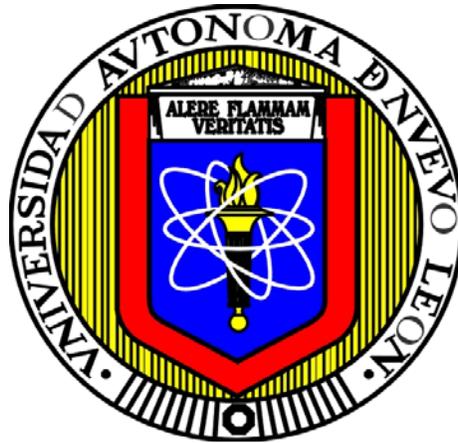


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**

**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**TESIS**

**DESARROLLO DE UNA TECNOLOGIA REFRACTARIA BASADA EN  
MgO-CaZrO<sub>3</sub> REFORZADO CON HERCINITA PARA HORNOS  
ROTATORIOS DE CEMENTO.**

**PRESENTA**

**FABIOLA ILIANA DÁVILA DEL TORO.**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.**

**CD. UNIVERSITARIA AGOSTO 2009**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**TESIS**

DESARROLLO DE UNA TECNOLOGIA REFRACTARIA BASADA EN  
MgO-CaZrO<sub>3</sub> REFORZADO CON HERCINITA PARA HORNO  
ROTATORIOS DE CEMENTO.

**PRESENTA**

FABIOLA ILIANA DÁVILA DEL TORO.

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LA  
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES.

CD. UNIVERSITARIA AGOSTO 2009

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

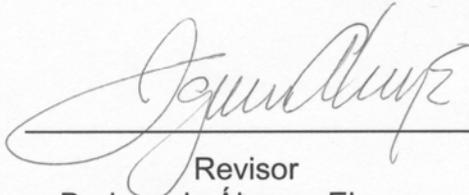
Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "**Desarrollo de una Tecnología Refractaria Basada en MgO-CaZrO<sub>3</sub> reforzado con hercinita para Hornos Rotatorios de Cemento**" realizada por la M en C. Fabiola Iliana Dávila del Toro., sea aceptada como opción al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con especialidad en Materiales.

El Comité de Tesis



Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez



Revisor

Dr. Ignacio Álvarez Elcoro



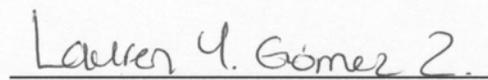
Revisor

Dra. Ana Ma. Guzmán Hernández



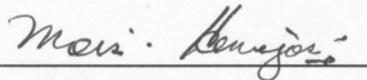
Revisor

Dr. Tushar Kanti Das Roy



Revisor

Dra. Lauren Gómez Zamorano



Vo. Bo.

Dr. Moisés Hinojosa Rivera.  
División de Estudios de Posgrado

# ÍNDICE

	Página
DEDICATORIA	
AGRADECIMIENTOS	
PROLOGO	
RESUMEN	i
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN	1
Objetivo e Hipótesis	3
Capítulo 2 ANTECEDENTES	4
2.1 Refractarios	4
2.1.1 Clasificación de refractarios	4
2.2 Historia del cemento Portland	8
2.3 Proceso de fabricación del cemento en general	10
2.4 Tipos de horno para clínker de cemento	12
2.4.1 Hornos verticales	12
2.4.2 Hornos rotatorios	14
2.5 Funcionamiento del horno rotatorio para cemento	17
2.6 Procesos comerciales	18
2.6.1 Vía seca	18
2.6.2 Vía semi seca-semi húmeda	18
2.6.3 Vía húmeda	20
2.7 Formación del clínker dentro del horno rotatorio	20
2.8 Clínker: Parámetros composicionales	22

2.9 Reacciones dentro del horno rotatorio	24
2.10 Características que debe cumplir el revestimiento del horno	30
2.11 Historia de los refractarios en la producción de cemento	33
2.11.1 Evolución de los refractarios en la producción de cemento	35
2.12 Álcalis vs ladrillos dentro del horno rotatorio de cemento	38
2.13 Formación de costra en ladrillos del horno rotatorio	41
2.14 La corrosión en los refractarios	42
<b>Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
3.1 Técnicas y equipo de caracterización	44
3.1.1 Análisis Químico mediante Fluorescencia de Rayos X	44
3.1.2 Difracción de Rayos X	45
3.1.3 Microscopio Electrónico de Barrido	46
3.2 Caracterización de las materias primas	48
3.3 Preparación de las Formulaciones utilizadas	48
3.4 Preparación de los ladrillos refractarios	50
3.5 Caracterización de los ladrillos mediante MEB y DRX	54
3.6 Evaluación de las propiedades del ladrillo	54
3.6.1 Densidad aparente	54
3.6.2 Porosidad	55
3.6.3 Resistencia a la compresión en frío	55
3.6.4 Módulo de ruptura en frío	56

3.6.5 Módulo de ruptura en caliente	58
3.7 Pruebas especiales	59
3.7.1 prueba de resistencia a la flexión	59
3.8 Pruebas de ataque Químico	61
3.8.1 Ataque químico por harina cruda para clínker (Prueba estática)	61
3.8.2 Ataque químico por harina cruda para clínker (Prueba dinámica)	62
Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	65
4.1 Análisis de materias primas utilizadas	65
4.1.1 Magnesia-Zirconato de Calcio	65
4.1.2 Hercinita	68
4.1.3 Magnesia	71
4.1.4 Zirconia	74
4.1.5 Harina cruda para clínker	75
4.2 Análisis de fases en las composiciones sinterizadas	79
4.3 Análisis de difracción de Rayos X de composiciones sinterizadas	86
4.4 Determinación de densidades	87
4.4.1 Densidad en verde	87
4.4.2 Densidad de quemado	88
4.4.3 Porosidad	90
4.5 Resistencia a la compresión en frío	93
4.6 Módulo de ruptura en frío	95

4.7 Módulo de ruptura en caliente	96
4.8 Prueba de resistencia a la Flexión	98
4.9 Análisis de pruebas de Ataque químico por harina cruda para clínker (Prueba estática)	100
4.10 Análisis de pruebas de Ataque químico por harina cruda para clínker (Prueba dinámica)	108
Capítulo 5 CONCLUSIONES	114
Capítulo 6 RECOMENDACIONES	117
ÍNDICE DE FIGURAS	118
ÍNDICE DE TABLAS	122
ECUACIONES	123
REFERENCIAS	124

# DEDICATORIA

A Dios primeramente.. Gracias por haberme permitido finalizar este otro ciclo en mi vida.

