# ESTUDIO DE ALGUNAS VARIABLES EN LA DENSIFICACION DE ARCILLAS REFRACTARIAS NACIONALES

Dr. Angel Rossini

Dr. Luis A. Mennucci

Tco.Qco.Roberto Figueras

#### INTRODUCCION

En el presente trabajo se estudia el comportamiento de algunas de las principales arcillas refractarias nacionales, actualmente en explotación, procedentes de zonas diferentes del país y utilizadas en la elaboración de refractarios sílico-aluminosos, frente a variables tecnológicas que tienen influencia en su densificación. La composición química y mineralógica, los valores de C.P.E., plasticidad y los dilatogramas de las mismas se exponen en un trabajo anterior (1).

El conocimiento de este comportamiento conducirá, sin lugar a dudas, a un procesamiento tecnológico más adecuado de cada una de ellas, para la obtención de refractarios mejor densificados.

La tendencia actual para ciertos usos industriales(metalurgia, siderurgia, cemento portland, etc.), es elaborar refractarios sílico-aluminosos, que además de reunir características de buena refractariedad, resistencia al choque térmico y estabilidad volumétrica en el recalentamiento a temperaturas de servicio, tengan baja porosidad aparente y alta resistencia mecánica. Estas dos últimas características tienen notable incidencia en el comportamiento del revestimiento refractario a la erosión por sólidos o líquidos en movimiento y a la corrosión química por sustancias líquidas en contacto a altas temperaturas.

La arcilla refractaria, materia prima que interviene en toda mezcla destinada a la elaboración de refractarios sílico-aluminosos, ya sea en forma de polvo impalpable como ligante plástico (etapa de moldeo) o ligante cerámico (etapa de cocción) o bien, previamente calcinada como chamote con adecuada distribución granulométrica para constituir el esqueleto del refractario, juega un papel importante para conseguir algunas de las características enunciadas anteriormente.

Importa conocer en cada una de ellas, el comportamiento frente a variables tecnológicas que afectan su densificación, tales como granulometría (finura), humedad de moldeo, presión de moldeo y temperatura de cochura.

La finura de las arcillas estudiadas se fija en una granulometría fina (pasa malla del tamiz ASTM nº 70), para que pueda desarrollar su acción ligante, tanto en la etapa de moldeo, como en la de cocción del material moldeado.

En los procesos de moldeo por prensado en semi-seco de materiales refractarios, el contenido de agua en la mezcla generalmente oscila entre 5 y 12 % p/p; ello depende de características físicas y químicas de las arcillas y chamotes y, de la relación de los mismos en la mezcla. En el presente estudio el contenido de humedad se varía entre 5 y 10 % p/p, uniformemente distribuída mediante adecuado mezclado.

La presión de moldeo se varía entre 50 y 500 kg/cm<sup>2</sup>, presiones que son las corrientemente empleadas en operaciones de fábrica en el prensado de ladrillos refractarios sílico-aluminosos.

Para poder establecer las temperaturas óptimas de cocción de cada arcilla o de sus mezclas, importa conocer el comportamiento térmico mediante la dilatometría a alta temperatura. En el presente trabajo, la variable temperatura de cochura para cada arcilla, se fija en el rango de temperatura de franca densificación, datos obtenidos de los dilatogramas informados en un trabajo anterior de los autores (1).

#### PARTE EXPERIMENTAL

## Técnica de trabajo

Las arcillas estudiadas, tal cual se reciben, se secan en estufa a 105°C-110°C hasta peso constante y luego se someten a molienda hasta que pase totalmente por tamiz ASTM nº 70. En la Tabla I, se muestra, los valores del análisis por tamizado (vía seca) de dos arcillas, una de textura dura

TABLA I

	Arcill	Arcilla blanda	Arci	Arcilla dura
Muestra	Pasa %	Retenido %	Pasa %	Retenido %
Tamiz ASTM nº 100 98,6	9,86	1,3	93,7	6,2
Tamiz ASTM nº 20076,4	. 76,4	23,6	63,7	36,2
Tamiz ASTM n° 325 17,0	. 17,0	82,9	11,7	88,2

(tipo "Flint-Clay") y la otra blanda, molidas en molinos a martillos hasta que pase totalmente la malla del tamiz ASTM nº 70. Esta granulometría muestra, en ambos casos, un alto porcentaje de partículas cuyo tamaño medio oscila entre 149 y 74 micrones, finura que es la corrientemente utilizada en operaciones de fábrica, para la arcilla molida "fina".

