

24. 10



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

REFRACTARIOS USADOS EN HORNOS
METALÚRGICOS



TRABAJO MONOGRÁFICO
que Para Obtener el Título de
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO
PRESENTA

SALVADOR JIMÉNEZ GARCÍA



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 está 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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

CONTENIDO

	Pag
CAPITULO 1.- INTRODUCCION	1
CAPITULO 2.- ORGANIZACION	3
2.1.- ORGANIZACION	3
2.2.- PLAN DE NEGOCIO	17
2.3.- FINANCIACION	18
2.4.- ORGANIZACION DE CALIDAD	24
CAPITULO 3.- SISTEMAS Y MATERIAS DE LOS PROCESOS DE LA INDUSTRIA	50
3.1.- SISTEMAS DE CONTROL DE CALIDAD	50
3.2.- SISTEMAS DE CONTROL DE CALIDAD	54
3.3.- SISTEMAS DE CALIDAD	56
3.4.- INSPECCION	57
CAPITULO 4.- MATERIALES Y MANUFACTURA DE MATERIAS PARA LA INDUMENTA INDUMENTA	60
4.1.- TIPO DE TELA	60
4.2.- TIPO DE TELA	66
4.3.- TIPO DE TELA	68
4.4.- TIPO DE TELA	68
4.5.- TIPO DE TELA	73
4.6.- TIPO DE TELA	75
4.7.- TIPO DE TELA	79
4.8.- TIPO DE TELA	80
4.9.- TIPO DE TELA	84
CAPITULO 5.- METODOS DE INVESTIGACION	91
5.1.- METODOS DE INVESTIGACION	91
5.2.- METODOS DE INVESTIGACION	91
5.3.- METODOS DE INVESTIGACION	92
5.4.- METODOS DE INVESTIGACION	93
5.5.- METODOS DE INVESTIGACION	94
CAPITULO 6.- CALIDAD DE LA INDUSTRIA	95
CAPITULO 7.- BIBLIOGRAFIA	97

1.- INTRODUCCION.

El presente trabajo es un intento para especificar los materiales refractarios usados en los hornos metalúrgicos de la industria siderúrgica, en él se trata de dar una vista general a los diferentes refractarios que se han desarrollado a través de la historia, hasta los tiempos actuales.

Además bien, si a nos para las personas que nos dedicamos a esta rama de la ciencia, es natural hallar en muchas ocasiones de procesos que, a la par que involucran el uso de temperaturas elevadas, acarrea problemas de desgaste en muchas de las partes de un equipo, y uno de las partes principales de desgaste en un horno metalúrgico, son los revestimientos refractarios.

Pues bien, aunque este trabajo no pretende ser una solución a los problemas que trae consigo un proceso siderúrgico determinado, si trata de ser una guía para las personas que se interesen en los materiales refractarios utilizados en la industria siderúrgica, en base a una recopilación de datos e investigaciones lo más recientes posibles.

El capítulo 2 de este trabajo, está enfocado a dar una panorámica lo más amplia posible de la situación y la problemática de los materiales refractarios desde el punto de vista de su manufactura y control de calidad.

El tercer capítulo nos muestra, en forma general, los problemas económicos que enfrenta esta industria a nivel mundial.

El cuarto capítulo se refiere a las especificaciones de los refractarios utilizados en la industria siderúrgica. Aquí veremos los principales hornos, los refractarios utilizados en determinado lugar de los mismos, así como las especificaciones de dichos refractarios. Estas especificaciones se encuentran resumidas en una serie de tablas, para cuya construcción se requirió a las investigaciones hechas por especialistas en la materia.

Una última frase en que éste no es un trabajo que trata de problemas de diseño, sino más bien, es trabajo en el cual se dan las posibilidades del uso de materiales refractarios basándose en las especificaciones de los mismos y tomando en cuenta el desgaste de los revestimientos debido a las condiciones de trabajo que aparecen en un proceso siderúrgico determinado.

Al fin, se trata de dar criterios para el uso de un refractario determinado en base a sus propiedades físicas y químicas y no del modo de construcción del revestimiento de un horno, lo cual implicaría, desde un punto de vista personal, cierta experiencia en el trato con estos hornos.

Por último, debe aclararse que los procesos que aquí aparecen, no han sido desarrollados en forma detallada ya que este trabajo no trata de los procesos de obtención del acero en sí, sino de los refractarios utilizados en los hornos siderúrgicos. Es por eso que los procesos se dan a grandes rasgos, con el único fin de visualizar las principales propiedades de los mismos, por lo que, con base a eso, dar los criterios de selección del material refractario más adecuado al mismo.

2.- GENERALIDADES

Materiales Refractarios.— Se han definido a los materiales refractarios de diversas formas, pero de todas las definiciones dadas hasta ahora, el término común de resistencia a las altas temperaturas aparece invariablemente, sin embargo, una definición muy completa es la que aparece en THE REFRACTORIES INSTITUTE (TRI Publication 7901 : 1984) :

" Los refractarios son materiales resistentes al calor cuyo objeto es proporcionar la estructura o revestimiento para los hornos y reactores de alta temperatura. Además, con el fin de resistir los esfuerzos térmicos y otros fenómenos producidos por el calor, estos deben tener estabilidad física contra el desgasate y la corrosión por agentes químicos."

Esta definición identifica correctamente las características fundamentales de los refractarios, su capacidad para contener sustancias a altas temperaturas para fines útiles y la forma de hacer un refractario, la cual comprende una amplia gama de materiales que deben tener las características antes mencionadas, en varios grados, por varios períodos de tiempo y bajo variadas condiciones de uso.

2.1.- CLASIFICACION:

Los refractarios son clasificados según la SIC (Standard Industrial Classification) en dos grandes grupos: refractarios arcillosos y refractarios no arcillosos, la tabla # 1 nos muestra los diferentes tipos de refractarios de acuerdo a esta clasificación:

TABLA # 1

(TRI Publication 7901 : 1984)

REFRACTARIOS ARCILLOSOS	REFRACTARIOS NO ARCILLOSOS
Arcillos refractarios	Sílico
Semisílico	Rúnicos
Alta sílice	Carburo de silicio
Aislantes	Mullita
De cuchara	Zircón
	Fibras cerámicas
	Otros

Cabe señalar que al igual que con la definición de refractarios, la clasificación también tiene variantes, una de ellas se da en la tabla # 2.

TABLA # 2

REFRACTARIOS PRINCIPALES	REFRACTARIOS ESPECIALES
Arcillas refractorias	Carbón y circonita
Alta alúmina	Carburo de silicio
Óflico	Carbón
Húmico	Fibras refractorias
Aislantes	Oxidos puros
	Nitruro de silicio
	Frenos en caliente

Referencia: Current trends in the use of basic and insulating refractories. Padgett and Hodson, Metallurgia June 1950.

Sin embargo, una clasificación más apropiada para este trabajo, es la clasificación metalúrgica.

TABLA # 3

CLASIFICACION METALURGICA DE LOS REFRACTARIOS

- Refractarios ácidos.- Son aquellos que están formados por óxidos ácidos total o parcialmente. El material más usado es la óflico.
- Refractarios básicos.- Son aquellos que están formados por óxidos básicos total o parcialmente. El material más usado es la calcita.
- Refractarios neutros.- Son aquellos que están formados por óxidos básicos y ácidos (cromita, circonita, circonita, alta alúmina).
- Refractarios inertes.- Estos refractarios no tienen carácter ácido ni básico y por esta razón resisten mejor la corrosión de escorias (SiC y C).

Ahora bien, el hecho de que existan diversas clasificaciones, y el que nosotros adoptamos la clasificación metalúrgica, por así convenir a este estudio, no otorga el derecho de estudiar a los refractarios sin método, es más, las diferentes clasificaciones nos

siguiera el uso de una matriz \bar{R} para estudiar a los refractarios desde su perfil tecnológico. Así, se busca y variará de un a los refractarios que optimizan una operación específica. En este documento se abarca desde el 1900 hasta la fecha, nuevos materiales y nuevos sistemas de sus introducciones. Así pues, debido a que el objetivo principal de este trabajo es el de conformar criterios para el uso adecuado de los refractarios en los hornos siderúrgicos, el perfil a seguir para el siguiente:

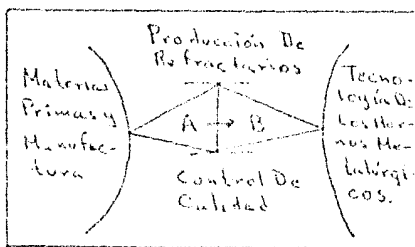


Figura # 1.- Estructura de la tecnología de refractarios en siderurgia (referencia: Ro-cent, trad. de la Japonesa Refractarios Tech. Takachi Kagaku, Trans ISIJ, Vol. 21, 1981)

En un principio se creía que la tecnología refractaria dependía casi por completo de la materia prima, asegurando una buena calidad de la materia prima era el factor clave para la manufactura de un buen producto, esta tecnología corresponde a la parte A de la figura # 1, sin embargo, la naturaleza de la tecnología de los refractarios ha cambiado desde los últimos años y ahora se preocupando por las aplicaciones tecnológicas, lo cual se agrupa en la parte B de la misma figura.

De acuerdo a lo antes planteado, comenzaremos por estudiar la parte A de la figura # 1 y después la parte B, la cual involucra el estudio de los refractarios utilizados en la industria metalúrgica ferrosa.

Así pues, procederemos a estudiar los refractarios como sigue: (Aclaración: este estudio, se basa en el perfil tecnológico de la figura # 1 y no en las diferentes clasificaciones que se han dado en este trabajo)

3) Arcillas refractarias:

i) Antecedentes históricos.- Los primeros refractarios industriales fueron rocas con una composición altamente silicea y arenas, mismas que se usaron para los primeros hornos de fierro, desde 1645 hasta 1830. Conforme el tamaño y la complejidad de los hornos creció y el precio de la resina fue mayor, se fue volviendo en la el uso de piezras artificiales, llamadas ladrillos. Estos ladrillos se fabricaban a partir de bloques de arcilla y mostraban resistencia al calor intenso. Estas arcillas fueron llamadas arcillas refractarias, para distinguirlas de los materiales usados en la manufactura de ladrillos para la construcción.

ii) Localización.- Las arcillas refractarias están ampliamente distribuidas en todo el mundo.

iii) Materia prima y composición.- El principal constituyente de las arcillas refractarias es la alúmina ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), con pequeñas cantidades de otros óxidos de arcilla, óxido de calcio, óxido de fierro y sílice. Las arcillas pueden ser usadas en bruto o después de ser calcinadas. Estas arcillas pueden ser de tamaño grueso o tierra fina para incorporarlos a una mezcla refractaria. Las siguientes tablas nos dan una idea de la composición típica de varios materiales arcillosos:

Tabla # 4
ARCILLAS DE CRISTALINAS

ARCILLA	Al	Si	Fe	Ca	
	% DE FIERRO DE OXIDO				
1	18.1	8.14	1.0	5.2	0.2
2	15.3	1.0	3.1	8.3	1.0
3	19.1	0.20	1.8	7.6	0.8
4	26.3	1.35	3.0	12.0	3.0
5	13.4	2.15	1.6	6.7	3.8
6	12.0	1.25	1.6	8.4	7.0
7	14.5	0.48	2.9	9.2	8.8

8	27.8	0.15	1.4	7.2	8.0
9	13.2	1.6	4.0	6.6	15.0
10	16.1	0.52	1.7	7.5	15.4

(Referencia: Meensbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays. Maniatis-Simeopoulos-Kostikas, Journal of the Am Cer Soc, Vol. 64, No.5, 1961, Tablas # 4, #5, #6, #7).

TABLA # 5

CONSTITUYENTES	ARCILLAS CALCINADAS	
	ARCILLA 1	ARCILLA 2
Na ₂ O	0.38%	0.60%
H ₂ O	2.40	2.50
Al ₂ O ₃	20.80	9.70
SiO ₂	54.20	36.10
K ₂ O	2.45	1.70
Fe ₂ O ₃	8.70	4.80
CaO	0.98	22.20
Pérdidas por ignición	9.90	22.10

TABLA # 6

CONSTITUYENTES	LADRILLAS DE ARCILLAS CALCINADAS	
	ARCILLA 1	ARCILLA 2
SiO ₂	58.25%	54.58%
Al ₂ O ₃	19.60	29.34
CaO	0.68	0.38
MgO	1.19	0.29
FeO	3.56	0.48
Fe ₂ O ₃	3.90	1.40
TiO ₂	0.58	1.71
Na ₂ O	0.51	0.30

K ₂ O	3.30	1.43
S	0.052	0.35
C	0.63	0.27
Pérdidas por ignición	7.62	9.68

iv) Propiedades generales.— La arcilla refractaria es un agregado mineral rocoso o terrazo el cual tiene como constituyente principal un silicato de aluminio hidratado, con o sin sílice libre, plástica o moldeable cuando se humedece y pulveriza, rígido cuando se seca posteriormente y de refractariedad adecuada para usarse en productos refractarios comerciales. Los refractarios de este material se clasifican de acuerdo a su resistencia a las altas temperaturas (refractariedad) como sigue:

- Refractarios de baja calidad.— Son materiales con un cono pirométrico no menor de 15 (1400°C). Materiales con cono pirométrico menor de 15 se consideran no refractarios.
- Refractarios de calidad media.— Son materiales con un cono pirométrico no menor de 29 (1600°C), un contenido de alúmina es menor de 36%.
- Refractarios de alta calidad.— Son materiales con un cono pirométrico no menor de 30 (1700°C) y un contenido de alúmina entre 36 y 40%.
- Refractarios de calidad superior.— Son materiales que contienen entre 40 y 44% de alúmina y son los más refractarios de entre tales los mencionados.

La tabla # 7 nos da una idea de las propiedades de estos refractarios:

TABLA # 7

PROPIEDADES DE ARCILLAS REFRACTARIAS

INDICADOR	BAJA CALIDAD	CALIDAD INT	ALTA CALIDAD	CALIDAD SUPERIOR
% SiO ₂	53-69	56-70	51-59	50.2-54
% Al ₂ O ₃	25-34	25-36	35-40	40-46
% CaO	0.3-0.6	0.2-0.4	0.3-0.5	0.1-0.5

% Fe_2O_3	2.4-3.4	1.8-3.4	1.6-2.5	0.8-2.3
% TiO_2	1-2	1.3-1.9	2-3	2.1-2.5
% Alkali	1.8-2.9	1-2.7	1.5-2.6	0.2-1.4
Cono Piroométrico	15-29	29-31	31-33	33-34
Peso por volumen (g/cm^3)	1.8-2.1	2.11-2.2	2.13-2.3	2.28-2.48
Módulo de Ruptu- ra (MPa)	2.4-4.2	7.0-11.2	2.8-21	2.8-24
Deflexión bajo carga (1720kg)	1450°C	1450°C	1450°C	1450°C
Porosidad apa- rente (%)	18-21	18-21	4.2-30.4	5.3-21.5
Cambio lineal(%)	0.1-2	1-6	0.5-15	0-9

b) Refractarios de Sílice:

i) Antecedentes históricos.- Los primeros refractarios de sílice fueron fabricados en el Sur de Gales en 1842 y a mediados de 1860 fueron producidos en U.S. La primera planta de ladrillos de sílice de América fue abierta en 1899 también en U.S.

ii) Localización.- La sílice está ampliamente distribuida en todo el mundo, pero los depósitos más importantes se encuentran en U.S.

iii) Materiales primos y composición.- La materia prima usual para la fabricación de los refractarios de sílice se conoce como cuarzo (mineral de cuarzo) y debe contener como mínimo 98% de SiO_2 .

iv) Propiedades generales.- Los depósitos de grano fino con bajos contenidos de alúmina y óxido de titanio tienen excelentes refractarios con marcada resistencia a las cargas de alta temperatura. El mineral se muele y se criba y finalmente se liga con cal para formar el refractario. Se fabrican dos tipos de refractarios de sílice:

- De calidad superior.- Los cuales contienen de 0.2 a 0.5% de alúmina, óxido de titanio y óxidos alcalinos.

- De calidad regular.- Los cuales contienen más de 0.5% y menos de 1% de los mis-

nes compactas. Los refractarios de sílice se pueden usar en las bóvedas de hornos que trabajan a altas temperaturas por su alta refractariedad, su gran resistencia al ataque por polvos y gases y su alta resistencia mecánica y rígida cuando se someten a esfuerzos de compresión. Durante el quemado de estos refractarios, la sílice suele convertirse a cristobalita cuando la expansión térmica del refractario no se ve afectada por la temperatura. El cambio a cristobalita sucede entre 500°C y la temperatura a la cual está operando el refractario, sin embargo, a bajas temperaturas, el cambio de cristobalita a sílice puede ocasionar serios daños al refractario. Existen también los refractarios de semi-sílice, los cuales son materiales con un contenido de sílice entre 72 y 80% y un bajo contenido de óxidos alcalinos. Estos refractarios cuando están en servicio, forman una capa vítrea que retarda la penetración y corrosión por fundentes y reduce la desintegración integral, así mismo, muestran alta resistencia a la fractura y al desgaste causado por cambios bruscos de temperatura, también tienen buena estabilidad de volumen a temperaturas moderadamente altas. La tabla # 8 nos da una idea de las propiedades de los refractarios de sílice:

TABLA # 8

PROPIEDADES DE REFRACTARIOS DE SILICE

IMPUREDADES	SILICE	SEMI-SILICE
% SiO_2	98 o más	70-80
% Al_2O_3	0.2-1.5	17-27
% Fe_2O_3	0.8-1.0	0.6-2.0
% TiO_2	0.1-0.3	0.8-1.6
% CaO	2.7-3.3	0.1-0.4
% MgO	menor de 0.1	0.1-0.4
% óxidos	menor de 0.2	0.2-0.4
C.P.R.		27-31
Peso por volumen (g/cm^3)	1.60-1.80	1.80-2.10
Módulo de ruptura (MPa)	2.8-11.2	2.1-4.2

Deformación bajo carga (172 MPa)	1650°C	1450°C
Ferocidad aparente (%)	20-30	20-30

Referencia: Refractarios GREEN, S.A. DE C.V. Tabla de Especificaciones.

o) Refractarios de Alta Alúmina:

i) Antecedentes históricos.- La bauxita fue descubierta en Georgia en 1888 y en Arkansas tres años después. Originalmente, los refractarios de alta alúmina se basaban para su manufactura en la diaspora, pero ahora se hacen de bauxita.

ii) Localización.º El diaspore se encuentra principalmente en Missouri y la bauxita en Arkansas, Georgia, Alabama y América del Sur.

iii) Materias primas y composición.- La materia prima natural es la bauxita, sillanita y arcilla diaspore cuya fórmulas son las siguientes: $Al_2O_3 \cdot H_2O$, $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ y $Al_2O_3 \cdot H_2O$ respectivamente, aunque las bauxitas consisten principalmente de gibbsite ($Al(OH)_3$). La siguiente tabla nos da una idea de las composiciones de los refractarios de alta alúmina.

TABLA # 9

COMPOSICIONES DE REFRACTARIOS DE ALTA ALUMINA

% Al_2O_3 / COMPOSICION	50	60	70	80	90	100
SiO_2	43-47	28-37	19-28	8.5-17	2-10	0.4-1.1
K_2O	0.5-0.6	0.1-0.6	0.1-0.2	0.1-0.2	0-0.2	0-0.1
CaO	0.5-0.6	0.1-0.3	0.1-0.3	0.1-0.4	0.1-1.9	0.1-0.2
Fe_2O_3	0.9-1.6	0.9-2.7	0.9-2.2	0.7-1.7	0.2-1.1	0.1-0.3
TiO_2	2.2-2.4	1.7-3	2-3.3	2.5-3.2	0.1-2.6	0-0.3
Alcali ($Na_2O + K_2O$)	0.2-1.3	0.2-1.2	0.2-1.3	0.1-0.6	0.2-0.9	0.1-0.3

Referencia: Refractarios GREEN, S.A. DE C.V. Tabla de Especificaciones.

Es conveniente señalar que los refractarios de alta alúmina son considerados como aquellos que tienen entre 50 y 85% de Al_2O_3 y aquellos con más de 85% como refractarios de extra alta alúmina.

iv) Propiedades generales.- Las propiedades cambian con la composición, así cuando se tiene el 50% de óxido, el refractario se usa para múltiples propósitos, soportando algunas veces temperaturas superiores a los $1650^{\circ}C$ y logrando altas resistencias al ataque químico y de ácidos. Así pues, dependiendo de la composición e impurezas, tendrán diferente resistencia al desgaste, así como diferente estabilidad de volumen, lo cual se puede ver en la tabla # 10.

TABLA # 10

PROPIEDADES DE REFRACTARIOS DE ALTA ALUMINA

COMP/PROP	50%	60%	70%	80%	85%	90%	100%
C.P.E.	34-35	36-37	37-38	38-39	38-39	40-41	41-42
Peso por volumen (g/cm^3)	2.3-2.4		2.2-2.6		2.7-2.9		2.8-3.1
Módulo de elasticidad (Mpa)	7-11.2	7-11.2	7-11.2	7-12.6	21-35	14-35	12.6-21
Deformación bajo carga (172 Mpa)	1450	1450	1450		1450	1700	1650
Porosidad aparente(%)	14-18	13-28	14-28	14-29	12-17	12-27	19-29.

Referencia: Refractarios GREEN, S.A. DE C.V. Tabla de Especificaciones.

a) Refractarios Básicos:

i) Antecedentes históricos.- Fueron utilizados inicialmente en Europa, el material utilizado para este tipo de refractarios fue importado de Australia y se utilizó con buenos resultados en 1888 en Pennsylvania. Por otro lado, la producción comercial de magnesita del agua de mar se desarrolló por 1940 en California. Hoy en día, los refractarios básicos se hacen de materia prima natural y arti-

cial. Mediante el proceso de agua de mar se ha encontrado que se obtienen productos con niveles de pureza del 96% de MgO.

ii) Localización.- Grandes depósitos sedimentarios de magnesita ocurren en Austria, Grecia y U.S.A. La dolomita ocurre en URSS y U.S.A., así como en Austria. Minerales de crema ocurren en el Sur de África y Filipinas.

iii) Materias primas y composición.- Estrictamente hablando, el término magnesita se aplica al mineral de $MgCO_3$, el cual ocurre en rocas sedimentarias formadas por la descomposición de rocas ígneas. Está asociada comúnmente con dolomita. La magnesita natural se calcina antes de usarse como refractario; cuando la descomposición ocurre, se desprende CO_2 de acuerdo a la siguiente reacción: $MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2$ y al producto así formado (óxido de magnesio) se le da el nombre de magnesita. La dolomita ocurre en depósitos diseminados en varias áreas, su fórmula química es $CaMg(CO_3)_2$. Dolomita de alta pureza puede producirse por calcinación a altas temperaturas de dolomitas naturales.

iv) Propiedades generales.- El MgO es altamente refractario en su forma más pura y a veces se le llama periclusa. Las impurezas en los minerales de magnesio y crema ocurren que se forman un compuesto de baja fusión, el cual disminuye notablemente la refractariedad, sin embargo, la combinación magnesio-crema tiene buena resistencia mecánica y estabilidad de volumen a altas temperaturas, además de tener alta resistencia a la corrosión por escorias químicas básicas, las cuales se encuentran especialmente en las industrias del cobre y del acero. Las combinaciones de crema-magnesita con una proporción de crema tan grande como la de la magnesita muestran una expansión térmica tan baja, como los de alta magnesita. Por otro lado, las composiciones libres de crema o de magnesita natural de alta pureza (purificada) muestran refractariedad y resistencia contra los óxidos de hierro. Las diferentes clases de refractarios básicos son:

- Fabricados con magnesita de alta pureza y que contienen más de 93% de MgO.
- Convencionales, que contienen de 87 a 93% de MgO.
- De ferrositas-magnesita, que contienen aproximadamente 90% de MgO.
- De cremita.
- De magnesita-cremita y de cremita-magnesita.
- De frosterita.
- De magnesita alquitranada y magnesita-dolomita.

