunos ladrillos presados en seco. Estos últimos, a causa del bajo contenido de la mezcla, se endurecen directamente en el horno, sin necesidad de tratamiento de secado. Para el ladrillo de sílice se usan también pisos calientes o secadores de túnel.

Todos los ladrillos básicos se secan en secadores de túnel, pero éstos funcionan en condiciones algo diferentes según que el ladrillo vaya a ser calcinado o sólo aglutinado químicamente. Los primeros se secan con calor residual de los hornos de túnel en que se cuecen finalmente los ladrillos. Los ladrillos aglutinados químicamente se secan en secadores de túnel especiales que en general funcionan con una sección previa o zona "de curado" y una sección posterior, donde se elimina toda la humedad residual.

Cocción. Éste es el tratamiento térmico final en hornos, al cual se somete el ladrillo para conseguir aglutinación y otras formas físicas y químicas necesarias. Las temperaturas máximas empleadas para el ladrillo de arcilla varían desde unos 1100°C. a 1650°C., según el tipo de producto manufacturado. Los hornos empleados son de tipo periódico o continuo. Los hornos periódicos son de sección transversal circular o rectangular y operan según el principio de tiro descendente. Sus dimensiones varían, pero usualmente están diseñados para calcinar de 30000 a 150000 ladrillos de nueve pulgadas o su equivalente. El tiempo necesario para el ciclo de cocción completo depende del tamaño del horno; los hornos de capacidad de 90000 ladrillos normalmente tienen un periodo de turno de 18 a 21 días. La cocción lleva siete días, el enfriamiento de cinco a seis días y la descarga, mantenimiento del horno y una nueva carga requieren unos ocho días.

son de sección transversal circular o rectangular y operan según el principio de tiro descendente. Sus dimensiones varían, pero usualmente están diseñados para calcinar de 30000 a 150000 ladrillos de nueve pulgadas o su equivalente. El tiempo necesario para el ciclo de cocción completo depende del tamaño del horno; los hornos de capacidad de 90000 ladrillos normalmente tienen un periodo de turno de 18 a 21 días. La cocción lleva siete días, el enfriamiento de cinco a seis días y la descarga, mantenimiento del horno y una nueva carga requieren unos ocho días.

El horno continuo o de túnel es una estructura de sección transversal estrecha. Comparada con la longitud.

El ladrillo de sílice se cuece generalmente en hornos circulares de tiro descendente; los más grandes admiten hasta 150000 ladrillos de nueve pulgadas, o su equivalente en otras medidas.

Para calcinar ladrillo básico sólo se usan hornos de túnel, que varían de 300 a 400 pies de longitud (91- 122 m). La sección transversal varía según la anchura y la altura de la carga de ladrillos colocada en los carros de horno. Generalmente, los bloques de carga son pequeños y rara vez pasan de 41 pulgadas (104 cm) en altura total, o de ocho a nueve hileras de ladrillos superpuestos, con el ladrillo colocado de canto. Según la mezcla usada para moldear ladrillo, la temperatura de la zona de cocción puede ser hasta de 1650-1750°C.; el ciclo de operación total varía de 3 a 5 días.

I.7 ANALISIS Y METODO DE PRUEBA.

Los métodos de prueba aplicables a refractarios son encontrados en el libro anual de A.S.T.M. estándar, parte 17^a (ver tabla 1.7). La composición química es generalmente reportada en óxidos bases, A.S.T.M. designaciones C571, C572, C573, C574, C575 y C576 aplicable a varios tipos de refractarios.

Estabilidad y resistencia térmica.

Los cambios dimensionales ocurren en el recalentamiento que pueden ser determinados por A.S.T.M. C605, C436, C210, C179, o C113. Los especímenes son seleccionados y cortados a tamaños apropiados y medidos antes y después de ser calentados a una temperatura apropiada, y registrada para 5 a 24 hrs.. El diámetro lineal o cambio del porcentaje de volumen es notado. A alta temperatura la resistencia de materiales refractarios es determinada en prismas rectangulares 25 X 25 X 150 mm, cortados así para ser probados. Los especímenes son puestos en algún lugar del horno, calentados a temperatura deseada. Una detallada descripción es mostrada en A.S.T.M. C583. La resistencia de calor desprendido es determinada por A.S.T.M. C439, C180, C122, C107, y C38.

Los especímenes son pesados y medidos de tamaño después de 24 hr. a una temperatura específica. Los paneles donde se introducen las figuras o tamaños, son sometidos a 12 ciclos de calentamiento a 1400 °C. de temperatura, enseguida enfriados con agua y aire en spray.

Pruebas especiales.

La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (A.S.T.M.), ofrece un extenso rango de métodos de prueba, donde otras pruebas que son especiales son impuestas por los consumidores, por ejemplo: los militares, el gobierno federal, y en algunos casos el gobierno municipal o local.

Tabla 1.7 A.S.T.M. Métodos de prueba para refractarios²⁵.

	Identificación de pruebas	propiedades
Ladrillo cocido	C20, C830	aparente porosidad, adsorción de agua, densidad volumétrica
Ladrillo, varios tamaños	C 133, C607, C93	resistencia al aplastamiento, modulo de rotura
Ladrillo básico	C 456	resistencia a la hidratación
Ladrillo y azulejo	C 154	descantillado
Gránulos	C 357, C493	densidad volumétrica
Granos de periclasa	C 544	resistencia a temperaturas bajas
Mortero	C 198	modulo de rotura
Plásticos de colocación	C 491	modulo de rotura
fundentes	C 298	hidratación
Dolomita cocida	C 492	índice de viabilidad
Arcilla plástica	C 181	conductividad térmica
Fundentes	C 417	conductividad térmica
Plásticos	C 438	desintegración en atmósfera CO
Refractarios generales	C 288	gravedad específica
	C 135	conductividad térmica
	C 201	análisis de cribado y contenido de
	C 92	humedad

Estas pruebas son generalmente muy específicas y son orientadas hacia condiciones de servicio particular.

En muchas instancias, los productores desarrollan pruebas especiales dentro de laboratorios para solucionar los requerimientos del cliente. Muchas de estas pruebas son adoptadas por el A.S.T.M..

I.8 CLASIFICACION A.S.T.M.

Además de los métodos de prueba, A.S.T.M. publica una lista de clasificaciones cubierta de una extensa variedad de tipos de refractarios. Las varias marcas de numerosos productos y distritos productores son grupos en clases con una nomenclatura indicativa de su composición química, resistencia calorífica y propiedades de servicio.

Arcilla refractaria y ladrillos de alta alúmina

A.S.T.M. designación C27, cubre arcilla refractaria de alta alúmina (ver tabla I.8). Los ladrillos de alta alúmina son clasificados de acuerdo al contenido de alúmina, a partir del 50% hasta el 99% de Al_2O_3 . Un requerimiento adicional para ladrillos de alúmina con contenidos de Al_2O_3 del 50, 60, 70, y 80% son los C.P.E. (cono pirométrico equivalente) de 34, 35, 36, y 37 respectivamente.

Ladrillos básicos.

Ladrillos de cromo, ladrillos de cromo-magnesita, ladrillo magnesita-cromo, son clasificados bajo A.S.T.M. C455. Las 6 clases de cromo-magnesita y magnesita-cromo, a partir

con 30% de MgO e incrementos del 10 hasta el 80% de MgO; el mínimo requerimiento de MgO es el 5%, como porcentaje menor nominal especificado para cada clase de magnesita del 90, 95 y 98% de MgO, ya que el requerimiento mínimo es el 86, 91, y 96% de MgO respectivamente.

Ladrillo aislante.

Los ladrillos aislantes, son clasificados bajo A.S.T.M. C155 por grupo; el número de grupos indica la temperatura de servicio multiplicada por 100°F (37.8°C) (ver tabla 1.9).

Refractarios de mullita.

Los refractarios de mullita son clasificados bajo A.S.T.M. C467. Este ladrillo debe tener un contenido de Al_2O_3 entre el 56 y 79% y menos del 5% de impurezas.

Ladrillo de sílice.

Bajo A.S.T.M. C416, los tipos A y B, que son denominados, los ladrillos de sílice de acuerdo a su composición química y resistencia.

El ladrillo de sílice tiene un modulo de rotura promedio de 3.5 Mpa (500 psi); teniendo < 1.50% Al_2O_3 , no más de 0.20% de TiO_2 , < 2.50% de Fe_2O_3 , y < 4.00% de CaO.

El ladrillo tipo A tiene un factor de flujo igual a < 0.5. El factor de flujo es igual al porcentaje de alúmina que es 2 veces el porcentaje de alcalinos. El tipo B es otro tipo de ladrillo de sílice cubierto químicamente y teniendo especificaciones de resistencia.

Refractarios de circonio

A.S.T.M. C545 clasifica a los refractarios de circonio en 2 tipos. Tipo A y B, teniendo los mismos requerimientos químicos menor del 60% de ZrO_2 y no menor del 30% de SiO_2 . El tipo A (regular) tiene una densidad menor que 3.85 g/cm³ y el tipo B (denso) más del 3.85 g/cm³.

Tabla 1.8 Clasificación A.S.T.M. de ladrillos de arcilla refractaria²⁵.

Clasificación	Resistencia a la escoria	Porcentaje Máxima	Temperatura de calor subsistencia, max. °C	Recalentamiento a 1600°C Casual	Índice de rotura en frío	Propiedades requeridas
superservicio	regular	33	8 a 1600 °C	1.0	4.14	Densidad, min, 2.243 kg/cm ²
	resistencia a la escoria	33	4 a 1650°C	1.0	4.14	
	resistencia a la escoria	33			6.89	
servicio alto	regular	31 ½				contenido de sílica, min, 72%
	resistencia al descantillado	31 ½	10 a 1600 °C		3.45	
	resistencia a la escoria	31 ½			8.27	
semisilica			1.5 a 1350 °C		2.07	
servicio medio		29			3.45	
servicio bajo		15			4.14	

Tabla 1.9 Clasificación A.S.T.M. de ladrillos aislantes²⁵.

Grupo	Temperatura de servicio, °C	Refracción térmica, m ² /K	Densidad, g/cm ³
GRUPO 16		815	< 0.545
GRUPO 20		1065	< 0.641
GRUPO 23		1230	< 0.768
GRUPO 26		1400	< 0.865
GRUPO 28		1510	< 0.961
GRUPO 30		1620	< 1.089
GRUPO 32		1730	< 1.522
GRUPO 33		1790	< 1.522

I.9 USOS DE REFRACTARIOS.

Las posiciones relativas de diferentes industrias como compradores de refractarios se han mantenido casi estáticas en el curso de los últimos años. Los porcentajes reales de ventas totales a los distintos industriales muestran algunas fluctuaciones que dependen de los progresos económicos y tecnológicos.

La utilización de refractarios en la técnica depende del equilibrio entre las propiedades y el comportamiento de los refractarios, de una parte, y las condiciones destructivas a las cuales probablemente han de enfrentarse, por otro lado; como se ilustra en la figura 1. 9.

Incluso en hornos del mismo tipo e igual diseño, que trabajan más o menos con el mismo tipo de productos, no siempre es posible adelantar si resultará satisfactorio o no un cierto tipo de refractario.