Las arcillas se humedecen con la cantidad de agua indicada en cada caso y previa homogeneización se prensan a presiones variables, series de probetas de 2,5 cm de alto por 2,5 cm de diámetro. Luego de medidas y pesadas se secan en estufa a 105°C-110°C hasta peso constante. Finalmente se someten a cochura a las temperaturas indicadas en cada caso, durante 45 minutos en un horno de placa giratoria para asegurar uniformidad de temperatura en todas las probetas.

Todas las medidas se hacen al 0;1 mm y las pesadas al 0,001 de gramo. Las temperaturas de cocción se miden con pirometro óptico previamente calibrado.

Como medida relativa de densificación de las arcillas prensadas en crudo, se toma la densidad aparente (D.A.), determinada por pesada y dimensiones de las probetas. Como medida relativa de la densificación de las arcillas previamente calcinadas a determinada temperatura, se toma la porosidad de poros abiertos (porosidad aparente), obtenida según método aconsejado en la norma IRAM 12 510.

## Resultados obtenidos

En la primera parte del trabajo se estudia, para cada arcilla, la influencia de la presión de moldeo, la que se varía entre 50 y 500 kg/cm², manteniendo constante las restantes variables (finura y humedad de moldeo de la arcilla).

Obtenido el valor más adecuado de presión, es decir la que corresponde a la máxima densidad aparente en crudo de la mezcla: arcilla-con 6 % de humedad; se estudia luego la influencia de la variable humedad entre 5 y 10 % p/p a presión constante de 400 kg/cm<sup>2</sup>.

Estos resultados se muestran en la Figura l. Las curvas de líneas llenas corresponden, para cada arcilla que se iden-

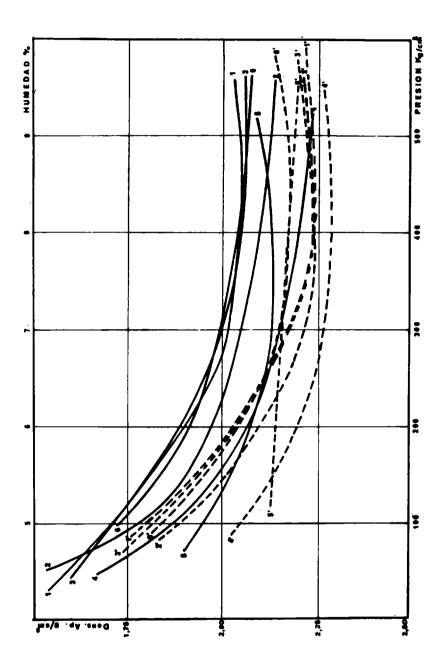


Fig. 1 - Variación de la densidad aparente en función de la presión de moldeo y del contenido de humedad de la arcilla

tifica con números, a la variación de la D.A. a humedad de moldeo constante de 6 % y presión de moldeo variable entre 50 y 500 kg/cm<sup>2</sup>. Las curvas de líneas punteadas, corresponden a la variación de la D.A. a presión de moldeo constante de 400 kg/cm<sup>2</sup> y humedad de moldeo variable entre 5 y 10 %.

La influencia de la presión y humedad de moldeo sobre la porosidad de las probetas de arcillas calcinadas a las temperaturas de franca densificación indicadas en sus correspondientes dilatogramas (1), se muestran en la Fig. 2. Las curvas de líneas llenas y líneas punteadas, tienen el mismo significado que en la Fig. 1.