Ahora bien, los refractarios básicos tienen gran resistencia al ataque químico por escorias básicas, altos puntos de fusión, expansión térmica relativamente alta pero uniforme y conductividad térmica de alta a moderada. La tabla # 11 nos da una idea de las propiedades de los refractarios básicos.

TABLA # 11

PROPIEDADES DE REFRACTARIOS BASICOS

TIPO	PESO POR VOLUMEN (ρ/cm^3)	POROSIDAD APARENTE (%)	MOR (MPa)		CAMBIO LINEAL A 1650°C (%)
			A 20°C	A 1260°C	
Magnesita:					
calcínada	2.8-3	15-19	7-24.5	3.5-18.5	0-0.4C
calcínada, tr-					
preg. alquitran	3-3.2	13-17	20-35	10.5-21	-
liga alquitran,					
templada	3-3.1	3-7	7-11	-	-
ligada con					
resina	2.9-3.1	4-7	8-27	-	-
alto carbon	2.7-3	1-6	7-9	-	-
Magnesita-cromo					
calcínada	2.8-3	17-20	3-4.9	0.7-2	0-0.3C
liga directa	2.9-3.2	14-19	5.6-13.9	8.4-17.5	0.7C-1E
liga química	3-3.2	15-20	7-14	0.7-2.8	1-5C
Crudo					
calcínada	3.1-3.3	18-20	6-14	0.4-1.1	0-0.6C
Crudo-magnesita					
calcínada	3-3.2	19-21	5.6-8.4	2.8-11.2	0-0.1E
Dolomita					
calcínada	2.7-3.1	6-19	7-32.8		0-0.2C
impreguada con					
alquitran	2. -3	8-12	7-11		

E = expansión; C = contracción

Referencia: Refractarios GILLEN, S.A. DE C.V. Tabla de Especificaciones.

a) Refractarios Aislantes:

i) Antecedentes Históricas.- Los refractarios aislantes fueron desarrollados por la compañía Babcock & Wilcox a mediados de los años veinte y hoy en día son usados en ambientes donde predominan las temperaturas muy altas.

ii) Localización.-

iii) Materias primas y composición.- Los refractarios aislantes se pueden fabricar con materiales de alta alúmina o arcillas refractarias.

iv) Propiedades generales.- Estos refractarios requieren de un gran volumen de poros con el fin de lograr valores bajos de conductividad térmica. Este alto volumen de poros se logra mediante tres formas:

- Usando un agregado poroso ligero tal como la vermiculita, la diatomita o la arcilla refractaria espumada.
- Incorporando un material combustible en el baño donde se hace el ladrillo.
- Añadiendo un agente espumante.

Su clasificación se basa en su peso por volumen y su comportamiento bajo carga a temperaturas específicas según la tabla # 12.

TABLA # 12

CLASIFICACION DE LADRILLOS AISLANTES

IDENTIFICACION DE GRUPO	CAMBIO LINEAL NO MAYOR DEL 2 % (A 5000 F)	PESO POR VOLUMEN REALMO (g/cm^3)
16	845°C	0.54
20	1065	0.64
23	1230	0.77
26	1400	0.83
28	1510	0.96
30	1620	1.09
33	1815	-

El número de grupo de identificación multiplicado por 100 representa la temperatura máxima en °F a la que puede trabajar un refractario aislante. Así por ejemplo, un ladrillo del grupo 23 puede calentarse satisfactoriamente hasta 2300 °F. Los ladrillos aislantes se usan principalmente en la parte posterior de otros ladrillos de alta refractariedad y alta conductividad térmica.

f) Refractarios Especiales:

Los materiales refractarios colocados en una gran categoría llamada refractarios especiales se utilizan de acuerdo a alguna propiedad especial del refractario, la cual es impartida por un componente principal o por el método de manufactura. Algunos de estos materiales están bien establecidos como refractarios, mientras que otros son relativamente modernos y sin embargo son usados para aplicaciones refractarias. El carbón es un refractario bien establecido, usado por su conductividad térmica en los altos hornos y por sus propiedades eléctricas en celdas de aluminio. El desarrollo de refractarios de carbón ha dado resistencia a la abrasión y al ataque por álcalis. Los refractarios de carburo de silicio, han sido usados durante largos años para molinos y bujes donde sus propiedades de alta conductividad térmica y resistencia al choque térmico han sido bien explotadas. Los refractarios molibdenos por fundición son resistentes a la corrosión debida a su densidad, pero sufren de pobre resistencia al choque térmico, tienen poca aplicación en la industria del acero. Más recientemente, el carburo de silicio ha sido usado para tubos radiadores de calor y una que otra vez en hornos de arco eléctrico a nivel experimental. Los refractarios de zircona y de zirconio, han encontrado aplicaciones en las lanzas para vertir acero fundido, ambos materiales soportan los choques térmicos involucrados en este proceso.

2.2.- FORMAS FISICAS:

En alfarería donde siempre (o casi siempre) se requiere una pared de forma uniforme, los únicos ladrillos requeridos son los rectos. Sin embargo, los refractarios pueden ser de diversas formas, de acuerdo al revestimiento que se vaya a fabricar. Así pues, estos pueden ser cilíndricos, arcos combados y otras formas complicadas. En esta sección trataremos en forma breve de estas formas.

1) Formas Estándar.- Una forma estándar es un ladrillo refractario o bloque que tiene dimensiones que se ajustan a todos los tipos de manufactura. En Estados Unidos, un refractario estándar tiene las siguientes dimensiones: $9 \times 4\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ in recto. En Europa las dimensiones son $250 \times 125 \times 65$ cm. la serie de 9 in se muestra en la figura # 2.

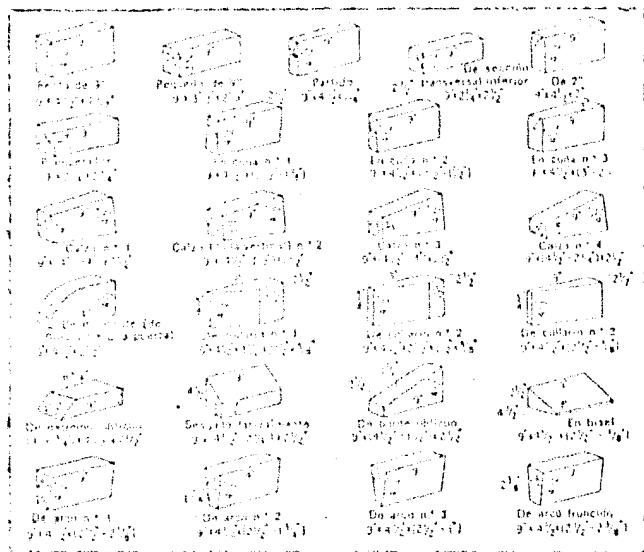


Figura # 2: Formas estándar, serie de 9 in (Referencia: Refractarios, F. H. Norton, Mc Graw Hill Book Company, Fourth Ed 1965).

La figura tres muestra tres tipos de ladrillos de formas estándar:

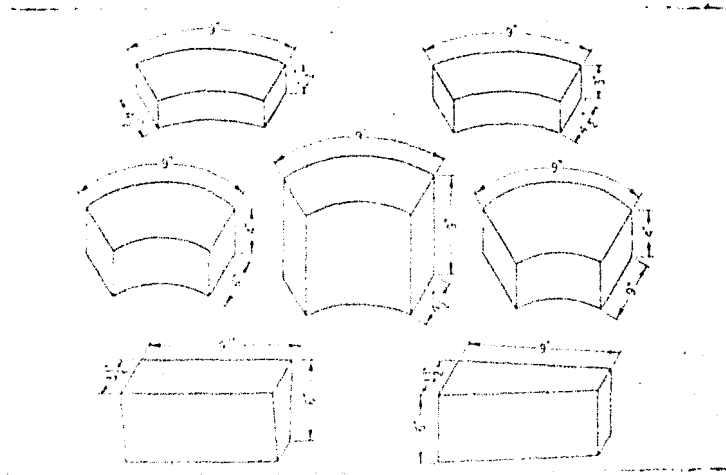


Figura # 3: ladrillos circulares, bloques para cúpula y bloques para hornos rotatorios (Referencia: Refracterios, F. H. Norton, Mc Graw Hill Book Co, Fourth Ed 1968)

ii) Formas Especiales.- Pueden ser divididas en dos grupos; el primero son formas en las cuales al menos se tienen moldes para producción regular y el segundo son formas sobre molde con moldes especiales y únicos.

2.3.- MANUFACTURA:

1) Minería y Tratamientos Preliminares de Materia Prima.- Las materias primas no requieren un proceso de purificación porque no es costoso.

- Localización.- Se utiliza un criterio rápido el cual dice que un mineral usado para refractarios no debe ebullicer al tratarlo con ácido muriático debido a que no se permiten carbonatos en el mismo.

- Cuantificación.- Si la muestra es buena se usa el criterio de mineralogía, se cuantifica y se le pide si es costoso. Otro criterio que se usa es que la explotación se debe hacer a cielo abierto (obtener lo que se encuentra en la superficie), este criterio sirve para arcillas y sílice.

- Explotación.- Se pueden seguir dos criterios:

Criterio de alta montaña:

- Se hace purificación de materia prima.

- Se desbasta la mostaña por escalones.
- Se desbasta de arriba hacia abajo.
- Al quitar el primer escalón, el material interactúa con la intemperie.
- El agua lava al mineral.
- Los cambios de temperatura que ocurren entre el día y la noche rompen al material, lográndose así ahorro de equipo.

Criterio de bloques:

- Se hace un hueco en el centro de la mina, luego otro.
- Con cada hueco se profundiza más.
- Su limitación existió en que al topar con agua ya no se puede seguir.
- También se expone a la intemperie.

ii) Trituración y Molienda.- Irónicamente todas las materias primas deben ser trituradas antes de que se sometan a la acción del moldeo de piezas refractarias. Los bloques de materia prima más blandos se pasan normalmente por la trituradora de simple o doble tambor. Para obtener partículas muy finas se utilizan los molinos de bolas. Para producción a gran escala, se tiene el tipo de molino continuo, el cual consta de una tolva de alimentación, cámara alimentador con vibrador, tamia para controlar el tamaño de partícula y un elevador que deposita el material pulverizado en un transportador que lo lleva a las tolvas de almacenamiento.

iii) Cribado y tamizado.- Normalmente es necesario tamizar los materiales que se han triturado y molido para que el material sea requerido para la fabricación de los diferentes ladrillos refractarios. Se utilizan varios tipos de tamices; el más común es el vibratorio, cuyo funcionamiento es producido por un sistema de poleas y puma. El sistema se superponen cribas de diferentes mallas para clasificar el producto en diversas fracciones.

iv) Mezclado.- Puede hacerse de dos formas: 1) mezclar diferentes granulometrías de una misma materia prima, con lo cual se aprovecha mejor el equipo. 2) mezclado de diferentes materia prima, con lo cual dura más el equipo.

v) Agua.- Este proceso se hace simultáneamente al mezclado y debe cumplir con las siguientes condiciones: el % de agua depende de los procesos unitarios a seguir, para prensado se recomienda 12%, para extrusión se recomienda 30% y para moldeo a mano de 30 a 35%.

vi) Presado y/o extruido.— El presado consiste en moldear un refractario aplicando presiones, lo cual puede ser en forma manual o más generalmente, en forma mecanizada. Forma manual; para fabricar refractarios a nivel rudimentario o de formas especiales. Forma mecanizada; en un molde de metal que soporte la fabricación de grandes cantidades (refractarios de forma estandar). El extruido es una pieza que el presado en la fabricación de refractarios. El 80% se produce por presado y el 20% por extruido. El extruido se realiza forzando el paso del material a través de una boquilla, de la cual emerge una columna más o menos homogénea que puede cortarse en longitudes definidas. El extruido es conveniente para refractarios de formas especiales ya que se requiere un refractario cilíndrico, lo único que se hace es cambiar la boquilla de salida. Aquí se debe controlar el flujo, ya que éste es mayor en el centro, lo que provoca que aparezcan esfuerzos que al sacar el ladrillo lo raspan. Una extrusión correcta es aquella en la que la velocidad de flujo es constante en todas sus partes, si esto no sucede, en los siguientes pasos se rompe el material.

vii) Secado.— La industria de los refractarios ha adoptado métodos de fabricación con cantidades de agua mínimas para simplificar el proceso, de modo que el secado y cocción se lleve a cabo sin que pierda su forma. Esto significa que durante el secado pueden aparecer contracciones que influyen en la calidad final del producto.

Tres factores son importantes en el secado: el producto, el aire y el socador.

— El producto.— Los materiales refractarios para el secado consisten en los tipos ya mencionados. Se debe considerar los esfuerzos durante la manufactura de estos, los cuales producen tensiones que son permanentes, lo cual refuerza en una reducción de la velocidad de secado. Esto significa que un mejoramiento en la formación del ladrillo ya como resultado un notable acortamiento en el tiempo de secado.

— El aire.— El aire constituye el medio de transporte para el calor que debe aportarse a los ladrillos y para el agua que estos ceden.

— El socado.— Por la estructura del secador quedan determinadas las disposiciones de las piezas, las direcciones de circulación del aire y la longitud del recorrido de ésta circulación. Así pues, el objetivo del proceso de secado es obtener piezas sin defectos, secas para el proceso de cocción. El fenómeno que aparece durante el proceso de secado es la contracción. Si a la pieza aún plástica le restamos agua, ésta disminuye de tamaño.

Con el aparato de Bigot se puede determinar la relación entre la disminución de agua y la contracción. La representación gráfica de este proceso se conoce con el nombre de la curva de Bigot, la cual se muestra en la siguiente figura

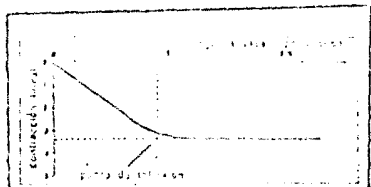


Figura # 4: Ejemplo de una curva de Bigot (Referencia : Gómez Carranza Ma. del Refugio, TESIS, UNAM, Fac de Química, 1977)

La pieza recién salida de la prensa tiene una determinada longitud y un contenido de agua. Si eliminamos el agua, se reduce la longitud hasta un cierto grado en el que aparece un punto de inflexión en la curva. Este punto de inflexión nos indica el contenido de agua para el cual la pieza ya no tiene variación. Cuando más plano sea el curso de la curva, tanto menor será la contracción por % de agua y las deformaciones que pueden aparecer durante el secado; consecuentemente será más fácil secar el material.

viii) quemado o cocido.- Lo más importante es el horno, ya que la parte más difícil del proceso de producción de refractarios es la cocción.

- Sistema de control.- En la actualidad es posible controlar y regular, además de las temperaturas, las presiones, las atmósferas, las fugas, los gradientes de temperatura y, eventualmente, todos los datos físicos y químicos de un horno.

- Hornos túnel.- El uso de los hornos túnel en la cocción de refractarios se está extendiendo rápidamente. En los hornos túnel, debido a su sección transversal pequeña, la uniformidad de la temperatura es mayor. En principio, un horno túnel consiste de una cámara alargada que se mantiene a una temperatura determinada, gradualmente, de extremo a extremo. La carga se transporta en vagones, se mueve continuamente a través de la cámara y encuentra en todo momento a su paso, las variaciones de calor. Las ventajas del horno túnel son las sigui-

antes: se presta a procesos de producción continua, lo que minimiza el costo de manejo; la colocación y retirada de los objetos en el horno es simple y regular; y con los ladrillos prensados en seco, la cocción puede hacerse directamente desde la prensa; la estructura del horno con excepción de los carros a temperatura uniforme y con un diseño adecuado, tiene un costo de mantenimiento muy bajo; es posible con un diseño adecuado calentar y enfriar los objetos de acuerdo con un plan preestablecido, lo cual facilita la cocción adecuada del ladrillo en el tiempo más corto posible; no se hace funcionar el horno correctamente este muestra una marcada economía de combustible. Algunas de las desventajas son: la construcción de un horno túnel necesita un desembolso de capital bastante considerable; un paro en el horno es una avería grave porque detiene la producción totalmente; la conservación de los carros es cara debido al hecho de que periódicamente se enfrían y calientan en cada paso a través del horno; se han encontrado algunas dificultades en la obtención de una temperatura uniforme a través de la sección del horno; la parte de arriba y los lados de la carga a menudo están más calientes que el fondo; el horno túnel exige una gran extensión superficial para su instalación, y a veces algunas industrias están dispuestas de tal modo, que es imposible colocarlo.

Los hornos túnel se hacen de dos tipos: tipo cocción directa y tipo mufla. Puesto que un refractario de calidad media no es muy sensible a las impurezas de la atmósfera, el tipo mufla es más caro en inversión inicial y en gasto de combustible y se selecciona raras veces para refractarios; por lo tanto, nos referiremos exclusivamente a los de cocción directa. En la siguiente figura se ve una sección plana de un horno túnel típico de este tipo:

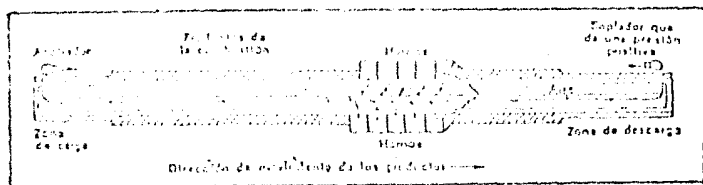


Figura # 5: Vista de una sección plana de un horno túnel de cocción directa. (Referencia: Gómez Carranza M. del Refugio, TESIS, UNAM, Fac. de Química, 1977)

La carga entra en el túnel por un extremo y se calienta gradualmente alcanzando

la temperatura máxima en la zona caliente. Posteriormente se enfría a medida que va saliendo de la zona en que se encuentran los quemadores. El aire frío es forzado a penetrar por el extremo de salida del horno mediante un ventilador y pasa a través de la carga, enfriándola y recogiendo calor al mismo tiempo. El aire pasa entonces por la zona de combustión y luego pasa a través de la carga que va entrando. En esta parte del horno pierde calor en beneficio de la carga, luego es retirado por medio de un aspirador. El aire primario utilizado para la combustión en los quemadores se tira normalmente de la sección de enfriamiento por medio de un aspirador, pero en una cantidad pequeña en volumen comparado con el flujo de gas total. La figura 66 nos muestra un diagrama de flujo en el cual se muestra el proceso de fabricación de los materiales refractarios;

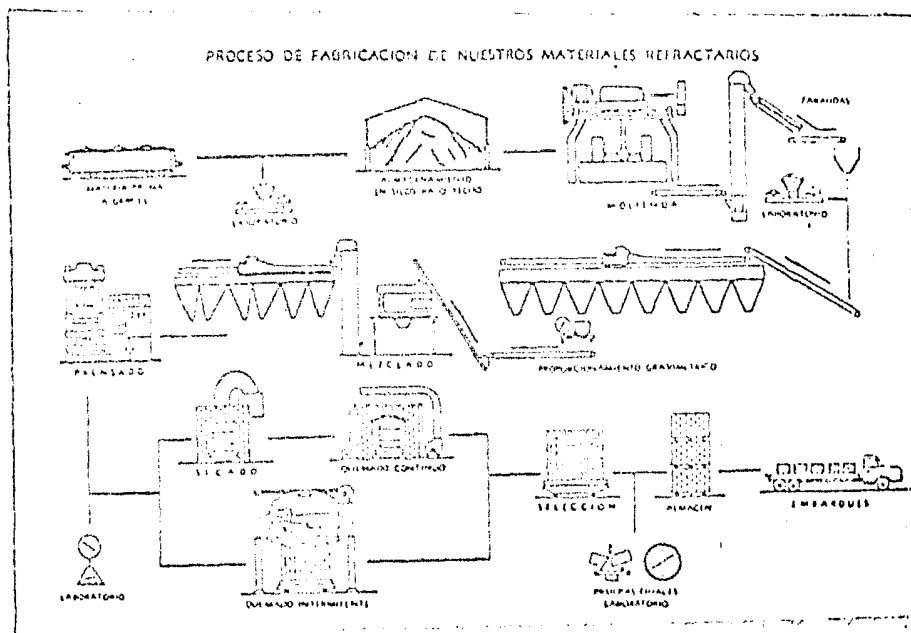


Figura # 6: Fabricación de refractarios. (Referencia: Gómez Carranza Ma. del Refugio, TESIS, UNAM, Fac. de química, 1977)

2.4.- GENERAL DE CALIDAD:

Los ensayos de control de calidad nos permitirán conocer en que lugar se puede colocar determinado refractario; estos ensayos y el conocimiento de las condiciones de un proceso determinado nos van a dar el criterio y las especificaciones para el uso del mismo. Estos ensayos se pueden dividir en dos grupos:

a) Ensayos que se efectúan en ladrillos refractarios molidos o en materia prima molida. Aquí podemos encontrar los siguientes: como pirométrico equivalente, análisis térmico diferencial, análisis térmico gravimétrico, análisis dilatométrico, conductividad térmica, difracción por rayos X, análisis químicos, etc.

b) Ensayos efectuados en ladrillos refractarios o partes de ladrillos.- Aquí podemos encontrar los siguientes: β de expansión o contracción lineal, % de ataque a las escorias, resistencia a la lineal de compresión, resistencia a la abrasión, módulo de carga bajo esfuerzo constante a alta temperatura, porosidad aparente, peso por volumen y otros.

De estos ensayos, algunos no son muy representativos pero otros son de gran importancia para la industria. En esta sección se estudiarán los siguientes ensayos, sin considerar que pertenecen a la clase a) o a la clase b):

- i) Como Pirométrico
- ii) Peso por Volumen
- iii) Módulo de Ruptura
- iv) Resistencia a la Compresión
- v) Deformación Bajo Carga
- vi) Porosidad Aparente
- vii) Cambio Lineal
- viii) Desportillamiento Térmico
- ix) Análisis químico
- x) Conductividad Térmica
- xi) Resistencia a las Escorias

Es conveniente aclarar aquí, que el orden de esta lista dista mucho de ser el orden de importancia de los ensayos, más bien, se ha tomado un orden arbitrario, de acuerdo a como se fue obteniendo la información.