A mi Madre y a mi Padre, porque siempre me enseñaron a esforzarme y siempre confiaron en mí..... Gracias porque siempre han compartido mis alegrías y preocupaciones, Gracias también por apoyarme a finalizar este trabajo.

A mi hermana... Gracias por compartir lo bueno y malo de mi paso por esta etapa.

A todas las personas con las que compartí este ciclo de mi vida...ustedes saben quiénes son.. Gracias.

A todas las personas que participaron directa o indirectamente en este trabajo...Gracias.

A tí nulsí...que me cuidas siempre...ahora desde allá arriba.

Para nicolás..

# AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la UANL y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

A CONACYT ya que sin su apoyo no hubiera podido realizar estos estudios.

Al Dr. Guadalupe Alan Castillo por permitirme desarrollar sus ideas.

Al Dr, Tushar Kantí Das Roy.

Al Dr. Ignacio Álvarez Elcoro, Dra. Ana María Guzmán y la Dra. Lauren Gómez Zamorano por su colaboración en la revisión de este trabajo, y por sus comentarios.

A RHI, por las facilidades otorgadas para el uso de sus instalaciones en especial al Ing. Héctor Calvillo, así como a Aldo, por su ayuda, sugerencias y consejos.

A la Dra. Martha Guerrero por interés y sus ánimos para la culminación de este trabajo.

Mis sinceros agradecimientos al Dr. Alberto Pérez y al Dr. Rafael Colàs por su apoyo durante mi estancia en el DIMAT y por ayudar a la realización de esta tesis.

A todos los Doctores que conforman el Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

A todos mis compañeros por haber hecho mi estancia agradable en el DIMAT, y gracias.. Marsella porque aparte de una compañera me encontré a una amiga para siempre.

Al Dr. Leonardo Chávez Guerrero...mucho suerte!

A mis compañeros que compartieron una etapa similar de sus vidas, que me brindaron su amistad. Gracias por estar en los momentos agradables y más aún en los difíciles.

A la M.C. Claudia López por el apoyo brindado, por sus comentarios y su amistad.

Al M.C Eulalio Contreras de León, ya que sin él, este trabajo no hubiera llegado a mis manos.

Para los que se quedaron en el camino.....

Muchísimas Gracias.

## RESUMEN

Los refractarios exentos de cromo para la zona de sinterización de los hornos rotatorios para cemento han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Esto debido principalmente a los problemas de salud y al medio ambiente ocasionados por el manejo y disposición de los refractarios anteriormente usados con contenido de cromo.

Hoy en día varios sistemas refractarios continúan siendo evaluados como una alternativa a este problema.

Como parte de la presente investigación, se desarrollaron cinco combinaciones refractarias, a nivel industrial, basadas en una matriz de MgO y CaZrO<sub>3</sub>. Sólo a una de las combinaciones no le fue adicionado el espinel hercinita (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), como aditivo, con la finalidad de apreciar y comparar su influencia en las cuatro combinaciones restantes, el aditivo fue aumentando de porcentaje de 2.5 hasta 6.0.

Por medio de una prensa mecánica fueron compactados ladrillos de las cinco combinaciones diferentes, y posteriormente sinterizados en un horno túnel industrial. Los ladrillos fueron caracterizados mediante técnicas de DRX y MEB. Se realizaron cuatro pruebas físicas y dos pruebas químicas a los ladrillos, teniendo como referencia los estándares de la ASTM. Se llevaron a cabo pruebas físicas tales como; porosidad, densidad, resistencia a la compresión, modulo de ruptura en frío y caliente, así como de flexibilidad, Debido a que son representativas para anticipar el desempeño del ladrillo y dos pruebas químicas que consistieron en el ataque químico; estático y dinámico, utilizando como materia prima harina cruda para clínker, con el objetivo de observar el comportamiento de los ladrillos al contacto con este material.

Los resultados obtenidos, indican que aquellos ladrillos, base MgO y CaZrO<sub>3</sub> exentos de cromo, y adicionados con el espinel hercinita como aditivo, son

candidatos prometedores para la zona de sinterización del horno rotatorio para cemento, debido a las propiedades que aporta el espinel hercinita como: flexibilidad, resistencia al desgaste y al choque térmico.

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

El cemento es el producto final de un proceso tecnológico complejo que involucra calor y que transforma materias primas ricas en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  en silicatos de calcio y fases de aluminatos.

Con el paso del tiempo la tecnología para la producción de cemento ha sufrido varios cambios, principalmente a causa del uso de combustibles y materias primas alternas. Esto, aunado a las severas condiciones de operación dentro del horno, ha forzado al constante desarrollo relacionado con el revestimiento refractario del mismo.

Hoy en día se observa el constante interés en la mejora y desarrollo de nuevos ladrillos exentos de cromo, basados principalmente en dos sistemas: magnesia-espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y dolomita.

Además de las tecnologías mencionadas, han salido a la luz refractarios basados en nuevos sistemas tales como: magnesia-zirconia, magnesia-calcia-zirconia, magnesia-espinel-zirconia, magnesia-galaxita ( $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y magnesia-hercinita ( $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>1</sup>

El presente trabajo responde a la oportunidad presentada para el seguimiento y complemento de la investigación realizada en años anteriores<sup>2</sup>, enfocada en el desarrollo de manera piloto, de una serie de combinaciones refractarias a nivel laboratorio, basadas en  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaZrO}_3$  y  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , mediante un estudio metodológico con variaciones de distribución granulométrica y de contenido en hercinita, que tuvo como resultado la obtención de combinaciones que presentaron buena estabilidad química y térmica al ataque del clínker.

También se obtuvieron valores alentadores de resistencia a la compresión con la adición del espinel hercinita que prometieron el desarrollo a futuro cercano de un producto refractario con la capacidad de incrementar la vida útil del revestimiento de los hornos rotatorios para cemento.

Por lo anterior, la presente investigación tiene como objetivo principal desarrollar y probar los tipos de combinación refractaria mencionada mediante la fabricación a nivel industrial de ladrillos, usando la granulometría, temperatura y tiempos manejados a este nivel, aunado a la adición del espinel hercinita como material cerámico ligante entre fases, basada en los antecedentes que establecen que al ser adicionado este compuesto, la combinación presenta una mejor estabilidad.

El uso de estos nuevos materiales está enfocado principalmente a la industria del cemento; además podrían también encontrar aplicación en la industria del acero. Los resultados obtenidos en esta investigación aportan oportunidades para posteriores líneas de investigación que permitan el desarrollo de la tecnología a corto y mediano plazo.

### **Objetivo General**

- Desarrollar la base tecnológica para la producción de un refractario básico preformado a escala industrial, teniendo como base **MgO - CaZrO<sub>3</sub>** y **FeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** como liga cerámica; y que este producto cumpla al menos con los estándares de productos actuales.

