

LA ELECCION DE LOS MATERIALES REFRACTARIOS

Fernando LLAVONA M*

RESUMEN

Se trata de dar una visión general sobre los refractarios, resaltando la importancia que éstos tienen en los procesos industriales.

Tiene una segunda parte que amplía con un caso práctico las ideas expuestas e indica cómo se procedió a la elección de un refractario para un horno de sulfuro sódico.

INTRODUCCION

En la mayoría de las industrias - porque son la mayoría las que necesitan de cualquiera de las variadas manifestaciones de la energía térmica - hay un elemento auxiliar de la producción, en algunos casos tan importante como la materia prima, al que hasta hace muy poco no se valoró como corresponde: es el material refractario.

Los materiales refractarios permiten los procesos industriales, participan en ellos y pueden ser un factor importante en su rentabilidad.

Cada vez se van racionalizando y aprovechando más los procesos industriales, empujados por el desarrollo económico competitivo de todas las naciones. Paralelamente se va exigiendo a cada una de las fases del proceso una productividad mayor y para ello hay que reducir al mínimo los tiempos muertos dedicados a reparación o recambio de los medios auxiliares. Por tanto, se deben imponer a éstos unas exigencias de calidad muy severas. Los materiales refractarios, como elementos auxiliares de la máxima importancia, también evolucionan de acuerdo con estas exigencias.

Hace algún tiempo los materiales refractarios moldeados sólo se conocían como una especie de tierras, en el mejor de los casos cerámicas, que revistiendo los hornos hacían posible que se pudieran alcanzar en ellos las temperaturas requeridas por el proceso industrial. El desarrollo de las grandes indus-

*Jefe de Producción y Jefe del Laboratorio de la Planta de Padre Hurtado de Refractarios Lota Green S.A.

trias siderúrgica y química implicó un estudio más amplio de los materiales refractarios. Los antiguos productos nacidos de las arcillas cerámicas siguen empleándose, pero la especialización de las funciones hizo surgir una vasta gama de refractarios que cubre un amplio capítulo de la ingeniería química.

Es creencia un tanto generalizada que a los materiales refractarios solamente debe exigírseles que resistan las temperaturas que demanda el proceso industrial en que intervienen, y por esto es frecuente que el usuario al hacer la elección del refractario solamente tenga en cuenta esta cualidad (que generalmente se denomina refractariedad). Sin embargo, si partimos de la base evidente de que queremos que el refractario sea lo más duradero posible, necesitamos tener presente siempre, al elegirlo, todo el proceso en el que interviene como tal refractario. Así, como material de construcción que es, está sometido a unas sollicitaciones mecánicas que dependen de la naturaleza de la construcción y que por lo tanto deben ser consideradas a la temperatura de trabajo. También debemos considerar la interacción con el refractario de las materias tratadas en el proceso de fabricación: en este punto, solamente la experimentación suele dar una norma definitiva. Por último es necesario hacer un estudio económico conjugando los costos del material refractario, la productividad perdida por los paros por cambios del revestimiento, los tiempos improductivos en el calentamiento y enfriamiento de la nueva masa refractaria, el costo de las calorías desperdiciadas en ese calentamiento, etc.

Las características que en sus catálogos dan los fabricantes para sus productos, están encaminadas a que el usuario haga una buena elección. Generalmente se dan de acuerdo con las normas establecidas por los diferentes países (DIN, UNE, ASTM, AFNOR, etc), que si bien se diferencian en cuanto a los procedimientos de ensayo y en el significado cuantitativo de los resultados, casi todas coinciden en las cualidades a apreciar. Son éstas de varios tipos: 1) Las que dan orientación sobre la refractariedad, como son el punto de fusión, la resistencia bajo carga en caliente, etc. 2) Las que indican sus características mecánicas, como resistencias en frío, resistencia a los cambios bruscos de temperatura o desgarramiento térmico, etc. 3) Las que permiten, de alguna manera, el conocimiento de la estructura interna, como son la porosidad, la contracción y dilatación permanente, el peso específico real y aparente, etc. Y 4) Las que permiten apreciar su comportamiento químico, como composición química y resistencia a materias sólidas y líquidas a elevada temperatura.