Si nosotros graficáramos una curva de viscosidad contra temperatura, encontraríamos que para algunos materiales la transición sólido a líquido ocurre dentro de un intervalo muy pequeño de temperaturas, mientras que para otros, en especial silicatos, el proceso de fusión es más gradual y ocurre a través de un amplio rango de temperatura. En el caso de materiales con un rango grande de reblandecimiento, existe una gran diferencia en la fuerza de enlace entre los distintos átomos. Por ejemplo, en los silicatos, la fuerza de enlace que mantiene al Si en el centro de un tetraédro de oxígeno es muy fuerte y probablemente no se rompe hasta alcanzar temperaturas muy altas, las cuales no son necesarias para romper enlaces débiles. Así pues, podemos decir que cuando los silicatos se funden, primero se rompen los enlaces débiles dando como resultado un líquido viscoso en exceso, al cual contiene agrupados de los grupos Si-O; conforme aumenta la temperatura, estos grupos se rompen debido a la agitación térmica hasta que la viscosidad disminuye considerablemente, sin embargo, no existen evidencias experimentales que muestren lo que en realidad sucede en este proceso, y solo podemos hacer conjeturas de lo que ocurre. En la literatura se encuentra que " punto de derretimiento ", " punto de fusión ", y " punto de reblandecimiento " se utilizan indiscriminadamente cuando se refractarios se habla, siendo usual el término " punto de derretimiento " para materiales puros y los otros dos para materiales complejos. Así pues, la fusión de muchos materiales refractarios se puede concebir como una transición más o menos gradual del sólido al líquido. Por otro lado, la cantidad de líquido que puede tolerar un refractario para permanecer en condiciones de servicio aceptables está gobernada fuertemente por la viscosidad del líquido y el tipo de cristalización de las fases sólidas presentes. Por ejemplo, los refractarios de retilla pueden ser un líquido y empesar a ablandarse realmente cerca de 1800°F, pero debido a la alta viscosidad del líquido, su temperatura límite de servicio puede estar varios cientos de grados más arriba, entonces, se utiliza un método para medir la refractariedad (*) de cada material y dicho método se llama como pirométrico equivalente.

(*) La refractariedad es en algunas ocasiones fuente de discusión en la elección de revestimientos refractarios, en especial cuando se plantea la elección de la calidad del revestimiento de las cucharas para acorria, a raíz de confundir la refractariedad del material en si con la refractariedad real mostrada por el material en servicio. La experiencia y la práctica refractaria en las acorrias, indican claramente que la primera es solo una referencia inicial y que la segunda

es la que determina efectivamente la elección adecuada.

En el ensayo de C.F.H., el comportamiento de ablandamiento de pequeños conos de un determinado refractario son comparados con los conos piroométricos estándar, cuyo comportamiento de ablandamiento es conocido como función de la temperatura y el tiempo. El C.F.H. se reporta como el número de aquel cono estándar que soporta la misma temperatura que la del refractario en cuestión. Es importante hacer notar que el punto final de los conos piroométricos se afecta primordialmente por el tiempo y la temperatura y es reproducible solo bajo condiciones idénticas. Por otro lado, el ensayo de C.F.H. no es igualmente satisfactorio para los diferentes lavillos refractarios, por lo cual se hacen necesarios otro tipo de ensayos. Esto quiere decir que si bien el cono piroométrico es una medida indirecta de la temperatura de reblandamiento de los materiales refractarios, se deberá también considerar que esta medida se efectúa en un laboratorio y en ausencia de contaminantes que actuarían en un medio real, por lo cual se requiere una interpretación práctica de esta medición. Supongamos entonces, que la temperatura en el hogar de un horno es de 1500°C , si pensamos exclusivamente en la temperatura para seleccionar el material refractario, el lavillo de más baja calidad posee suficiente cono piroométrico para soportar esta temperatura, pero si consideramos las impurezas e residuos corrosivos de los combustibles líquidos, indudablemente necesitamos un refractario con un cono piroométrico más alto, además de una porosidad baja pues el ataque químico de estos residuos es directamente proporcional a la porosidad e inversamente proporcional al cono piroométrico.

Métodos Para Obtener Puntos De Fusión.- El significado físico de punto de fusión que aquí se da es el siguiente: "el punto de fusión está especificado como la temperatura a la cual un espécimen particular bajo un esfuerzo definido se vuelve suficientemente fluido a una velocidad específica".

- Método gráfico.- El significado físico del punto de fusión se aclara con la figura # 7.

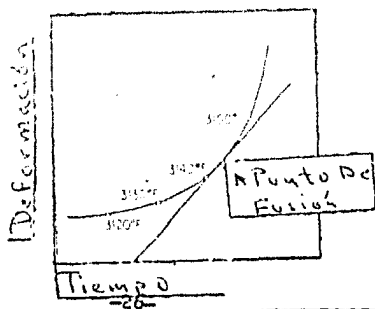


Figura # 7: Método gráfico para determinar el punto de fusión. (Referencia: Refractorios, F. H. Norton, Mc Graw Hill Book Co., Fourth Ed. 1968).

En esta figura, se gráfica la deformación en mm de un espécimen dado contra el tiempo en condiciones de calentamiento a velocidad uniforme. Si suponemos en forma arbitraria que el punto de fusión está a una temperatura en la cual la velocidad de flujo es igual a 0.01 mm/seg , se puede trazar una tangente a la curva de flujo con la pendiente dada, entonces, el punto donde la curva y la tangente se encuentran, es el punto de fusión. Este método no es muy exacto.

- Método por comparación con los conos pirométricos.- Este método, el cual se menciona líneas arriba, se puede lograr con una precisión de más o menos 15°C . El ensayo de conos pirométrico equivalente está descrito por la ASTM como sigue:

- a) Alomce.- Este método cubre la determinación del C.P.E. de arcillas refractarias, ladrillos de arcillas refractarias y arcillas refractarias con sílice.
- b) Preparación de la muestra.- Arcillas o tabiques: la muestra completa de arcilla refractaria o ladrillo de arcilla refractaria, en caso de que la cantidad sea pequeña, se muele hasta producir un tamaño de partícula no mayor de 6 mm. En caso de que la cantidad sea grande, se debe obtener una muestra representativa. La muestra se mezcla completamente y la cantidad se reduce a 350 g mediante cuarteo. El tamaño final de la muestra debe ser de 50 g y con una finura de 212 micras.
- c) Preparación de los conos de ensayo.- Las muestras de arcilla sin quemar, o de mezclas que contengan proporciones apreciables de materia prima arcillosa se preparan de acuerdo al paso b) y se calientan en una atmósfera oxidante en un rango de temperaturas de 925 a 950°C por 30 minutos o un poco más, la muestra ya seca se mezcla y se le adiciona suficiente dextrina, goma u otro alcali libre de enlaces orgánicos y agua. Una vez así preparada, se hacen los conos de ensayo en un molde metálico. Dichos conos deberán tener la forma de una pirámide trigonal truncada con su base en un pequeño ángulo respecto al eje trigonal y de las dimensiones mostradas en la figura # 8. Además el molde para el cono se puede hacer de acuerdo a la figura # 9.
- d) Montaje.- El montaje de los conos de ensayo y de los conos pirométricos

de ensayo se hace sobre placas de material refractario con una composición tal que no afecte la "susibilidad" de los conos (una placa satisfactoria consiste en una mezcla de 85% de alúmina fundida con 15% de refractario de arcilla plástica. Para ensayos que no excedan cono 34, el refractario plástico puede incrementarse a 25% y la alúmina puede sustituirse por un ladrillo que contenga hasta 70% de alúmina).

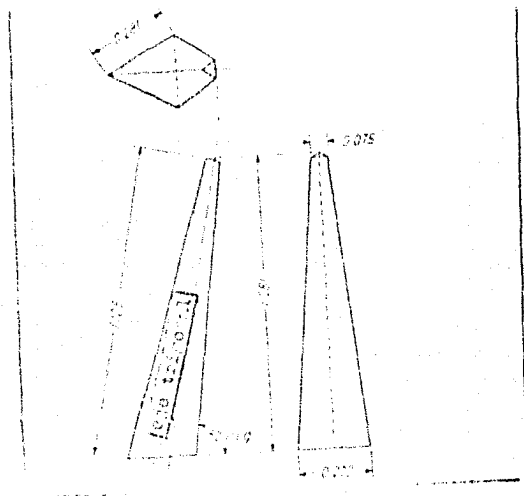
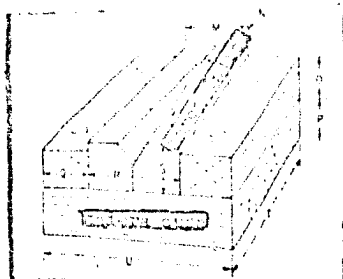
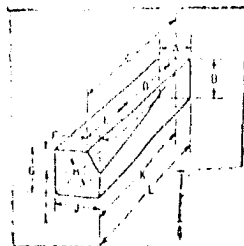


Figura # 3: Diseño de un cono de ensayo con las dimensiones en in (Referencia: Standard Test Method for Pyrametric Cone Equivalent (PCE) of Refractory Materials, ASTM, ANSI/ASTM C66-75-1964)



(a)



(b)

Figura # 9: Diseño del molde para cono piroométrico (referencia: Standard Test Method for Pyrometric Cone Equivalent (ICE) of Refractory Materials, ASTM, AASHTO/ASTM C24-79 1984. En (b), el molde se hace preferiblemente de acero endurecido, las dimensiones se dan en la tabla # 13.

TABLA # 13

DIMENSIONES DEL MOLDE DE UN CONE
VER FIG # 9

	inch	mm		inch	mm
A	0.50	12.7	K	2.5	63.5
B	0.75	19	L	2.75	69.8
C	2.51	63.75	M	1.0	25.4
D	1.084	27.53	N	0.12	3.0
E	1.015	25.78	O	0.62	15.7
F	0.229	5.82	P	0.75	19.0
G	0.75	19.0	Q	0.75	19.0
H	0.460	11.68	R	1.50	38.1
I	0.399	10.13	S	0.75	19.0
J	0.75	19.0	T	2.62	66.5

Ambas muestras se insertan en la placa, y la cara del cono (donde ocurriría el pandeo) se inclina un ángulo de 62 grados respecto a la horizontal. El arreglo de los conos de ensayo con respecto a los PCB se muestra en la figura # 10, en donde se ve que se alternan los conos de ensayo con los conos piroométricos equivalentes

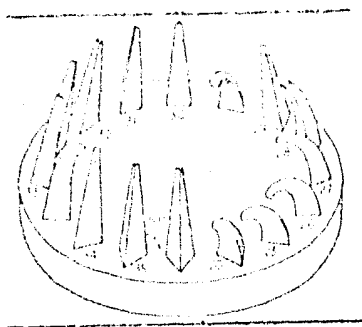


Figura # 10: Modo de montar los conos de ensayo y apariencia después del ensayo (Ref: ASTM, ANSI/ASTM C24-79-1984).

e) Calentamiento.- El calentamiento se lleva a cabo en un horno adecuado, el cual opera con una atmósfera oxidante a velocidades que van de acuerdo con las tablas 14 y 15.

TABLA # 14

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO HASTA EL CONO 26

CONO	INTERVALO DE TIEMPO(MIN)	TIEMPO ACUMULADO(h:min)
12	45	0:45
13	5	0:50
14	19	1:09
15	13	1:22
16	24	1:46
17	9	1:55
18	4	1:59
19	8	2:07
20	9	2:16
23	16	2:32
26	7	2:39

TABLA # 15

VELOCIDAD DE CALENTAMIENTO ARRIBA DE CONO 26

20	45	0:45
23	16	1:01
26	7	1:08
27	7	1:15
29	8	1:23
31	10	1:33
31½	6	1:39
32	7	1:46
32½	3	1:49
33	7	1:56

34	9	2:05
35	9	2:14
36	7	2:21
37	7	2:28

(Referencia: ASTM, ANSI/ASTM C24-79 1984)

f) Como Piroométrico Equivalente.- El reblandecimiento del cono estará dado por la flexión superior y el momento en que la parte superior del cono toque la placa base, lo cual corresponde a una temperatura de punto final, la cual se da en la tabla # 16

TABLA # 16

TEMPERATURAS EQUIVALENTES PARA CONOS PIROMÉTRICOS

CONO	PUNTO FINAL (°C)	CONO	PUNTO FINAL (°C)
12	1337	31	1683
13	1349	31½	1699
14	1396	32	1717
15	1430	32½	1734
16	1491	33	1743
17	1512	34	1763
18	1532	35	1785
19	1541	36	1804
20	1564	37	1820
23	1609	38	1835
26	1621	39	1865
27	1640	40	1885
28	1646	41	1970
29	1659	42	2015
30	1665		

(Referencia: ASTM, ANSI/ASTM C24-79 1984)

g) Precisión.- La precisión se basa en ensayos de 15 laboratorios con tres

Repeticiones por cada laboratorio sobre 6 muestras.

- Método del Pirómetro Óptico.- Una determinación más precisa de los puntos de fusión puede hacerse con el pirómetro óptico, el cual está provisto de una mira sobre el espécimen de ensayo calentado en un horno bajo condiciones de cuerpo negro. Con un peso de cuidados, el método de precisión es de una seguridad que sólo admite una falla del 7% y con una calibración adecuada se alcanza el 4% de error.

En 1981, L.G. Van Vliet desarrolló un nuevo método para medir los puntos de fusión de óxidos también en la estructura, longitud de enlace(d), potencial de ionización(ip) y afinidad electrónica(ea) y encontró que para la mayoría de los óxidos de los metales de transición la cantidad $T_m d^2$ se incrementaba linealmente con el parámetro $(ip, ea)^{-1}$, asimismo, encontró que las desviaciones de esta relación podían atribuirse al enlace interno, intercambio catión-catión o intercambio entre átomos para formar aniones. Manejando estos datos, encontró los siguientes puntos de fusión:

TABLA # 16

VALORES CON LA ESTRUCTURA DE SAL DE ROCA

	T_m	d	$T_m d^2$	$(ip, ea)^{-1}$	$T_m d^2 (ip, ea)^{-1}$	
LiF	1143	0.201	46.17	5.33	3.35	0.0538
LiCl	887	0.27	38.49	5.09	3.61	0.514
LiBr	829	0.26	61.83	5.39	3.36	0.832
LiI	723	0.33	66.16	5.39	3.06	0.606
NaF	1261	0.21	67.27	8.14	3.48	0.861
NaCl	1073	0.27	85.29	5.14	3.61	0.839
NaBr	1028	0.28	91.26	5.14	3.36	0.879
NaI	931	0.33	91.96	5.14	3.06	0.636
KF	1139	0.26	89.83	4.34	3.48	0.667
KCl	1043	0.35	105.36	4.34	3.61	0.638
KBr	1001	0.329	108.76	4.32	3.36	0.836
KI	959	0.33	119.23	4.34	3.06	0.751
RbF	1163	0.27	84.65	4.18	3.45	0.692
RbCl	988	0.29	106.30	4.18	3.61	0.663
RbBr	955	0.33	112.00	4.18	3.36	0.712
RbI	915	0.36	122.77	4.18	3.06	0.782
CsF	958	0.39	89.85	3.89	3.45	0.711
CsCl	919	0.36	116.47	3.89	3.61	0.712
AgF	708	0.26	41.85	1.57	3.45	0.381
AgCl	728	0.27	36.00	2.87	3.61	0.366
AgBr	708	0.29	58.76	2.87	3.36	0.391

(Referencia: Melting-Point Relations for Simple Halides and Oxides, L. G. Van Vliet, Journal of the Am Ceramics Soc, Vol. 64, No 9, September 1981)

TABLA # 17

FLUORUROS, CLORUROS Y OXIDOS

Fluoruro	T (K)	T (°C)	T (°F)	ΔT (K)	ΔT (°C)	ΔT (°F)
Fluoruros						
CaF ₂	1691	0 236	32 79	6 11	3 45	0 0474
SiF ₄	1770	281	108 30	5 69	3 45	0510
BaF ₂	1611	260	116 10	5 21	3 45	0556
CaCl ₂	1320	233	71 30	8 99	3 45	0322
PbCl ₂	1128	257	71 30	7 42	3 45	0360
HgCl ₂	918	240	82 00	4 3	3 45	0278
SnCl ₄	1147	302	103 30	5 69	3 61	0487
BaCl ₂	1236	318	124 00	5 21	3 61	0532
ZnCl ₂	343	219	180 37	6 54	1 17	125
HgO	3383	221	176 30	6 65	1 17	129
TbO ₂	3330	302	205 30	6 05	1 17	131
Fluoruros y cloruros						
LaF ₃	1760	272	107 00	5 55	3 45	0519
TiF ₄	1410	199	52 00	6 82	3 45	0425
FeF ₃	1200	193	45 00	7 87	3 45	0368
CoCl ₂	1028	270	76 30	6 11	3 61	0453
PbCl ₂	274	201	65 84	7 42	3 61	0373
MgCl ₂	982	255	63 32	7 64	3 61	0363
FeCl ₃	950	234	61 30	7 87	3 61	0352
Oxidos						
MgO	3070	270	100 00	7 04	1 17	1119
CaO	2850	230	153 30	6 11	1 17	1399
Sc ₂ O ₃	2750	257	100 00	5 69	1 17	1501
BaO	2260	270	107 30	5 21	1 17	1640
Sc ₂ O ₃	2733	210	120 00	6 54	1 17	131
Y ₂ O ₃	2693	226	138 30	6 38	1 17	134

TABLA # 18

OXIDOS DE METALES DE TRANSICION

Oxido	T (K)	T (°C)	T (°F)	ΔT (K)	ΔT (°C)	ΔT (°F)
Oxidos						
FeO	2073	0 236	32 79	6 52	1 17	0 125
V ₂ O ₅	2063	203	85 30	6 74	1 17	127
MnO	2058	222	101 30	7 43	1 17	115
FeO	1941	210	76 30	7 87	1 17	109
CrO	2028	213	93 00	7 56	1 17	109
NaO	2257	205	98 00	7 63	1 17	112
CrO	1770	235	97 00	8 99	1 17	095
Fluoruros						
Al ₂ O ₃	2327	186	80 00	5 95	1 17	143
FeO	2290	201	97 00	6 52	1 17	125
V ₂ O ₅	2260	196	80 00	6 74	1 17	127
CrO	2061	192	101 00	6 76	1 17	126
FeO	1990	194	71 50	7 82	1 17	109

(Referencia tablas 17 y 18: Melting-Point Relations for Simple Halides and Oxides, L. G. Van Vliet, Journal of the Am. Cer. Soc., Vol. 64, No. 9, September 1981)

TABLE # 19

ESTRUCTURAS DE RUIFLO

	T (K)	ρ (g/cm ³)	L (cm)	γ (°C)	α (°C)	α (°C)
FeO	2190	0.494	89.20	6.82	1.17	0.125
Al ₂ O ₃	2240	1.96	80.60	6.74	1.17	1.27
CaO	1868	1.88	10.05	7.90	1.17	1.08
SiO ₂	1900	2.98	81.10	7.32	1.17	1.16
MgO	1823	1.88	71.80	7.98	1.17	1.07
Mg ₂ SiO ₄	1828	1.98	86.80	7.68	3.48	0.879
Mg ₂ SiO ₄	1199	2.69	82.60	7.43	3.48	0.950
Fe ₂ SiO ₄	1253	1.89	49.60	7.87	3.48	0.968
Ca ₂ SiO ₄	1304	2.93	87.90	7.86	3.48	0.969
Ni ₂ SiO ₄	1616	1.98	63.20	7.63	3.48	0.880
Zn ₂ SiO ₄	1320	2.02	19.80	9.39	3.48	0.909

(Referencia: Melting-Relations for Simple Halides and Oxides, L. G. Van Vliet, Journal of the Am. Cer. Soc., Vol. 64, No. 9, September 1981)

Volviendo al ensayo de cono pirométrico, encontramos que tiene las siguientes desventajas:

- El tamaño de los especímenes varía, dependiendo de la contracción del material.
- La densidad del espécimen varía con el material, por lo cual las fuerzas de flexión son variables.
- Las fuerzas de flexión varían con la posición del cono.
- Los conos de ensayo raramente se flexionan con facilidad en una atmósfera reductora.

Entonces, podemos concluir que los puntos de fusión se deben considerar correctos cuando el cono de ensayo se dobla gradualmente hasta que la punta toca la base como lo muestra la parte (a) de la figura # 11.

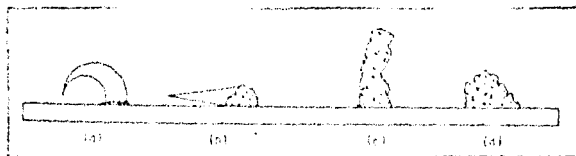


Figura # 11: Comportamiento de conos sobre el calentamiento. (Ref: Refractories, F. H. Norton, Mc Graw Hill Book Co., Fourth Ed., 1968)

Cuando un cono se deforma solo en la base, como en (b), es probable que exista una interacción entre el cono y la base. Algunos materiales se hinchan, con lo cual ocurren lecturas erróneas, como en (c) o bien se desplazan sobre la placa, como en (d).

ii) Peso por Volúmen:

Esencia también peso volumétrico, es el cociente que resulta de dividir el peso: en seco de una porción de ladrillo bajo prueba entre el volúmen aparente (descontando el volúmen de los poros) de la misma porción. De la definición anterior se deduce que esta propiedad nos ayuda a seleccionar, a igualdad de análisis químico, el material refractario con el peso por volúmen, e indirectamente, la porosidad necesaria, para un uso determinado. El peso por volúmen entonces, se utiliza como un indicador de la relación vacancia-átomos (como la porosidad), pero no tiene que ver con la densidad específica verdadera del refractario. Así, el peso por volúmen de un ladrillo de cromo tiene una densidad específica de 4, pero una porosidad de 40%, lo cual es mucho mayor que en ladrillo de arcilla densa, cuya porosidad es del 10%, pero cuya densidad específica es de solo 2.6. El peso por volúmen se puede expresar en diversas unidades (g/cm^3 , lb/ft^3 , etc). Es pues, el peso por volúmen, la masa de material refractario en un volúmen dado. Por otro lado, un incremento en el peso por volúmen del refractario incrementa su resistencia, su estabilidad volumétrica, capacidad calorífica, resistencia a la penetración de ácidos, resistencia al desportillamiento térmico, etc. Además de esto, la densidad específica verdadera de un refractario quemado puede variar sustancialmente de acuerdo a las materias primas con que se fabrica, por ejemplo, la carbónita con una densidad específica de 2.65 se convierte mediante calentamiento a arisbita y tridmita con densidades específicas de 2.32 y 2.26 respectivamente. El método ASTM para determinar el peso por volúmen se describe cuando se trata el punto de porosidad.

iii-iv) Módulo de Ruptura y Resistencia a la Compresión:

Estas propiedades, que son una medida de la resistencia de los materiales, son ampliamente conocidas en su forma de determinación como en la finalidad para la cual se determinan, pero en la mayoría de los casos se efectúa en frío y no siempre son representativas del comportamiento del material bajo las condiciones de operación. En igualdad de análisis químico, son una función del peso por volúmen, tamaño de los poros y temperatura de cocción del refractario. En 1981,

Nakayama y Abe publicaron un artículo acerca de la estabilidad de las grietas en un ensayo de fractura aplicado a materiales refractarios en el cual obtuvieron las condiciones necesarias para un ensayo de fractura en varios refractarios basándose en un balance de energía, mediante el cual construyeron un diagrama de estabilidad que permite la evaluación de los efectos que causan ciertas propiedades sobre los materiales refractarios y ensayaron un espécimen de las siguientes características:

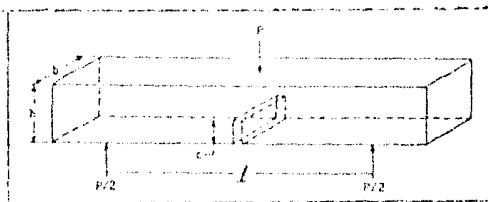


Figura # 12: Crack Stability in the Work-of-Fracture Test: Refractory Applications, Nakayama and Abe, Journal of the Am. Cer. Soc., Vol. 64, No. 11, November 1981)

Mediante dicho balance de energía, ellos llegaron a los siguientes resultados:

TABLA # 20

PROPIEDADES TÍPICAS DE REFRACTARIOS EN UN ENSAYO DE FRACTURA

PROPIEDAD	Refractario			
	A	B	C	D
	ARCILLA	CAOLINA SU-	ALUMINA	ALTA ALUMINA
	REFRACTARIA	PLA R	70%	FUNDIDO
$KIC (MPa \cdot m^{1/2})$	6	32	10	10
$E (GN/m^2)$	18.0	69.8	10.5	50.1
ν	0.17	0.20	0.14	0.14
$\gamma_{int} (J/m^2)$	10.6	10	8	4.2
$\gamma_{ext} (J/m^2)$	60	15	75	53
$(\gamma_{ext}/\gamma_{int})$	5.7	1.5	9.4	12.6

(Referencia: Crack Stability in the Work-of-Fracture Test: Refractory Applications,

Donde:

MCI = Módulo de Ruptura.