Finalmente con los valores óptimos de presión y humedad de moldeo, para cada arcilla, se estudia la influencia de la temperatura de cocción, resultados que se muestran en la Fig. 3.

## Consideraciones sobre los resultados obtenidos

Las arcillas con alto contenido en caolinita, como son las nº 1, 2 y 3, Arcilla Amaná (Pcia. de La Rioja), Arcilla Sonia (Pcia. de La Rioja) y Arcilla Claráz (Pcia. de Bs. As.) respectivamente, poseen un comportamiento semejante frente a humedad de moldeo constante de 6 % y presiones de moldeo variables entre 50 y 500 kg/cm² (curvas 1-1, 2-2 y 3-3 respectivamente, Fig. 1), alcanzándose el máximo valor de D.A. a presiones de 400 kg/cm². A partir de este último valor, el incremento es poco notable (línea prácticamente horizontal) cuando se aumenta la presión hasta los 550 kg/cm², observándose una tendencia a una ligera disminución de la D.A. en las arcillas nº 1 y nº 3, debido probablemente a fenómenos de exfoliación, producidos por el aire contenido en la mezcla arcilla-agua.

El comportamiento de las mismas arcillas con presión de moldeo constante de 400 kg/cm² y humedad de moldeo variable entre 5 y 10 % p/p es más significativo que en el caso anterior por cuanto los valores de D.A. alcanzados son mayores, para contenidos de agua en la mezcla de 8 %. En todas se observa una tendencia a disminuir la D.A. cuando el contenido de agua supera el 8 % (Curvas 1'-1', 2'-2' y 3'-3',

Fig. 1).

Como conclusión de esta serie de experiencias, se deduce que el contenido óptimo de humedad y presión de moldeo es de 8 % y 400 kg/cm<sup>2</sup> respectivamente, ya que se obtienen los máximos valores de D.A. en crudo.

La arcilla nº 4, Barker (Pcia. de Bs. As.), a pesar de tener una composición mineralógica diferente a las anteriores, posee, frente a las variables mencionadas, el mismo comportamiento, con la diferencia de que en iguales condiciones de moldeo (8 % de humedad y 400 kg/cm²) se alcanzan valores de D.A. en crudo mayores (curvas 4-4 y 4'-4', Fig. 1).

En la arcilla nº 5, Norquincó (Pcia. de Río Negro), que contiene caolinita, regulares cantidades de haloisita y menores de muscovita, se obtienen los máximos valores de D.A. en crudo cuando se moldea con un contenido de agua en la mezcla de 6 % p/p y presión de moldeo de 300 kg/cm², observándose que a partir de este último valor, la D.A. tiende a disminuir como consecuencia probablemente de fenómenos de exfoliación provocados por el contenido de aire en la mezcla (curva 5-5 de la Fig. 1).

En esta arcilla tiene poca influencia el aumento del contenido de agua de moldeo a presión constante de 400 kg/cm<sup>2</sup>. La curva 5-5 es prácticamente una línea recta con tendencia a un ligero aumento de la D.A. a medida que se incrementa el contenido de agua.

Finalmente, la arcilla nº 6 (plástica de la Pcia. de Neuquén), que contiene gaolinita, illita-montmorillonita, materia orgánica, cuarzo, impurezas de feldespato y material no cristalizado de grano fino, tiene un comportamiento similar a las arcillas de alto contenido en caolinita, obteniéndose los máximos valores de D.A. cuando se moldea con 6 % de humedad y presiones superieres a los 500 kg/cm² (curva 6-6 de la Fig. 1. Por el contrario, el aumento de humedad desde 8 % hasta 10 % p/p y presión constante de 400 kg/cm², tiene tendencia a disminuir ligeramente la D.A. (curva 6'-6' de la Fig. 1)

La D.A. en crudo de los materiales refractarios moldeados por prensado en semi-sego, guarda una relación inversa