### **Objetivo Especifico**

- Evaluar la influencia de la hercinita en el ladrillo mediante la realización de ensayos de acuerdo a estándares ya establecidos.

### **Hipótesis**

La adición en proporciones adecuadas del espinel Hercinita en refractarios base MgO - CaZrO<sub>3</sub>, contribuyen al mejoramiento de propiedades como: resistencia al choque térmico, resistencia al esfuerzo mecánico y flexibilidad. Sin detrimento de la estabilidad química en presencia de Alcalis durante el proceso de obtención de clínker en los hornos rotatorios para producción de cemento.

## CAPÍTULO 2

### ANTECEDENTES

#### 2.1 REFRACTARIOS.

Los Refractarios son materiales cerámicos que están diseñados para permanecer en una gran variedad de condiciones severas de servicio incluyendo altas temperaturas, líquidos y gases corrosivos, abrasión, esfuerzos mecánicos y térmicos inducidos. Estos son empleados por una amplia gama de industrias siendo las más importantes: metalúrgica, cemento y vidrio. Cuando han alcanzado su tiempo de vida útil, son reemplazados con nuevos refractarios producidos a partir de materia prima virgen, en la mayoría de los casos, y los refractarios removidos, son dispuestos o confinados de acuerdo a ciertas normas cuando son aplicables.<sup>3</sup>

##### 2.1.1 Clasificación de Refractarios.

Para desarrollar una gran variedad de productos refractarios, son utilizados materiales naturales y sintéticos. La selección del material está principalmente gobernada por la temperatura y los requerimientos del proceso en el que va a ser empleado.

Los productos refractarios son clasificados de numerosas formas. Dos de las más importantes son aquellas relacionadas con su composición inicial (ácido, básico o neutro) y el método de instalación (con forma o sin forma).<sup>4</sup>

Los refractarios clasificados como ácidos, básicos o neutros están basados en la relación anión–catión de sus componentes.

Cuando la relación es 1.5:1.0, el refractario que es considerado neutral (el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tiene tres aniones (oxígeno) y dos cationes (aluminio), la

relación es 1.5:1.0). Cuando la relación es mayor que 1.5:1.0, ese refractario se considera ácido (el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), es ácido al tener dos aniones y un catión, la relación es 2.0:1.0). Un ejemplo de los refractarios básicos es el óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ), en donde se presenta una relación de 1.0:1.0.

Lo anterior nos proporciona una rápida clasificación para los materiales refractarios basados en óxidos. Esto es de suma importancia para las diferentes industrias, ya que pueden seleccionar refractarios de forma sencilla, buscando que sean compatibles con las condiciones de operación dentro del horno.<sup>4</sup>

Los refractarios ácidos son producidos típicamente a partir de materiales tales como arcillas y cuarcitas. Los ladrillos ácidos más comunes son de materiales alúmino-silicosos, y su rango de composición es aproximadamente de 40% a 90% de alúmina y resto de sílice. Otros refractarios ácidos incluyen sílice y zircón y en general son utilizados a bajas temperaturas y su costo de producción es menor.

Los refractarios básicos comunes incluyen magnesia, dolomita y espinel; son a menudo combinados con carbón y grafito. Se emplean en ambientes donde existen condiciones de operación básicas, estos tipos de ladrillos tienden a resistir elevadas temperaturas de operación, pero tienen el defecto de ser susceptibles a la hidratación, por lo que se requiere tener cuidado especial en su manejo.

Los refractarios clasificados como neutros están comúnmente compuestos por alúmina y cromita; la producción de estos últimos se ha visto severamente disminuida debido a riesgos ambientales que conlleva su uso (formación de cromo hexavalente). Estos materiales son usados extensivamente por la industria metalúrgica ya que resisten elevados rangos de temperatura, su precio es moderado y poseen una elevada capacidad para ser utilizados tanto en ambiente ácidos como básicos.

Una segunda clasificación importante de refractarios, más allá de su composición, es la relacionada con el método de instalación.

Los refractarios conformados son aquellos que han sido prensados y han tomado formas predefinidas; algunos pueden ser quemados antes de ser instalados, mientras que otros son instalados en “verde” (sin quemar) y son quemados *in situ* (ya en servicio).

Los refractarios sin forma, conocidos como monolíticos, son polvos que durante su instalación son aplicados mediante pistolas, por inyección, vaciados o por vibración.

En general, los refractarios son materiales que tienen como función principal facilitar la producción de metales, vidrios, petroquímicos o cementos; facilitando la utilización del calor para su obtención desde la Era de Bronce.<sup>5</sup>

Sin los materiales refractarios la mayoría de los desarrollos científicos y tecnológicos no hubieran tenido lugar. La industria de los refractarios se ha desarrollado en respuesta a las necesidades generadas a partir de los avances de la industria, en particular, la del acero, la cual actualmente utiliza alrededor del 60% de los refractarios producidos.<sup>6</sup>

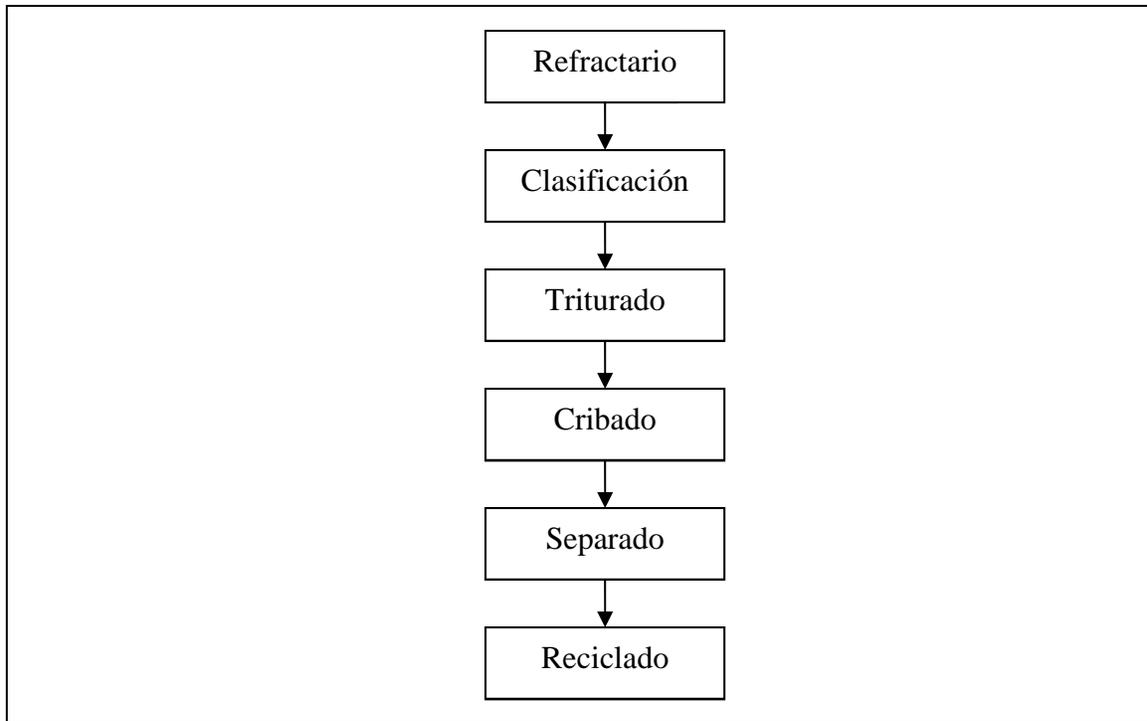
Históricamente, las fuerzas que han impulsado estos grandes cambios han sido las tecnologías mejoradas de los procesos usados y el deseo de parte de los productores de tener una alta productividad a través de campañas de vida más largas y a costos menores, como ejemplo, pueden ser alcanzadas temperaturas más elevadas al mejorar las propiedades termo-mecánicas y de resistencia a la corrosión de los refractarios.