E = Módulo de elasticidad de Young;

g = Módulo de corte

$\gamma_{f,0}$ = Energía de la fractura flexionada

$\gamma_{f,1}$ = Energía del trabajo de fractura

$\chi_{f,0}$ = Relación fundamental para una buena resistencia al daño por choque térmico.

v) Deformación Bajo Carga:

Este ensayo es uno de los más importantes y significativos de los que se efectúan en forma rutinaria a los refractarios, pues nos da a conocer el comportamiento de los mismos durante un uso determinado. La prueba consiste en medir la deformación que sufre una muestra al sujetarse a una presión determinada a una temperatura también determinada, la cual deberá aproximarse a la temperatura de trabajo del refractario. Así pues, la presión que soporta el refractario al formar parte de un revestimiento afecta el punto de reblandecimiento del mismo. Esta compresión se origina por varias factores (en el revestimiento en sí): peso de los aceros ladrillos, peso de la carga y expansión natural del ladrillo al calentarse. En todo caso cabe decir que la resistencia en frío de los ladrillos refractarios está afectada, principalmente, por la cantidad de enlace cristalino presente, y la resistencia en caliente, por los cambios efectuados en el enlace cristalino debido al calor. Generalmente, con un incremento en la temperatura, el cristal se transforma gradualmente en un líquido viscoso, sin embargo, la temperatura inicial de reblandecimiento y el rango de temperatura del flujo viscoso pueden variar mucho entre los diferentes tipos de refractarios. Entonces, a diferentes grados, todos los refractarios muestran flujo plástico a determinada temperatura, y si se sujetan a presión, el comportamiento posterior dependerá de la cantidad y viscosidad del líquido presente y de la estructura cristalina de los sólidos. Bajo cargas pesadas y rápidas, tal como ocurre en un ensayo normal de compresión, todos los refractarios fallan por corte hasta que las temperaturas bajan que el material tenga suficiente cantidad de líquido de baja viscosidad y permitan que ocurra la deformación. Bajo estas condiciones, el esfuerzo compresivo o módulo de ruptura puede no cambiar materialmente por debajo de las temperaturas de formación inicial de líquido, pero disminuirá rá-

firmemente cuando estas temperaturas se exceden en grandes cantidades. Sin embargo, es de mayor importancia el comportamiento de los refractarios sometidos al fuego; las cargas que así se soportan, pueden compararse con las que se tienen en servicio y así han sido desarrollados numerosos ensayos para medir la cantidad de deformación que ocurre bajo condiciones específicas de tiempo, temperatura y esfuerzo. Cuando dicho ensayo se prolonga, se obtiene información especial del uso del refractario. Recientemente se dan algunos ensayos para determinar la deformación bajo carga a altas temperaturas.

- Método estándar del ensayo de carga para ladrillos refractarios a altas temperaturas.- Este es el método propuesto por la ASTM

- a) Alcance.- Este método cubre la determinación de la resistencia a la deformación o al corte de ladrillos refractarios cuando se sujetan a una carga compresiva específica a una temperatura específica durante un tiempo específico.
- b) Aparatos.- Los aparatos consisten esencialmente de un horno y un dispositivo de carga. Este dispositivo puede verse en la figura # 13.

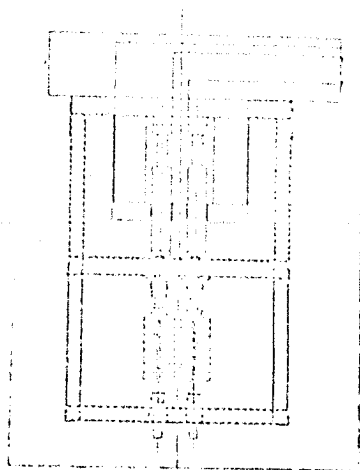


Figura # 13.- Dispositivo para deformación bajo carga. (Referencia: ASTM, ANSI/ASTM C16, 1964)

El horno debe construirse de tal forma que la temperatura sea sustancialmente uniforme en todas sus partes. La temperatura medida en cualquier parte de la superficie del espécimen de ensayo no debe variar en más de 5.5°C durante el período de permanencia del ensayo. Para completar el horno, puede ser necesario instalar y ajustar tabiques desviadores dentro del horno. Debe usarse un mínimo de dos termopares. La temperatura se medirá con termopares de *it-it-ia*, cada uno dentro de un tubo protector con una junta no mayor de 25 mm del centro a cada espécimen o con un pirómetro calibrador. Un disco indicador de la temperatura se recomendará. Si se usa el pirómetro óptico, las observaciones deberán hacerse con una mira sobre la cara del espécimen y en las mismas posiciones relativas que las usadas para termopares.

c) Especímen de ensayo.- Consistirá de un mínimo de dos ladrillos refractarios rectos de $3 \times 4.5 \times 2.5$ o 3 pulgadas ($76 \times 114 \times 65$ o 76 mm), o especímenes de este tamaño cortados en formas largas, utilizando, en lo posible, superficies planas. Notará medirse el espécimen de ensayo antes del mismo; deberán hacerse cuatro observaciones de cada dimensión; se tomarán las dimensiones promedio y se calculará la sección transversal.

d) Montaje.- El espécimen de ensayo se colocará dentro del horno en una posición tal, que la línea central de la aplicación de la carga coincida con el eje vertical del espécimen tal y como lo muestra la figura # 14.

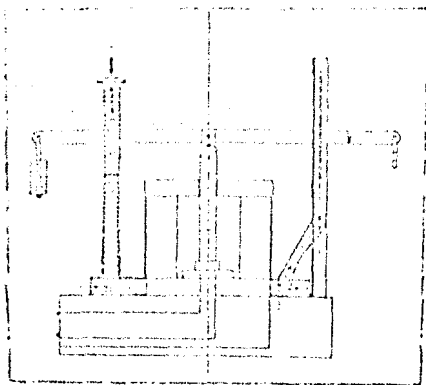


Figura # 14.- Posición del espécimen en un ensayo de deformación bajo carga. (Ref: ASTM, AASHTO/ASTM C16, 1954)

El espécimen descansara sobre un bloque de algún material altamente refractario, que sea neutro respecto al espécimen y teniendo una expansión o contracción mínima. Sobre el espécimen y el bloque refractario se colocará una capa delgada de material altamente refractario tal como alúmina fundida, sílice o mineral de creos. Arriba del espécimen se colocará un bloque de material altamente refractario similar, extendiéndose a través del horno con el fin de recibir la carga.

e) Procedimiento.- se da en varios pasos:

- Carga.- Calcúlese la carga total al ser aplicada en el ensayo desde la sección transversal media del espécimen original. Aplicar una carga de 25 psi (172 KPa) antes de que empiece el calentamiento. Cuando el espécimen ensayado este por fallar por corte, tomar precauciones para que el mecanismo de carga no caiga más de 1/8" en el ocurrir la falla.

- Calentamiento.- Las velocidades de calentamiento son variadas y se reportan en tablas especiales, pero podemos decir que la temperatura del horno no deberá variar más de 11°C de la temperatura del espécimen durante el ensayo.

- Fin del ensayo y reporte.- Cuando un ensayo de corte se completa debido a la falla del ladrillo, se reporta la temperatura de corte. Cuando no ocurre corte, el esfuerzo y reporte del % de deformación promedio se hace basándose en la longitud original (es recomendable fotografíar los especímenes antes y después de cada ensayo).

f) Precisión y seguridad.- Se evaluaron los resultados de varios laboratorios y un solo límite de confianza del 95%, las diferencias entre los diferentes laboratorios no fueron significativas, lo cual implica que el método es bueno y aceptable.

- Otros ensayos.- En Europa, los ensayos de deformación bajo carga se llevan generalmente a cabo sobre especímenes pequeños tal como cilindros de 1 pulgada de diámetro por 1 pulgada de altura. Este método se prefiere debido a que se puede hacer más uniforme la temperatura del espécimen y el horno es pequeño y fácilmente controlable, pero el corte del espécimen no representa con seguridad la estructura de grano grueso de un ladrillo.

vi) Porosidad aparente:

Independientemente de como se fabrique un ladrillo refractario, éste contendrá cierto número de vacancias, la cantidad, tamaño y continuidad de éstas tiene importante influencia sobre el comportamiento del refractario. La porosidad aparente indica el % del volúmen total de poros abiertos y entonces, es una medida del área disponible para la reacción con escorias y gases. La porosidad total, es el % del volúmen total consistente de vacancias y depende de la naturaleza del material, método de manufactura y grado de cocción. En general, el aumento de la porosidad afecta la resistencia en frío, la resistencia a la deformación bajo carga, la capacidad calorífica, la conductividad térmica y la resistencia al ataque por escoria y escoria. Así pues, la porosidad aparente expresa como un porcentaje el cociente que resulta de dividir los poros permeables de una muestra entre el volúmen exterior de dicha muestra y depende de la presión de prensado, granulometría de las materias primas, secado de las mismas y temperatura de cocción. El poro grande, que generalmente se logra con granulometrías gruesas en la materia prima, indubiablemente ayuda al ladrillo a resistir el choque térmico, en cambio, la granulometría fina, que logra poros más pequeños, ayuda a detener los ataques químicos y la penetración de sustancias fundidas o semifundidas en el seno mismo del ladrillo.

- Método ASTM para determinar la porosidad:

a) Alcance.- Este método cubre la determinación de las siguientes propiedades de ladrillos refractarios:

- Porosidad aparente.
- Absorción de Agua.
- Densidad Intecífica Aparente.
- Peso por Volúmen.

b) Preparación de la muestra.- La muestra consistirá de un ladrillo recto de al menos 230 mm o unidades similares, partido para cada espécimen de ensayo con un volúmen aproximado de 410 a 420 cm³. Cuando se ensaye con el ladrillo de 230 mm, usar un ladrillo cuarteado en partes iguales a lo largo de un plano paralelo a la cara de 230 por 65 mm y a lo largo de un plano paralelo a la cara de 144 por 65 mm. Cuatro de las superficies resultantes del ladrillo cuarteado incluyen parte de las caras originalmente moldeadas.

c) Porosidad aparente.- Se expresa como un porcentaje de la relación del volúmen de poros abiertos en el espécimen a su volúmen exterior como sigue:

$$\%P = \frac{W - D}{V} \times 100$$

Donde:

- W = Peso a saturación
- D = Peso en seco
- V = Volumen exterior
- W - D = Volumen de poros abiertos
- P = Porosidad

d) Absorción de agua.- La absorción de agua, A, se expresa como la relación del peso de agua absorbida al peso del espécimen en seco como sigue:

$$\%A = \frac{W - D}{D} \times 100$$

e) Densidad específica aparente.- La cual se calcula como sigue:

$$T = \frac{D}{W - S}$$

f) Peso por volumen.- El peso por volumen, B, dado en gramos por centímetro cúbico se calcula como sigue:

$$B = \frac{D}{V} \text{ (g/cm}^3 \text{)}$$

En 1971, Martín y Payne (Confirmation of Theoretical Relation Between Stiffness and Porosity in Ceramics, Journal of the Am. Cer. Soc., August 1971), encontraron una relación entre el módulo de Young y la porosidad, la cual generalizan para todo material. Tiene el defecto de que a porosidades grandes la relación falla

$$Y_c = Y_f - K_2 Y_f P_v^{2/3}$$

Donde:

Y_c = Módulo de Young;

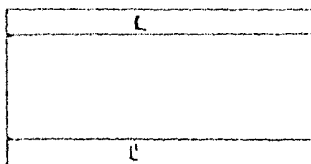
Y_f = Módulo para la matriz sólida

K_2 = Constante que depende del promedio de vacancias de la matriz

$P_v^{2/3}$ = Porosidad.

vii) Cambio lineal:

Cuando un material refractario se somete a un tratamiento térmico que consiste en aumentar con cierta frecuencia la temperatura hasta un límite determinado, mantenerla un cierto tiempo y luego permitir libre enfriamiento, puede sufrir cambios en sus dimensiones, los cuales pueden ser contracciones o expansiones. Estos cambios se reportan con un % de cambio lineal del espécimen bajo ensayo, relacionando dicha variación con la longitud original antes del ensayo. Esto se logra como sigue:



$$\bar{L} = \frac{L + L'}{2}$$

Figura # 15: Especimen para ensayo de cambio lineal.

El material se calienta a una temperatura determinada, la cual depende de la temperatura a la cual va a ser usado el refractario, al llegar a dicha temperatura, se deja normalizar, la misma y luego se enfría, al medir de nuevo L y L' , tenemos que:

$$\% \text{ o } E = \frac{L_0 - L'}{L_0} \times 100$$

Si el resultado es positivo, entonces es una contracción y si es negativo, entonces es una expansión. Curvas típicas de expansión para varios tipos de refractarios se muestran en las Figuras # 16 y # 17:

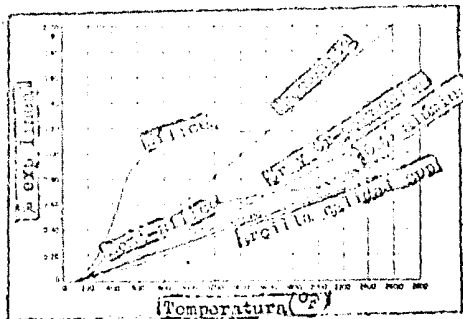


Figura 16: Expansión lineal de algunos materiales refractarios. (Ref: The making Shaping and Treating of Steel, USS, 1979)

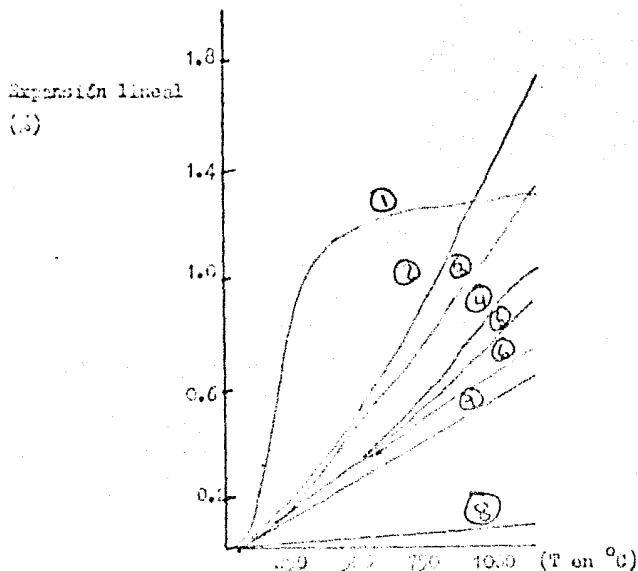


Figura 17: Valores de expansión térmica de algunos refractarios. (Ref: Encyclopedic of Chemical Technology, Third Ed., Vol. 30, 1982, Kirk-Othmer). 1 = Silice, 2 = Magnesita, 3 = Magnesita-cromo, 4 = Cromo, 4 = Alta alúmina, 6 = Arcilla refractaria, 7 = Carburo de silicio, 8 = Sílice fundida.

viii) Desportillamiento Térmico:

Se puede definir como desportillamiento térmico la pérdida de fragmentos de la cara expuesta de un refractario debido a grietas o roturas originadas por cambios bruscos de temperatura. La determinación de esta prueba se efectúa calentando un pedo de material hasta una temperatura determinada y enseguida provocando el enfriamiento con agua atomizada con aire durante cierto tiempo; esto se efectúa por un número de ciclos determinados y finalmente se permite el enfriamiento natural de los especímenes. El reporte se da en % de pérdida de peso de los ladrillos originado por la separación de fragmentos del material. Este desportillamiento es causado por los esfuerzos resultantes de un desigual crecimiento o encogimiento de las partes del ladrillo que provocan la aparición de esfuerzos internos entre capas de diferentes temperaturas, los cuales agrietan el ladrillo y lo fragmentan en pedacos que constituyen el desportillamiento. De esto podemos deducir que un ladrillo refractario sera resistente al choque térmico cuando posea expansión térmica mínima, cuando ésta sea uniforme y posea una granulometría tal, que introduzca flexibilidad al ladrillo y lo alivie de esfuerzos. Una expansión térmica mínima redunda en estabilidad lineal o volumétrica del ladrillo, anulando así la causa principal del desportillamiento. El tamaño de las piezas fabricadas influye en la resistencia al choque térmico, siendo mayor ésta, cuando las piezas son de menor tamaño.

ix) Análisis Químico:

Es obvia la importancia de este análisis y diremos que son usados para materia prima y para determinar el % de elementos en refractarios que ya han sido utilizados con el fin de ver las posibles reacciones que ocurren sobre ellos.

x) Conductividad Térmica:

La conductividad térmica es una medida de la velocidad de transmisión a través de refractarios y se incrementa cuando se incrementa el peso por volumen y disminuye cuando aumenta la porosidad. Curvas típicas de conductividad térmica se muestran en la figura # 18. Esta propiedad también depende de la composición química del refractario.

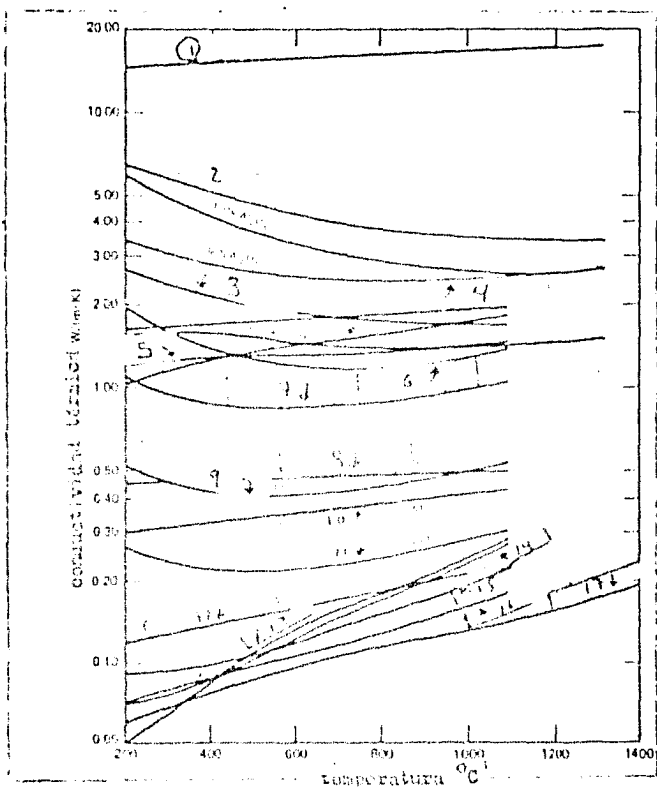


Figura # 10: Conductividad Térmica de Refractarios Típicos. 1 = SiC, 2 = Magnesita Quemada, 3 = Mg-Cr líquido, 4 = Cr Quemado, 5 = Arcilla Refractaria, 6 = Alta Alúmina Fundida, 7 = Arcilla Fundida, 8 = Aislante(G30), 9 = Aislante(1.20g/ml), 10 = Aislante(G26), 11 = Aislante(0.80g/ml), 12 = Aislante(G16), 13 = Algodón ASF, 14 = Bloque ASF, 15 = Papel ASF, 16 = Junta ASF, 17 = Junta de Zircón. (Referencia: Encyclopedía of Chemical Technology, Third Ed., Vol. 20, 1982, Kirk-Othmer.)

xi) Resistencia a las Escorias:

Las escorias son activos atacantes de los refractarios, y en efecto, en muchos

procesos, tienen una gran influencia destructiva. En general, la acción de las escorias puede dividirse en efectos químicos y efectos físicos:

Efectos químicos:

Condiciones de equilibrio.— Es muy importante distinguir entre condiciones de equilibrio y velocidad de reacción. Comencemos por las condiciones de equilibrio. Si las condiciones de equilibrio producen un material que no se funde a temperaturas más bajas que la que se mantiene en el refractario, no ocurriría una reacción seria con la escoria, en cuyo caso no nos importa la velocidad de reacción. Sin embargo, casi siempre, la escoria o el material producido por la reacción de la escoria con el refractario se funde a una temperatura menor que la que mantiene el refractario dentro del horno. Los sistemas que se aplican a las reacciones escoria-refractario son: $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, $\text{SiO}_2\text{-CaO-Ni}_2\text{O}$, sin olvidar las pequeñas cantidades de Pb como óxido y otras impurezas, las cuales pueden tener gran influencia en la acción de las escorias.

Velocidad de reacción.— El segundo factor en las reacciones de escorias es la velocidad de reacción. Supongamos que un refractario es mojado por una escoria capaz de combinarse con el refractario para formar un compuesto de bajo punto de fusión, si la reacción ocurre rápidamente, este compuesto puede formarse en cantidades considerables y acabar con la cara de la pared, exponiendo así nuevas superficies para el ataque de la escoria, entonces, la resistencia a las escorias del refractario será pobre. Por otro lado, supongamos que el mismo compuesto se forma, pero ahora, la velocidad de reacción es baja, entonces, el compuesto se formará en pequeñas cantidades y la resistencia del refractario a las escorias será buena. La velocidad de reacción está influenciada enormemente por la temperatura, en muchos casos, un incremento de 10°C dobla la velocidad de reacción. Esta es la principal razón de que ciertos refractarios resistan muy bien a las escorias a las temperaturas usuales de trabajo, pero por arriba de esta temperatura, se corre grave peligro de desintegración del mismo.