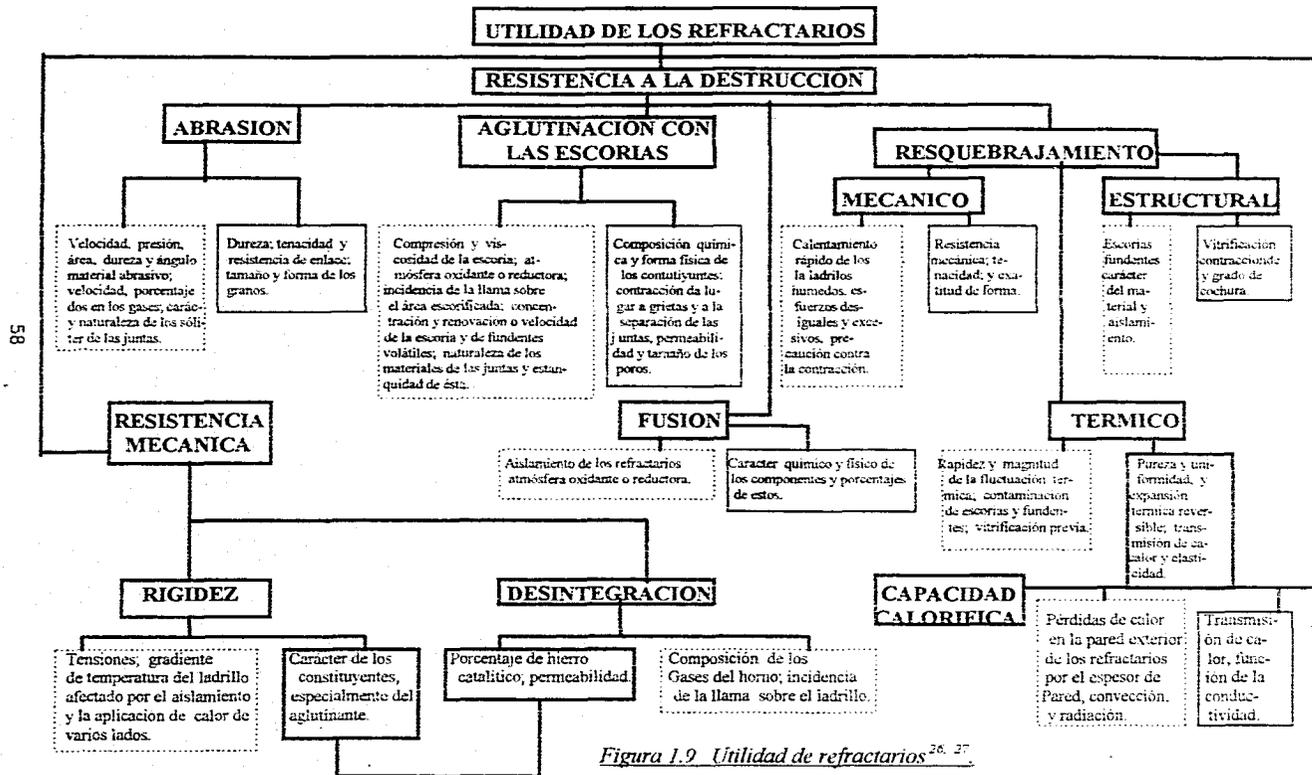
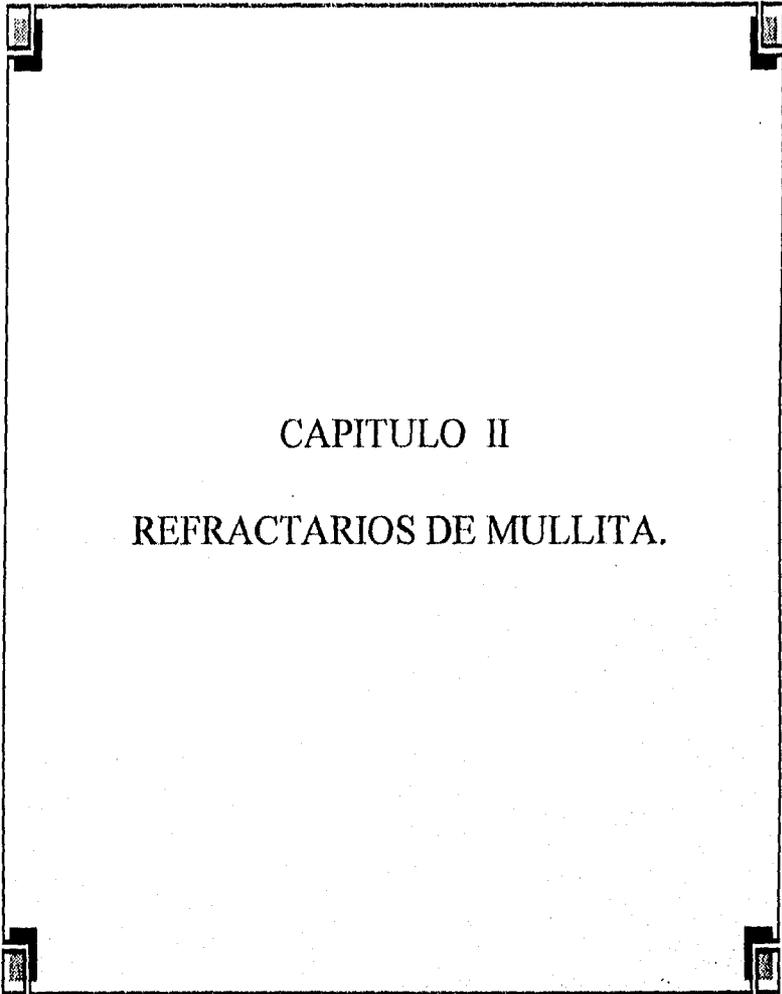


Figura 1.9. Utilidad de refractarios^{26, 27}



CAPITULO II
REFRACTARIOS DE MULLITA.

REFRACTARIOS DE MULLITA.

Los refractarios de mullita consisten, predominantemente de cristales de mullita, formados por conversiones de materiales apropiados, empleando alto fundido o procesos de sinterización.

El contenido de mullita de un material refractario silico-aluminoso tiene una influencia importante en las propiedades de estabilidad de volumen y aplicación de carga y su uso es satisfactorio en aplicaciones de refractarios.

Los refractarios de mullita suelen emplearse, para la construcción y reparación de hornos, horgares de hornos etc..

A continuación en este capítulo, se da un breve resumen de los aspectos (tipos, manufactura, consumo de energía en la fabricación etc.) que involucran los refractarios de mullita.

II.1 TIPOS DE REFRACTARIOS DE MULLITA²⁸.

Esta clasificación es en base a su análisis químico y físico, dentro de un rango de 45 a 79 % de alúmina, un máximo de impurezas de 5 %, y una deformación de 5 % como máximo. Las impurezas señaladas deben ser los óxidos presentes fuera de los óxidos de aluminio y óxidos de silicio. Budnikov²⁹, distingue la siguiente clase de refractarios de mullita:

- 1) Clase A: Materiales formados fundamentalmente por mullita y sílice, comprendidos entre el 45 % y el 70 % de alúmina.
- 2) Clase mullita: Materiales formados preponderadamente por mullita.

- 3) Clase B: Materiales formados por mullita y corindón, con un contenido de alúmina entre el 70 y el 95 %.

Refractarios de la clase A (Mullita-Sílice).

Aunque ocasionalmente pueda alcanzar incluso los 1550 °C. el punto de fusión de un refractario fabricado a base de arcilla no suele pasar de los 1480 °C. Con objeto de elevar la refractariedad, y dado que el caolín puro no proporciona más del 45 % de alúmina, es preciso enriquecer en alúmina la arcilla refractaria mediante la adición de materiales más ricos en alúmina y que, por tanto, den lugar a una mayor proporción de mullita y un menor contenido de fase vítrea a elevadas temperaturas. Desde este punto de vista, pues, los materiales de la clase A son una "continuación" de los refractarios sílico-aluminosos en los que se obtiene una mayor refractariedad a base de adicionar a la arcilla refractaria alguno de estos materiales ricos en alúmina:

- a) minerales calcinados del grupo de la sillimanita, es decir, transformados en mullita.
- b) minerales no calcinados del grupo de la sillimanita, que formarán mullita durante la cocción.
- c) bauxitas calcinadas, que reaccionarán durante el cocido con la sílice para formar mullita.

Se puede añadir alúmina extra en forma de bauxitas o gibsite calcinadas con el fin de que reaccione con parte de la sílice libre, para enriquecer aún más el producto en mullita y

reducir la sílice libre y la fase vítrea en el material cocido. Esta alúmina adicional debe ser preponderadamente fase γ para que reaccione convenientemente con la sílice.

Partiendo de bauxitas o gibsitas calcinadas se obtienen productos similares e incluso mayores contenidos de alúmina. El proceso es el mismo, la materia prima se mezcla con un 15 % aproximadamente de arcilla refractaria y se cuece a unos 1500 °C. El contenido de alúmina puede ser mayor que el de los refractarios a base de sillimanita, cianita, y andalucita.

Si el material se ha cocido a temperatura suficientemente alta y durante un tiempo suficientemente largo, su composición se aproximará a la composición de equilibrio, y consistirá predominantemente en mullita, una matriz vítrea silicatada y algo de sílice libre en forma de cristobalita. Pero con frecuencia se observan notables desviaciones de la composición de equilibrio: en los refractarios fabricados a base de sillimanita y otros minerales del grupo se encuentran a menudo parte de estos materiales sin transformar, lo cual puede ser peligroso por la posibilidad de que esta transformación se realice durante el servicio con el consiguiente aumento de volumen³⁰.

En general, la composición mineralógica del refractario no depende sólo del contenido de alúmina de la mezcla original y de la temperatura de cocción, sino que depende también en gran manera de cómo se ha introducido esta alúmina y de la naturaleza y cantidad de las impurezas presentes.

Los refractarios clase A de la gama de 45-55% de Al_2O_3 presentan una resistencia al choque térmico y al ataque de las escorias siderúrgicas y encuentran su campo de aplicación particularmente en el revestimiento de incineradores, cámaras de combustión,

emparrillados de intercambiadores de calor, bóvedas de mezcladores de arrabio, y bóvedas de hornos eléctricos de arco de pequeña capacidad.

Refractarios de mullita.

Incluyendo en esta clase aquellos refractarios que consisten predominantemente en mullita en el producto terminado, se puede considerar esta gama limitada entre el 70 y el 100 % de mullita, que corresponde a contenidos de alúmina entre 52 y el 78 % siempre que prácticamente la alúmina se encuentre en forma de mullita. Como materia prima para la fabricación de refractarios de mullita se pueda partir de mullita sintética o electrofundida: de mezclas de bauxitas y arcillas en proporción adecuada; o mezclas de estos minerales con minerales del grupo de la sillimanita, calcinados o no. En los dos últimos casos es preciso que la cocción se realice a temperaturas suficientemente altas y durante un tiempo largo para que la mullitización sea perfecta. Los materiales deben ser controlados cuidadosamente en lo que se refiere a impurezas, que harían bajar la refractariedad del producto.

La temperatura de los refractarios de mullita es de 1560 °C. para los materiales de un 52 % de alúmina hasta los 1710 °C. para contenidos de alúmina del orden de 75 %. A esta alta refractariedad se unen una alta resistencia mecánica y una alta resistencia a los cambios bruscos de temperatura. Su densidad oscila entre 2.3 y 2.8; y su porosidad entre el 13 y el 20 %. Presentan una elevada resistencia al ataque por hierro fundido y las escorias siderúrgicas, el vidrio fundido y otras sustancias agresivas.

Los refractarios de mullita se emplean en revestimiento en condiciones severas, paredes de incineradores, crisoles de horno alto, cámara de combustión y emparrillado de estufas.

Refractarios de la clase B (mullita-coridón).

Se fabrican, a partir de gibsitas, coridones y cianitas. El contenido de álcalis sigue siendo bajo, del orden del 0.2-0.4 %, pero contienen notablemente más Fe_2O_3 y TiO_2 que los refractarios de mullita, típicamente a 2.5 % de óxido de hierro, y entre el 2 y el 3.5 % de óxido de titanio. La presencia de óxidos rebaja la temperatura de sinterización del material, pero también afectan negativamente su temperatura, de manera que desde este punto de vista de refractariedad son similares, o incluso inferiores, a los refractarios de mullita, aunque también son más baratos. En lo que se refiere a la resistencia al choque térmico son también inferiores a la mullita.

Cristalográficamente consisten esencialmente en coridón y mullita en proporciones variables que dependen de las materias primas utilizadas y del proceso de fabricación.

La densidad de los refractarios de mullita-coridón se sitúa entre 2.6 y 2.8. Resisten bien al ataque químico de los óxidos de hierro, la cal y los metales fundidos, y se emplean sobre todo en mezcladores de arrabio, línea de escorias de cucharas, en los carros de torpedo, hornos de fusión y mantenimiento de aluminio, y hornos de cal.

Debido a la estabilidad química de la alúmina pura, se ven poco afectados por condiciones reductoras que dañarían rápidamente a otros refractarios del sistema.

II.2 MANUFACTURA DE REFRACTARIOS DE

MULLITA³¹.

Características. Alta refractariedad hasta 1830 °C. combinada con una satisfactoria resistencia a las escorias y al vidrio, más de una resistencia adecuada al resquebrajamiento térmico y estructural.