Otros factores se han vuelto importantes recientemente, tal como la necesidad de proteger el medio ambiente de los residuos y emisiones generados por su uso.

Tanto la composición química del ladrillo así como las técnicas de instalación determinan en cierta forma el potencial de estos para ser reciclados. No obstante ciertas compañías interesadas en reciclar manejan procedimientos sencillos minimizando sus residuos.<sup>7</sup>

Un programa de reciclado típico incluye varias etapas como se muestra en la figura 2.1, esto se modifica dependiendo del material refractario procesado. La clasificación es un paso típico previniendo con esto la mezcla de diferentes tipos de refractarios, haciendo más costoso el procedimiento. Después de la clasificación el refractario es triturado para liberarlo de la escoria, metal u otras impurezas con las que haya tenido contacto durante su uso, mientras que el cribado se usa para asegurar que el material ha sido reducido a un tamaño apropiado. Otras técnicas incluyen separación magnética, separación por densidades, flotación, dependiendo de la base del refractario y los tipos de impureza presentes.

Por otra parte, esta necesidad, de salvaguardar al medio ambiente ha llevado también al reemplazo de los recubrimientos refractarios con contenido de cromo, particularmente en los hornos rotatorios de cemento, por refractarios libres de cromo, debido a la generación de  $\text{Cr}6^+$  (cromo hexavalente) considerado carcinogénico, durante las campañas del horno.



**Figura 2.1** Diagrama simplificado de un programa de reciclado de refractarios.

## 2.2 HISTORIA DEL CEMENTO PORTLAND.

Este material resistente debe su nombre a lo que los romanos denominabas “*opus caementitium*”, que del latín al español se traduce como obra cementicia. Los romanos llamaban así a una mezcla de grava y otros materiales similares al hormigón que utilizaban para fabricar los morteros.<sup>8</sup>

Hasta el siglo XVIII puede decirse que los únicos conglomerantes empleados en la construcción fueron los yesos y las cales hidráulicas, sin embargo, es durante este siglo cuando se despierta un interés notable por el conocimiento de los cementos.<sup>8</sup>

John Smeaton, ingeniero de Yorkshire (Inglaterra), al reconstruir en 1758 el faro de Eddystone en la costa de Cornish, se encuentra con que los morteros formados por la adición de una puzolana a una caliza con alta proporción de arcilla eran los que mejores resultados daban frente a la acción de las aguas marinas y que la presencia de arcilla en las cales, no las perjudicaba sino que, las mejoraba, haciendo que estas cales fraguaran bajo el agua y que una vez endurecidas fuesen insolubles en ella.

Puede decirse con acierto que el primer padre del cemento fue Vicat a él se debe el sistema de fabricación que se sigue empleando en la actualidad y que propuso en 1817; en 1818 publicó su "Recherches experimentales" y en 1828 "Mortiers et ciments calcaires". En estos trabajos marca la pauta a seguir en la fabricación del cemento por medio de mezclas calizas y arcillas dosificadas en las proporciones convenientes y molidas conjuntamente. El sistema de fabricación que empleó Vicat fue el de vía húmeda y con él marcó el inicio del actual proceso de fabricación. Este gran científico en 1853 empieza a estudiar la acción destructiva del agua de mar sobre el mortero y hormigón.

En 1824, Joseph Aspdin, un constructor de Leeds en Inglaterra, daba el nombre de cemento portland y patentaba un material pulverulento que amasado con agua y con arena se endurecía formando un conglomerado de aspecto parecido a las calizas de la isla de Portland.<sup>8</sup>

Probablemente, el material patentado por Aspdin era una caliza hidráulica debido, entre otras cosas, a las bajas temperaturas empleadas en la cocción.

En 1838 Brunel emplea por primera vez un cemento procedente de la fábrica de Aspdin en el que se había logrado una parcial sinterización por elección de una temperatura adecuada de cocción. Este cemento se aplicó en la construcción de un túnel bajo el río Támesis en Londres.

Puede decirse que el cemento moderno fue producido a escala industrial por Isaac Johnson quien en 1845 logra conseguir temperaturas suficientemente altas para clinkerizar a la mezcla de arcilla y caliza empleada como materia prima.

El intenso desarrollo de la construcción de ferrocarriles, puentes, puertos, diques, en la segunda mitad del siglo XIX, da una importancia enorme al cemento y las fábricas de éste, especialmente las de cemento natural. Es a partir de 1900 cuando los cementos portland se imponen en las obras de ingeniería y cuando empieza un descenso del consumo de cementos naturales.

Actualmente, el cemento portland ha llegado a una gran perfección y es el material industrializado de construcción de mayor consumo. Se puede decir que el cemento es el alma del hormigón, yendo destinada, prácticamente, toda su producción a enlazar piedras sueltas para crear el material pétreo que conocemos como hormigón.

Las investigaciones llevadas a cabo por Michaelis y Le Chatelier, en 1870 y 1880, fueron fundamentales y muy meritorias para el desarrollo de este material. En ellas se apoya toda la investigación actual que emplea técnicas de análisis muy sofisticadas y rápidas.