Efectos físicos:

Como la velocidad de reacción depende de la concentración de los materiales

de la escoria sobre la superficie del refractario, es evidente que mientras más rápido sea el movimiento de la escoria sobre la superficie del refractario, más rápidamente la escoria fresca estará presente en la superficie. Esto aumenta la corrosión del refractario, el cual es un tema muy amplio que escapa al alcance de este trabajo. Por otro lado, si el refractario es un material poroso, se incrementa la penetración de escorias en el mismo. En los ensayos de resistencia a las escorias, los edificios se hacen sin mucha exactitud, por lo cual no son muy representativos de lo que en realidad ocurre en un horno de proceso. Consideremos la siguiente figura:

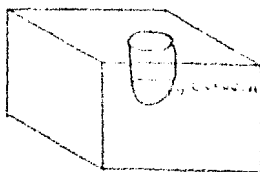


Figura # 19: Esquema para un ensayo de resistencias a las escorias antes de comenzar el proceso.

Aquí, se introduce el ladrillo preparado como en la figura # 19 en el horno a la temperatura a la cual va a someterse al refractario en un proceso determinado, se enfría después de un tiempo determinado y lo que se puede ver después del ensayo es lo siguiente:

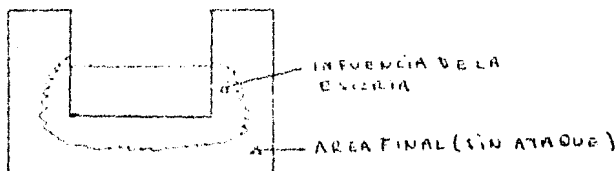


Figura # 20: Esquema para un ensayo de resistencias a las escorias después de finalizar el tiempo.

Entonces, el porcentaje de ataque por escorias será:

$$\text{At. E.} = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

Con este último ensayo, doy por terminado lo referente a control de calidad, haciendo hincapié en que los ensayos aquí dados, son, desde mi punto de vista y criterio, los más repetitivos para un material refractario.

3.- SITUACION Y DESARROLLO DE LOS REFRACTARIOS EN EL MUNDO

3.1.- DESARROLLO DE NUEVOS REFRACTARIOS:

1) Los refractarios clásicos están siendo desplazados.— En los últimos años se han producido cambios importantes en la tecnología metalúrgica cuyo planteamiento y desarrollo ha requerido en gran medida del uso de productos refractarios.

El empleo de la siderurgia al oxígeno aumentó el uso de los convertidores básicos, el cada vez mayor empleo de la colada continua y de la reducción directa, así como los procesos de metalurgia no ferrosa, ha demandado el empleo de otros productos refractarios clásicos para usos específicos, y esto ha creado una relación más dinámica y directa entre refractarios y metalurgia.

Ante la demanda de los nuevos refractarios, los refractarios clásicos están siendo desplazados. Por eso, el desarrollo de la industria ha sido un estímulo para los refractarios, cuya producción se mantiene permanentemente en expectativa mediante programas adelantados, si es posible, a la importante producción siderúrgica y no siderúrgica, y ofrecer en la medida que se espera de ella, planteamientos y soluciones satisfactorias.

La industria siderúrgica, por ejemplo, consume no menos del 60% de la producción de refractarios, lo cual ha provocado que se le dé mayor importancia a refractarios para altos hornos, sin que por esto, dejen de tener importancia los otros procesos metalúrgicos, tanto ferrosos como no ferrosos.

Así pues, cada vez se usan menos los históricos refractarios clásicos, y si siquiera todos los mejoramientos que se hagan sobre ellos, alarmados su uso.

Los hornos para metalurgia deberán evolucionar con el tiempo, y dichos cambios van a crear necesidad de nuevos refractarios. Estos cambios deberán tender a aumentar la capacidad de producción de los hornos, pero al hacer esto se afectará la severidad de servicio a que se verán sometidos los refractarios.

Se han hecho gigantescos progresos en la última década para comprender y operar los modernos hornos metalúrgicos.

La gran cantidad de capital involucrado en la construcción y reconstrucción de los hornos metalúrgicos, exige una mayor productividad y una vida más larga. El brusco aumento en los costos de todo tipo de combustibles significa que debe prestarse más atención a la actual eficiencia energética de estos hornos. Esto establece la necesidad de lograr revestimientos más duraderos en cuanto a sus propiedades se refiere. No debe pasarse por alto el papel desempeñado por los refractarios durante estas últimas décadas en la satisfacción de las necesidades de la producción a alta capacidad y en contribuir a hacer posibles tales innovaciones tecnológicas. Algunos problemas nuevos que están surgiendo, especialmente a raíz de la necesidad de ahorrar energía en la industria, están exigiendo servicios más sofisticados y duraderos de los refractarios, como parte de los repetidos problemas en relación con estos materiales que exigen una solución en la historia de la metalurgia.

Se han producido, en general, desarrollos recientes que han conducido a un menor consumo de refractarios en la industria metalúrgica, primeramente desde el punto de vista de las técnicas de utilización de los refractarios, entre otros factores han sido posibles no solo gracias al desarrollo de cada material refractario, sino también por la integración de diversas técnicas relacionadas con el diseño y operación de los hornos y con la fabricación y evaluación de los refractarios. Sin embargo, se prevé que la industria metalúrgica enfrentará otras situaciones difíciles, la primera de las cuales será el aumento de los costos de la energía. Desde el punto de vista de los refractarios, contra este problema es necesario tomar las siguientes medidas:

- 1.- Sustitución de las materias primas para refractarios.
- 2.- Ampliación del área de utilización de los refractarios.
- 3.- Activa aceptación de los refractarios no cocidos.

El segundo problema es la escasez de materias primas de alta calidad. Sería igualmente importante, desarrollar materiales o técnicas que sustituyan a estas materias primas, para la fabricación de refractarios.

Finalmente, dire que en 1978 la producción de materiales refractarios alemanes era unas 27 a 30 mil toneladas. La producción de acero, petróleo y carbón se ha incrementado durante los últimos 20 años, sin embargo, se ha reducido notablemente la producción de materiales refractarios. Por otro lado, de los distintos materiales refractarios producidos en Alemania entre 1950 y 1983, se puede deducir que la producción de ladrillos básicos se ha duplicado cada 5 años, ha bajado sensiblemente la

producción de ladrillos de sílice, limitándose su uso actual a hornos de la industria del vidrio, hornos de coque y estufas coquer para altos hornos.

ii) Ensayos en materiales refractarios.- Los métodos usuales de ensayo, no han sufrido cambios importantes en los años 70 y la mitad de la presente década. Sin embargo, para el futuro no parece necesario desarrollar nuevas formas de prueba costosas, pero sí introducir una clasificación internacional para los materiales refractarios.

iii) Perspectivas.- Desde el punto de vista de la tecnología metalúrgica, la producción en aumento y las necesidades de metales cada vez más puros, puede influir notablemente en el mercado de los materiales refractarios. En cuanto a los problemas energéticos, los productos no acabados deberían sustituir en lo posible a los ladrillos. El consumo de energía para la producción de varios materiales refractarios puede abrir paso a nuevos desarrollos de ladrillos químicamente aglomerados.

iv) Refractarios de alúmina-óxido de cromo.- La familia de productos de alúmina-óxido de cromo puede considerarse que se debe debido a las mejores propiedades que se obtienen combinando la alúmina con el óxido crómico. Individualmente, la alúmina y el óxido crómico son bien conocidos por su utilidad para resistir altas temperaturas. Deben también su renombre a su capacidad para resistir diversos gases, gases ácidos a neutros, en compuestos químicos con altas concentraciones de óxido de hierro, y al óxido de hierro puro. Cuando los dos óxidos refractarios se combinan en forma apropiada y se queaman a alta temperatura, se forma una liga directa de solución sólida entre los dos ingredientes, por lo tanto, este producto final es único, comparable con la alúmina sola tiene mejores propiedades de refractariedad, resistencia en caliente y en frío, resistencia a las escorias de alto silicio y resistencia a la penetración y ataque del óxido de hierro. A partir de 1975, se desarrollaron y perfeccionaron estos refractarios, y en la actualidad, en la gran mayoría de los casos, estos productos se han autofinanciado en cuanto a los costos directos de los refractarios se refiere, pero a menudo, los ahorros y ganancias secundarias son más importantes. Estos ahorros y ganancias secundarias son:

- 1.- Mayor producción debido a que se requieren menos detenciones para reparaciones.
- 2.- Menos mantenimiento, lo que se traduce en menores costos directos de mano de obra.

Así pues, si bien estos refractarios son normalmente más caros que los productos refractarios a los que reemplazan, su uso normal es para mejorar la calidad en las áreas de desgaste prematuro y severo de las máquinas.

v) Dolomita de alta pureza como refractario.— La dolomita no es tan común como la calcita, pero es considerablemente más común que la magnesita. Estas tres corresponden a la misma serie y sus fórmulas son $(Ca, Mg)CO_3$ para la dolomita, $CaCO_3$ para la calcita y $MgCO_3$ para la magnesita, siendo la serie $CaCO_3-(Ca, Mg)CO_3-MgCO_3$. La calcinación de esta serie produce CaO (cal), dolomita ($CaMgO$) y magnesita (MgO), que son las formas usadas comúnmente en las industrias de refractarios. Los albos de dolomita de alta pureza lixiviados con alquitran hicieron su aparición conjuntamente con los intentos de producir dolomita de alta pureza. La Gran Bretaña se produce en cantidades de dolomita estabilizada con sílice y ladrillos de dolomita calcinada, pero aún no se podía producir de satisfactoria alta pureza. La Segunda Guerra Mundial provocó un rápido desarrollo en el uso de dolomita de alta pureza. En los países europeos a raíz de la disponibilidad local de dolomita y el menor consumo de energía requerido para su producción en comparación con la magnesita. La Gran Bretaña ha sido testigo de un gran aumento en el uso de refractarios de dolomita de alta pureza y actualmente se producen, internacionalmente, elevadas temperaturas de dolomita calcinada, principalmente para uso de la industria siderúrgica. Debido a las ventajas técnicas de la dolomita en ciertos procesos y a condiciones económicas y de abastecimiento, la dolomita está desplazando a los refractarios de magnesita, magnesita-óxido y de aluminio en procesos adecuados a sus propiedades. Como la dolomita sólo requiere aproximadamente el 60% de la energía requerida para producir magnesita, hay un atractivo económico para desarrollarla como materia prima alternativa, además, existen grandes yacimientos de dolomita por explotar.

vi) Ladrillos de magnesita.— El óxido de magnesio es uno de los óxidos más abundantes y refractarios; es particularmente resistente al ataque de los ácidos ricos en FeO . Actualmente, los ladrillos de magnesita se producen tanto con MgO natural, como con MgO sintético (agua de mar). Cabe hacer notar que el término magnesita aún se utiliza para describir ladrillos hechos a partir de magnesita, aun cuando la magnesita es un derivado natural. La razón de las propiedades superiores de los productos actuales se debe a los considerables mejoramientos en la calidad del material de magnesita disponible y a la introducción del carbono y el grafito como parte del producto terminado. El examen de la cara de trabajo de estos productos después del servicio sugiere que el desgaste se produce por erosión gradual de una capa decarburada, el

cual se produce por oxidación de la atmósfera del horno, directamente a través de una caja de escoria. Los estudios realizados en muestras de fundición y por análisis termogravimétrico han proporcionado información útil al respecto de los factores que afectan la oxidación de la cara posterior, un fenómeno que actualmente se considera como la principal deficiencia de este tipo de producto.

3.2.- CONSUMO INTENSIVO DE ENERGÍA:

i) El impacto energético en la fabricación de refractarios.- 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, la industria de los refractarios. Muchos de los cambios en la tecnología de producción de refractarios se deben a los cambios en la siderurgia, frecuentemente debido a cambios en su tecnología; los cambios en los refractarios se producen también a consecuencia de iniciativas técnicas 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 refractarios tales como cambios en el costo y disponibilidad de las materias primas para 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 referiremos a la forma como el aumento en los costos de la energía está reduciendo en importantes medidas técnicas y cambios en la utilización de las materias primas para refractarios, en formulaciones para mezclas, en los tipos de productos y en las características de servicios resultantes.

ii) Consumo intensivo de energía.- La industria de los refractarios, tanto individualmente como colectivamente, experimentó recientemente lo que eventualmente podría identificarse como un significativo cambio en su evolución. La fabricación de refractarios es una industria de consumo intensivo de energía. La fabricación 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 costos de los insumos energéticos. La energía se limita principalmente a la que se utiliza en la preparación en caliente de las materias primas o 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 prepara-

ción mecánica de las materias primas antes de su consolidación en productos refractarios terminados. La tabla # 21 muestra la energía representativa para preparar (calcinar, calcinar a muerte) una tonelada de los siguientes materiales en bruto, con temperaturas de calcinación estándar, como se requiere normalmente.

TABLA # 21

CONSUMO DE ENERGIA EN PREPARACION DE ALICIOS REFRACTARIOS

REFRACTARIO	BTU X 10 ⁶ TONELADA NETA
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
Vermiculita	1

(Referencia: Situación y Desarrollo Actual de los Refractarios en el Mundo, *Técnica Cerámica*, No 97, 1980)

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

iii) La localización energética.— Muchos minerales industriales son sometidos a algún tipo de procesamiento por calor antes de que logren su forma comercial y este, por supuesto, exige el suministro de alguna forma de energía, est. en forma, y su costo, variarán de un país a otro en todo el mundo.. Obviamente, existirán condiciones especiales en ciertas partes del mundo, con algunas oportunidades locales favorables para el desarrollo de las industrias que consumen mucho combustible. Esta favorable circunstancia local, que involucra la explotación de yacimientos minerales, será especialmente significativa en los casos en que un bajo costo de energía puede cambi-

narse con la aptitud de transportar fácilmente los materiales en bruto y terminados por un medio relativamente económico, como el agua.

iv) A la búsqueda de nuevos materiales.— El proceso de desarrollo técnico evolutivo normal en que se ve constantemente envuelta la industria de los refractarios ha sido recientemente motivado en forma significativa por los drásticos aumentos en los costos de un importante factor operacional, como es la energía. La industria de los refractarios usa una forma intensiva de energía, correspondiendo una parte importante de sus costos de operación al de los combustibles necesarios para quemar, no sólo sus productos, sino que para la precalcinación de gran parte de las materias primas que intervienen en el producto. Aunque constantemente se están haciendo esfuerzos para disminuir los costos de energía en los hornos de las plantas de refractarios que queman los productos moldados, la industria mundial de refractarios se enfrenta ahora a la necesidad de llevar a cabo cambios evolutivos en un área que anteriormente se daba por sentada, que es la de la precalcinación de las materias primas. Algunos materiales no se contraen ni se expanden cuando se quitan calor, por lo tanto y por lo general, no requieren precalcinación antes de pasar a integrar las series refractarias. El actual problema energético podría resolverse en un granito en la actividad investigadora de parte de los fabricantes.

3.3.- PRODUCCIÓN EN EL MUNDO:

como lo muestra la figura # 21, la producción de refractarios se ha incrementado significativamente durante el período de 1950 a 1973, sin embargo, debido a la crisis del petróleo, en los últimos tres años, la producción ha disminuido considerablemente.

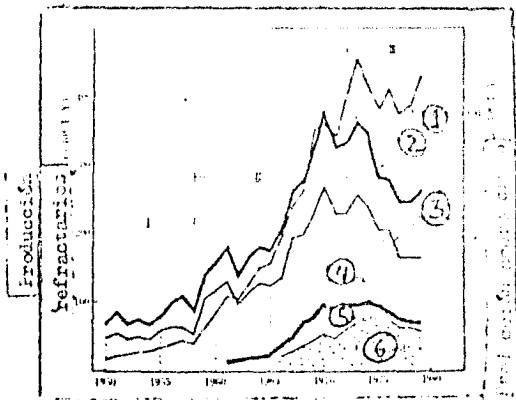


Figura # 21: Producción de refractarios y acero crudo en el mundo. 1 = acero crudo, 2 = refractarios, 3 = ref para acero, 4 = ref para trabajos varios, 5 = ref para construcción, 6 = ref sin forma dada. (Referencia: Recent Trends in Steel Refractories Tech., Transactions ISIJ, Vol. 21, 1981. Takeshi-Ishigaki).

3.4.- ECONOMÍA:

Debido a que la mayor parte de los refractarios se usan en la manufactura del acero, damos aquí prioridad a esta industria.

Influencia de los refractarios sobre el costo del acero. - A pesar de que el revestimiento refractario en la industria del acero representa un porcentaje muy pequeño del costo total de producción (menos del 1%), el costo a la industria de los refractarios se refiere, este proceso es uno de los que más consume refractarios. Así pues, este 2% o menos incluye el costo de colocación del refractario, reparación e inyección de material refractario y mano de obra y energía, aunque, otros elementos de costo indirecto se ven influenciados por los refractarios. Podemos plantear entonces la siguiente relación:

$$I_{\text{ref tot}} = I_{\text{ref dir}} + I_{\text{ref ind}} \quad (1)$$

donde:

$I_{\text{ref tot}}$ = Influencia total de los refractarios sobre el costo por tonelada de acero

$I_{\text{ref dir}}$ = Influencia directa de los refractarios sobre el costo por tonelada de acero

compuesta probablemente por:

C_{Ri} = Costo por tonelada de acero en base al revestimiento inicial.

C_{Rr} = Costo por tonelada de acero en base a las reparaciones e inyecciones de material refractario.

C_{Bi} = Costo por tonelada de acero sobre la operación de colocación del revestimiento inicial.

C_{Br} = Costo por tonelada de acero de las operaciones de reparación e inyección.

$I_{\text{ref ind}}$ = Influencia indirecta de los refractarios sobre el costo de una tonelada de acero.

compuesto probablemente por:

C_{Po} = Costo de pérdidas de producción por tonelada de acero durante operaciones debidas a inyección o reparación de refractarios.

C_{Pa} = Costo por pérdidas de producción por tonelada de acero debido a retrasos en la operación de un horno causado por refractarios.

C_{mot} = Costo por tonelada de acero debido a fallas metalúrgicas (tal como incorrecta composición de una escoria, lo cual causa oxidación o reducción del refractario, etc.)

En base a estos factores se han desarrollado ecuaciones de gran complejidad tal como la dada por F. Davioli en : Refractories for oxygen steelmaking, where steel, (Basic Oxygen Steelmaking, The Metals Society London, Series 4, Refractories 1967). Esta ecuación, debido a su complejidad, escapa al alcance de este trabajo.

Costos de embarque.— Las tablas # 22 y # 23 nos dan una idea de los costos de embarque de materiales refractarios hasta el año de 1985

TABLA # 22

COSTOS DE EMBARQUE EN REFRACTARIOS
(MILLONES DE DOLARES)

	1978	1979	1980	1981	1982	1983*
Arcillosos	604.2	694.6	697.2	789.3	800.5	872.4
No arcillosos	894.4	1,015.3	964.6	1,000.6	694.4	785.4
Total	1,498.6	1,710.1	1,661.8	1,789.9	1,494.9	1,657.7

(Referencia: Refractories: TKI Publications 7.01-1984)

TABLA # 23

COSTOS PZA INDUSTRIAL

	TOTAL	ARCILLOSOS	NO ARCILLOSOS
Acero	616 millones de dolares	268 millones de dolares	348 millones de dolares

TABLA # 23
 CONTENIDO

	TOTAL	ARCILLOSOS	NO ARCILLOSOS
Met no ferrosa	111	47	64
Vidrios	59	10	49
Cerámica	119	50	69
Procesado de			
Minerales	67	30	37
Química y petro			
química	46	34	12
Utilidades			
Públicas	14	12	2
Construcción	113	81	32
Otros	150	68	82

(Referencia: TRI Publications 7901-1984)

4.- USOS Y SELECCION DE MATERIALES REFRACTARIOS PARA LA INDUSTRIA SIDERURGICA.

4.1.- ALTOS HORNOS:

El alto horno es un horno altamente especializado, diseñado para reducir el mineral de hierro en forma continua durante prolongadas períodos de tiempo. Debido al riesgo de resistir los álcalis, monóxido de carbono y temperaturas superiores a los 1700°C , el revestimiento del horno debe ser altamente resistente a la acción química de una carga que contiene mineral de hierro, coque y piedra caliza.

Si bien no es posible dividir el alto horno en zonas debidas entre otras cosas a que las temperaturas son más elevadas en el centro del horno que en la periferia, sí es de gran ayuda en la determinación del refractario a usar en dichas zonas. Podemos decir entonces, que en un alto horno se distinguen las siguientes zonas:

- a) Zona de deshidratación: con temperaturas entre 200 y 400°C , donde tiene lugar la desecación de la carga.
- b) Zona de reducción indirecta: con temperaturas entre 400 y 700°C , donde tiene lugar la reducción del oxígeno del mineral por medio del CO.
- c) Zona de reducción directa: con temperaturas entre 700 y 1100°C , donde tiene lugar la reducción del oxígeno del mineral directamente por el carbon incandescente.
- d) Zona de fusión y carbonización: donde tiene lugar la fusión y carbonización del hierro ferroso.
- e) Zona de coque y desulfuración: en la que se elevan las temperaturas cercanas a los 1600°C y es la zona donde se encuentran las cenizas.
- f) Zona de columna de escoria: donde se encuentran las escorias flotando sobre el metal fundido.
- g) Zona de columna de arrabio: donde se extrae el arrabio para ser conducido a los procesos de aceración.

Un esquema de estas zonas, donde además se ven las partes principales del alto horno se muestra en la figura # 22.

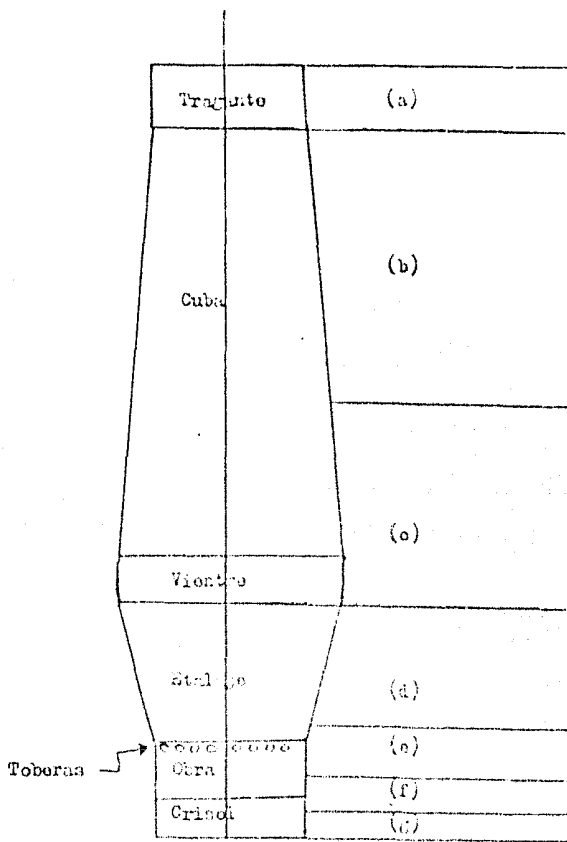


Figura # 22.- Esquema de un alto horno mostrando sus partes y sus zonas principales.