Usos. Balsas para vidrio fundido, especialmente para reforzar áreas críticas o, "parcheos en caliente", antecrisoles de alimentador, " jambas " de puertas de hornos, muros de sostenimiento, cielos de hornos. Crisoles, bloques de quemadores. Hornos de fritado. Baldosas de soporte para hornos cerámicos sometidos a fuertes choques térmicos y/o temperaturas elevadas de hasta 1700 °C.. En la industria del acero para laminadores de tubo, superficies de temperatura máxima de bóvedas de hornos de maleabilidad, bóvedas para hornos de arco eléctrico, bloques para orificios de colada, superficie de colada de grandes calderos y mezcladores. En la industria de metales no férreos, para crisoles y hornos de inducción.

Tipo de pasta. Refractaria. De aluminio-silicato.

Materias primas. Diásporo. Bauxita, sillimanita, andalucita y kianita: calcinadas a 1500-1600 °C.. Dumortierita, topacio, coridón, arcillas refractarias ricas en alúmina, materiales aluminosos y silíceos fundidos o sinterizados juntos para dar mullita sintética, 1790-1820 °C.. Arcilla aglutinante, lejía de sulfito.

Preparación. Trituración → molienda → clasificación por tamaños → dosificación con arreglo al método de moldeo.

Moldeo.

1. Moldeo manual de pastas plásticas en moldes de madera. El producto obtenido tiene una escasa exactitud dimensional y resistencia al resquebrajamiento gracias a su textura abierta.

2. Colada de barbotina, para bloques y otras piezas destinadas a la industria del vidrio u otras aplicaciones en que se requieren una extremada uniformidad de la pasta y una perfecta trabazón. La carga contiene de un 15 a un 25 % de arcilla aglutinante.

3. Colada con silicato de etilo.

4. Prensado en seco para piezas normalizadas y uso general.

5. Apisonado neumático para piezas demasiado complicadas para el prensado.

6. Extrusión a alta presión para tubos, objetos de pequeño tamaño y piezas de sección transversal uniforme, para lo que se requieren pastas de elevado contenido de arcilla.

Secado.

Cochura. Cono 10, 1300 °C. hasta cono 35, 1770 °C., dependiendo de la naturaleza de la mezcla de pasta y del producto requerido.

II.3 MANUFACTURA DE MATERIAL DE PORCELANA DE MULLITA³¹.

Características. Mejor resistencia a las temperaturas elevadas y al choque térmico que la porcelana normal, pudiendo utilizarse hasta 1500 °C. o incluso hasta 1700 °C. según su calidad. Impermeable y capaz de mantener el vacío hasta 1400 °C., poseyendo además una elevada resistencia al choque de los óxidos de hierro, escorias y vidrios.

Usos. Vasos de molinos y revestimientos para cilindros de molienda. Bolas de molinos. Rotores de bombas centrifugas para bombas resistentes los ácidos. Crisoles, navecillas de combustión, etc., para uso general de laboratorio. Tubos de combustión y núcleos de hornos para determinaciones de carbono y azufre en aceros. Vainas de pirómetros. Aislamiento de termopares. Boquillas de mecheros

Tipo de pasta. Porcelana de mullita.

Materias primas. Arcilla grasa. Caolín. Minerales de sillimanita, calcinados si es necesario. Alúmina.

Preparación. Los minerales de sillimanita son muy tenaces: trituración
→ molienda en seco → molienda húmeda en cilindro → grano inferior
a 6 micras. Arcillas: amasado o molienda húmeda. Mezclado → separación magnética
→ tamizado → filtro prensado (→ envejecimiento prolongado, hasta de 6 meses)
→ para fabricación plástica → amasador desaireador; para prensado en seco
secado → pulverización → adición de agua → briqueteado → granu-
lación.

Moldeo. 1. Rodado a mano (para bolas de molino). 2. Moldeado en torno cerámico para exteriores. 3. Extrusión y torneado. 4. Prensado en seco y torneado con herramientas de carburo o coridón en forma de diamante. 5. Colada en estado de barbotina.

Secado. Secadero de cámaras.

Cochura. 1300-1800 °C., según la calidad.

Hornos intermitentes o de túnel, calentados por gas.

II.4 CONSUMO DE ENERGIA EN LA FABRICACION DE REFRACTARIOS DE MULLITA.

II.4.1 IMPACTO ENERGETICO.

Desde que se inició la actividad industrial sobre la tierra, la industria ha experimentado un proceso evolutivo constante. Esto es válido no sólo a un importante elemento clave en todo proceso industrial y social, sino también para un proveedor de materiales claves para las operaciones metalúrgicas, fabricación de vidrio, etc., la industria de los refractarios. Muchos de los cambios en la tecnología de producción de refractarios se deben a la industria consumidora, frecuentemente debido a cambios en su tecnología; los cambios en los refractarios de mullita se producen también a consecuencia de iniciativas tomadas por los fabricantes de refractarios a través de: 1) Determinación de mejorar los productos y la vida en servicio y/o 2) a influencias externas sobre los fabricantes de los

refractarios tales como cambios en el costo y disponibilidad de las materias primas para los refractarios y cambios en otros importantes insumos operacionales tales como la energía. En el aspecto de la energía que se trata en este trabajo, específicamente refiriéndose a la forma como el aumento en los costos de la energía está redundando en importantes investigaciones y cambios en la utilización de las materias primas para los refractarios, en formulaciones para mezclas, en los tipos de productos y en las características de servicio resultantes.

II.4.2 CONSUMO INTENSIVO DE ENERGIA.

En la industria de refractarios de mullita, tanto individualmente como colectivamente, experimento recientemente lo que eventualmente podría identificarse como un significativo cambio en su evolución. La fabricación de los refractarios es una industria de consumo intensivo de energía. La totalidad de la industria cerámica es uno de los mayores usuarios de energía entre las industrias manufactureras del mundo. Las operaciones de la industria de refractarios se ven directamente e inmediatamente afectadas por cualquier cambio significativo en los de los insumos energéticos. La energía se limita principalmente a la que se utiliza en la preparación en caliente de las materias primas e indirectamente, en menor grado, a la energía utilizada en el transporte de materia prima y no incluye la energía usada para la trituración, molienda, preparación, cribado, mezcla u otro tipo de preparación mecánica de las materias primas antes de su consolidación en productos refractarios terminados. La tabla 2.1 muestra la energía representativa para

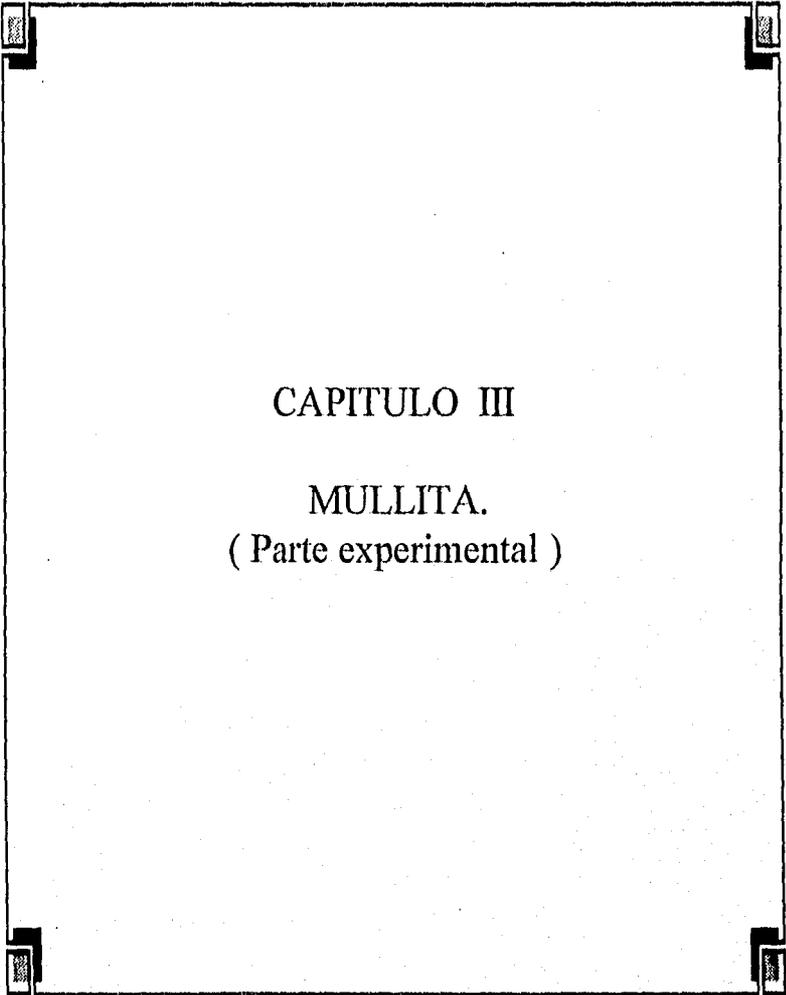
preparar (calcinar, calcinar a muerte) una tonelada neta, de los refractarios de mullita, en comparación con otros tipos de refractarios.

TABLA 2.1

CONSUMO DE ENERGÍA EN PREPARACIÓN DE ALGUNOS
REFRACTARIOS³².

Magnesita, natural o sintética	6-52
Carburo de silicio	23
Mullita	19
Bauxita, 85-90 %	13
Bauxita, 70 %	9
Alúmina tabular	9
Caolín bauxítico	8
Caolín	7
Diásporo	5
Arcilla refractaria	4

En muchos casos, el costo de calcinación constituye entre el 50 y el 70 % del valor del producto calcinado.



CAPITULO III

MULLITA.
(Parte experimental)

MULLITA

La mullita es un mineral que tiene la composición $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, y teóricamente contiene 71.8 % de Al_2O_3 y 28.2 % de SiO_2 , así como de una estructura ortorrómbica³³. (fig. 3.1). Es un importante constituyente del ladrillo de arcilla refractaria y de alta alúmina.

En la figura 3.2 se muestra el diagrama de equilibrio Silíce-Alúmina³⁴, donde presenta que la mullita es el único compuesto estable de la alúmina y la sílice a temperaturas altas. Hasta hace poco se creyó que la mullita fundía incongruentemente a los 1800°C., desdoblándose en corindón sólido y un líquido enriquecido con sílice, pero hoy se admite que funde congruentemente a los 1845 °C.

Cualquier cuerpo refractario está compuesto por una matriz vítrea y por cristales, entre los cuales se pueden encontrar como los más importantes la mullita, debido a sus propiedades refractarias que presenta.

Es muy conocida su importancia en refractarios y en particular ha recibido una atención especial significativa durante la pasada década, como un material matriz potencial para aplicaciones estructurales a alta temperatura, debido a que retiene una porción significativa de su resistencia al choque térmico. Además, de su aplicación en refractarios, la mullita es ahora utilizada como cerámico de protección multicapa y es mostrada como un fuerte candidato para material de ventanas, así como de algunas de sus aplicaciones ópticas, eléctricas y electrónicas.