		Presión 400 kg/cm²	om <sup>2</sup>		Humedad 6 % p/p	,
ARCILLA	Humedad (%)	D.A.en crudo (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad aparente (%)	Presión (kg/om²)	D.A.en grudo (g/om <sup>3</sup> )	Porosidad aparente (%)
   	5,0	1,75	22,0	50	1,59	34,0
	5,5	1,92	18,5	100	1,75	30,5
	0,9	2,02	15,5	150	1,81	26,5
	6,5	2,11	13,0	500	1,91	22,5
No I	7,0	2,17	10,5	250	1,97	19,0
A MA NA	7,5	2,22	0,6	300	2,01	16,8
	8,0	2,24	7,5	350	2,02	16,0
	8,5	2,23	7,4	400	2,04	15,6
	0,6	2,22	7,4	450	2,05	15,5
	9,5	2,20	7,4	500	2,06	15,5
	5,0	1,88	23,4	50	1,52	36,4
	5,5	2,01	20,8	100	1,78	31,4
	0,9	2,10	18,6	150	1,91	27,4
(	6,5	2,16	17,0	200	1,97	24,2
N S	7,0	2,21	15,0	250	2,02	22,0
SONIA	7,5	2,24	14,0	300	2,05	20,7
	<b>8,</b> 0	2,24	13,4	350	2,07	19,8
	8,5	2,23	13,4	400	2,10	18,8
	0,6	2,23	13,4	450	2,11	18,0
	9,5	2,22	13,6	500	2,12	17,0
	5,0	1,82	22,4	50	19,61	36,8
	5,5	1,96	20,6	100	1,71	32,6
	0,9	2,03	18,8	150	1,61	29,0
	6,5	2,12	17,8	200	1,89	25,4
N C	7,0	2,18	16,8	250	1,96	23,8
CLARAZ	7,5	2,22	16,0	300	2,01	22,3
	0,8	2,26	15,4	350	2,03	20,8
	8,5	2,23	15,0	400	2,04	19,4
	0,6	2,22	14,4	450	2,05	19,0
	9.5	2.21	14.0	500	2.06	18.6

		Arcilla Nº 4, 1300°C	ÅF	nura: Arcilla Nº 1, 1450°C	Nota Temperaturas de cochura: Arcilla	ta Tempe
4,2	2,06	טככ	•	1	1	
4,4	2,07	500	0,6	2,15	9,5	
4,6	2,06	450	11,0	2,16	0,6	
5,0	2,05	400	12,0	2,17	8,5	
5,4	2,04	350	12,6	2,18	0,8	
0,9	2,00	300	12,0	2,18	7,5	NEUQ UEN
7,0	1,96	250	11,0	2,18	0,7	DE
0,6	1,92	200	8,4	2,12	6,5	PLASTICA
12,0	1,83	150	5,4	2,05	0,0	<b>5</b>
16,0	1,72	100	ı	1,96	5,5	y 014
20,8	ı	50	•	1,85	5,0	
20,6	2,10	550	-		1	
19,6	2,12	500	18,2	2,21	0,6	
18,8	2,14	450	18,4	2,20	8,5	
18,4	2,14	400	18,8	2,20	8,0	) } }
1 C 8 F	5.75 FL.0	3.50	19.0	91.6	7.5	NODO TITNO
0,61	2,10	300	ر 1940 د 196	2,18	ر <b>،</b> و ر. ر	N• 5
20,6	2,08	200	19,6	2,16	0,0	
22,6	2,02	150	20,0	2,15	5,5	
25,0	1,95	100	20,4	2,13	5,0	
2,8	2,23	500	1	•	i	
2,6	2,22	450	1	1	. 1	
2,4	2,20	400.	0,9	2,26	9,5	
2,2	2,18	350	5,6	2,27	0,6	
2,0	2,15	300	5,2	2,28	8,5	BARKER
1,8	2,12	250	5,0	2,29	0,8	N 4
1,8	2,06	200	4,6	2,29	7,5	•
2,0	1,96	150	4,2	2,26	7,0	
2,7	1,87	100	3,4	2,24	6,5	
4.4	1,66	50	2,2	2,20	0,9	

con la porosidad aparente, siempre y cuando no se originen reacciones expansivas por acción de la temperatura de co-chura. Es por ello que en operaciones de fábrica esta característica es frecuentemente controlada.