Los refractarios usados en un moderno alto horno se muestran en la figura # 23 y sus especificaciones en la tabla # 23.

Como se ve en la figura # 23, la base de un alto horno consiste de múltiples capas de ladrillos de arcilla refractaria, arcilla refractaria de alta calidad o de carbon, con capas de ladrillos quemados de arcilla de alta calidad o calidad superior en las paredes exteriores, los cuales se colocan desde la parte del nivel donde existe fierro fundido y se prolongan hasta más allá de la mitad del horno. En el tragante, el

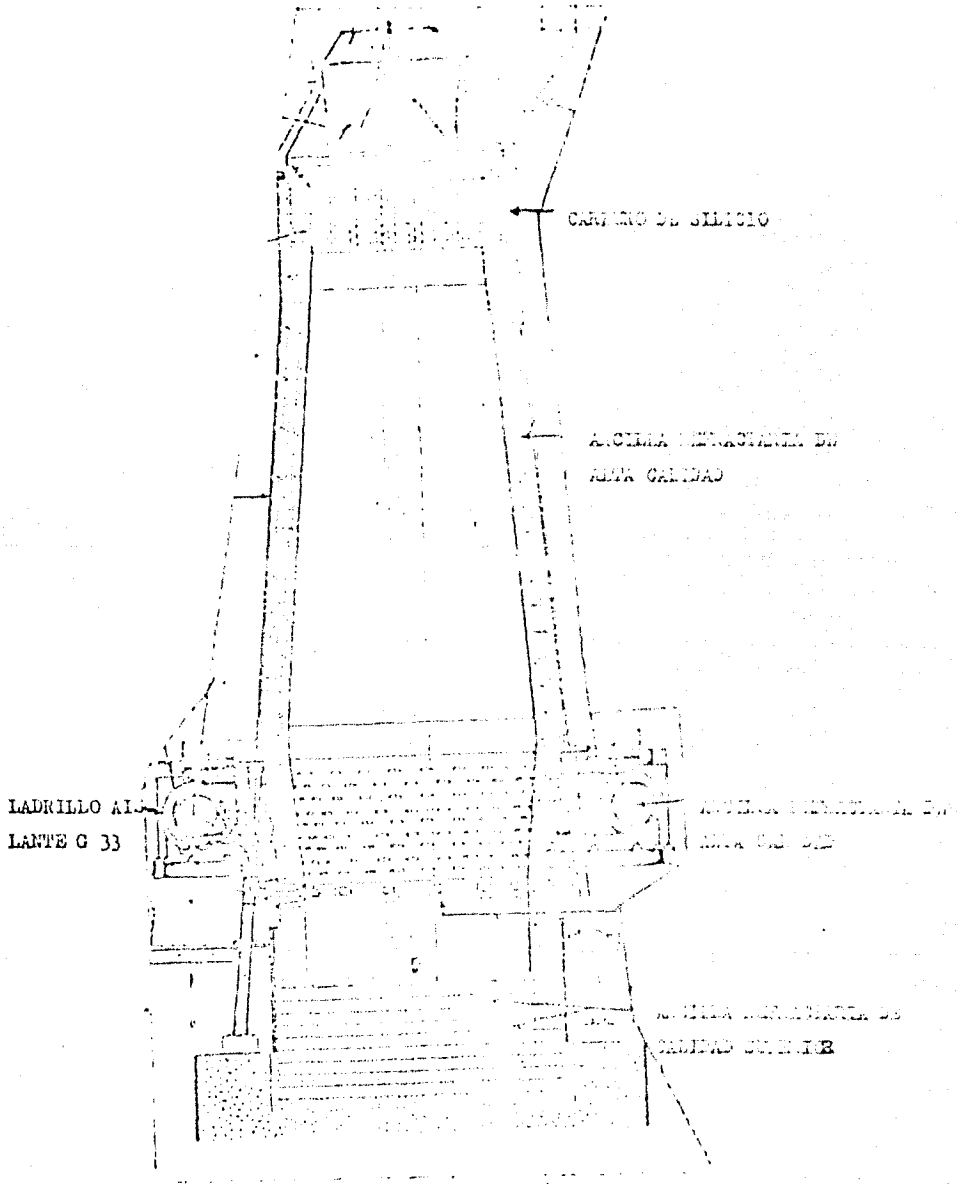


Figura # 23: Alto Horno para la reducción de mineral de hierro a hierro metálico
 (Referencia: TRI Publications 7901, 1934)

revestimiento refractario debe tener alta resistencia a la abrasión, por lo cual se usa un refractario de SiC, el cual puede soportar los choques provocados por la carga periódica de materias primas. Sin embargo, prácticamente todos los refractarios utilizados en el alto horno consisten en ladrillos de arcilla refractaria. En el hogar y en la zona de combustión se utilizan ladrillos de arcilla muy dura quemados en seco y cocidos a alta temperatura para dar una estructura densa y una alta contractibilidad al recalentarlo, que serán resistentes a la oxidación y a la presión, bajo las severas condiciones que existen en esta zona del horno. Por otro lado, el uso de bloques de carbón en el hogar del alto horno hasta la mitad central de las techos se ha convertido en práctica común. Podemos decir entonces, que los principales refractarios de un alto horno son los que se especifican en la tabla # 23.

TABLA # 23			
REFRACTARIOS PARA ALTO HORNO			
PARTES DEL HORNO	REFRACTARIOS	PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS	
TRAGANTE (ZONA a)	De Carburo de Silicio	Densificación bajo presión a 1400°C (gr)	1.0-1.3
		Porosidad aparente (%)	1-11
		Absorción de Agua (%)	1-7
		Módulo de ruptura (kg/cm ²)	211-233
		Compresión en frío (kg/cm ²)	712-914
		Conductividad térmica a 1300°C (Kcal-m ⁻¹ h ⁻¹ cm ⁻¹ °C)	13.6
		Calor específico medio de 0°C a 1400°C	0.305
		Coefficiente de expansión térmica de 0°C a 1400°C (m/m/100°C)	24 x 10 ⁻⁷
		Resistencia a la abrasión	Acelerada.
		Peso por Volumen (g/cm ³)	2.5-2.6

CUBA (ZONA b)	De arcilla defrac-taria de alta cali-dad	<p>Sono lineálticos Equivalente de Temp. ($^{\circ}\text{C}$) Centro lineal formante a 1400°C (1) 1745 Deformación Bajo Carga a 1200°C (2) 0.5-1.0 Prueba de Diferenciación a 1000°C (3) 10-15 Porosidad aparente (4) 11-16 Absorción de Agua (5) 6-8 Módulo de Ruptura (kg. cm^{-2}) 105-145 Compresión en Plano (kg. cm^{-2}) 351-417 peso por Volumen (g. cm^{-3}) 2.2-2.3 Aditivos sulfúrico (6): SiO_2 31-35 Al_2O_3 31-35 Fe_2O_3 1-3 CaO 1.5-1.0 H_2O 0.1-0.5 TiO_2 1-3 $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ 1-2</p>
CUBA, VIENTRE Y ESPALDJE (HA-TA ZONA d y e HASTA LA MITAD CENTRAL SUPERIOR DE TOBERAS)	De arcilla refrac-taria de calidad superior	<p>Sono lineálticos Equivalente de Temp. ($^{\circ}\text{C}$) Centro lineal formante a 1600°C (1) 0.50 0.55 Deformación Bajo Carga a 1450°C (2) 0.5-1.0 Prueba de Diferenciación a 1400°C (3) 0.5-1.0 Porosidad aparente (4) 11-15 Absorción de Agua (5) 6-7.5 Módulo de Ruptura (kg. cm^{-2}) 105-176 Compresión en Plano (kg. cm^{-2}) 352-433</p>

		<p>Peso por Volumen (gr. cm^{-3}) 1.2-2.3</p> <p>Análisis químico (%):</p> <p>SiO_2 21-55</p> <p>Al_2O_3 42-45</p> <p>Fe_2O_3 1.5-1.5</p> <p>CaO 1.2-0.5</p> <p>MgO 0.6-0.3</p> <p>TiO_2 1.2-2.2</p> <p>$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 1.5-1.0</p>
CRISOL Y ZONA DE COMBUSTION	De arcilla refractaria de calidad superior.	En seccionamiento
TUBO NOVIL	De arcilla refractaria de alta calidad recubierto con ladrillo aislante del grupo 33	<p>Ladrillo Aislante</p> <p>Temp. Max. de uso continuo ($^{\circ}\text{C}$) 1510</p> <p>Cambio lineal permanente a 1700°C (1%) 1.00</p> <p>1.00</p> <p>Porosidad aparente (%) 17-13</p> <p>Módulo de ruptura (kg. cm^{-2}) 20-25</p> <p>Compresión en frío (kg. cm^{-2}) 20-100</p> <p>Deformación bajo carga a 1700°C (1%) 0.5-2.0</p> <p>Peso por Volumen (gr. cm^{-3}) 1.2-1.3</p> <p>Opacatividad térmica ($\text{Kcal-cm}^{-2}\text{-hr-}^{\circ}\text{C}$)</p> <p>a 200°C 0.510</p> <p>a 400°C 0.420</p> <p>a 600°C 0.330</p> <p>a 1310°C 0.640</p> <p>Análisis químico (%):</p> <p>SiO_2 21-24</p>

Al_2O_3	74-77
Fe_2O_3	0.2-0.6
CaO	0.1-0.2
MgO	0.1-0.3
TiO_2	0.3-0.6
$Na_2O + K_2O$	0.2-0.4

4.2.- OLLAS TORPEDO:

El fierro de los altos hornos es transportado por grandes ollas torpedos algunas veces a grandes distancias. La temperatura del metal va de entre 1700 y 1800 °C. En un principio, el único fin de las ollas torpedos era trasladar el arrabido a un lugar donde se hacía el proceso de desoxidación, pero a partir de 1977 se comenzó a llevar a cabo el proceso de desulfuración dentro de las ollas, y para 1979, ya se llevaba a cabo la desilicificación y desferosición en estas ollas. Actualmente, esto requiere revisar los refractarios utilizados en estas ollas y con el propósito de mostrar el perfil (c) de la figura # 24.

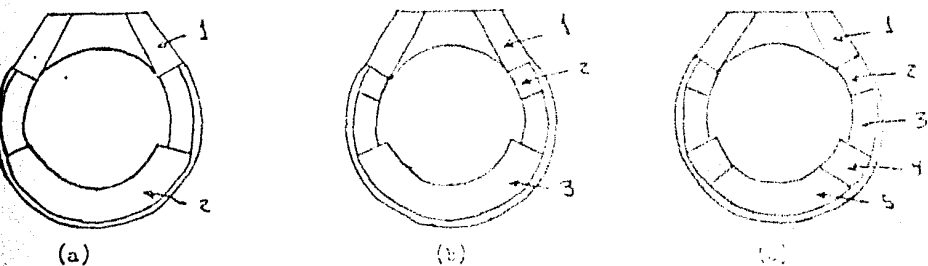


Figura # 24.- Perfiles típicos de revestimientos para tratamiento de arrabido en ollas torpedos. (Referencia: Trends of Steelmaking Refractories, Trans., 1987, Vol. 24, 1034, T. Naruse). (a) Sin tratamiento, 1974, 1 = alta alúmina, 2 = arcilla refractaria superior. (b) Desulfurización, 1972-73, 1 = alta alúmina, 2 = arcilla refractaria superior, 3 = arcilla refractaria superior. (c) 1979, 1 = alta alúmina, 2 = dolomita-magnesita, 3 = arcilla refractaria superior, 4 = Al_2O_3-SiC , 5 = $Al_2O_3-SiC-C$ o arcilla refractaria de calidad superior.

Las especificaciones de estos ladrillos refractarios se dan en la tabla # 24.

TABLA # 24

REFRACTARIOS PARA CELAS TORRE

REFRACTARIO	ARCILLA REFRACTARIA ORDINARIA SUP	ARCILLA MINERA	$Al_2O_3 - 2SiO_2$	150-3
Peso por volumen (ρ/cm^3)	2.35	2.64	2.71	2.58
Porosidad aparente (β)	12.5	11.5	11.2	13.7
Resistencia a la compresión en frío (Kg/cm^2)	900	1050	530	370
Módulo de ruptura (Kg/cm^2)				
A temperatura ambiente	250	130	230	180
A 1400°C	30	60	52	40
Expansión térmica (ρ) a 1000°C	0.55	0.52	0.43	1.00
Composición química (%)				
SiO ₂	53	22	7	-
Al ₂ O ₃	42	75	59	-
SiC	-	-	18	250 = 78
C	-	-	10	20
OBSERVACIONES	Para el revestimiento en general.	Para la línea de escape y entrola, resistencia a la corrosión y al despartillamiento.	Resistencia a la corrosión y al despartillamiento por el ácido.	La adición de C al 1% le da resistencia a la corrosión.

4.3.- CUCHARAS DE TRANSORTE:

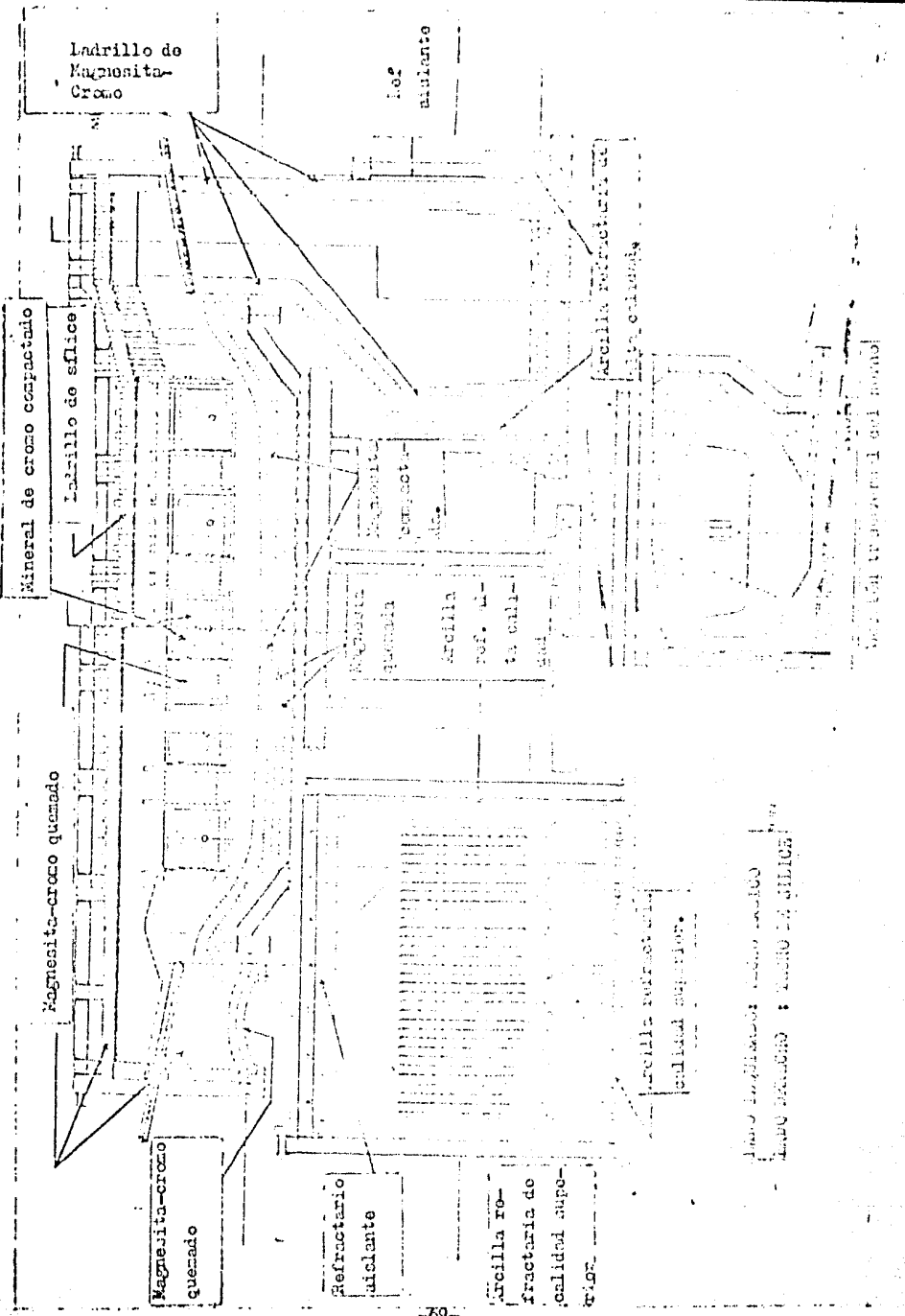
El fierro que procede del alto horno se transfiere a menudo por medio de cucharas. Estos recipientes deben estar dotados de una carcasa rígida y de paredes de vertido. El revestimiento utilizado para estos casos es normalmente de arcilla refractaria de alta calidad. Este revestimiento está reforzado con otro revestimiento de seguridad con el fin de evitar derrames o daños al acero de la carcasa.

4.4.- HORNOS DE HOGAR ABIERTO:

El fierro de un alto horno se convierte en acero en los llamados hornos de aceroación. Un horno de este tipo es el horno de hogar abierto, el cual es un recipiente de relativa poca profundidad cubierto con una bóveda refractaria que dirige el flujo de gases calientes desde los quemadores, hasta abajo extrados del horno, sobre la superficie del metal. Debido a la naturaleza intermitente de la operación, el revestimiento refractario de los hornos puede ser parchado y reparado entre una operación y otra.

Durante muchos años, el horno de hogar abierto fue el principal horno para la manufactura de acero, sin embargo, con el adelantamiento de los hornos eléctricos al carbonero, su importancia disminuyó considerablemente. La figura # 25 muestra el perfil de un horno de hogar abierto.

El horno de hogar abierto básico tiene un revestimiento de ladrillos básicos. Tres o cuatro capas de ladrillos se utilizan para constituir el "sub-arco" con un espesor similar de neblinas básicas compactadas para el hogar de trabajo. Las paredes de los costados y el techo se constituyen con ladrillos básicos viejos que las cámaras regeneradoras, localizadas afuera de la cámara del horno, se constituyen fundamentalmente de arcilla refractaria de alta calidad o calidad superior y se llenan con sílice de arcilla refractaria quemada. Las cámaras regeneradoras se localizan en los extremos del hogar abierto. La sección transversal del hogar abierto, un tipo antiguo a la derecha de la figura # 25 se conecta al horno mediante una cámara igual a la mostrada en el lado opuesto de la misma figura. En esta misma figura, la misma cámara del hogar muestra la construcción del techo utilizando ladrillos de sílice en contrapartición al ladrillo básico utilizado en el lado izquierdo de la figura. Hasta 1917, el ladrillo de sílice se empleaba para la construcción del techo, pero hoy en día, ha sido ampliamente sustituido por ladrillos básicos. El proceso básico continúa utilizando ladrillos de sílice, pero hoy en día es muy raro, aunque apropiado para cierto tipo de aceros.



Ladrillo de Magnesita-Cromo

Ref. susistente

Mineral de cromo compactado

Ladrillo de sílice

Arcilla refractaria de calidad superior

Magnesita-cromo quemado

Magnesita-cromo quemado

Refractario susistente

Arcilla refractaria de calidad superior

Arcilla refractaria de calidad superior

Mineral de cromo compactado
Ladrillo de sílice

Mineral de cromo compactado

Figura # 25.- Horno de Hogar Abierto Típico para Producción de Acero a Partir de Arrabi de Alto Horno. (Referencias TMI Publicación 1961, 1964).

Los refractarios para este tipo de horno se dan en la tabla # 25.

TABLA # 25			
REFRACTARIOS PARA HORNO DE HOGAR ABIERTO			
PARTES DEL HORNO	REFRACTARIO	REQUISITOS Y UNIDADES	
TECHO	De magnesita-cromo quemado	Centro lineal Permeante a 1000°C (%)	0.20-0.30
		Deflexión Bajo Carga	
		T de falla con 50 psi	1.05-1.10 ²⁰
		Porosidad Aparente (%)	1.0-2.1
		Densidad Aparente (g/cm^3)	2.85-2.95
		Módulo de Ruptura (kg/cm^2)	10-17
		Compresión en Alabe (kg/cm^2)	170-211
		Análisis Químico (%):	
		MgO	50-62
		Cr_2O_3	12-15
		Al_2O_3	12-15
		Fe_2O_3	6-7.5
		SiO_2	3-4.5
CaO	0.5-1.5		
PARED DEL COSTADO	De magnesita-cromo quemado y forro de ladrillo aislante	Los de magnesita-cromo con los mismos que se utilizan en el techo.	