### 2.3 PROCESO DE FABRICACION DEL CEMENTO EN GENERAL.

Para el proceso de fabricación se requieren una serie de operaciones separadas y continuas. Los procesos son básicamente definidos por la forma de preparar el crudo, es decir, la mezcla de materias primas finamente molidas y homogeneizadas, con que se alimenta el horno. Se denominan procesos por vía húmeda y por vía seca.<sup>9</sup>

La extracción de las calizas y arcillas en yacimientos a veces altamente tectonizados, obliga a recurrir a un control minucioso de las canteras. Se emplean perforadoras de gran rendimiento y grandes voladuras con barrenos, usando explosivos a base de nitrato amónico y suspensiones de TNT, nitrato amónico y agua. Existen instalaciones de trituración primaria capaces de producir hasta 2000 ton/hora.

La prehomogeneización está relacionada con las fluctuaciones de componentes de la materia prima. En este punto, el muestreo y análisis rápido y continuo de los distintos minerales, es fundamental.

La molienda de la mezcla de materias primas puede ser precedida por un proceso de secado en el molino o exterior al mismo. El proceso de molienda se realiza con una humedad de hasta el 15%. Si la materia prima es adherente y muy húmeda, es necesario recurrir a molienda por vía húmeda, con posterior filtrado y secado de la pasta. El tamaño máximo de partícula es de 100 mm.

La corrección y homogeneización del crudo se hace en silos en los que se insufla aire, que fluidifica el polvo creando condiciones de turbulencia regulada que produce un mezclado homogéneo de las partículas. La composición química del crudo final con el que se alimentará el horno tiene que ser regulada para ajustarla a los parámetros establecidos previamente.

El proceso de cocción o clinkerización, es el que ha sido objeto de mayores estudios y mejoras en los últimos años. Frente a problemas del encarecimiento de los combustibles, la tendencia actual es procesar el crudo por vía seca y utilizar para la clinkerización sistemas de intercambiadores de calor entre gases de alimentación y gases de combustión.

Con estas modificaciones se ha logrado reducir el consumo de energía en el horno. También el aumento del diámetro de los hornos para lograr una producción mayor

estaba limitado por la estabilidad constructiva del revestimiento refractario. Para poder aumentar la producción diaria por horno, en algunas plantas se realizan modificaciones del esquema térmico, utilizando un horno precalentador. En este precalentador se lleva hasta una temperatura aproximada de 1000 °C, con lo que se logra la descarbonatación del carbonato de calcio completamente ya que en el horno rotatorio se realiza únicamente el proceso de clinkerización.

El clínker así obtenido es sometido a un proceso de enfriamiento rápido en un enfriador, luego de pasar por una quebradora, el clínker por medio de un transportador metálico es llevado a una zona de almacenamiento, desde este depósito el clínker es conducido a la molienda. El tamaño máximo admisible de partículas es de 40 µm y la finura del cemento se expresa en  $\text{cm}^2/\text{gr}$ .

En Argentina existen fábricas, que han agregado antes del ingreso del clínker al molino de cemento, un moderno sistema de premolienda, el cual permite una economía considerable de energía eléctrica y de consumo de cuerpos moledores. En esta etapa de molienda y mediante básculas automáticas, se adicionan los agregados requeridos según el tipo de cemento a obtener, de aquí es transportado a silos de depósitos donde se encuentra listo para su envasado.

## 2.4 TIPOS DE HORNOS PARA CLÍNKER DE CEMENTO.

Para la cocción del clínker de cemento se emplean hornos verticales de cuba o bien hornos rotatorios. Los hornos verticales se utilizan únicamente para el método por vía seca; en cambio, los hornos rotatorios pueden ser empleados tanto en la vía seca como en la húmeda.<sup>9</sup>

### 2.4.1 Hornos verticales

En el horno vertical no puede introducirse el crudo en forma de polvo sin preparación alguna, sino que antes debe ser granulado, a fin de que dentro del horno no quede demasiado compacto y dificulte el paso del aire inyectado.

Los hornos verticales se calientan con coque o carbones bajos en volátiles, porque si se calentaran carbones ricos en volátiles se perdería gran cantidad de calor con los gases de escape.

Todos los esfuerzos de estos últimos tiempos se han encaminado al perfeccionamiento de los hornos verticales automáticos a fin de hacer mayor su producción y mejorar las cualidades del clinker producido en ellos, a fin de hacerlos aptos para competir con los hornos rotatorios.

La forma de cocer el clinker en los hornos verticales exige una distribución uniforme del combustible subdividido en trozos de tamaño suficientemente pequeño. Una granulometría poco fina el combustible retrasa su combustión y alarga la zona de cocción, cosa que puede conducir a un descenso de la temperatura de cocción con lo cual se obtiene una clinkerización defectuosa.

El tamaño granulométrico del combustible no puede ser fijado de una manera uniforme para todos los casos y circunstancias de la cocción, pues dependerá de las propiedades de las primeras materias o del crudo, así como de la plasticidad de las probetas. En este aspecto hay que tener en cuenta que cuando la combustión es rápida se logra una temperatura elevada y con ella una rápida y buena clinkerización. Se mezclan el crudo y el combustible en adecuadas proporciones y se moldea la mezcla agregando la debida cantidad de agua, que suele ser de 8 a un 14 %, según la clase de crudo y la máquina empleada para el moldeo.

Para los hornos de alta producción se granula la mezcla de crudo y combustible en tambores especiales o en platos dispuestos en forma inclinada, con lo cual la masa queda moldeada en forma de bolitas, adquiriendo así la máxima superficie posible. La granulación se ha ido introduciendo en estos últimos tiempos por todas partes, admitiéndose que es el método más ventajoso.

El aire necesario para la cocción se inyecta debajo de la parrilla para que se produzca en la cuba del horno, la cual queda cerrada con obturadores que lo incomunican con el exterior, sin que el aire pueda, a su vez, entrar libremente hacia el horno. Para clinkerizar el crudo y hacerle atravesar la zona de cocción tan rápidamente como sea posible, es necesario asegurar la inyección del aire en cantidad suficiente con una correcta distribución. A este fin, parte de este aire debe ser inyectado en la parte alta del horno, justo en la zona de cocción o debajo de la misma, como aire adicional.

Los hornos verticales se construyen de unos 2 a 3 m de diámetro por unos 3 o 10 metros de altura de la cuba, para capacidades de producción de 80 a 200 toneladas cada 24 horas.

#### 2.4.2 Hornos rotatorios.

Estos hornos constan de un tubo cilíndrico dispuesto algo inclinado (un 2 a un 4% sobre la horizontal), que en su interior lleva un revestimiento de material refractario. Los hornos de pequeño diámetro tienen una inclinación mayor que los de diámetro grande. El material se introduce en el horno por su extremo superior y la calefacción, es decir, la llama se aplica por el otro extremo, el inferior, tales hornos trabajan a contracorriente. El combustible inyectado puede ser carbón pulverizado, petróleo o gas.