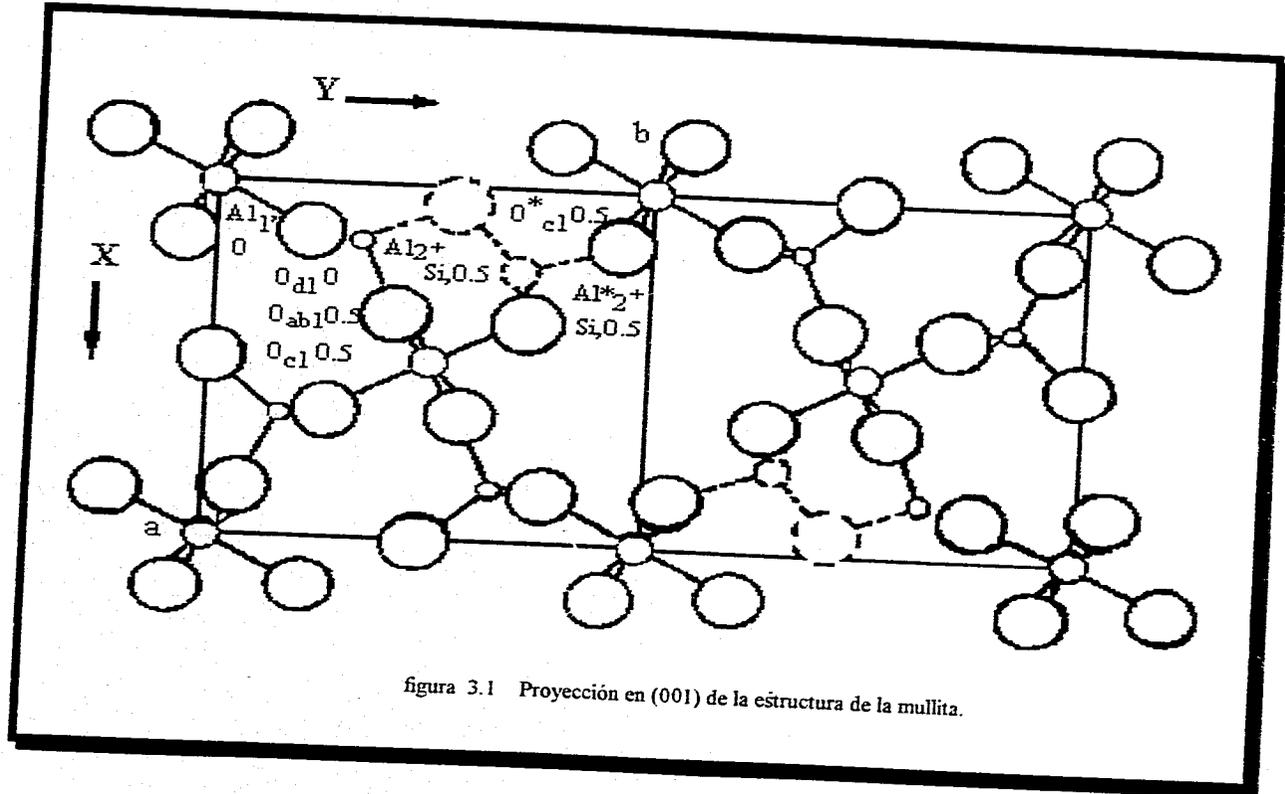
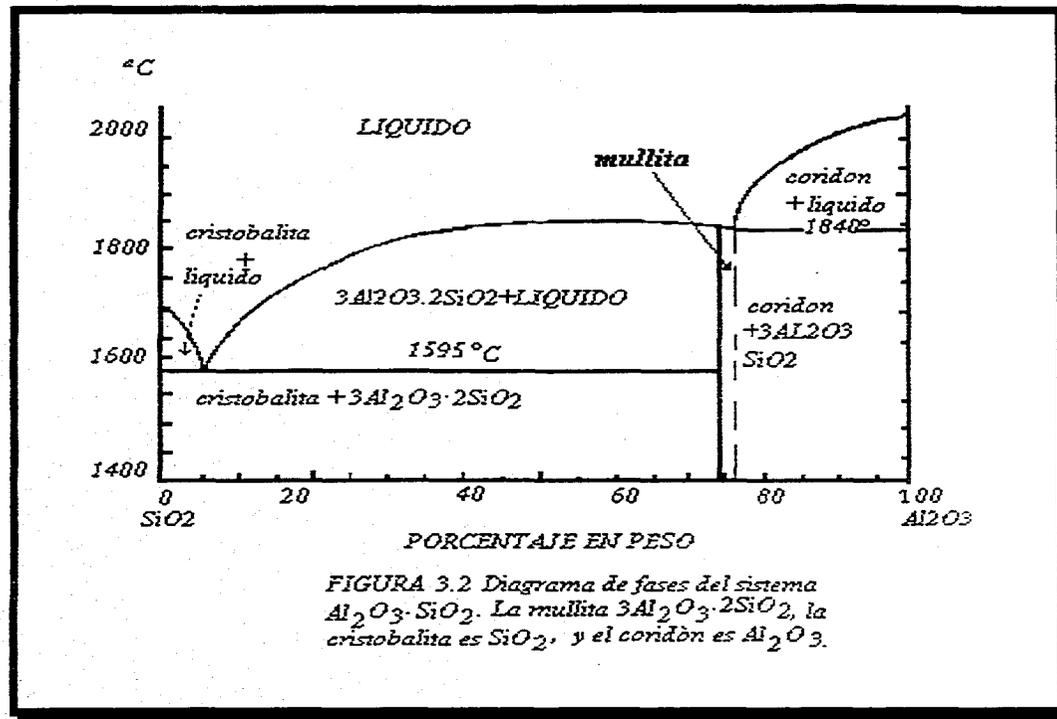


figura 3.1 Proyección en (001) de la estructura de la mullita.



III.1 TECNICAS DE PREPARACION.

Existen diferentes técnicas para preparar la mullita entre las que podemos mencionar las siguientes:

1.- A partir de xerogeles.

Existen 2 clases de xerogeles³⁵ que pueden ser preparados por hidrólisis lenta y rápida de tetraetoxisilano y nitrato de aluminio nonahidratado disueltos en etanol. Los xerogeles preparados por hidrólisis lenta cristalizan mullita directamente a partir de los estados amorfos en cocción, mientras aquellos formados por hidrólisis rápida cristalizan una fase espínela antes de la formación de la mullita.

En la hidrólisis lenta, se mezcla tetraetoxisilano y nitrato de aluminio nonahidratado en etanol absoluto por espacio de 3 hrs. y después esta mezcla es puesta en un horno a 60 °C. por espacio de 1 a 2 semanas.

En la hidrólisis rápida la mezcla del tetraetoxisilano, nitrato de aluminio nonahidratado en etanol, se le adiciona rápidamente NH_4OH y después de este la solución es puesta a secar en túneles de aire.

2.- A partir de alúmina Bayer y arcillas refractarias.

Hoy se fabrica mullita a partir de alúmina Bayer³⁶ y arcillas refractarias que se mezclan en estado húmedo y se extruyen en forma de ladrillos que se cuecen en hornos de túnel. Para que la formación de mullita sea rápida y completa se debe trabajar a temperatura por encima de 1700 °C.. El producto que sale del horno, es mullita con un 90-

95 %. Tras molido y tamizado se envasa en sacos para su expedición en fabricas tales como: refractarios, cerámicos y vidrio.

3.- A partir de alúmina y arcillas.

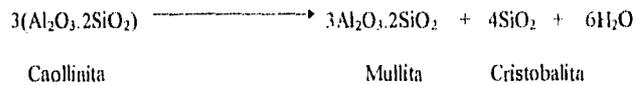
Naturalmente se puede obtener mullita mediante cocción a alta temperatura de una mezcla de alúmina y arcillas en proporción correcta. Este procedimiento fue uno de los más importantes en la historia para la fabricación de mullita, en los inicios para obtenerla. Existen otras derivaciones de este procedimiento, una de estas derivaciones es el método³⁷ de preparar "mullita sintética" por sinterización, a temperaturas del orden de los 1600 °C., de una mezcla de bauxitas, arcillas, alúmina electrofundida y feldespatos (como fundentes); otra es obtener mullita electrofundida, muy parecida a la mullita sintética, se fabrica por fusión, en un horno eléctrico de arco, de una mezcla de alúmina y arcillas (o sílice). El procedimiento permite mayor flexibilidad en la elección de las materias primas y la obtención de grandes cristales de mullita por enfriamiento lento del caldo.

4.- A partir de la descomposición térmica de la caolinita.

Esta técnica consiste en calentar³⁸ la caolinita a 600°, 800°, 900°, o 1250 °C. por 24 hrs., en un horno o mufla, obteniendo para cada rango de temperatura, varios compuestos, de los cuales se encuentran: metacaolin, γ -alúmina, la mezcla mullita- γ -alúmina, y la mezcla mullita-cristobalita. Estos compuestos pueden ser estudiados e identificados mediante la técnica de difracción de rayos-X y comparar sus difractogramas, con los difractogramas patrones, caracterizando sus estructuras.

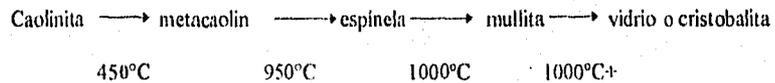
III.2 SECUENCIA DE REACCION.

La reacción general para la obtención de la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) es la siguiente³⁸:



El método utilizado para la preparación de la mullita fue el denominado descomposición térmica de la caollinita, para el cual la literatura propone varias secuencias de reacción^{38, 39}, en general los autores coinciden con la secuencia y el último producto de esta secuencia, la cristobalita.

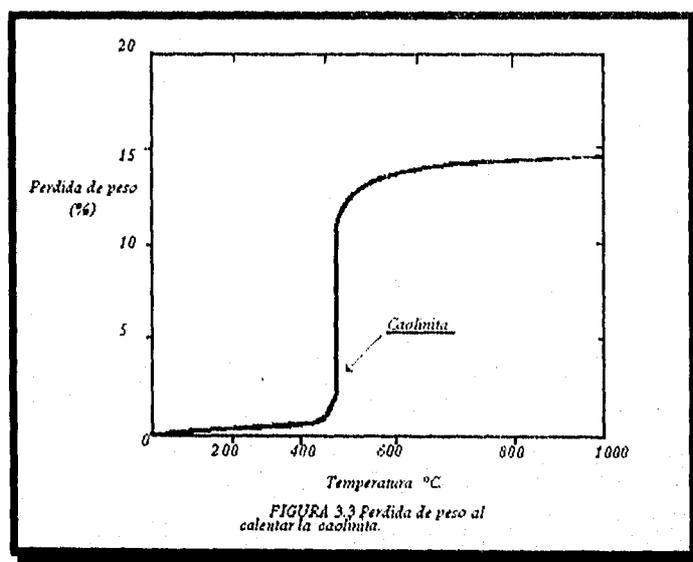
SECUENCIA DE REACCION⁴⁰



Al llevar a cabo el calentamiento por encima de los 450°C ., la estructura de la caollinita es alterada por la eliminación de los grupos OH, dejando un material no cristalino conocido como metacaolin. Esta reacción es endotérmica y se aprecia una pérdida de peso isotérmica (fig. 3.3) seguida de una reestructuración⁴¹. El calor absorbido en la formación de metacaolin se ha calculado entre 10,000 y 60,000 cal/gr.mol., pero en general se acepta el valor de 35,000 cal/gr.mol.

Un estudio de Brindley y Nakahira⁴² demuestra que la deshidroxilación es retardada por la presión parcial de vapor de agua en el interior de la muestra.

A medida que continúa el calentamiento, la alúmina amorfa cambia abruptamente, a 950 °C, a una forma cristalina de alúmina, γ -alúmina, con una evolución considerable de calor. Aproximadamente de 1000-1100 °C. (reacción exotérmica), la estructura tipo espinela se transforma a una fase mullita, de composición precisa incierta, con más liberación de sílice, apareciendo cristobalita. Una temperatura todavía superior (aproximadamente 1200-1400 °C.), continúa la evolución de cristobalita y mullita, la última con parámetros de red firmes, y con la composición $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.



III.3 METODO DE PREPARACION.

A continuación se muestra la secuencia de la preparación de la mullita ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Equipo utilizado.

- Balanza analítica.
- Mulla.
- Difractometro de rayos-X.

Material.

- Mortero.
- Crisol.
- Espátula.

Reactivo.

- Caollinita.

TECNICA.

Para llevar a cabo la preparación de la mullita, a través de la técnica llamada de descomposición térmica de la caolinita, se analizó una muestra del caolín a experimentar, por medio del difractómetro de rayos-X, para obtener información sobre la composición y pureza de la caolinita, realizando una comparación de dicho difractograma (fig. 3.4) con el difractograma patrón de la caolinita.

PROCEDIMIENTO

1.- Se pesó una muestra aproximadamente de 10 grs. de caolinita en la balanza analítica (Sauter), y posteriormente se llevó a cabo el calentamiento en la mufla por espacio de 24 hrs. a rangos de temperaturas de 450°C., 950°C., 1000°C., y 1050°C..

2.- Terminado el calentamiento, a cada rango de temperatura se puso a enfriar la muestra a temperatura ambiente.