Las ya mencionadas normas dan también índices de calidad y orientación encaminados a una elección conveniente considerando todas las características.

Los materiales refractarios fueron primeramente meras sustancias refractarias como arenas arcillosas, las célebres dinas, pizarras, etc., que se empleaban en su estado natural o bien con muy pequeña cantidad de aglomerantes,

pero sin cocción. Aún hoy se emplean en algunos hornos de cubilote revestimientos de dovelas hechas de piedras cuarcíticas, con resultados excelentes. Se siguió después con los productos cocidos de tipos sílico-aluminoso constituidos principalmente por arcillas refractarias, que se fabricaban sin más que cocerlas y sin adición alguna de sustancias previamente cocidas. Cuando se hizo esta adición se llegó a la fabricación de los ladrillos denominados de chamota.

Los ladrillos de chamota abrieron una técnica más compleja en la fabricación de los materiales refractarios. Se vio que la presión con que fuesen moldeadas las diferentes formas, los tamaños de grano y su distribución cuantitativa en la mezcla, la humedad con que fuese amasada la pasta, etc., tienen gran influencia en las cualidades de los refractarios. Esta comprobación motivó el empleo de controles de granulometrías y humedades y de prensas hidráulicas de gran potencia, en la técnica de la fabricación.

Los ya mencionados excelentes resultados de las piedras cuarcíticas, como revestimiento de los hornos de fundición, estimularon el estudio de la sílice como material refractario, y prosiguiendo este camino se llegó a la fabricación de ladrillos de sílice que, para diferenciarlos de los chamota, se comenzaron a llamar ácidos. Evidentemente la sílice, (SiO_2), manifiesta su carácter ácido cuando estos materiales refractarios reaccionan en el curso del proceso en que se ven implicados. Esta reacción y sus consecuencias limitan el uso de este tipo de material. Además la presencia del silicio en algunos procesos metalúrgicos es indispensable.

Al ser tenido en cuenta el carácter químico de las interacciones del material refractario y el del proceso industrial, se buscaron materiales que fuesen básicos. Se llegó así a cubrir la gama de las posibilidades de reacción, según la naturaleza química de la materia del proceso industrial, lo que permite escoger el material refractario adecuado a cada caso. En la investigación de sustancias refractarias neutras y básicas, se crearon refractarios con contenido de alúmina más elevado, procedentes de sustancias que tuviesen esos altos contenidos en alúmina, como la bauxita, la silimanita etc; también se enriquecieron los tipos de refractarios normales de chamota con la adición de alúmina pura obtenida de las bauxitas. La tendencia en este sentido es obtener un contenido elevado de mullita, forma cristalográfica de la combinación sílice-alúmina que presenta excelentes características refractarias.

Para completar, desde el punto de vista químico, la gama de refractarios, se estudiaron óxidos refractarios y se fabricaron los refractarios que en algunos países aún denominan especiales y que están hechos a base de cromita, magnesita, carburo de silicio, silicato y óxido de zirconio, etc.

Junto al estudio de estos nuevos refractarios se mejoraron los medios y

el procedimiento de fabricación de los ya conocidos, obteniéndose características más especializadas y adaptadas a las demandas de los también cada día más especializados procesos industriales. En la actualidad se fabrican refractarios específicos para gran número de industrias, como la del vidrio, la metalúrgica, la del cemento, la química, etc., y cuanto más especializada sea su fabricación mejor será su rendimiento.

No son ajenos al campo del refractario los descubrimientos atómicos y espaciales, los cuales también demandaron a esta industria productos que permitiesen su desarrollo. Se respondió satisfactoriamente a estas demandas al crear las aleaciones metálicas de alta refractariedad, los "cermets" y los refractarios superligeros.

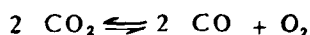
En esta especie de rápida visión del campo del refractario no pretendemos otra cosa que destacar el importante papel que el refractario desempeña en la industria, esbozar ideas que muevan a los técnicos al estudio concreto del caso en que ellos se vean envueltos y estimular una colaboración entre el usuario y el fabricante de refractarios, que permitiendo el conocimiento de las necesidades mutuas, les lleve a beneficios también mutuos.