		<p>Ladrillo Acabado:</p> <p>Temp. Max. Recomendada (°C) 1116</p> <p>Cambio Lineal Permanente a 1750°C (%) 1.00-1.25</p> <p>Porosidad aparente (%) 17-25</p> <p>Módulo de Ruptura (kg/cm^2) 85-115</p> <p>Compresión en Plano (kg/cm^2) 75-105</p> <p>Deformación Bajo Carga a 1755°C (%) 0.5-2.0</p> <p>Peso por Volumen (g/cm^3) 1.25-1.33</p> <p>Conductividad Térmica a 1315°C ($kcal-cm^{-1}-hr^{-1}-C^{\circ}$) 0.640</p> <p>Análisis químico (%):</p> <p>SiO_2 21-24</p> <p>Al_2O_3 74-77</p> <p>Fe_2O_3 0.3-0.4</p> <p>CaO 0.1-0.2</p> <p>MgO 0.1-0.2</p> <p>TiO_2 0.1-0.1</p> <p>$Na_2O + K_2O$ 0.2-0.2</p>
COMPUERTAS	Ladrillo de cromo resistente a la abrasión	<p>Cambio Lineal Permanente a 1950°C 1.00-1.25</p> <p>Deformación Bajo Carga T de Falla con 25 psi 12.65-1320°C</p> <p>Porosidad aparente (%) 17-21</p> <p>Densidad aparente (g/cm^3) 3.25-3.15</p> <p>Módulo de Ruptura (kg/cm^2) 95-155</p> <p>Compresión en Plano (kg/cm^2) 352-422</p>

		<p>Análisis químico (%):</p> <p>Cr_2O_3 25-30</p> <p>K_2O 24-27</p> <p>Al_2O_3 25-27</p> <p>Fe_2O_3 12-14.5</p> <p>SiO_2 5.5-6.5</p> <p>CaO 0.5-1.0</p>
<p>hogar</p>	<p>Lagresita apisonada formada con magnesia quemada (ladrillos)</p>	<p>Lagresita Apisonada:</p> <p>Agua Necesaria para Secarlo (14,50%) 2.0-2.5</p> <p>Densidad ya Instalado</p> <p>Calentado a 1400°C (kg/cm^3) 2750-2805</p> <p>Módulo de Ruptura Calentado a 1400°C y enfriado (kg/cm^2) 112-127</p> <p>Compresión en Falso Calentado a 1400°C y enfriado (kg/cm^2) 100-137</p> <p>Quiebre Mínimo Calentado a 1400°C y enfriado (%) 0.5-10</p> <p>Cambio de Volumen Calentado a 1400°C y enfriado (%) 1.5-3.50</p> <p>Análisis Químico (%) y Base</p> <p>Material Calentado:</p> <p>K_2O 91-95</p> <p>SiO_2 2-4</p> <p>CaO 1.0-1.5</p> <p>Al_2O_3 0.2-1.2</p> <p>Fe_2O_3 .05-0.3</p> <p>Cr_2O_3 1.7-2.0</p> <p>Magnesia Quemada:</p>

		<p>Cargas lineales (toneladas/m²)</p> <p>a 1000°C 14-1.00</p> <p>Deformación bajo carga 15-1-</p> <p>Tiempo de vida 25 por 1000°C</p> <p>Porosidad aparente (%) 10-10</p> <p>Densidad aparente (g/cm^3) 2.1-2.3</p> <p>Módulo de ruptura (kg/cm^2) 120-210</p> <p>Compresión en frío (kg/cm^2) 200-220</p> <p>Análisis químico (%)</p> <p>Base material químico:</p> <p>CaO 37-42.5</p> <p>Al_2O_3 0.1-0.3</p> <p>Fe_2O_3 0.1-1.0</p> <p>SiO_2 1.0-1.5</p> <p>CaO 0.1-1.0</p>
REGENERADORES (PAREDES)	De arcilla refractaria calidad superior forradas con ladrillo aislante.	De arcillas refractarias de calidad superior con ladrillos de alta resistencia en el alto horno y los ladrillos aislantes para el exterior del mismo se halla dentro de los muros de los conductos del horno.
REGENERADORES (REJILLAS INTERNAS)	De arcilla refractaria calidad superior	Similares a las de los altos hornos

4.5.- CONVERTIDOR BESSEMER:

El convertidor es un gran recipiente en forma de pera y puede tratar sólo acarbios silíceos que produzcan escorias ácidas debido a su revestimiento básico, además, el fierro que se transforma debe tener un contenido mínimo de fósforo y azufre, ya que

estas impurezas no se eliminan debido a la ausencia de escapes laterales. El forro del convertidor consiste de un refractario que contiene un gran número de agujeros a través de los cuales se puede soplar el aire. Un convertidor de este tipo se muestra en la siguiente figura:

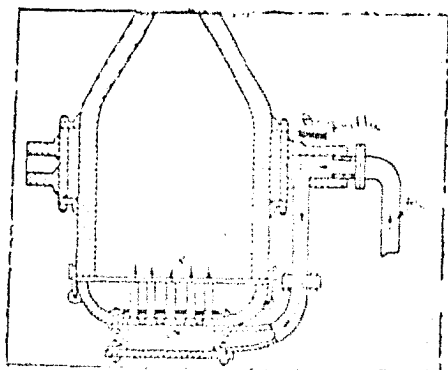


Figura # 26.- Convertidor Basculante. (Referencia: Norton, Refractarios, McGraw Hill Book Co., 1964).

Debido a la relativa simplicidad de este convertidor, se usan refractarios de silice en todas sus partes. La tabla # 26 nos muestra algunos de sus coeficientes.

TABLA # 26			
REFRACTARIOS PARA HORNOS BÉSEMER			
PARTES DEL HORNO	REFRACTARIO	CONDICIONES DE SERVICIO	
EN TODAS SUS	De silice	Formada Aparato (%)	20-30
PARTES		Peso por Volumen (γ/cm^3)	1.4-1.5
		Módulo de ruptura (kg/cm^2)	25.5-102
		Deformación Bajo Carga a $1650^\circ C$ ($\%$)	0.20

4.6.- CONVERTIDOR A BASE DE OXIGENO (COBAL O. P.)

El convertidor a base de oxígeno ha surgido como el primer equipo para la manufactura de acero hoy en día. En general, se puede decir que es un dispositivo para quemar el carbono del hierro rápidamente mediante sople de oxígeno dentro del metal fundido, desde la parte superior del convertidor, pero en los modelos recientes se introduce el oxígeno por abajo del convertidor. Originalmente, el proceso se utilizaba sólo para tratar el arrabio del alto horno, pero ahora se utiliza algo de escoria en cada carga. El rango de capacidad de un COBAL varía de 100 a 200 toneladas y el metal ocupa una quinta parte del total del recipiente. El tiempo entre una carga y otra, rara vez excede las dos horas y muchos operan en una hora o menos. Por otro lado, el rápido volteo del recipiente, más el uso de escoria, más la temperatura de la escoria y la actividad turbulenta, crean condiciones favorables para las reacciones de un COBAL.

La figura # 27 nos muestra las partes más importantes de un COBAL.

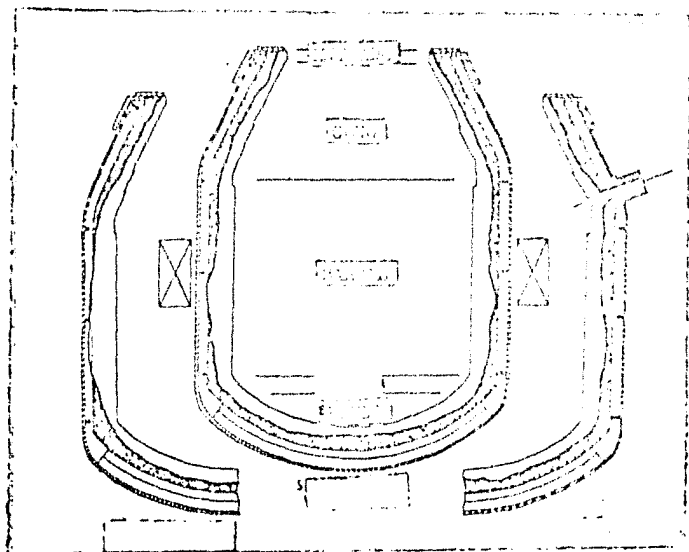


Figura # 28.- Horno Múico al Oxígeno Para la Producción de Acero. (Referencias TMI Publication 7931, 1964)

Puede decirse que la construcción de un Lúico exitosa con la instalación de un revestimiento de seguridad de ladrillo Múico de alto rendimiento y alta temperatura, usualmente de magnesita quemada, sobre la cara interior de la zona de acero. Este es un revestimiento que sirve para prevenir fugas del metal fundido en caso de que el revestimiento principal desarrolle pequeñas grietas. El revestimiento de trabajo consiste principalmente de ladrillos de dolomita-magnesita ligados con resina y grafito, estos ladrillos evitan muy bien la penetración de escorias.

La siguiente tabla muestra los principales refractarios utilizados en un Lúico.

Tabla # 27			
REFRACTARIOS PARA LÚICO			
PARTES DEL HORNIO	REFRACTARIOS	CONDICIONES DE TRABAJO	
ORIFICIO DE SANGRADO	Zona apisonable de magnesita	Resistencia Apuesta, promedio a 1400°C y endurecido (kg/cm ²)	2.5-2.75
		Aplicar (kg, 50 kg)	2-3
		Tiempo (Min) para Aplicar Después de Agregar el Agua (min)	30
		Continuación Mínima, promedio a 1400°C y endurecido ()	0.5-1.5
		Módulo de Ruptura, promedio a 1400°C y endurecido (kg/cm ²)	50-55
		Análisis químico ()	
	Bazo Material Calcinado		

		CaO 31-33 CaO 3-4 SiO_2 5.5-6 Fe_2O_3 2-2.5 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ 2.5-3
REVESTIMIENTO DE TRABAJO (COFO)	Dolomita-Magnesita ligadas y quemadas	Peso por Volumen (kg/cm^3) 2.7 Potencial Aparente (V) 0.5 Resistencia a la Compresión (kg/cm^2) 300 Módulo de Ruptura a 25°C (kg/cm^2) 64-100 Cambio Líquido Incremento a 1000°C 0-1.20 Composición Química (%): CaO 50-53 MgO 31-33 Cr_2O_3 0-0.3 Fe_2O_3 0.1-0.3 Al_2O_3 0.1-0.3 SiO_2 0.2-1.3
REVESTIMIENTO DE SEGURIDAD (COFO, BARRIL Y PISO)	De magnesia quemada	Cambio Líquido Incremento a 1000°C (%) 0.1-10 Deformación Bajo Carga Temp de Flujo a 1.5 MPa 1000°C 1200°C Potencial Aparente (V) 11-20 Densidad Aparente (g/cm^3) 2.1-2.3 Módulo de Ruptura (kg/cm^2) 120-211 Compresión en Plano (kg/cm^2) 211-422 Análisis Químico (%): Base Material Calcinado: MgO 15-27

		Al_2O_3	0.2-0.3
		Fe_2O_3	0.2-0.3
		SiO_2	1.5-2.5
		CaO	0. -1.5
REVESTIMIENTO DE TRABAJO (PISO)	De dolomita triguada con resina	Humedad aparente (%)	3.1
		Peso por Volúmen (g/cm^3)	2.57
		Resistencia a la Compresión (Kg/cm^2)	380
		Análisis químico (%):	
		MgO	72.6
		CaO	17.6
		$SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3$	3.5

4.7.- CONVERTIDOR A BASE DE CÁLCIO CON SOTIL LADILLA

El sople doble en un CCMR fue empleado prácticamente a principios de 1964 como un intento para lograr varios objetivos tales como evitar derrames y oxidación de ancochas, incrementar la producción y lograr uniformidad en los con fragmentos del acero y en la temperatura del metal fundido. Así mismo, se usó para acelerar la desulfurización y desulfurización. Este método ha sido ampliamente aceptado por la industria actual.

En 1964, Yoichi Kurusu estudió este tipo de proceso y encontró que los ladrillos de $MgO-C$ y $MgO-CaO-C$ podrían usarse en el convertidor. También descubrió que sus propiedades son las siguientes:

TABLA # 2.		
PROPIEDADES DE LADRILLOS DE $Mg-CaO-C$ Y $MgO-C$ EN UN CONVERTIDOR DE		
LADRILLO	$MgO-CaO-C$	$MgO-C$
Peso por Volúmen (g/cm^3)	2.86	2.65

Porosidad Aparente (%)	3.0	4.0
Resistencia a la Compresión en frío (Kg/cm ²)	344	355
Módulo de Ruptura (Kg/cm ²)		
A T Ambiente	147	157
A 1400°C	55	57
Análisis Químico (%)		
CaO	15.7	1.0
MgO	63.6	70.6
C	18.3	18.3

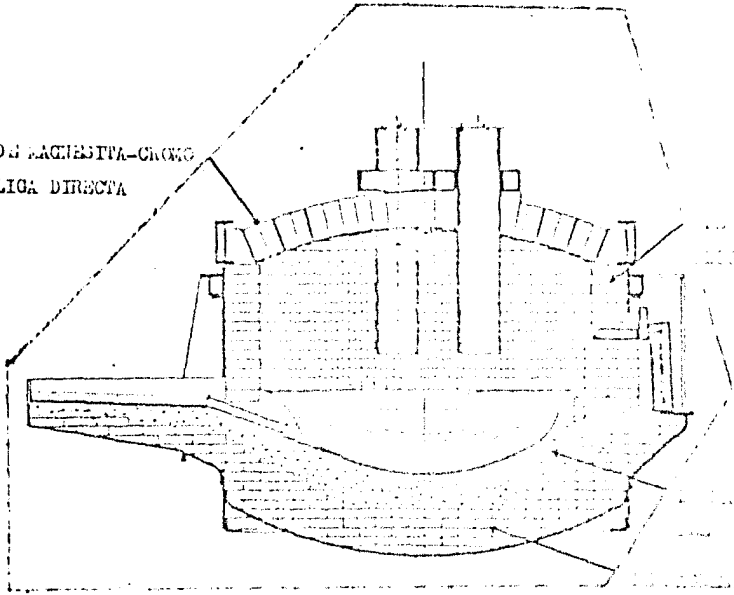
(Referencia: Trends of Steelmaking Refractories, Yoichi Maruse, Trans. ISIS, Vol. 21, 1984).

4.8.- HORNO ELECTRICO DE ARCO:

Este horno trabaja con una carga de hierro esponja y chatarra básica y como fundente se utiliza cal, la cual produce escorias básicas. Con frecuencia se utiliza hierro fundido para carbonizar al metal y mineral de hierro para oxidar las impurezas, por otro lado, el uso de gas natural para la producción de hierro esponja hace que este proceso se vea en clara desventaja con el COAL. Un horno eléctrico de arco típico se muestra en la figura # 29.

Los hornos de este tipo, no utilizan gas para fundir hierro y acero, por medio del calor de un arco formado por la capa de escoria y las terminales de los electrodos, normalmente en número de tres, que pueden levantarse y bajar para acercarse a la altura del metal y a la pérdida de longitud del electrodo. La construcción consiste en una carcasa cilíndrica revestida de refractario, con un techo de sílice y una planta de carga lateral. Están montados sobre muelles y se vuelven por inclinación. El fondo está construido con un piso de ladrillo refractario junto a la cámara, un piso de ladrillo de magnesita y un fondo lizo de dolomita o magnesita calcinada. Las paredes laterales normalmente están forradas con metal, con ladrillos de magnesita calcinados o de sílice (según la naturaleza del proceso las paredes y el piso está de magnesita o lizo y de magnesita o arcilla refractaria respectivamente), con ladrillos de magnesita calcinados colocados en donde el desgaste es máximo. El techo es siempre de ladrillos densos de sílice, el cual ha dado buen resultado. Las especificaciones para este horno se dan en la tabla # 29.

DE BAGHETTA-CROWN
LIGA DIRETTA



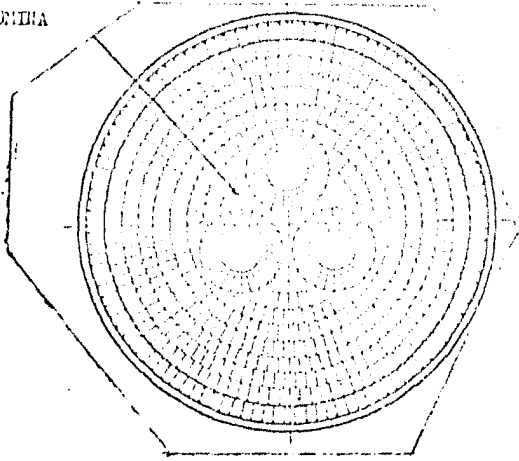
...

...

...

...

ALTA ALUMINA



...

Figura # 29.- Horno Eléctrico de Arco Eléctrico para la producción de carbón. (Referencia: TRI Publications 7901, 1954, Refractories).

TABLA # 29			
REFRACTARIOS PARA HORNO PRODUCTOR DE CARBÓN			
PARTES DEL HORNO	REFRACTARIOS	CONDICIONES DE OPERACIÓN	
	PROBLEMAS		
CUPULA	De magnesia-crazeo, liga directa	Temperatura máxima permanente a 1700°C (31)	0.1-0.50
		Deformación bajo carga	
		T de falla con 25 psi	17-20
		Porosidad aparente (%)	17-19
		Densidad aparente (g/cm^3)	3.7-3.8
		Módulo de ruptura (kg/cm^2)	50-60
		Compresión en frío (kg/cm^2)	141-172
		Coeficiente de dilatación (ppm)	
		SiO_2	51-54
		CaO	1.5-30.5
PAREDES LATERALES	De magnesia-crazeo ligado químicamente	Temperatura máxima permanente a 1600°C	1.5-2.0
		Deformación bajo carga	
		T de falla con 25 psi	15-17
		Porosidad aparente (%)	17-19
		Densidad aparente (g/cm^3)	3.7-3.8
		Módulo de ruptura (kg/cm^2)	21-24
		Compresión en frío (kg/cm^2)	141-172
		Coeficiente de dilatación (ppm)	

		<p>Prueba de Volatilidad (100°C) 2.0-2.5</p> <p>Módulo de ruptura (100°C) 115-175</p> <p>Comprobación en Plano (100°C) 42-754</p> <p>Análisis químico (%):</p> <p>H_2O 75-12</p> <p>CaO 6.5-7.5</p> <p>Al_2O_3 5.5-7.0</p> <p>Fe_2O_3 2-1.5</p> <p>SiO_2 2-1.5</p> <p>CaO 1-1.5</p>
FRIDO LISO	De magnesita apisonable	<p>Agua de absorción para</p> <p>Amolado ($14, 50^{\circ}\text{C}$) 2-1.5</p> <p>Densidad Intelectual</p> <p>Calentado a 1000°C (100°C) 377-275</p> <p>Módulo de ruptura (100°C)</p> <p>Calentado a 100°C y enfriado 115-145</p> <p>Prueba de Compresión en Plano</p> <p>Calentado a 100°C y enfriado 1. -337</p> <p>Comprobación en Plano</p> <p>Calentado y amolado a 100°C 6.5-7.0</p> <p>Comprobación de Volatilidad</p> <p>Calentado a 100°C y enfriado 1.5-3.5</p> <p>Análisis químico (%):</p> <p>H_2O 91-95</p> <p>SiO_2 2-4</p> <p>CaO 1-1.5</p> <p>Al_2O_3 6.5-1.2</p>

		Al_2O_3	0.7-0.8
		Cr_2O_3	1.7-2.0
PISO	De magnesia	Carburo benceno (contenido a 1000°C)	0.1-1.00
		Defecto de MgO (seg. norma)	
		T de fusión a 25 psi	1500 - 1600°C
		Porosidad aparente (%)	14-12
		Densidad aparente (g/cm^3)	2.8-3.2
		Módulo de ruptura (kg/cm^2)	100-150
		Compresión en frío (kg/cm^2)	200-420
		Resistencia térmica (%):	
		MgO	97-98.5
		Al_2O_3	0.1-0.3
		Pb_2O_3	0.1-0.2
		SiO_2	1.0-1.5
		CaO	1.0-1.0

4.9.- OLLAS DE COLADA:

Las ollas de colada se utilizan para recibir el acero fundido del horno. En las ollas el acero puede recibir algún tratamiento, tal como la adición de elementos desoxidantes o elementos de aleación, después de lo cual se llena una boquilla en forma de lingote a través de una boquilla y un obturador que hay en el fondo de la olla. Los refractarios para revestir la olla representan un verdadero problema, ya que deben cumplir las siguientes condiciones:

- Buena resistencia a los choques térmicos súbitos a los repentinos calentamientos que tienen lugar cuando se vierte el acero fundido en la olla.

- Buena resistencia a la capa de escoria que permanece en la parte superior del acero.

- Resistencia a la abrasión del acero fundido.

- Imposibilidad de que las partículas del refractario se resquebrajen con el acero fundido y formen inclusiones.
- Baja conductividad térmica para evitar la formación de coque.
- Juntas ajustadas para evitar la exsurgencia de las espigas en el fondo y partes laterales de la olla.

A estas ollas se les llama también cucharas de acería y son ollas equipadas con gancho que pueden ser levantadas por un soporte y se fabrican con una capacidad de hasta 400 toneladas. Una cuchara de acería u olla de colada se muestra en la figura # 30.

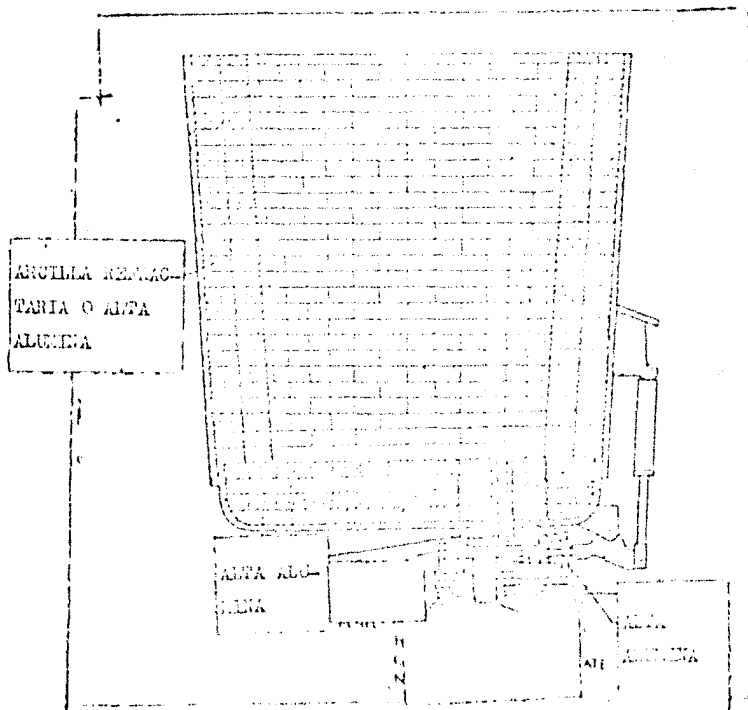
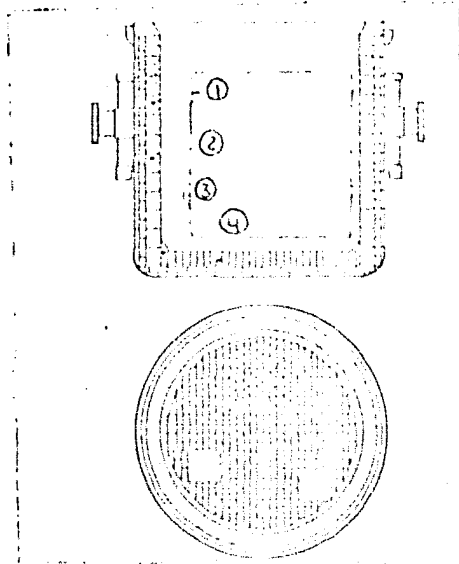


Figura # 30.- Una Olla de Acería o de Colada Típica. (Referencia: IRI Publicacions 7901, 1984, Refractories).

- Ollas de Colada LF.- En la siguiente figura se muestra un perfil de una olla de colada de las denominadas LF



- 1 = MgO
- 2 = Al_2O_3
- 3 = Al_2O_3 de alta
calidad
- 4 = SiO_2 granulado

Figura # 31.- Perfil del revestimiento refractario para una olla de colada LP. (Referencia: Transactions I.I.S., Vol. 24, 1934, Treatise of Steelmaking Refractories, T. Harase).

