

- 14 -

## LOS PRODUCTOS REFRACTARIOS DE SILICE

A. Jourdain

De "L'INDUSTRIE CERAMIQUE" 39, abril 1949

Una fabricación realmente difícil es la de ladrillos refractarios de sílice. La sílice se encuentra en la Naturaleza en dos estados, anhídrico e hidratada. En el estado anhídrico hay tres formas cristalinas, cuarzo, tridimita y cristobalita y una forma no cristalizada, el vidrio de sílice. En estado de hidratación se encuentran distintas especies de fórmula  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n$  puede variar), tales como el ópalo.

Tanto las densidades como las curvas de dilatación en función de la temperatura son muy distintas para estas especies mineralógicas. Por otra parte, por la acción de la temperatura sufren diversas modificaciones alotrópicas. Así es importante el punto de inversión que sufre el cuarzo a  $573^\circ$  con el paso de la forma alfa a la beta, con un cambio de volumen de 0,8 %. La tridimita y la cristobalita también sufren inversiones y cambios de volumen, todo lo cual debe ser tenido en cuenta cuando se pretende fabricar refractarios de sílice. Los cambios de volumen pueden dar lugar al nacimiento de tensiones, durante la cocción, que originan grietas y aun rotura de las piezas.

Para temperaturas entre 1.450 y 1.700 ° en el caso del cuarzo, 1.670 ° para la tridimita y 1.710 para la cristobalita, tiene lugar la fusión con formación de vidrio de sílice. Para cada temperatura particular es evidente que se hallará la sílice en el estado cristalino correspondiente. Las variedades de sílice no son estables más que para una zona de temperaturas bien determinada en la cual solo puede existir una de dichas formas. Las demás serán inestables. No obstante, para cada temperatura, no solamente se encuentra la forma cristalina estable correspondiente, sino otras formas inestables que modifican la red cristalográfica de la sílice. Esto se debe a que los pasos de una a otra forma no son muy marcados; las formas de sílice fundida son líquidos viscosos que se transforman lentamente necesitando para dicha transformación, gran cantidad de calor, una temperatura alta mantenida durante largo tiempo y, frecuentemente, una sobrecalofacción. Afortunadamente existen compuestos minerales que actúan de catalizadores de estas transformaciones facilitándolas, rebajando la viscosidad de las pastas y haciendo que los intervalos de transformación sean más amplios.

En resumen, para la fabricación de ladrillos silíceos, se necesita, no solo alcanzar la temperatura suficiente, sino mantenerla durante algún tiempo, en presencia de catalizadores mineralizantes. Por ello, las materias primas para la fa-

bricación no deben ser muy puras. El hierro, titanio, etc. contenidos en ellas tienen un papel importante, actuando de alguna forma en el proceso de cocción.

Hierro- Las sales ferrosas dan con la sílice combinaciones fusibles mal definidas. Las férricas tienen menos influencia sobre la refractariedad; con la cal que se encuentra en las rocas dan ferritos de cal (blancos) o ferratos (amarillos). Todas estas sales son agentes mineralizantes muy activos.

Titanio - Este metal se encuentra en algunas rocas silíceas en forma de rutilo. Su papel en la cocción no parece ser muy importante.

Cal - Se encuentra muy frecuentemente en el sílex. Es un excelente mineralizador que facilita la transformación, sin rebajar el punto de fusión, cuando se encuentra solo con la sílice. La cal es el compuesto que se introduce en las mezclas de sílice para que actúe como aglomerante.

Alúmina - Es el elemento más indeseable. Da, en primer lugar, con la sílice y la cal, eutécticos muy fusibles que rebajan considerablemente el valor refractario del producto. Por otra parte es un agente retardante de las transformaciones.

Alcalis - (sosa y potasa) Se encuentran muy a menudo, bajo la forma de moscovita (un tipo de mica) en las rocas silíceas.

Los álcalis son mineralizadores muy potentes, pero tienen el grave inconveniente de dar combinaciones muy diversas, todas muy fusibles, con las impurezas contenidas en la primera materia.

De todo lo dicho y del estudio de las curvas de fusibilidad de Bowen y Greig, se deduce que la composición más adecuada de un mineral destinado a la fabricación de ladrillos de sílice es:

Sílice .....	95 - 97 % (1)
Alúmina .....	2 %
Hierro .....	1,0 - 1,5 %
Cal .....	1 %
Titanio .....	0,5 - 1,0 %
Alcalis .....	0,5 %

(1) El contenido en sílice se rebaja luego, en el curso de la fabricación a 92 %, mediante adición de cal.

Antes de elegir las rocas destinadas a la fabricación de ladrillos hay que tener en cuenta lo siguiente:

1º - El paso de cuarzo alfa a beta (573 º) con un aumento de volumen de 0,8 % ejerce una cierta tendencia a la formación de fisuras y a la fragmentación.

2º - La transformación se hace siempre en la periferia de los granos de mineral y hacia el centro. Cuanto más fina sea

la textura de la roca, tanto mejor será la transformación.

3º - Los agentes mineralizantes facilitan el paso del cuarzo a una variedad de sílice de densidad inferior. Su acción será tanto mayor cuanto mas uniformemente repartidos se encuentren en la masa de la roca.

4º - Las impurezas forman, durante la cocción, combinaciones complejas que actúan de vidrios intersticiales jugando un papel de aglomerantes y lubricantes facilitando la extensión de los granos sin fragmentar las rocas. Estas combinaciones son, generalmente, fusibles, por lo que su proporción debe ser pequeña, si no se quiere perder refractariedad.