El tubo descansa sobre dos o varios pares de rodillos, según su longitud. Estos están dispuestos bajo el horno de tal forma que las líneas que pasan por el eje del horno y los ejes de los rodillos forman con la vertical un ángulo de 30°. Su posición exacta se determina y regula según la de los aros de rodamiento cuando el horno está a la temperatura de trabajo, es decir, teniendo en cuenta el alargamiento del tubo.

Existen los siguientes tipos principales de cilindros para horno rotatorio, en proceso de vía seca:

- Horno rotatorio con diámetro unitario.
- Horno rotatorio con zona de sinterización ensanchada.
- Horno rotatorio con zona de calcinación ensanchada.
- Horno rotatorio con zona de sinterización y calcinación ensanchadas.

Horno rotatorio con zonas de desecación o precalefacción ensanchadas (horno largo vía seca o vía húmeda).

La ampliación de las zonas tiene por objeto prolongar el tiempo de permanencia, con el correspondiente descenso de la velocidad de los gases y así mejorar la transmisión del calor al material. Sin embargo, por esas zonas se producen diferentes tiempos de paso del material a lo largo del horno, que generan desplazamientos irregulares de aquél que influyen desfavorablemente en la explotación del horno. En la transición de las secciones ampliadas a las que no lo han sido se producen retenciones del material, que ocasionan rozamientos y producen polvo. El revestimiento del material refractario de las zonas de transición es complicado, costoso en trabajo humano y exige configuraciones especiales para los ladrillos. Una forma especialmente desfavorable, bastante usual, presenta en la salida del horno. Tal solución únicamente conduce a un enfriamiento parcial del clínker en el horno y a la rápida inutilización del revestimiento refractario en esta sección.

Tanto la experiencia, como la práctica como las consideraciones teóricas han llevado a la conclusión de que la forma más favorable para el horno es aquella en que se han suprimido las ampliaciones o los estrechamientos de la sección. Los hornos rotatorios dotados con intercambiadores de calor muestran ya, en todas partes, sección unitaria.

No hay ninguna regla válida para determinar la pendiente de los hornos rotatorios. La mayoría de los hornos están instalados con pendientes entre el 2 – 4 % con relación a la horizontal. Las pendientes pequeñas requieren velocidades más altas. Esto ofrece la ventaja de favorecer la mezcla del material y origina un intercambio de calor más intenso.

Son utilizadas frecuentemente las siguientes pendientes de hornos:

- 5 % de pendiente para hornos de hasta 2.8 m de diámetro;
- 4 % de pendiente para hornos de hasta 3 – 3.4 m de diámetro;
- 3 % de pendiente para hornos de más de 3.4 m de diámetro.

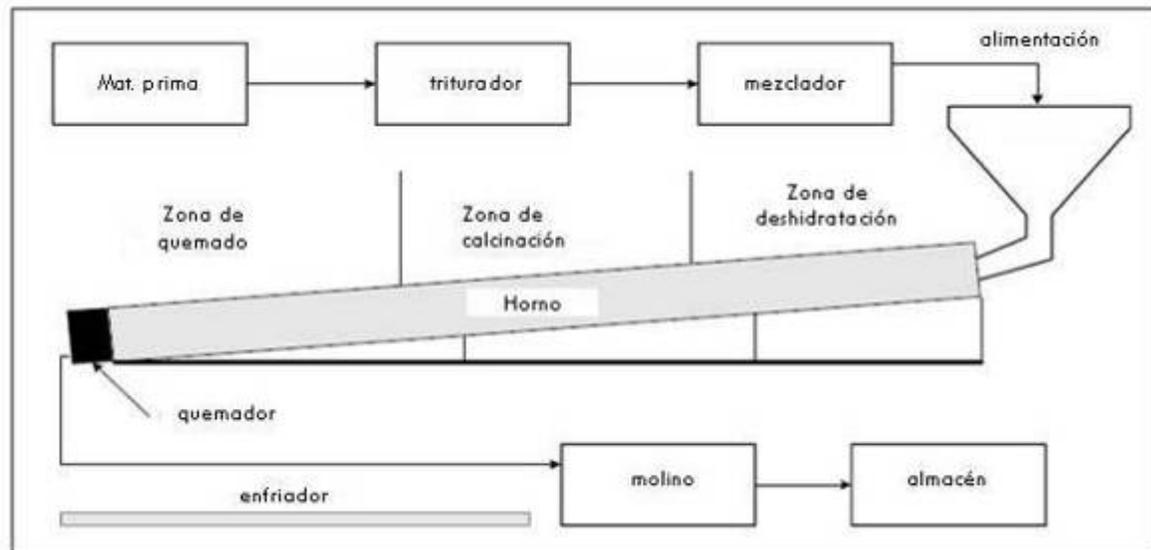
En tanto que los diámetros de los hornos eran de 2 – 3 m, se hablaba de modo general del número de vueltas del horno. Sin embargo, actualmente por haber hornos de 6 o más metros de diámetro, la velocidad del movimiento rotatorio del horno se expresa por la velocidad tangencial o periférica en lugar de hacerlo por el número de vueltas. Para la explotación económica del horno se utilizan velocidades periféricas de 38 – 40 cm/seg.

Se puede regular a voluntad el tiempo de permanencia del material en el horno, eligiendo la pendiente adecuada así como la variación del número de vueltas en la unidad de tiempo.

## 2.5 FUNCIONAMIENTO DEL HORNO ROTATORIO PARA CEMENTO.

Las plantas de cemento utilizan hornos rotatorios los cuales son alimentados con materia prima cruda en forma de polvo seco o de barbotina. La Figura 2.1 muestra un diagrama esquemático del horno rotatorio de cemento.<sup>9</sup>

El horno consiste en un cilindro de acero con una inclinación de 2-4% horizontal que gira a una velocidad de una a tres revoluciones por minuto.



**Figura 2.1** Diagrama del horno rotatorio para cemento típico.

El material se alimenta por el extremo superior y rueda hacia abajo en un flujo contrario a los gases calientes producidos por una llama que se encuentra en el extremo inferior del horno. En sistemas que emplean pre-calcinadores, el horno es típicamente de 50-100 metros de largo y su relación de la longitud al diámetro es 10-15. Estos hornos son el corazón del proceso de fabricación del cemento.

Se hace mención comúnmente de la zona básica, la cual comprende tres zonas del horno rotatorio y son: zona de sinterizado o quemado, zona de transición baja y zona de transición alta.