En la Fig. 2, se muestran las variaciones de la porosidad aparente en función del contenido de agua de moldeo a presión constante de 400 kg/cm² (curvas de líneas punteadas) y, presión de moldeo variable con contenido de agua en la mezcla constante de 6 % (curvas de líneas llenas), para cada arcilla sometida a diferentes temperaturas de cocción. Temperaturas dadas por los respectivos dilatogramas en la zona de franca densificación.

Las arcillas caoliníticas (nº 1, nº 2 y nº 3) poseen un comportamiento semejante, a presiones de moldeo variable y humedad constante, observándose que los valores de porosidad aparente varían entre aproximadamente 32 %, para una presión de moldeo de 100 kg/cm<sup>2</sup> y 18 y 20 % aproximadamente para una presión de moldeo de 400 a 500 kg/cm<sup>2</sup>. Es más notoria la disminución de la porosidad en la muestra nº 1 que en la nº 2, debido a una mayor temperatura de cocción (1 450°C y 1 350°C respectivamente), al contenido de feldespato y a la menor cantidad de cuarzo que posee, lo cual aumenta el contenido de fase vítrea (mayor intensidad del proceso de sinterización). En cambio en la muestra nº 3, a pesar de una mayor temperatura de cocción (1 500°C), los valores de porosidad son más grandes, debido a la acción expansiva del cuarzo que lo posee en mayor cantidad. (curvas 1-1, 2-2 y 3-3 respectivamente, Fig. 2).

Igual comportamiento poseen frente a valores de humedad de moldeo variable y presión constante, siendo más intensa la disminución de la porosidad por efecto de la humedad de moldeo (curvas l'-l', 2'-2' y 3'-3', Fig. 2).

En la arcilla nº 4, la variación de la presión de moldeo no influye mayormente sobre la porosidad debido a que la densificación es gobernada exclusivamente por la capacidad de sinterizado que posee esta arcilla (regular contenido en óxido de sodio y de óxido de potasio) y como consecuencia tiene mayor influencia la presencia de fases líquidas sobre el aumento de la presión de moldeo. La curva 4-4 muestra que la

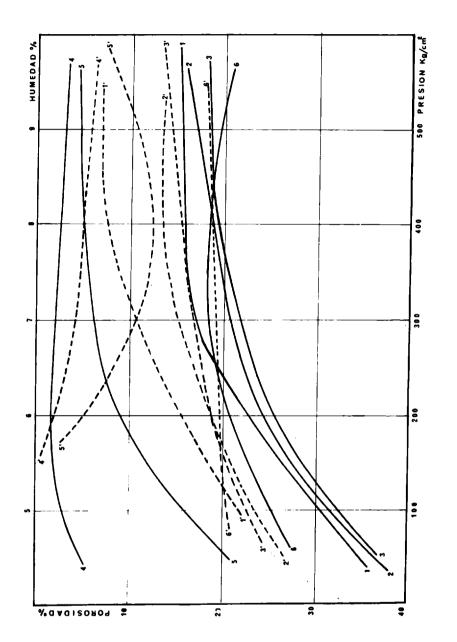


Fig. 2 - Variación de la porosidad aparente en función de la presión de moldeo y del contenido de humedad de la arcilla

porosidad disminuye cuando se moldea entre 50 y 200 kg/cm<sup>2</sup> y 6 % de humedad en la mezcla, para luego aumentar ligeramente debido probablemente a fenómenos de exfoliación del material cuando se calcina a 1 300°C.

El aumento del contenido de agua de moldeo para presiones constantes, produce un ligero aumento de la porosidad debido probablemente al contenido de especies mineralógicas del grupo de las micas, que posee la arcilla (muscovita, illita, pirofilita), las cuales producen hinchamiento en el material cuando se calcinan en determinado rango de temperatura (curva 4'-4', Fig. 2).