En la experiencia del autor, como refractarista, hay un caso que bien pudiera servir como ejemplo de cómo se debe proceder en casos en que la escasa literatura técnica sobre refractarios no da ninguna orientación para elegir el apropiado.

Se trataba de una empresa dedicada a la fabricación de productos químicos. En sus hornos rotativos periódicos de obtención de sulfuro sódico, el material refractario no duraba el tiempo mínimo que hiciese rentable la operación. Se achacaba a mala calidad del refractario; pero, después de estudiar el caso, se pudo demostrar que resultaba adecuado emplear otro refractario que considerado aisladamente tenía unas características inferiores y, por tanto de menor precio. Paso a exponer el caso.

El proceso de producción de sulfuro sódico está basado en la reducción del sulfato sódico con carbón a temperatura de 850 a 1.000°C.

En este proceso - considerando solamente aquellas reacciones que puedan tener influencia en la duración del refractario - generalmente se añade más carbón del necesario para poder llevar a cabo una reducción total, con lo cual se introduce en el proceso la reacción de equilibrio:



A la temperatura de 1.000°C el equilibrio se establece con una proporción de:

CO_2 de 6 a 0,34 %

CO de 94 a 99,3 %

Durante el proceso, una cantidad del sulfuro producido se volatiliza como H_2S , produciéndose también CO_2 y SO_2 , y en la masa fundida hay cantidades de CO , Na_2 y polisulfuro sódico.

Durante el período de carga del material y durante su reacción en el horno, el refractario está sujeto a sollicitaciones mecánicas ya que, como dijimos al comienzo, se trata de hornos rotativos.

Resumamos entonces todas las acciones que van a influir desfavorablemente en la duración del refractario:

Acciones químicas:

Del sulfuro sódico fundido

Del monóxido de carbono

Del sulfato sódico

Acciones mecánicas:

Abrasión por el movimiento

Fluctuación de la temperatura

Impregnación de escorias procedentes de la ceniza del carbón.

Consideremos individualmente los efectos de estas acciones y posteriormente deduciremos las características que se deben buscar para el refractario.

a) Acción del sulfuro sódico fundido. De las acciones químicas nocivas fue la de este material, por ser el fundamental en el proceso, la que investigamos con más detalle. Ensayamos sobre probetas de distintos materiales refractarios y comprobamos que la refractariedad de los materiales sílico-aluminosos quedaba afectada con un descenso aproximado de $200^{\circ}C$ en presencia del SNa_2 , así como también su resistividad química aumentaba al aumentar el contenido de alúmina de las diferentes calidades del refractario.

El examen microscópico en lámina delgada del material atacado nos mostró que es en la matriz del ladrillo donde sufre principalmente el ataque, y en menor proporción en los granos de chamota. En los poros cercanos a la superficie de contacto del ladrillo con la masa fundida, observamos formaciones de pequeños nódulos de mullita. Esto explicaría por qué el análisis químico del material, después de uso, nos mostró impregnaciones apreciables, ya que la formación de una cantidad considerable de mullita en la zona de interacción no permite el ataque del material por la masa fundida.

En consecuencia con lo anterior se aconsejó refractarios de elevada refractariedad, de contenido en alúmina no menor del 40% al mismo tiempo que de una porosidad mínima para presentar una superficie de ataque químico lo menor posible, impidiendo la progresión a través de los poros hacia el interior de la pieza.

b) Acción del monóxido de carbono. Para los que están habituados a los pro-

cesos industriales en los que, por alguna circunstancia, se halla presente el monóxido de carbono, es bien conocida la acción desintegradora que éste ejerce por deposición de carbono libre. Este efecto se agrava en los puntos en que la pieza de refractario presente concentraciones de hierro, ya que en este caso la desintegración tiene lugar a temperaturas del orden de los 400°C.