3.- Al concluir el enfriamiento, en cada rango de temperatura, se molió la muestra para llevarse a efecto el análisis de rayos-X, en cada rango de temperatura. En las figuras 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8, se muestran los difractogramas de las muestras a las temperaturas ya mencionadas.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

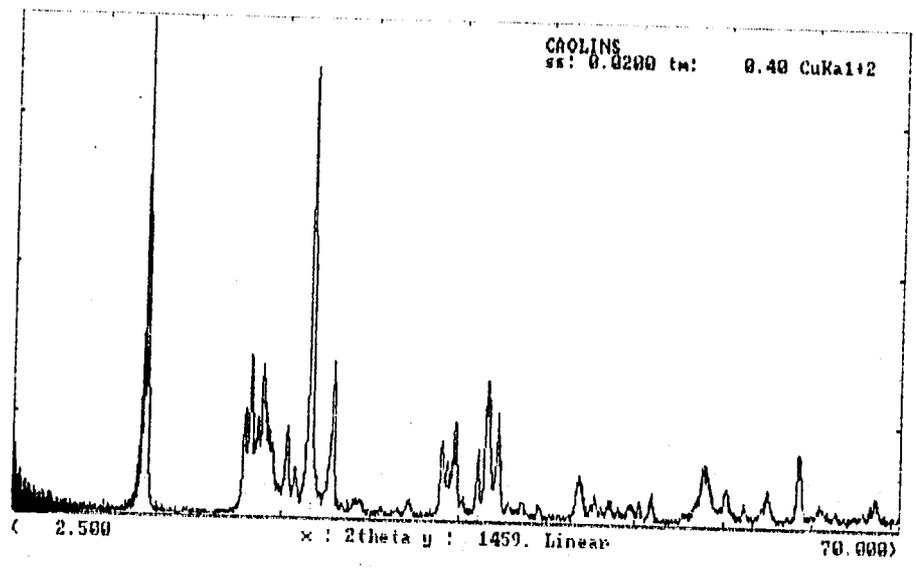


Figura 3.4 Comparación del difractograma patrón con el difractograma de la muestra de la caolinita.

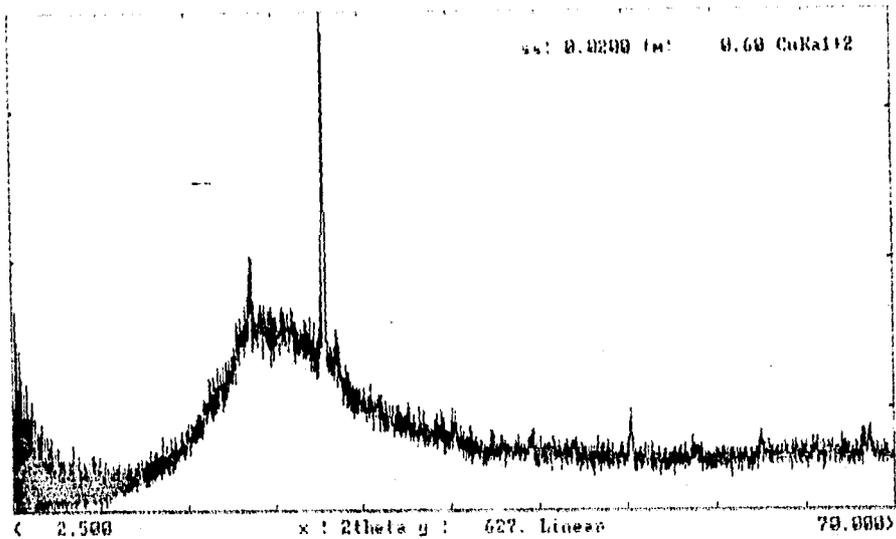
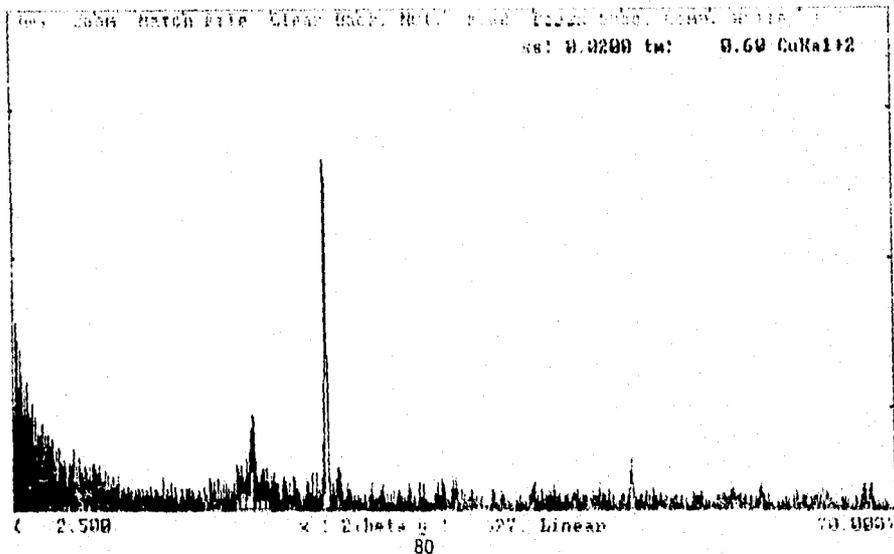


Figura 3.5 Difractograma de la muestra a 450 °C..

Figura 3.6 Difractograma de la muestra a 950 °C..



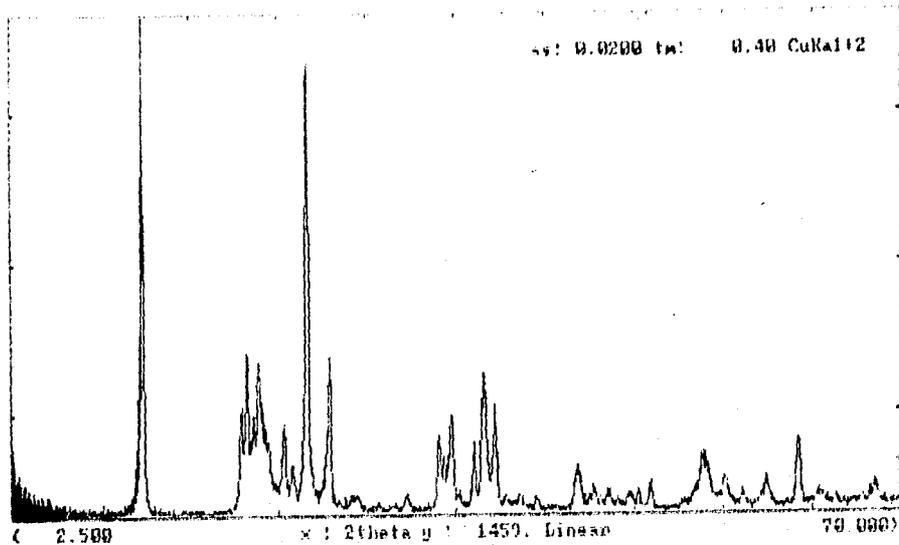
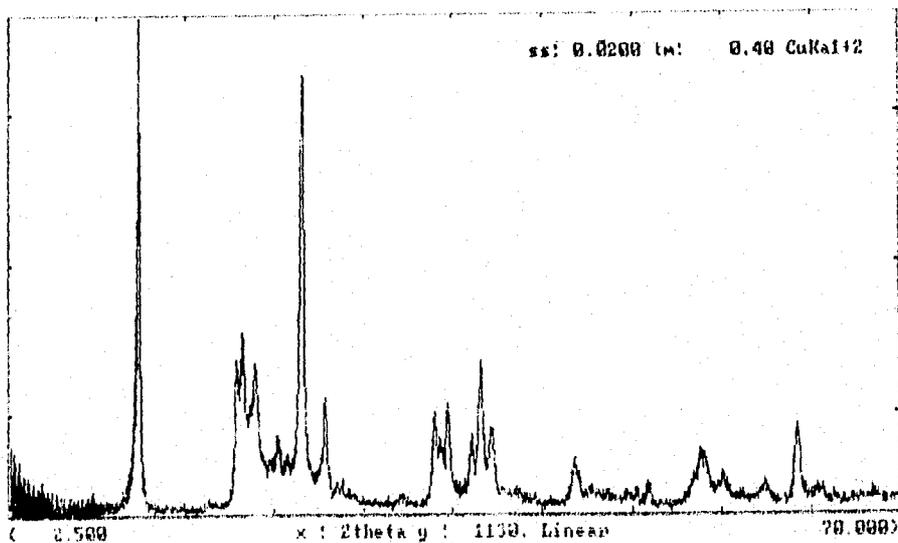


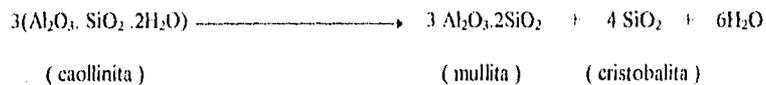
Figura 3.7 Difractograma de la muestra a 1000°C..

File: 3000 Match File: Clear Back: Null of a2 Peaks: 6000 Cryst. 5000

Figura 3.8 Difractograma de la muestra a 1050 °C..



III.4 COSTO DE PREPARACION DE LA MULLITA.



Reactivo	\$	% peso
Caolinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	2.64	0.013

Con respecto al consumo de energía los cálculos, se hicieron con base en el tiempo de reacción en la mufla.

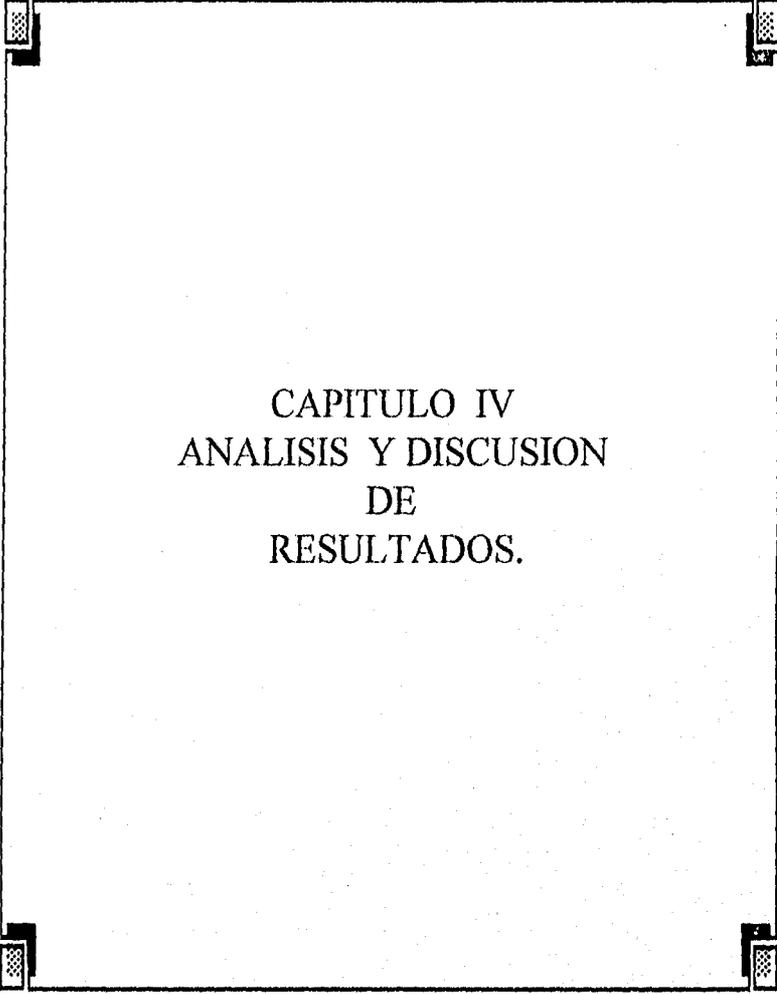
	<u>Tiempo</u>	<u>Temperatura</u>	<u>KWH</u>
Mufla	24 hrs.	1050 °C	57.6

El costo de KWH para uso industrial en el Estado de México hasta el mes de marzo es de \$ 2.60

El costo por uso de energía para producir 10 gr. de mullita es de: \$ 149.76

El costo total de producción de mullita es:

Materia prima:	\$ 2.64
Energía:	\$ 149.76
Mano de obra (20 %):	\$ 30.48
	\$ 182.88