En la arcilla n° 5, las variaciones del contenido de agua de moldeo entre 5 y 9,5 % para una presión de moldeo constante de 400 kg/cm², no producen disminución significativa de la porosidad aparente del material (20,4 a 18,5 %) cuando se calcina entre l 250°C y l 300°C (curvas 6'-6', Fig. 2). En cambio las variaciones de presión de moldeo entre 100 y 550 kg/cm², con un contenido de agua de moldeo de 6 %, disminuye la porosidad a un mínimo de 18 % a una presión de 350 kg/cm², para luego aumentar ligeramente hasta 20,6 % a una presión de aproximadamente 550 kg/cm² (curva 6-6, Fig. 2).

Esta arcilla que mediante A.T.D. y D.R.X. se identifica como constituída por caolinita-haloisita y menores cantidades de muscovita, no es influenciada por las variables estudiadas, diferenciándose de las restantes arcillas.

El comportamiento de la arcilla plástica nº 6 a las variaciones del contenido de agua de moldeo entre 5 y 10 %, para presiones constantes de 400 kg/cm² y temperatura de cocción de 1 400°C, es diferente al de las restantes arcillas, ya que origina una curva con un máximo de porosidad aparente cuando la mezcla contiene 8 % de humedad (curva 5'-5', Fig. 2). En cambio las variaciones de presión de moldeo para contenidos de agua de moldeo constante de 6 %, produce una disminución progresiva de la porosidad a medida que se aumenta la presión de moldeo (curva 5-5, Fig. 2).

En la Fig. 3 se muestran, para cada arcilla, la influencia de la temperatura de cocción en condiciones óptimas de moldeo (8 % de humedad y 400 kg/cm $^2$ ).

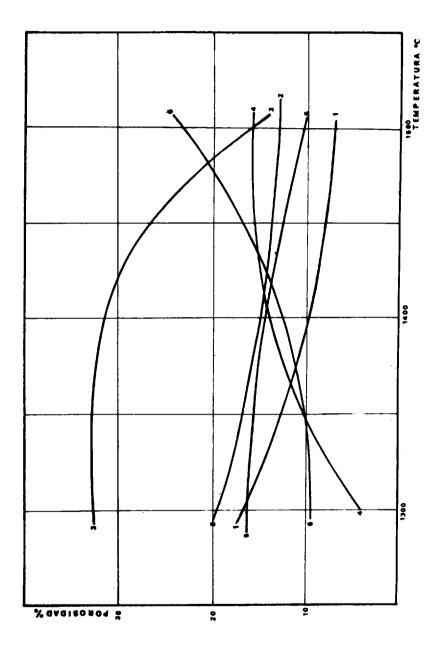


Fig. 3 - Variación de la porosidad aparente en función de la temperatura de cochura de la arcilla

En todas las arcillas refractarias con C.P.E. no inferior al 31½ (1 699°C) y cuyo componente mineralógico predominante es la caolinita (muestras nº 1, nº 2, nº 3 y nº 5), para obtener máxima densificación (menor porosidad aparente) es necesario calcinar a temperaturas del orden de los 1 500°C. A esta temperatura de cochura, el material moldeado presenta valores de porosidad aparente que oscilan entre 6,8 % (muestra n° 1) y 15,8 % (muestra n° 3)(curvas 1-1, 2-2, 3-3 y 5-5, Fig. 3). En las arcillas nº 4 y nº 6, que además de caolinita contienen muscovita-illita, pirofilita y/o montmorillonita en variadas proporciones, se producen aumentos de la porosidad aparente por acción expansiva, como se ha mostrado en la dilatometría a alta temperatura. En estos materiales para conseguir máxima densificación es necesario calcinar a temperaturas por debajo del rango de expansión de 1 250 a 1 300°C (curvas 4-4 y 6-6, Fig. 3).