Para evitar esta acción debería llevarse la reacción de tal manera que hubiese una formación mínima de monóxido, así como también que la cara del refractario en contacto con el producto fuese lo más lisa y sin poros.

c) Acción del sulfato sódico. Parecía en principio que no sería muy destructiva pero se vio que donde actuaba era con preferencia sobre la mullita, lo que anulaba un tanto los efectos de un alto contenido en alúmina. De todas maneras, según las conclusiones a que llegan W.A. Lambertsen y sus colaboradores (J. Am. Ceram. Soc. vol 37, nº 7, 1952, pp. 161-165) la acción es menos intensa sobre la alúmina pura.

En este caso sólo vemos como favorable la disminución de la porosidad en el refractario.

d) Acciones mecánicas. Considerando en conjunto todas las expuestas, la experiencia nos demostró que en esta clase de hornos son aconsejables materiales con una resistencia mecánica en frío mayor de 200 kg/cm² y con una resistencia a la compresión en caliente, según la norma DIN 1.064, mayor de 1.350°C; en cuanto a su compacidad, determinada por la variación de dimensiones después de calentado a 1.400°C durante una hora, debe ser menor del 0,5%.

Considerando todas las exigencias expuestas en los apartados anteriores, hicimos también ensayos sobre materiales de sílice, de magnesita, de cromomagnesita y de carbono, y encontramos que los silíceos, los de carbono y los de cromomagnesita fueron altamente resistentes al ataque químico. Los de magnesita tienen el inconveniente de su baja resistencia al desgarramiento térmico. Los de sílice presentaron mayor resistividad cuanto más baja fue su densidad (grado de transformación de la sílice). Para completar el ensayo de todos los materiales disponibles, ensayamos materiales de fosterita los cuales fueron prácticamente inertes a la acción del sulfuro sódico fundido.

Evidentemente el precio de venta del material a obtener en el proceso industrial, en este caso el sulfuro sódico, limitaba considerablemente el campo de aplicación de los materiales estudiados en este informe: por esto se rechazaron los materiales de magnesita y fosterita. Por lo tanto, y visto que solamente era posible el empleo de materiales refractarios tradicionales, se aconsejó el empleo de refractarios de un contenido de alúmina del orden del 45% con una porosidad mínima, determinada por una capacidad de absorción de agua menor del 8% y una resistencia mecánica en frío mayor de 200 kg/cm².

Creemos que el camino seguido en el caso anterior puede servir de norma

general de cómo proceder para escoger un refractario. Desde luego que en el caso de industrias para las que se fabrican especialmente refractarios (vidrio, cemento, etc.) el problema de la elección es de otro tipo, pero para las industrias que por su volumen o desarrollo, no cuentan con un refractario especialmente pensado para ellas, una elección cuidadosa es necesaria y en muchos casos decisiva.

En el caso de industrias u operaciones de las cuales hay suficiente literatura relativa a los refractarios que emplean, se pueden omitir las pruebas y ensayos, pero en caso contrario, o en el caso de que los tipos de refractarios disponibles en el mercado sean limitados, las pruebas son indispensables.

La forma de hacerlas con el mejor rendimiento, es con el asesoramiento o en combinación con los fabricantes de refractarios.

Pero después de todo lo expuesto, no quedaríamos tranquilos sin dar una norma práctica, que casi es obsesiva en nuestra mente, porque a través de toda nuestra experiencia profesional nos hemos convencido de su efectividad.

Es verdaderamente importante para el usuario de los materiales refractarios una meticulosa y escrupulosa construcción, cuidando que las juntas entre las diferentes piezas no sean superiores a 1,5 mm, que cada hilada de piezas esté a nivel, que hayan sido muy bien estudiadas todas las dilataciones y perfectamente compensados todos los movimientos que en los calentamientos y enfriamientos debe sufrir toda la obra. Hay casos en que un revestimiento de calidad corriente tiene una duración mayor que otro de excelente calidad, si el primero fue cuidadosamente montado y el segundo con negligencia. El montaje de los revestimientos en las empresas con avanzada productividad está encomendado a personal especializado en esos menesteres y sometido a vigilancia continua.

SELECTION OF REFRACTORIES

SUMMARY:

A general outline on refractories is given bringing out their influence in industrial processes.

On the second part, it presents a practical example of the application of the displayed ideas and shows how the selection was made in the case of a refractory for a sodium sulphide oven.