CAPITULO IV
ANALISIS Y DISCUSION
DE
RESULTADOS.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

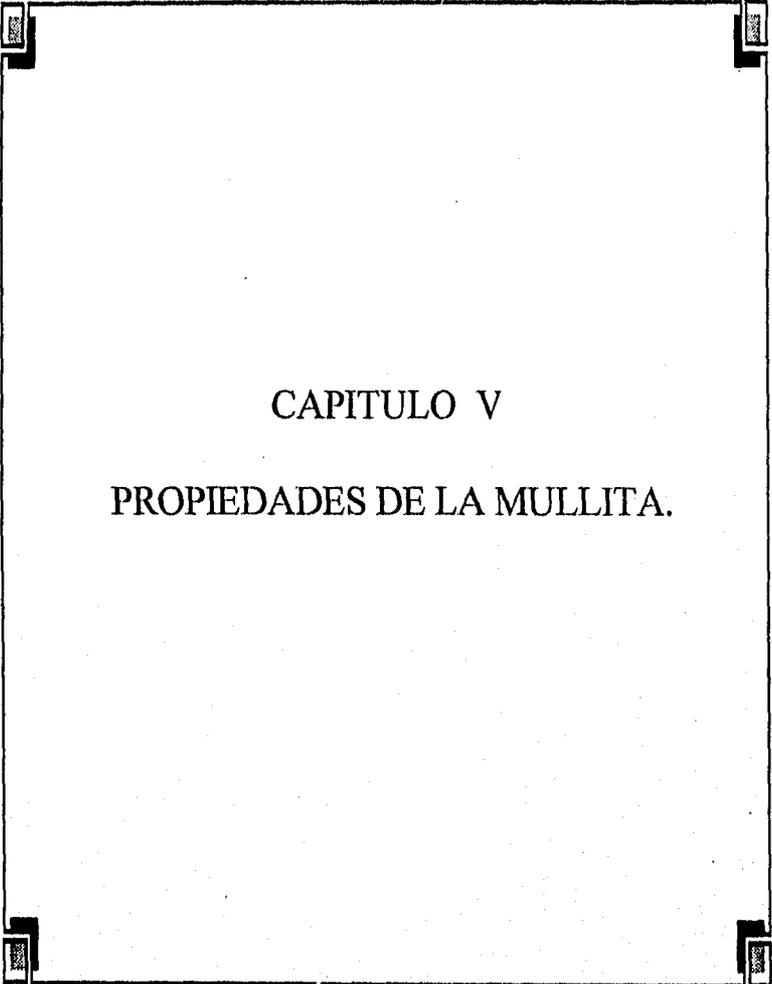
De acuerdo con la comparación de difractograma de la muestra de la caolinita, que se observa en la figura 3.4, que la caolinita a experimentar, es similar a la caolinita que se tiene en el banco de datos del difractómetro (difractograma patrón) obteniéndose información sobre la pureza de la caolinita, encontrándose como impureza probable, el cuarzo. Por lo tanto, cabe mencionar que la muestra de caolinita es pura ya que no afectaría la impureza la formación de mullita.

Dentro de las siguientes figuras (figs. 3.5, 3.6, 3.7 y 3.8), cabe mencionar que el primer compuesto a formarse a la temperatura de 450 °C., fue el metacaolín, ya que la información de este compuesto, fue proporcionada realizando la comparación de difractograma, con uno de los difractogramas del banco de datos del difractómetro, que fue el de metacaolín.

Con respecto a la figura 3.6, no se pudo obtener información con certeza del compuesto, ya que la estructura de la muestra a esta temperatura, se muestra la γ -alúmina con ciertas impurezas que no afectan la formación de la mullita; la impureza probable es el metacaolín propiamente, esto se debe probablemente a la precisión que la muestra presenta con respecto a la variación de temperatura.

De acuerdo, con la comparación que se realizó en la figura 3.7 con el banco de datos del difractómetro, se observa a la mullita como principal compuesto, obteniéndose así datos estructurales de la mullita, de los cuales, cabe mencionar su sistema cristalino.

Por último en la figura 3.8, se realizó el mismo sistema de análisis que en las anteriores figuras, obteniéndose como únicos compuestos, a la mullita y la cristobalita. Esto se debió esencialmente a la precisión de temperatura que el equipo presenta (mufla), ya que la variable importante es la temperatura, debido a que a partir de esta variable se realice eficientemente la descomposición térmica de la caolinita.



CAPITULO V

PROPIEDADES DE LA MULLITA.

PROPIEDADES DE LA MULLITA.

Algunas de las propiedades de la mullita fueron mencionadas en el capítulo primero, sobre la mullita y su combinación con otros ingredientes para fabricar refractarios.

En este capítulo se hace un breve resumen de las propiedades mecánicas de la mullita, además de mencionar las diferentes propiedades (propiedades térmicas, químicas etc..) que la mullita presenta.

V.1 PROPIEDADES MECANICAS.

La mullita no ha sido considerada conveniente, para aplicaciones de alta resistencia a temperaturas bajas. Sin embargo es admitida extensamente por su excelente resistencia, estabilidad de volumen y al choque térmico, a temperaturas altas, en refractarios.

Combinada con su estabilidad térmica real bajo condiciones oxidantes, la mullita llega a ser el único material para aplicaciones a altas temperaturas, no solo como material monofásico, si no como también material matriz. La tabla 5.1 presenta algunas de las propiedades mecánicas de la mullita.

(1) Resistencia a altas temperaturas.

En la forma policristalina, el más esencial requisito para retener la resistencia a elevadas temperaturas, radica en la eliminación de la fase vítrea. Como lo ilustra la figura 5.1, la mullita pura puede retener más del 90 % de su resistencia a los 1400 °C., sin

Tabla 5.1 Propiedades mecánicas de la mullita.

Propiedad	Valor
Resistencia al corte a 1100 °C.	16.6 MPa
Modulo de Young densidad= 2.27 g/cm ³	
a 25 °C.	127.0 GPa
a 400 °C.	130.3 GPa
a 800 °C.	102.0 GPa
a 1200 °C.	27.6 GPa
Modulo de rigidad, sin poros	58.6 GPa
a 25 °C.	
a 500 °C.	49.0 GPa
a 900 °C.	33.1 GPa
a 1000 °C	29.0 GPa
a 1100 °C	27.6 GPa
Modulo de corte, densidad 2.28 g/cm ³	57.8 GPa
Modulo de rotura, densidad=2.27 g/cm ³	
a 25 °C.	58.6 GPa
a 400 °C.	93.1 GPa
a 1200 °C.	79.3 GPa
Deformación bajo carga (%)	
345 kPa a 1450 °C.	0
172 kPa a 1650 °C.	2

embargo se observa, para la mullita con fase vítrea, que comienza a perder su resistencia arriba de los 1300 °C., después de un aumento inicial debido a la presencia de la fase viscosa^{43, 44}. Se observa también en la figura 5.1, cuando la fase vítrea es cristalizada a formar cristobalita, el máximo de su resistencia desaparece, pero el resultado de mullita-cristobalita, ahora retiene su nivel alto de resistencia arriba de los 1400 °C..

(2) Estabilidad de volumen.

Diferencias significantes son observadas en el comportamiento de estabilidad de volumen, de la mullita policristalina en comparación a la mullita-matriz. En el caso de mullita policristalina a los 1500 °C., muestra una deformación no plástica a niveles de tensión, arriba de los 900 Mpa. En el caso de mullita-matriz, la estabilidad de volumen disminuye. Esta disminución se lleva a cabo, cuando es probada bajo tensiones constantes en el rango de temperaturas de 1177 °C. a 1427 °C. y a niveles de tensión de 5 a 220 Mpa, estos datos prueban la efectividad de la mullita, al aplicársele fuerzas de tensión a las 2 formas de la mullita, en función al rango de temperatura que se ha mencionado, ya que pueden servir como datos de su eficiencia (estabilidad de volumen), para sus aplicaciones futura

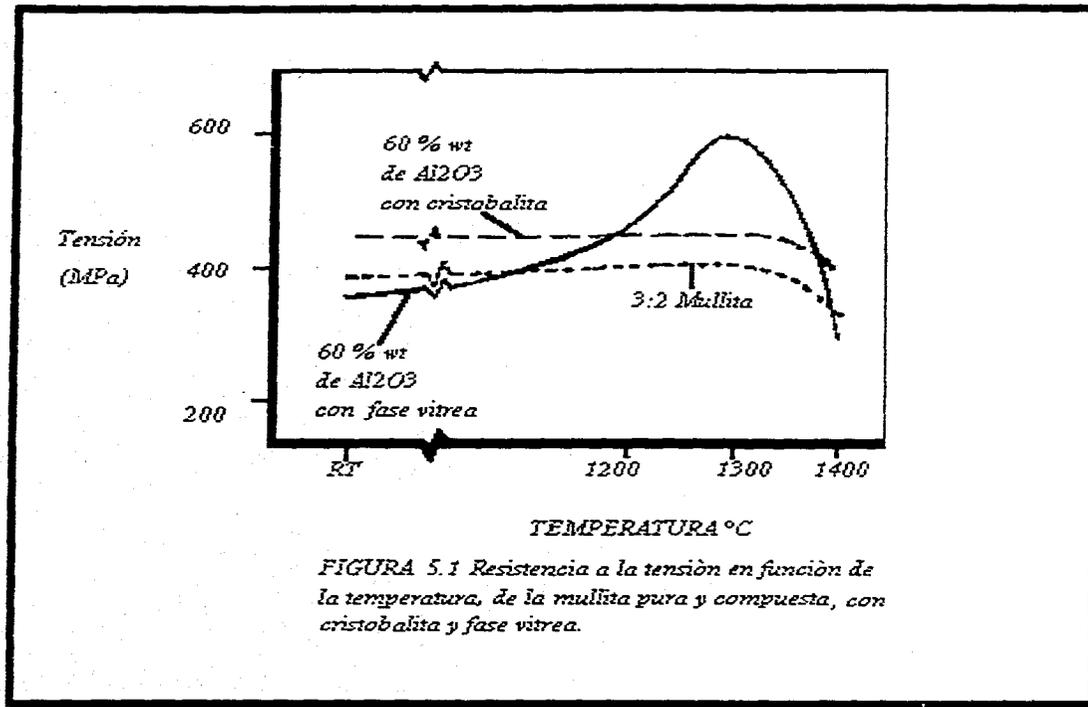


FIGURA 5.1 Resistencia a la tensión en función de la temperatura, de la mullita pura y compuesta, con cristobalita y fase vítrea.

V.2 PROPIEDADES QUIMICAS.

La tabla 5.2^{45, 46} muestra las propiedades químicas de la mullita. Según estos datos, la alta refractariedad y excelente resistencia a la corrosión producida por escorias ácidas a temperatura alta, pueden apreciarse

Tabla 5.2 Propiedades químicas de la mullita.

Propiedad	Valor
Naturaleza química	ligeramente ácida
Servicio adecuado temperatura (°C.)	
en aire	1800
en vacío	1500-1700
Estabilidad	
en carbón	Favorable
en escorias ácidas	Bueno
en escorias básicas	Favorable
en metales	Favorable
en condiciones más ácidas	insoluble

V.3 PROPIEDADES TERMICAS¹⁶.

Los datos que se muestran a continuación en la tabla 5.3, resaltan los niveles altos de resistencia al choque térmico y expansión térmica de la mullita a temperaturas altas.

Como material cerámico, la mullita tiene una utilidad potencial futura, como protección térmica en bordes de ataque de aviones, vehículos espaciales, propulsores y maquinaria de aviones.

Tabla 5.3 Propiedades térmicas de la mullita.

Propiedad	
Conductividad, 0 % de porosidad (cal/s/cm ² /°C./cm)	
a 100 °C.	0.0145
a 200 °C.	0.0132
a 400 °C.	0.0113
a 600 °C.	0.0103
a 800 °C.	0.0097
Expansión (x 10 ⁻⁶ /°C.)	
a 20-200 °C.	4.0
a 25-500°C.	4.63
a 25-1000 °C.	5.13
a 25-1500 °C.	5.62

V.4 PROPIEDADES ELECTRONICAS.

El alto funcionamiento de envases, como un requisito para la nueva generación de sistemas computarizados, toma lugar en el desarrollo de cerámicos con una baja constante dieléctrica y temperaturas bajas de sinterización. Como cerámico, la mullita, con una constante dieléctrica, $E = 6.7$, tiene resultados en un 17 % más bajo de señal de transmisión que la alúmina ($E = 9.8$)⁴⁷. Además de que la mullita tiene un bajo coeficiente de expansión térmica ($4 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. en el rango de 20°C a 200°C ., tabla 5.3), que es casi al del silicio. Por consiguiente, la mullita pura y la mullita basada en cerámicos vídriosos, emergen ahora como candidatos, en aplicaciones de envases de alto funcionamiento⁴⁸. La figura 5.2 muestra, un sistema de envases hecho de un cerámico multicapa, totalmente basado en mullita⁴⁹.

Recientes investigaciones han demostrado, que las reducciones de los valores de constantes dieléctricas, pueden llevarse a cabo, con mullita con un tanto por ciento de fase vítrea. Así existirán posibles reducciones a las temperaturas de sinterización y a partir de esto, la mullita, será un candidato para ser utilizada más como envase de piezas electrónicas.

V.5 PROPIEDADES OPTICAS.