Para la elección de las rocas destinadas a esta fabricación tan delicada, todas las precauciones serán pocas. No bastará el análisis químico, sino que deberán hacerse estudios al microscopio polarizante, geológicos y petrográficos. En el original se dan toda clase de consejos para la correcta selección de cuarzos, sílex, arenas cuarzosas y otras rocas silíceas, consignándose en una extensa tabla, las características de una serie de minerales típicos de Francia, Inglaterra, Norteamérica, Alemania, Eslovaquia y Bélgica. Se indican las observaciones en lámina delgada, análisis químico, características físicas y ensayos piroscópicos.

FABRICACION DE LADRILLOS - Las operaciones fundamentales de

la fabricación propiamente dicha son: preparación de las materias primas, trituración, tamizado, amasado y cocción. Cuando las primeras materias tienen ganga arcillosa debe ser eliminada previamente, mediante lavado en cilindros horizontales. La trituración comienza con un machacado en molinos de péndulo o giratorios. Los trozos obtenidos, del tamaño de un puño, se pulverizan en molinos de muelas verticales de acero al manganeso. El polvo obtenido se tamiza en aparatos de sacudidas que separan el material en tres fracciones: gruesos (3 - 5 mm.), medios (1 - 3 mm.) y finos (polvo inferior a 1 mm.). También se utilizan para esta operación separadores neumáticos. Para la eliminación de las briznas metálicas que hayan podido desprenderse en los aparatos de trituración se emplean separadores magnéticos.

En algunas instalaciones se prepara un polvo llamado impalpable, mediante molinos especiales (de bolas de acero o sílex), que tiene el inconveniente de producir la silicosis en los operarios destinados a esta fabricación.

Determinada, por ensayos, la granulometría óptima, se hace la mezcla con proporcionadores automáticos, y se añade a continuación lechada de cal obtenida a partir de cal viva muy pura. La cantidad debe ser tal que el contenido en CaO del producto final sea de 2 a 3 %. Para el amasado se añade también algo de una "cola" especial que, en la cocción, desaparece.

completamente. Estas colas pueden ser melazas de azucareras, lejías sulfúricas de las fábricas de celulosa y otras. La proporción no debe pasar de 1 %. Se añade luego la cantidad precisa de agua (que no debe pasar de 9 %), amasando durante 15-25 minutos. Se lleva la pasta a los moldes, generalmente de hierro o madera recubierta con chapa, donde se le da la forma definitiva. Algunas fábricas hacen el moldeo automáticamente, con prensas hidráulicas, mediante un proceso de troquelado.

El proceso siguiente es el **cocción de los ladrillos** que se hace en desecadores de cámaras o de túnel, recorridos por aire caliente. Finalmente, viene la operación más importante que es la cocción. Esta puede hacerse en hornos discontinuos (de 80 a 100 Tm.) duran de 1 mes a 5 semanas; en hornos con tínuos, con un ciclo de cocción de 15 días a 3 semanas y, en hornos de túnel en los cuales la cocción solo dura 8 - 10 días. La calefacción se hace con carbón, gas o mazut.

Al principio de la cocción, el ladrillo se dilata según la curva de dilatación del cuarzo (fig. 6); la humedad que haya podido quedar en el proceso de desecación, se elimina por completo. A 573° tenemos el paso de cuarzo  $\alpha$  a cuarzo  $\beta$ , acompañado de un cambio brusco de volumen. Si la variación de temperatura es demasiado rápida, es aquí donde pueden agrietarse los ladrillos. A 600° el tinte negruzco de los ladrillos desaparece tomando una coloración salmón; la sonoridad de la pieza

es mala y la friabilidad grande. Hacia los 800 °, el carbonato cálcico formado se descompone.

De 600 a 1.150-1.200° hay una zona desprovista de dilatación en la cual se puede calentar bastante rápidamente. A partir de los 1.200° el cuarzo se transforma en tridimita y cristobalita; hay un aumento de volumen y una disminución de la densidad verdadera; el color salmón se hace más claro. A 1.375 - 1.400°, el ladrillo comienza a tomar su color definitivo apareciendo la pigmentación debida a las partículas de hierro. Así se alcanza la temperatura final (1.450 - 1.550 °C) que debe ser mantenida varias horas. Al final de la cocción la dilatación es máxima. El trozo de curva de pendiente negativa de la figura 6 corresponde al enfriamiento de los ladrillos, hasta llegar a la temperatura ambiente.

En dicha curva puede verse que las ordenadas A y B corresponden a dilataciones reversibles, mientras que las C y D representan la dilatación permanente. El proceso de enfriamiento debe ser también muy cuidadoso. Al principio hay una pequeña modificación en la marcha de la curva (a 1.400 - 1.450°) debida probablemente a la transformación de la cristobalita en tridimita. A partir de 600° nos encontramos en la zona crítica; la curva de dilatación decrece. A 573° hay otra inflexión debida al cuarzo no transformado. Desde los 300° la curva desciende rápidamente pasando por el punto de inversión, muy pe-



ligroso, de la cristobalita. Aquí pueden producirse grietas - que den al traste con la carga del horno.

Ya se comprende, de cuanto queda dicho, que todas las precauciones tomadas en la fabricación serán pocas.

M. Jourdain ha verificado un concienzudo estudio de - todas cuantas variables intervienen en este importante proce- so. Aduce interesantes consejos y conclusiones, con la preci- sión del técnico que ha pasado muchos años dedicado a esta - clase de fabricaciones. Se dan: un diagrama de dilataciones - de las diversas formas de cuarzo, una interesante tabla de - transformaciones, dos gráficas y 8 microfotografías.

---