La temperatura máxima de trabajo es de 1450 °C la cual se alcanza cerca del extremo inferior del horno en la zona de quemado, en la cual el material permanece entre 10-15 minutos. El horno es recubierto con los ladrillos refractarios de diversos tipos de acuerdo con las diferentes zonas y sus temperaturas.

En la zona de sinterizado, los ladrillos llegan a estar revestidos con una capa de clínker o “costra” que forma parte esencial en el aislamiento del horno y la vida de los ladrillos y que es generada durante el proceso.<sup>9</sup>

## 2.6 PROCESOS COMERCIALES.

Los procesos de fabricación del clínker son:

- Vía seca
- Vía semi-húmeda
- Vía húmeda

### 2.6.1 Vía Seca.

La materia prima es introducida en el horno en forma seca.

El sistema del horno comprende una torre de ciclones para intercambio de calor en la que se precalienta el material en contacto con los gases provenientes del horno.

El proceso de descarbonatación de la caliza (calcinación) puede estar casi completado antes de la entrada del material en el horno si se añade una cámara de combustión a la que se añade parte del combustible (precalcinador).

### 2.6.2 Vía Semi – Seca o Semi- Húmeda.

El material de alimentación se consigue añadiendo o eliminando agua del respectivamente, al material obtenido en la molienda de crudo.

Se obtienen “pellets” o gránulos con un 15 o 20% de humedad que son depositados en parrillas móviles a través de las cuales se hacen circular gases calientes provenientes del horno. Cuando el material alcanza la entrada del horno, el agua se ha evaporado y la cocción ha comenzado.

En todos los casos, el material procesado en el horno rotatorio alcanza una temperatura entorno a los 1450 °C. Es enfriado bruscamente al abandonar el horno en enfriadores de parrillas obteniéndose de esta forma el clínker.

El método de fabricación por vía seca requiere menos combustible que el de vía húmeda y es, por lo tanto, preferible cuando los componentes del crudo no son demasiado húmedos, por debajo de 15 – 18 %, que por vía seca ofrecería dificultades.

En la vía seca las materias primas se trituran en máquinas adecuadas, se desecan y se mezclan en las debidas proporciones para terminar moliéndolas hasta formar el crudo.

En la vía húmeda se empieza triturando las materias duras, como las calizas y las margas, mientras que las blandas se amasan con agua hasta formar un barro, después de lo cual se mezclan y dosifican en las proporciones adecuadas para molerlas convirtiéndolas en una pasta fina.

Si se trata del método de vía seca hay que decidir si se prefiere emplear el horno rotatorio o el vertical. El clinker de horno vertical, es prácticamente equivalente al clinker de horno rotatorio, por lo que en la elección del tipo de horno pesan más las consideraciones de costo, lugar disponible y combustible. Los hornos verticales necesitan combustibles bajos en volátiles y solamente convienen en aquellos sitios en que se puede disponer de coque o antracita. Los hornos rotatorios pueden ser alimentados con carbón pulverizado procedente de hullas grasas, y también con gas o aceites minerales.

### 2.6.3 Vía húmeda.

Este proceso es utilizado normalmente para materias primas de alto contenido en humedad. El material de alimentación se prepara mediante molienda conjunta del mismo o con agua, resultando una pasta con gran contenido de agua de un 30 % - 40% que es alimentada en el extremo más elevado del horno del clínker.

## 2.7 FORMACIÓN DE CLÍNKER DENTRO DEL HORNO ROTATORIO.

La Norma IRAM 50000 define el clínker de cemento como: "*el producto que se obtiene por cocción hasta fusión parcial de mezclas íntimas, denominadas crudos, preparadas artificialmente y convenientemente dosificadas a partir de materias calizas y arcillas, con la inclusión de otros materiales que, sin aportar elementos extraños a los de composición normal del cemento, facilitan la dosificación de los crudos deseada en cada caso*".<sup>10</sup>

El clínker consiste principalmente de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , formando estos más del 95% del total. Los componentes de menor importancia, que forman menos del 3%, son usualmente  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y álcalis. En el clínker, no se presentan como óxidos individuales, sino existen como compuestos formados por dos o más óxidos. Las fases minerales son muy finas, generalmente de 30-60  $\mu\text{m}$  y consiste principalmente de alita, belita, aluminato de calcio y aluminoferrita.

A grandes rasgos el clínker es fabricado en un horno rotatorio por la acción de calentar a elevadas temperaturas material calcáreo, normalmente  $\text{CaCO}_3$  con cantidades mínimas de arcillas, compuestas principalmente de alúmina y sílice. Siendo necesario agregar proporciones de componentes correctivos como bauxita, arena y mineral de hierro en su composición. También pueden ser empleadas en algunos casos calizas y margas ya que estas poseen composiciones parecidas.

La génesis del clínker de cemento portland, se asemeja a un proceso geológico de metamorfismo de alto grado, de sedimentos calcáreos y arcillosos íntimamente mezclados, con reacciones en estado sólido y semifundido de la masa, dando origen a nuevos minerales.<sup>10</sup>

Mineralógicamente hablando, los gránulos de clínker están formados por una masa de cristales microscópicos encapsulados en una masa vítrea.

La observación con microscopio mineralógico de superficies pulidas de clínker con luz reflejada, atacando la superficie con los reactivos apropiados, nos permite diferenciar los componentes formados en grandes cristales bien definidos, en el seno de la masa intersticial.

El silicato tricálcico puro conocido como Alita no se encuentra como tal en el clínker ( $\text{Ca}_3\text{SiO}_2$ ), esta fase es cuantitativamente el constituyente más importante; está presente entre 50-70% en el clínker normal, este incluye otros óxidos ajenos a su composición, como por ejemplo, hasta 2 % en masa de  $\text{MgO}$ , junto con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y otros. Las cantidades de estos óxidos presentes en el silicato tricálcico dependen particularmente de la composición del clinker, de la temperatura de cocción y del proceso de enfriamiento, la inclusión de Ca o Si dentro del retículo, modifica su composición y en ocasiones su estructura cristalina. Son cristales de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , en secciones prismáticas, con contornos rectangulares o hexagonales. Al reaccionar con el agua se convierte en silicato de calcio hidratado conocido como gel de tobermorita y en hidróxido de calcio.

El silicato dicálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), conocido como Belita tampoco se encuentra puro en el clínker, ya que así mismo contiene otros óxidos incorporados constituye un 15-30%; presenta un polimorfismo denominado Alfa prima, Beta y Gamma. En el clínker se encuentra la forma Beta de la belita por la inclusión de iones extraños en la red cristalina. La forma Alfa que es estable a 1420 °C, se transforma en Beta durante el proceso de enfriamiento dentro del horno. Los cristales son de aproximadamente 30  $\mu\text{m}$ , de forma redondeada, a veces dispersos y otras agrupados en zonas. Al hidratarse se convierte en gel de tobermorita y en hidróxido de calcio que a diferencia del silicato tricálcico se produce menos. La Belita secundaria, que aparece marginando los cristales de alita cuando la descomposición es suficientemente intensa, adoptando una forma ameboide.