Los refractarios usados en la línea de acería eran de MgO - SiO_2 o de MgO - CaO , pero debido a la severa corrosión causada por la escoria y al gran desgaste térmico causado por los cambios drásticos de temperatura, estos ladrillos fueron reemplazados por ladrillos de MgO - C . Para la pared de la olla se usan ladrillos de alta calidad, los cuales proporcionan propiedades estables en un período largo de contacto con acero a altas temperaturas y ayudan a la limpieza del mismo. Para el fondo se utilizan ladrillos de Zircón con alta estabilidad de volumen, lo cual previene penetración de acero fundido en las juntas de los ladrillos. Para las frentes de la olla, los cuales son el mayor problema, se usan ladrillos de MgO - C o de Al_2O_3 - C . Así pues, la tabla # 30 muestra los refractarios utilizados en una olla de colada del tipo LP.

PROPERTIES OF MAGNESIA

PARTES DE LA CILIA	ANALISIS	ANALISIS DE LAS PROPIEDADES
LINEA DE ESCOCIA	De Magnesio-carbon no quemado.	Densidad aparente (g/cm^3) 2.34 Peso por Volumen (g/cm^3) 2.34 Porcentaje de agua 2.4 Resistencia a la Compresión en frío (kg/cm^2) 375 Módulo de Elasticidad a 1000°C (kg/cm^2) 181 Módulo de Elasticidad a 1000°C (.) 1.71 Cambio Lineal Permanente a 1000°C (.) 0.53 Composición Química (%): MgO 71.4 C 11.2 Distintivos: El material de tipo-3 tiene una alta resistencia a la oxidación y puede estar suministrado en bloques.
AREA DE INIACIO	De Magnesio-carbon, no quemado.	Densidad aparente (g/cm^3) 2.34 Peso por Volumen (g/cm^3) 2.33 Porcentaje de agua 1.7 Resistencia a la Compresión en frío (kg/cm^2) 303 Módulo de Elasticidad a 1400°C (kg/cm^2) 187 Módulo de Elasticidad a 1000°C (.) 1.66 Cambio Lineal Permanente a 1000°C (.) 0.38 Composición Química (%): MgO 76.1

		C	11.1
PAREDES LATERALES	De extra alta alumina no quemadas	Densidad aparente (g/cm^3) Peso por Volumen (g/cm^3) Porosidad aparente (%) Resistencia a la Compresión en Frio (kg/cm^2) Expansión Térmica a 1000°C (%) Coeficiente Lineal de Dilatación a 1000°C (%) Análisis químico (%): SiO_2 Al_2O_3	3.78 3.78 15.1 701 1.56 +1.56 0.7 19.9
EN EL FONDO	De circon quemado	Densidad aparente (g/cm^3) Peso por Volumen (g/cm^3) Porosidad aparente (%) Resistencia a la Compresión en Frio (kg/cm^2) Expansión Térmica a 1000°C (%) Coeficiente Lineal de Dilatación a 1000°C (%) Análisis químico (%): SiO_2 Al_2O_3 ZrO_2	3.31 3.32 17.2 1142 0.76 -0.03 11.9 0.4 11.6
OPTURADOR	De grafito- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	Peso por Volumen (g/cm^3) Porosidad aparente (%) Resistencia a la Compresión en Frio (kg/cm^2) Módulo de ruptura (kg/cm^2) a T ambiente a 1400°C Expansión Térmica a 1000°C (%)	1.85 17.2 300 73 70 +0.22

		Análisis químico (%): Si + Al ₂ O ₃ 25 + 9 Al ₂ O ₃ 41 SiO ₂ 18 FeO 7
BOJILLA	De extra alta alúmina	Peso por Volumen (gr/cm^3) 3.35 Porosidad aparente (%) 13.5 Resistencia a la Compresión en Falso (kg/cm^2) 1100 Módulo de Rotura (kg/cm^2) a Ambiente 210 a 1200°C 60 expansión térmica a 1400°C (%) 1.15 Análisis químico (%): Al ₂ O ₃ 54 SiO ₂ 4
MANGUITOS DEL VASTAGO	De arcilla Refractaria de alta calidad	Peso por Volumen 2.33 Equivalente de SiO ₂ 1775-1785 Módulo Mineral termómetro a 1400°C (%) 6.0-1.00 Deflexión bajo carga a 1200°C (%) 2-6 Tronca de Diámetro, medida en peso a 1200°C (%) 2-7 Porosidad aparente (%) 21-26 Absorción de Agua (%) 11.5-14 Módulo de Rotura (kg/cm^2) 60-70 Compresión en Falso (kg/cm^2) 135-175 Peso por Volumen (gr/cm^3) 1.75-2.35 Análisis químico (%):

	SiO_2	54-57
	Al_2O_3	37-40
	Fe_2O_3	1.1-3.0
	CaO	0.5-1.0
	MgO	0.1-1.5
	TiO_2	1.0-2.0
	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	1.1-1.1

La figura # 36 nos muestra los refractarios utilizados en una olla de colada en cuanto al obturador, vástago y orificio de colada se refiere.

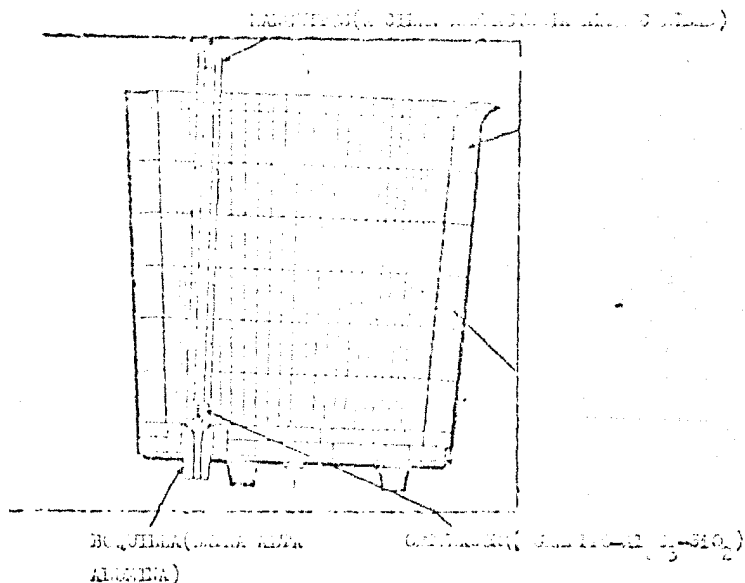


Figura # 36.- Olla de Colada mostrando los refractarios para el obturador, vástago y orificio de colada. (Referencia: TMS Publications 7301, 1934, Refractarios)

5.- REFRACTARIOS MONOLITICOS

Para reducir el consumo de refractario, es necesario extender el tiempo de vida útil de los revestimientos de los hornos, lo cual se logra mediante métodos de reparación en caliente.

Los refractarios monolíticos son los más apropiados para este fin y hoy en día se están haciendo importantes investigaciones con el fin de desarrollar productos de buena calidad. Al mismo tiempo, los estudios y desarrollos de instalaciones de equipo se han promovido grandemente ya que los refractarios monolíticos no dan un buen resultado si la instalación de los revestimientos no se lleva a cabo adecuadamente.

5.1.- CONCRETO PARA ALTO Horno:

El concreto se aplica en el vientre del alto horno, ya que debido a su baja permeabilidad, no causa problemas graves por ataque de gas CO, H₂ y otros medios agresivos que existen en el alto horno. Además, el tiempo de reparación es corto. Estos concretos tienen las siguientes propiedades:

- Módulo de ruptura a altas temperaturas:

a 500°C = 39.3 kg/cm²

a 700°C = 39.6 "

a 1200°C = 39.3 "

- Cambio lineal permanente:

a 1000°C = -0.25%

a 1200°C = +0.14%

- Análisis Químico:

SiO₂ = 47%

Al₂O₃ = 39%

(Referencia: Trans. IJIS, Vol. 13, 1973, Present Status of Refractories for Iron and Steel Making in Japan. J. Sasaki).

5.2.- REFRACTARIOS MONOLITICOS PARA OLLAS TORCIDAS:

El pretratamiento del Hierro fundido en los carros torcidos se ha difundido rápidamente. El agente para el tratamiento se inyecta principalmente a través de una

luz dentro del hierro fundido. Esta inyección causa un desmoronamiento en los ladrillos del revestimiento y su reparación es un problema de gran importancia. La reparación se lleva a cabo con algunas inyecciones y la tabla 31 muestra las propiedades de este material de reparación.

TABLA # 31		
REFRACTARIOS MONOLITICOS PARA REPARAR GASEOS LINDAS		
Composición Química (%):		
SiO ₂	11.5	11.5
Al ₂ O ₃	64.0	64.0
SiC	13.5	13.5
C	-	2.5
Cambio Lineal Permanente a 1500°C (%):		
Peso por Volumen (g/cm ³)	+0.38	+0.38
a 110°C	2.28	2.28
a 1500°C	2.23	2.23
Módulo de Ruptura (Kg/cm ²)		
a 110°C	46.9	41.7
a 1500°C	51.8	16.2
Módulo de Ruptura en Caliente a 1450°C (Kg/cm ²)		
Observaciones	para inyección	para el moldeado
	12.1	7.6

(Referencia: Trans. ISIJ, Vol. 24, 1964. Trends of Steelmaking Refractories, Tsuruse).

5.3.- REFRACTARIOS MONOLITICOS PARA COEX:

El método principal para reparar un COEX es la inyección en caliente y es un método altamente recomendable porque contribuye a prolongar la vida de servicio del revestimiento.

La inyección de un material de ... en la ... de un COBOX. La tabla # 32 nos muestra las propiedades de este tipo de material.

Tabla # 32	
REFRACTARIOS AISLANTES PARA HORNO 3000°C	
Análisis Químico (%):	
MgO	74.3
CaO	8.2
C	5.0
Módulo de Ruptura a 1400°C (Kg/cm ²)	33
Resistencia a la Compresión a 1400°C (Kg/cm ²)	53
Porosidad Aparente (%)	36
Peso por Volumen (g/cm ³)	2.67

(Referencia: Trans. ISIJ, Vol. 24, 1984. Trends of Steelmaking Refractories, T. Kurose).

5.4.- MATERIAL AISLANTES PARA HORNO EMERGENCIAS D. A. C. B.

Se usan en la bóveda ya que los ladrillos de sílice deben de ser la una forma que se considera complicada, entonces, este problema se resuelve utilizando a estos ladrillos por un material apisonable de alúmina. Este material tiene las siguientes propiedades:

- Módulo de ruptura a altas temperaturas:

a 400°C = 80 Kg/cm²

a 800°C = 50 "

a 1200°C = 75 "

- Cambio lineal permanente:

a 1600°C = +0.28

- Análisis Químico:

SiO₂ = 15-17%

Al₂O₃ = 75-77%

5.5.- REFRACTARIOS HIDRÓFUGOS PARA USOS ESPECIALES

Los métodos de reparación incluyen ingotación y mortero. Se han desarrollado concretos con excelentes propiedades en cuanto a resistencia a la erosión de refier. La tabla # 33 muestra las propiedades de estos concretos.

TABLA # 33		
REFRACTARIOS HIDRÓFUGOS PARA USOS ESPECIALES		
	CONCRETO ESPECIAL	CONCRETO DE ALTA RESISTENCIA
Temperatura Máxima de Servicio (°C)	1300	1700
Análisis Químico (%):		
Al ₂ O ₃	20	71
SiO ₂	-	27
CaO	1.1-1.3	-
Agua Adicional (%)	5-5.5	6.5-7.5
Cambio Lineal Permanente a 1500°C (‰)	-0.10	40.35
Peso por Volumen (kg/cm ³)		
a 110°C	3.12	2.56
a 1500°C	3.03	2.53
Módulo de Ruptura (kg/cm ²)		
a 110°C	45	70
a 800°C	35	50
a 1500°C	130	110
Módulo de Ruptura en Caliente (kg/cm ²)		
a 1400°C	40	30

(Referencia: Trans. ISIJ, Vol.24, 1984. Trends of Steelmaking Refractories, Y. Naruse).

La tecnología de los materiales refractarios e híermeticos ha avanzado en los últimos años. Se han desarrollado más y más nuevos tipos de refractarios y refractarios. Se han encontrado una gran variedad de materias primas que cumplen con los requisitos de pureza y densidad necesaria para la elaboración de un buen refractario. Estos materiales incluyen magnesita, magnesita de mar, escoria de magnesita-dolomita, escorias de magnesita-cromo, mullita sintética, escoria de silicio, zirconia y otros más.

En años recientes, se han comenzado a utilizar diferentes materiales refractarios, entre los que se incluyen los refractarios sin forma.

La introducción de estos materiales ha permitido encontrar nuevas técnicas para la fabricación de refractarios y han aparecido los refractarios que no se basan en óxidos, los cuales pueden resolver muchos de los problemas que aparecen en los revestimientos de los altos hornos y de los convertidores. Este tipo de refractarios contienen Si, SiC y C como sus principales constituyentes.

Por otro lado, la evaluación de las propiedades de los refractarios es muy difícil ya que sus características verdaderas solo se pueden entender después de que han sido usados. La extrema complejidad de los requisitos de un refractario es responsable de esta creencia. Sin embargo, se han logrado algunas aplicaciones en el estudio de dichas propiedades, lo cual hace posible seleccionar los refractarios adecuados para un horno determinado.

Es en base a estas investigaciones como se fue posible construir las tablas de especificaciones para algunos de los hornos más comunes de la industria siderúrgica. Debo sin embargo aclarar que, estas tablas no son un criterio definitivo de selección de materiales refractarios para un horno determinado, más bien, son una guía de los refractarios que podrían ser empleados para la construcción de un revestimiento de algún horno y, por lo tanto, están sujetos a análisis.

Además, a través del desarrollo de este trabajo se puede ver una tendencia a encontrar nuevas aplicaciones de los refractarios en los hornos de la industria siderúrgica, con lo que se crea, invariablemente, en el terreno de la investigación, lo cual deja un campo abierto muy amplio para el futuro.

Entonces, es clara la necesidad de establecer técnicas de un alto costo económica para lograr el máximo de optimización en la elaboración de un refractario, ya que, un buen refractario redanda en una mejor producción.

Se notó también, una marcada tendencia a utilizar el CaO como principal horno en la producción de acero, y es por eso que se debe prestar más atención a la manufactura de mejores refractarios para estos hornos.

Como punto final, se vió la gran importancia que desempeñan los refractarios monolíticos en la reparación de los distintos hornos. Esta importancia radica en la rapidez con que se repara un horno y la relativa facilidad con que esto se hace.

7.- BIBLIOGRAPHIA

- 1.- G. C. Padgett and P. T. A. Holson. "Current Trends in the Use of Dense and In-mulating Refractories", *Metallurgia*, 1966, 369.
- 2.- R. Dixon. "Refractories-Recent Developments Enhance Furnace Applications", *Furnaces '84 Conference, Progress in Furnace Equipment Tech.*, Alamy Hotel, Birmingham, England, 1984.
- 3.- Y. Naruse. "Trends of Steelmaking Refractories", *Trans.*, 1969, 1969, 24, 73.
- 4.- T. Hayashi. "Recent Trends in Japanese Refractories Tech.", *Trans.*, 1969, 1969, 21, 607.
- 5.- ALAFAR, "Situación y Desarrollo Actual de los Refractorios en el Mundo", *Técnica Cerámica No. 97*, 1981, 492.
- 6.- H. Nagai and K. Kanetsuna. "Development of a Refractory Brick Resistant to Soda Ash", *Trans.*, 1969, 1969, 24, 122.
- 7.- TRI. "Refractories", TRI Publication 1991, 1984, Pittsburgh, PA 15212.
- 8.- ASTM. American National Standard, *ASTM/ASTM C10-74*, 1984, 6.
- 9.- ASTM. American National Standard, *ASTM/ASTM C71-73*, 1984, 99.
- 10.- ASTM. American National Standard, *ASTM/ASTM C24-79*, 1984, 9.
- 11.- P. W. Gilles. "Chemistry of Vaporization of Refractory Materials", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1975, 58, 279.
- 12.- R. Brozny and CH. S. Seiler. "Oxidation and Diffusion in Selected Sintered Magnesia Refractories", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1974, 57, 483.
- 13.- R. J. Leonard and R. H. Bertram. "Significance of Oxidation-Reduction Reactions Within BCF Refractories", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1973, 56, 1.
- 14.- N. Faucher et al. "Arc-Imaging for Measuring High-Temperature Thermal Conductivity and Diffusivity of Refractory Oxides", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1981, 64, 368.
- 15.- J. C. Rifflet, P. Olier and A. M. Anthony. "Use of Thermoelectric Emitters for Studying Point Defects in Refractory Oxides", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1975, 58, 493.
- 16.- I. Paratz and R. C. Bratt. "Linear Thermal Expansion Coefficients of Mullite-Matrix Aluminosilicate Refractories Bolides", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1983, 66, 823.
- 17.- J. Honony, T. Darroudi and R. C. Bratt. "J-Integral Measurements of the Fracture of 50% Alumina Refractories", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1980, 63, 326.
- 18.- W. S. Chang et al. "Analysis of Thermal Stress Failure of Segmental Thick-walled Refractory Structures", *Journal of the Am. Cer. Soc.*, 1983, 66, 701.

- 19.- J. Nakayama and H. Abo. "Crack Stability in the Work-of-Refractory Part Refractory Applications", Journal of the Am. Cer. Soc., 1981, 64, 671.
- 20.- Y. C. Ko, Y. H. Ko and C. J. Jirg. "Deposition of Carbon from Gas on Refractory Lining of Torpedo Ladle", Am. Ceramic Soc. Bull., 1981, 60, 712.
- 21.- R. L. Shultz and F. H. Schroth. "Refractories in the 1970's - Review and Outlook for the 1980's", Am. Ceramic Soc. Bull., 1981, 60, 691.
- 22.- G. C. Robinson, P. Scherath and W. J. Dean. "Infiltration Attack of Carbon Refractories", Am. Ceramic Soc. Bull., 1979, 58, 608.
- 23.- B. Brezny. "Crack Propagation in Refractories during Casting", Am. Ceramic Soc. Bull., 1979, 58, 679.
- 24.- Y-T. Chien, T-F. Lee and Y-Ch. Ko. "Thermal Conductivity of Flueless and High Alumina Refractory Brick", Am. Ceramic Soc. Bull., 1982, 61, 712.
- 25.- K-J. Chen, T-F. Lee and H-Y. Chang. "Thermal Expansion of Aluminosilicate Refractory Brick", Am. Ceramic Soc. Bull., 1982, 61, 682.
- 26.- B. H. Baker and R. L. Shultz. "Aluminosilicate Refractories for Electric Arc Furnace Roofs and Steel Ladles", Am. Ceramic Soc. Bull., 1978, 57, 447.
- 27.- M. Postfield and D. R. F. Spencer. "Developments in Refractory Materials for LD Linings", Basic Oxygen Steelmaking, The Metal Soc. London, Section 4 Refractories 1980, 107.
- 28.- M. Oberbach, M. Seeger and D. Stüben. "Lining Performance in Top and Bottom Blown Converters in Europe", Basic Oxygen Steelmaking, The Metal Soc. London, Section 4 Refractories, 1980, 141.
- 29.- F. Davioli. "Refractories for Oxygen Steelmaking: Where Now?", Basic Oxygen Steelmaking, The Metal Soc. London, Section 4 Refractories, 1980, 132.
- 30.- "BOF Steelmaking Vol. 2". A Publication of the Iron and Steel Society, 1981, 729
- 31.- Y. Maniatis, A. Simopoulos and A. Kostikas. "Effect of Loading on Spinels and Iron Oxides Developed in Fired Clays: The Role of Ca", Journal of the Am. Cer. Soc., 1983, 66, 173.
- 32.- J. E. Housman and C. J. Koenig. "Influence of Infiltration on the Firing Structural Clay Products: I, Maturation and Technological Properties", Journal of the Am. Cer. Soc., 1971, 54, 75.
- 33.- B. C. Bechtold and I. E. Cutler. "Reaction of Clay and Carbon to Form and Separate Al_2O_3 and SiC", Journal of the Am. Cer. Soc., 1970, 53, 371.
- 34.- R. L. Shultz and A. ... "Phase Equilibria in the System $CaO-Cr_2O_3-SiO_2$ ", Journal of the Am. Cer. Soc., 1971, 54, 504.
- 35.- S. Kanenaki and H. Tabata. "Sintering and Mechanical Properties of Stoichiometric Mullite", Communications of the Am. Cer. Soc., 1985, 64, C-6.
- 36.- Y. Maniatis, A. Simopoulos and A. Kostikas. "Woodsbauer Study of the Effect of Calcium Content on Iron Oxide Transformations in Fired Clays", Journal of the

- Am. Cer. Soc., 1961, 44, 100.
- 37.- L. G. Van Vliet. "Melting-Point Relations for Simple Oxide and Silicates", Journal of the Am. Cer. Soc., 1961, 44, 364.
- 38.- R. B. Martina and R.R. Hanson. "Constitution of Thermochemical Equilibria: Stiffness and Porosity in Ceramics", Journal of the Am. Cer. Soc., 55, 111 and Notes, 1971, 310.
- 39.- ASTM, American National Standard, Z101.01-67, "Standard Method of Load Testing Refractory Brick at High Temperatures", 1964, 1.
- 40.- Refractorios Gómez, S. A. de C. V., Tablas de especificaciones.
- 41.- B.K. Karita et al. "Effects of Alkalies and Silica on the Wear of Blast Furnace Refractories and the Fugate Blast Cement", Trans. 1913, 1914, 11, 39.
- 42.- M. Iijimoto, T. Inoue and K. Karita. "Deformation and Failure Behavior of Refractories for the Blast Furnace at Elevated Temperatures", Trans. 1913, 1914, 21, 287.
- 43.- S. Soyine. "Present Status of Refractories for Iron and Steel Making in Japan", Trans. 1913, 1973, 11, 339.
- 44.- K. Kanenori. "Safe Disposal of Molten Lead Converter Slag Using Rolling Rotating Roller", Trans. 1913, 1973, 11, 264.
- 45.- D. B. L. Both and H. Jones. "The Reduction of Iron-oxide Refractories", Trans. of Metallurgical Soc. of AIME, 1949, 171, 170.
- 46.- G. H. Geiger. "Iron Blast Furnace", Mineral Steel Company, East Chicago, Indiana 46312, 1964, 111.
- 47.- H. Fontfria and R. R. F. Spencer. "Alumina Based Refractory Brick Production", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Trans. of the Inst. of Mining and Metallurgy/Section C, 1970, 319.
- 48.- H. C. Kammann. "Procesos Básicos de Manufactura", Mc Graw-Hill Book Co., 1963, 1, 11-16.
- 49.- A. Malichev. "Tecnología de los Refractorios", 11, 111, 1963, 1971.
- 50.- R. A. Higgin. "Ingeniería Metalúrgica", Tomo 4, 11, 3-10-11, 1968.
- 51.- USS. "The Making, Shaping and Treating of Steel", edited by Harold E. Robinson, Ninth Ed. 1970.
- 52.- F.H. Norton. "Refractories", Mc Graw-Hill Book Co., Fourth Ed. 1948.
- 53.- Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Tech", Third Ed., 1964, 11, 1.
- 54.- M. del Carmen Gómez C. "Selección de Refractorios para un horno de Novaturo de Al", México, 1977, 162p, 19315 UNAM, Fac. de Química.