El reciente interés en las propiedades ópticas de la mullita, ha sido enfocado, en la aplicación de material para ventanas, dentro del medio infrarrojo, con una porción en el espectro de 3 a 5 μm . en longitud de onda^{50, 51}. La figura 5.3 muestra y compara la transmitividad de la mullita con otros materiales cerámicos en el rango medio infrarrojo.

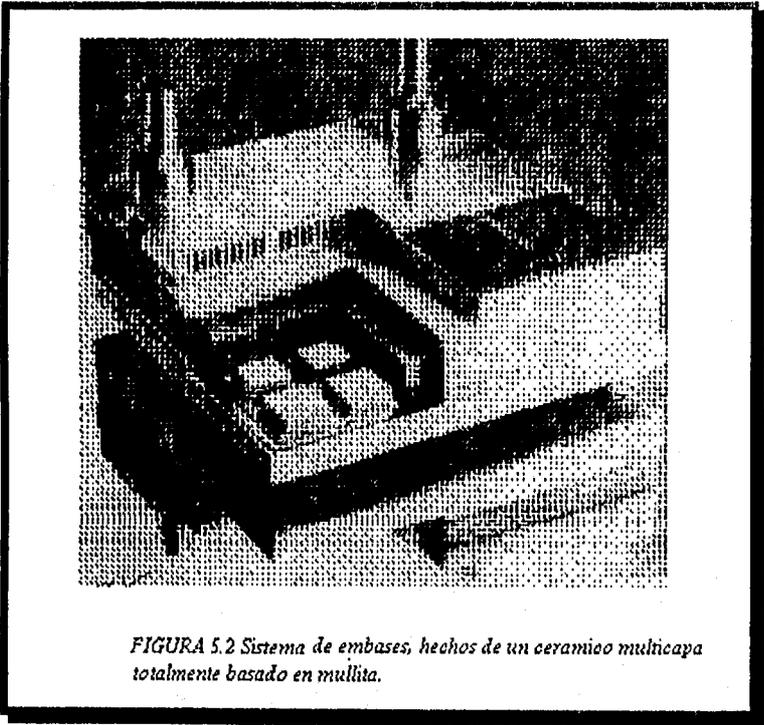


FIGURA 5.2 Sistema de embases, hechos de un cerámico multicapa totalmente basado en mullita.

La figura 5.3 demuestra, que la mullita comparada con otros materiales, es un material potencial para ventanas, debido a sus propiedades ópticas. Existen 2 características que son de significado: (1) La presencia de el 4.3 μm de la banda de absorción en el espectro de transmitancia de la mullita, y (2) El corte 5 μm , de ventanas de material de mullita, esta abajo del corte de otros materiales para ventanas. Como se discutirá más adelante, los 4.3 μm de absorción, aparecen asociados con defectos relacionados en el procesamiento y que pueden ser eliminados, pero el 5 μm de corte es intrínseco a la estructura de la mullita.

El ancho de banda de absorción centrado a 4.3 μm fue atribuido por Prochazka y Klug⁵² al silicio tetrahedral dentro de la mullita matriz (fig 5.3).

Estudios subsecuentes demuestran que esta banda es ausente, en mullita preparada con CVD- procesada de polvos y precursores polimericos monofasicos, pero es todavía presente en sistemas procesados con geles difasicos (figura 5.4)^{53, 54, 55}. Una cercana examinación de el proceso de sol-gel de mullita, demuestra inclusiones amorfas de tamaño nanométrico, dentro de las partículas de la mullita, que pueden ser responsables de la banda 4.3 μm .

La aplicación potencial de la transparencia infrarroja de la mullita, está principalmente como material para ventanas, y la más reciente, es la mullita combinada con Cr^{3+} . Esta combinación, es llevada a cabo en activadores ópticos, para ventanas luminescentes y activadores láser (fig. 5.5)^{56, 57}.

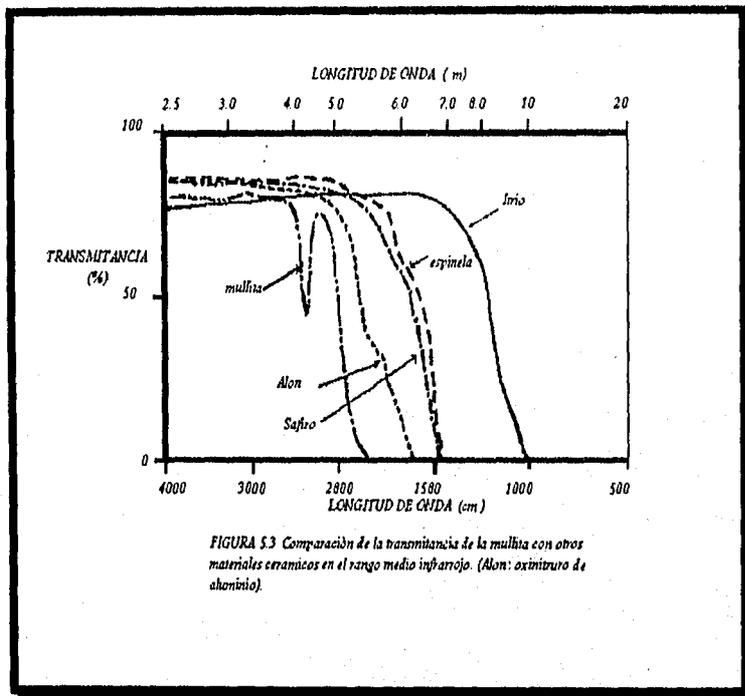
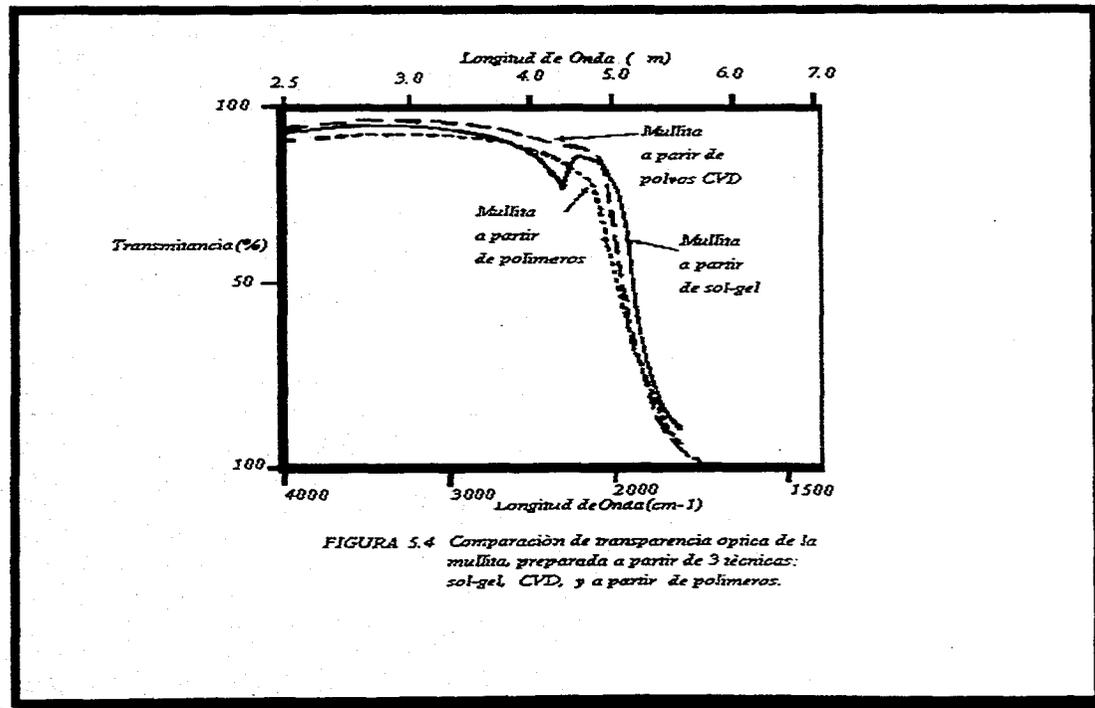
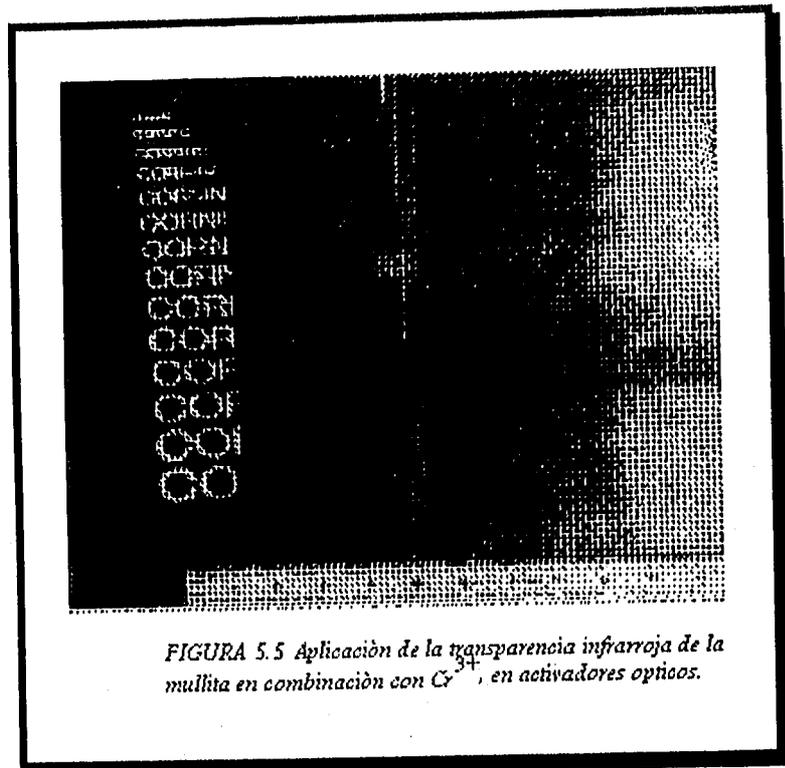


FIGURA 5.3 Comparación de la transmitancia de la mullita con otros materiales cerámicos en el rango medio infrarrojo. (Alon: oxitruero de aluminio).





CAPITULO VI
MERCADO DE LOS REFRACTARIOS DE
MULLITA.

MERCADO DE LOS REFRACTARIOS DE MULLITA.

Los productos refractarios más importantes que se elaboran en México son los ladrillos y otros materiales específicos conocidos como "especialidades". Los ladrillos se destinan a la elaboración de generadores de vapor, hornos, y ollas industriales, de los cuales los más importantes los de mullita. Las especialidades, por su parte, se emplean para el revestimiento y mantenimiento de hornos.

El proceso de producción de ladrillos, como ya se mencionó, se realiza a través de la transformación de recursos minerales, productos químicos y minerales calcinados y procesados.

Este capítulo describe la industria y su ubicación en el contexto nacional, mencionando la producción en el periodo comprendido de 5 años y las compañías que producen los refractarios de mullita.

VI.1 DESARROLLO DE LA INDUSTRIA NACIONAL DE REFRACTARIOS DE MULLITA⁵⁸.

La fabricación de refractarios en México se inició en 1945, con la elaboración de 10 productos. Durante el periodo de sustitución de importaciones, los fabricantes nacionales incorporaron a sus líneas de producción una serie de materiales refractarios que favorecieron su expansión.

De 1960 a 1980, se consolidaron las 7 principales compañías que fabrican este tipo de refractarios: Refractarios Green, Refractarios H.W. Flir, Barronex, Plíbrico de México, Zincamex, Refractarios Hidalgo y Refractarios Mexicanos.

De 1985 a 1989, este sector mostró una situación recesiva en su niveles de producción debido, fundamentalmente, a tres factores: descenso de las exportaciones mexicanas de refractarios a Estados Unidos por la disminución de la demanda en ese país; sustitución de ladrillos refractarios por otros materiales debido a los cambios tecnológicos y al acrecentamiento de su vida útil y, además, por pérdida de competitividad. En este período la utilización de la capacidad instalada descendió al 65 por ciento.

En 1990, la industria inició su recuperación y creció a una tasa anual de 7.3 %, alcanzando un volumen total de producción de casi 206 mil toneladas. En este mismo año se fabricaron en México 45 diferentes tipos de ladrillos refractarios.

La industria mexicana de refractarios exporta entre el 3 y el 8 por ciento de la fabricación total de sus productos. Los principales productos refractarios exportados se encuentran los sílico-aluminosos (mullita), dolomíticos y básicos. En 1990, México exportó 6.5 MDD de productos refractarios a Estados Unidos. Del total, el 81.9 %, 5.3 MDD se gravó con un arancel de 0.1 a 5 por ciento y el restante 18.2 %, 1.2 MDD, estuvo exento.