Las arcillas caoliníticas impurificadas con cuarzo, densifican tanto menos cuanto mayor es el contenido de este mineral, pues durante la cocción a temperaturas superiores a 1 300°C, el cuarzo se transforma en cristobalita con una disminución del peso específico de la sílice, de 2,65 a 2,32 g/cm³, lo que involucra un aumento de volumen del 14,4 % (Fig. 3, curva 3-3, correspondiente a la arcilla n° 3 "Claraz").

En la Tabla II se exponen, para ambas condiciones de moldeo, los resultados obtenidos experimentalmente y deducidos de las curvas de las Fig. 1 y 2, para relacionar la densidad aparente en crudo, con la porosidad aparente de cada arcilla, sometidas a las temperaturas de cochura indicadas por sus respectivos dilatogramas. Del análisis de los mismos se puede deducir, para cada arcilla, cual de las dos condiciones es la más aconsejable para conseguir la máxima D.A. con mínima porosidad aparente.

#### CONSIDEFACIONES FINALES

Esta primera parte es complementaria de estudios que

se encuentran en ejecución sobre las mismas arcillas y referente a determinar en cada una de ellas:

- a) La refractariedad bajo carga según norma de ensayo DIM 1 064, característica ésta de importancia por cuanto revela la capacidad soporte de la arcilla en función de la temperatura de cochura.
- b) Estudio de mezclas refractarias constituídas con arcillas y chamote de las mismas, enriquecidas con minerales aluminosos para obtener refractarios con cono pirométrico equivalente entre 32 y 33, bien densificados (baja porosidad aparente) y estudiar en ellos sus características físicas y su comportamiento a la erosión y corrosión química.
- c) Interpretación de resultados para establecer las características químicas y físicas más importantes que gobiernan el mejor comportamiento a la erosión y corrosión química.

#### CONCLUSIONES

- 1) El comportamiento algo diferente en las arcillas estudiadas, frente a las variables humedad de moldeo, presión de moldeo y temperatura de cochura, debe atribuirse a la composición químico-mineralógica, formas cristalinas de las especies que las constituyen y tamaño natural de las partículas arcillosas.
- 2) Para las arcillas estudiadas, a pesar de su composición química -mineralógica diferente, los valores óptimos de humodad y presión de moldeo para obtener la máxima densidad aparente en crudo, son  $8\pm0.5\%$  y  $400\pm50$  kg/cm² respectivamente.
- 3) En las arcillas del tipo caolinítico estudiadas, el sistema de moldeo a presión constante y humedad variable es más efectivo que el de humedad constante y presión variable para conseguir una mayor densificación.
- En las arcillas con alto contenido en caolinita o caolini-

ta-haloisita, la densificación aumenta cuando se someten a temperaturas de cocción no inferior a 1 450°C.

- 5) En la arcilla constituída por caolinita-haloisita estudiada, la densificación es poco afectada por las variables presión y humedad de moldeo.
- 6) En las arcillas constituídas principalmente por illita, muscovita, pirofilita y/o montmorillonita en variadas proporciones y menores cantidades de caolinita, la densificación es gobernada exclusivamente por la temperatura de cocción y no por las variables presión y humedad de moldeo. Generalmente vitrifican a baja temperatura y expanden por encima de los 1 300°C.
- 7) En las arcillas con alto contenido en caolinita o caolinita-haloisita, a una máxima D.A. en crudo le corresponde una menor porosidad aparente cuando se someten a temperatura de cochura comprendida dentro del rango de franca densificación.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Rossini A., Mennucci L. A. y Figueras R. Dilatometría de arcillas refractarias nacionales. LEMIT, 3-1969 (Serie II, nº 141), p. 31.
- (2) Meckenzie, R. C. The Diferencial Thermal Investigation of Clays. Mineralogical Society, London (1957).
- (3) Norton F. H. Elements of Ceramics. Addison-Wesley Publishing Co. Reading, Massachusetts, (1952).
- (4) Kingery, W. D. Introductions to Ceramics, John Wiley & Sons, Inc., New York (1960).
- (5) Kingery, W. D. Ceramics Fabrication Processes. Technology Press, Cambridge, Massachusetts, and John Wiley & Sons, New York (1958).