VI.2 COMPAÑÍAS QUE PRODUCEN REFRACTARIOS DE MULLITA⁵⁹.

La industria de refractarios es intensiva en capital debido a sus altos requerimientos de inversión. Actualmente, las empresas de este sector emplean alrededor de 2 mil personas.

La industria de refractarios tiene grandes potencialidades de desarrollo como abastecedora de industrias mexicanas con orientación hacia las industrias tales como las del vidrio, cemento y acero.

La siguiente tabla 6.1, muestra la producción en el periodo comprendido, entre 1985-1990, de refractarios más comunes en la industria. Esta fue realizada de acuerdo a las industrias fabricantes de refractarios en México.

TABLA 6.1

AÑO	TONELADAS		TOTAL
	SÍLICO	SÍLICO-ALUMINOSOS (MULLITA)	
1985	83,600	144,600	228,200
1986	64,300	117,700	182,000
1987	83,000	78,300	161,300
1988	87,600	109,700	197,300
1989	83,600	110,200	193,800
1990	91,300	114,400	205,700



Compañías que producen refractarios de mullita.

1º BARRO-MEX, S.A.

2º CINASA, (Compañía Nacional de Abrasivos S.A.).

3º FABRICANTES DE REFRACTARIOS S.A.

4º PLIBRICO DE MÉXICO.

5º REFRACTARIOS GREEN.

6º REFRACTARIOS H-W FLJR, S.A.

7º REFRACTARIOS H-W DE MÉXICO, S.A.

8º REFRACTARIOS HIDALGO, S.A.

9º REFRACTARIOS MEXICANOS.

10º REFRAK, S.A.

11º SIDERMEX, S.A.

12º ZINCAMEX.

CAPITULO VII
CONCLUSIONES.

CONCLUSIONES.

1.- Se concluye que la técnica de descomposición térmica de la caolinita para la elaboración de la mullita, es la mas utilizada a nivel industrial y además de ser segura y confiable para obtener mullita. Ya que la caolinita es el mineral de arcilla mas estudiado a nivel industrial, por estudios que se basan sobre los efectos de calor sobre él.

2.- La secuencia de reacción se propuso de la literatura (38, 39), siguiendose paso a paso la reacción por el método de difracción de rayos-X en forma cualitativa.

3.- De la estructura cristalina se concluye, por medio del método de rayos-X y su banco de datos que proporciona el difractometro, se determino que la mullita posee una estructura ortorrómbica, lo que significa que la reacción se llevo a cabo al pie de la letra.

4.- De acuerdo con las propiedades de la mullita se concluye, es un buen material para aplicaciones refractarias como de aplicaciones de dureza, como se puede apreciar la mullita, es en está época un material importante a nivel industrial ya que a partir de ella podemos obtener beneficios, que en el futuro serán aprovechables.

5.- De acuerdo con el estudio de mercado que se realizó se concluye:

La opción de producir mullita tanto a nivel industrial como a nivel laboratorio, es aceptable económicamente viable bajo la condición de que se produzca como especialidad. De los datos de estudio de mercado y sobre el consumo de energía en la fabricación de refractarios, se deduce su viabilidad.

BIBLIOGRAFIA.

1. Bowen, N. L., y Greig, *J. Am. Ceram. Soc.*, 7, 242 (1924).
2. Phelps, S. M., *Am. Refractories Inst., Tech. Bull.*, 6 (1926).
3. Bowen, N. L., y Anderson, O., *Am. J. Sci.*, 37, 488 (1914).
4. Greig, J. W., *Am. J. Sci.*, 13, 1-44 (1927); 13, 15, 133-54 (1927).
5. Norton, F. h., "*Refractories*", 3^{ra} ed., McGraw-Hill. N. Y., 1949.
6. Greaves-Walker, A. F., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 20, 213-18 (1941).
7. Wicken, O. M., "*Electric Furnace Steel Proc.*", 7, 212-17 (1949).
8. Werking, L. C., *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 30, N# 2, 40-44 (1953).
9. Chestres, J. H., "*Steelpant Refractories*" (2nd De.). The United Steel Co Ltd., Sheffield, Inglaterra (1957). pags. 119, 121, 136, 142, 144, 415, 422, 498-1.
10. Ferguson, R. F., "*Rewie of literature on laboratory slag test for refractories*". *Journal American Ceramic Society*, 11 (2), 90 (1928).
11. Simpson, H. E., "*Classified rewie of refractory slag test.*", *Journal American Ceramic society*. 15 (10) 536 (1932).
12. Hurst, T. L. y E. B. Read, "*Suvey of literature on slag test for refractory materials*", *journal american society* 25 (11) 283 julio (1942).

13. Hyslop, J. F., Stewart J. y Burns N., "*Corrosion and fluxing of refractory-glass mixtures*", Trans Brit. Cer. Soc. 46 (12) 377 (1947).
14. West Anthoni, "*Basic Solid State Chemistry.*", Editorial Wile, E.U A., 1984, Pags. 654-655.
15. "*Properties of Chemical Engineering Materials of Construction.*", Ind. Eng. Chem., 40, 1891-1902 (1948)
16. "*International Critical Tables*", vol II, Págs. 35-6 (1927).
17. "*Refractories*", General refractories Co., Filadelfia, 1949.
18. Chiochetti, V.L. y Henry E. C., *J. Am. Ceram. Soc.*, 36, N# 6, 180-84 (1953).
19. Weyl, W. A., "*Atomistic interpretation of the mechanism of solid state reactions and of sintering*", Cer. Age 60 (5), 28, noviembre (1952).
20. Petrie, Earl C, "*Notes on pyrometric cone equivalent determinations*", Bull. A. Cer. S. 20 (9) (1941).
21. Lee, H. C., *Ohio State Univ. Eng. Expt. Sta. News*, 19, N# 2, (april, 1947).
22. Hendryx, Dwight B., "*Control and segregation in dry grinding-brick & clay record*". 124 (1) 45 (1954).
23. Niagara, Screens (Gt. Brit.) Ltd., *Sraysfield Rd., Clay Hill, Enfield, Middx.*, Inglaterra. Pags. 262-I, 107-II, 43-II.
24. Barker, Perkins Ltd., *Engineers, Westwood Workes*, Peterborough, pags. 57-II.

25. " *Refractories, Glass, Ceramic Materials; Carbon and Graphite Products* " in *ASTM, Annual Book of ASTM Standards part 17*, 1981.
26. Phepls, S. M. " *Nomenclature for refractories* ", Amer. Refr. Inst. Tech. Bull. (6), diciembre (1926), pags. 288,290-II.
27. McDowell, J. S., " *A general view of the testing of refractories* ", Amer. Refr. Inst. Tech. Bull. (28), october (1928).
28. Campos oriz D., " *Refractarios del sistema Silice-Alúmina* ", Rev. Metal Cenim., vol. 16, (1980), núm. 6.
29. Budnikov, P. P., " *The Technology of Ceramics and Refractories* ", The Massachussets Institute of Techonology Press (1964).
30. " *Aspects of refractories with more than 50 % Al_2O_3* ", Refractories Journal (Comunicacion presentada a la reunión de la división de refractarios de la British Ceramic Society, abril 1977.
31. Singer, S. S., " *Ceramica Industrial* ", editorial Urmo, España 1979, pags: 98-99 y 204-205, tomo III.
32. " *Situación y desarrollo actual de los refractarios en el mundo* ". Técnica cerámica, No 97, 1980.
33. E. R. Segnit, " *Mullite Over Mullite* ", Proc. R. August. Chem. Inst., 38, 281-85 (1971).
34. Kingery, W. D., " *Phase Diagrams for Ceramists* ", American Ceramic Society, Columbus, Ohio, VOL. 1, 1964; VOL. 2, 1969; VOL. 3, 1975; VOL. 4, 1981.

35. Okada, K. and Otsuka N., " *Characterization of the Spinel Phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Xerogels and the formation Process of mullite* ", J. Am. Ceram. Soc., 69 (9) 652-656 (1986).
36. Bray, J. L., " *Metallurgia extractiva de los metales no férreos*", Interciencia, Madrid (1962).
37. Hawkes, W. H., " *The Production of synthetic Mullite* ", Trans. Brit. Ceram. Soc. 61 (1962) 689.
38. Austin, George T., " *Manual de los Procesos Químicas en la Industria* ", McGraw-hill, 5a Edición, pags 179-182.
39. Leonard, A. J., " *Structural Analysis of the Transition Phases in the Kaollinite-Mullite Thermal Sequence* ", Journal American Ceramic Society, Vol. 60, N# 1-2, 37-43 (1977).
40. Norton, F. H., " *Ceramicos Finos* ", Editorial McGraw-Hill, New York 1986, pags. 234-241.
41. Weber, J. N., and Roy R., " *Dehydroxylation of the Kaollinita, Dickite, and Hallosite* ", Journal American Ceramic Society, 48, 309 (1965).
42. Brindley, G. W. and Nakahira M., " *Kinetics of Dehidroxilation of Kaollinite and Hallosite* ", J. Amer. Ceram. Soc., 40, 346 (1957).
43. Kumazawa S., Kanizaki S. and Tabata H. " *Influence of Chemical Composition on the Mechanical Properties of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Ceramics* ", 95 (1) 85-91 (1988).

44. Kumazawa, T., Ohia S., Kanzaki S. and Nakagawa, " *Mechanical Properties of mullite-cristobalite Composite* ", pag.34, The ceramic., Society of Japan Tokio, 1990.
45. W. Kronert and H. Buhl, " *On the Melting Behavior of Mullite (part I)*, " interCeramic, 27 (1) 68-72 (1978).
46. R. F. Davis and J. A. Pask, High Temperature Oxides. Academic Press, New York, 1971.
47. Gress, E. A., Roldan J. M., Bailey P. J. and Goo E., " *Microstructure and Dielectric Properties of the mullite ceramics* ", pp 167-172 in ceramic transactions, vol. 15, Journal American Ceramic Society 1990.
48. Kanzaki, S., Ohashi M., Tabata H., Kurihara T., and Wakabayashi, " *Mullite-Silica Ceramics for insulating Substrate Material* ", pp 289-99 in ceramic Transaction, vol. 6, Mullite and Mullite matrix Composites. Editad by Journal American Ceramic Society 1990.
49. Tummla, R.R., " *Ceramic and Glass-Ceramic Packaging in the 1990s* " J. Amer. Ceram. Soc., 74(5) 895-908 (1991).
50. Musikant, S., " *Development of a New Family of improved infrared Dome Ceramics Emerging Opt. Mater*", Proc. SPIE, 297, 2-12 (1981).
51. Gentilman, R. L., " *Current and Emerging Materials for 3-5 Micron IR Transmission*, " Infrared Opt. Transm. Mater., Proc., SPIE, 683, 2-11 (1986).
52. Prochazka, S. and Klug F. J. " *Infrared-Transparent Mullite Ceramic*, " J. Am. Ceram. Soc., 66 (12) 874-80 (1983).

53. Lannutti, J. J. and Aksay " *Evolution of mullite from Inorganic Polymers* ", unpublished work.
54. Shinohara, N., Dabbs D. M., and Aksay, " *Infrared Transparent Mullite through Densification of Monolithic Gels at 1250 °C* ", infrared Opt. Transm. Mater., Proc. SPIE, 683 19-24 (1986).
55. Richards, E. A., Goobrake C. J. and Sowman H. G., " *Reactions and Microstruture Development in Mullite Fibers* ", J. Am. Ceram. Soc., 74 (10) 2404-409 (1991).
56. Andrews, L. J., Beall G. H., and Lempicki, " *Luminescent of Cr³⁺ in mullite Transparent Glass-Ceramics*," J. Lumin., 36, 65-74 (1986).
57. Woitowicz, A. J. and Chin T. C., " *Spectroscopic Characteristics of Chromium-Doped Mullite Glass-Ceramics*," IEEE, J. Quantum Electron., 24 (6) 1109-13 (1988).
58. " *Desarrollo actual de la industria de los refractarios* ", Monografía del acuerdo del tratado de libre comercio en la industria de los refractarios, México 1990, pags. 3-7.
59. " *Productos generales para uso industrial materiales refractarios-refractarios de mullita clasificación* ", Norma Oficial Mexicana, NOM-0-29-1988., Secretaría de Comercio y Fomento Industrial.