La Celita, que constituye la materia intersticial, se diferencia en: clara, que está homologada como el ferroaluminato tetracálcico, y oscura, que está homologada como el aluminato tricálcico. El Aluminato tricálcico ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) constituye entre un 5-10% del clínker, y puede ser modificado substancialmente en composición y algunas ocasiones también en estructura, por sustituciones iónicas. El  $\text{C}_3\text{A}$  con etringita y agua se convierte en monosulfato.

El Ferroaluminato tetracálcico ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ) compone el 5-15% del clínker; y es substancialmente modificado en composición por la variación en la relación Al/Fe y sustitución iónica.

Existen además mezclas eutécticas estables y semejantes a sustancias o compuestos puros.

Para formar esos componentes minerales tiene que estar disponible suficiente cal en la materia prima; sin embargo, cuando el límite del contenido máximo de la cal se excede, la cal libre permanece de manera inevitable en el clínker.

## 2.8 CLÍNKER: PARÁMETROS COMPOSICIONALES.

Los parámetros basados en la composición de los óxidos son muy útiles en la descripción de las características de clínker. Los siguientes parámetros son ampliamente utilizados, las fórmulas químicas representan porcentajes en peso.<sup>11</sup>

### **Factor de Saturación de Cal (LSF)**

Es un parámetro importante, es una relación de CaO con respecto a los otros tres óxidos principales, esto aplicado al clínker, puede ser estimado a través de la fórmula:

$$\text{LSF} = \frac{\text{CaO}}{2.8 \cdot \text{SiO}_2 + 1.18 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0.65 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde los porcentajes de  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  son considerados, respectivos al peso de la materia prima. A menudo, esto se conoce como un porcentaje y, por tanto, es multiplicado por 100.

El factor de saturación de cal (LSF) controla la proporción de alita a belita en el clínker. Valores típicos son de 0.92-0.98. Los valores por encima de 1.0 indican que cal libre es probable que se presente en el clínker. Con un  $\text{LSF} = 1.0$  la cal libre debería haberse combinado con belita para formar alita. Si el LSF es superior a 1.0, el excedente de cal no tendrá con que reaccionar y se mantendrá como cal libre.

En la práctica, la mezcla de materias primas nunca es perfecta y siempre hay regiones dentro del clínker donde el LSF a nivel local es un poco elevado, o un poco menor. Esto significa que hay casi siempre un residuo de cal libre, incluso cuando el LSF está considerablemente por debajo de 1.0. También significa que para convertir casi toda la belita a alita, es necesario un LSF ligeramente por encima de 1.0.

Existen otros dos factores para evaluar la composición del clínker:<sup>12</sup>

### **Factor de Sílice (SF)**

La proporción de sílice se define como:

$$\text{SF} = \frac{\text{SiO}_2}{(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad \text{Ec. 2.2}$$

El factor de sílice es la relación entre porcentaje en peso del sílice y la suma del alúmina y óxido férrico, es generalmente del orden de ~2.5.

Un valor elevado del factor de sílice significa que serán formadas fases ( $\text{C}_2\text{S}$  y  $\text{C}_3\text{S}$ ) sólidas y menos líquido ( $\text{C}_3\text{A}$  y  $\text{C}_4\text{AF}$ ) en el clínker durante su fabricación.

En este caso, la materia prima cruda será más difícil de clinkerizar. Por otra parte, en una relación baja de sílice, más líquido se formará sacrificando la resistencia de las fases sólidas.

### **Factor Alúmina (AF)**

Este determina la proporción de aluminatos y ferrita en el clínker. Un aumento de este factor (también escrito como A/F) significa que habrá proporcionalmente más aluminatos y menos ferrita en el clínker. En el clínker de Cemento Portland ordinario, este factor se encuentra por lo general entre 1 y 4. Este valor da una idea con respecto a la viscosidad del líquido formado durante la producción del clínker.

## 2.9 REACCIONES DENTRO DEL HORNO ROTATORIO.

Las reacciones que ocurren dentro del horno rotatorio para cemento se presentan en la Figura 2.2 y se pueden considerar en tres apartados.<sup>13</sup>

### **A) Descomposición de las materias primas a 1300°C.**

Esto incluye:

- 1.- La evaporación de agua en la alimentación, si existiera.
- 2.- Pérdida de dióxido de carbono de la caliza (calcinación).
- 3.- Descomposición de arcillas y aluminosilicatos existentes en la alimentación.
- 4.- Formación de una fase fundida compuesta de sulfatos.

En el diagrama de la figura 2.2 se observa la materia prima, alimentada en este caso: calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), minerales de arcilla, cuarzo y óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

### 1.- Evaporación de agua.

En los hornos que utilizan proceso en húmedo, el agua debe ser eliminada. En un horno con este tipo de proceso, la calcinación se realiza una vez que el agua ha sido totalmente eliminada, esto ocurre en una tercera parte del horno. En hornos modernos, la alimentación es calcinada antes de entrar en este. Se espera que la remoción del agua suceda hasta una temperatura de 100 °C.

De 575 °C a 890 °C, empieza la disociación del carbonato de calcio (reacción endotérmica) acompañada de reacciones en estado sólido con los componentes restantes de la mezcla, llevando a la formación de belita (reacción exotérmica).

### 2.-Calcinación.

En esta etapa sucede la descarbonatación de carbonato de calcio y tiene lugar a 894 °C. Esta temperatura se reduce a 500 °C-600 °C, si la reacción se lleva a cabo en contacto con el cuarzo o los productos de descomposición de minerales de arcilla, que reaccionan con el óxido de calcio.

En un proceso húmedo, la mayor parte de la calcinación se lleva a cabo en el horno rotatorio dentro de un movimiento de masas de la alimentación. Esta situación no es ideal para la calcinación por transferencia de calor, porque tiene que tener lugar a través de una gran masa de material y el CO<sub>2</sub> tiende a escapar así como el calor se desplaza en el interior. Un pre-calcinador calcina la materia prima más eficientemente que en el horno con proceso por vía húmeda. La materia prima está dispersa en el gas caliente y la calcinación se lleva a cabo en cuestión de segundos, en lugar de media hora más dentro de un horno a la misma temperatura.

Durante la calcinación, la cal producida comienza a reaccionar con otros componentes de la alimentación o materia prima formando compuestos intermedios. El producto inicial de silicato es belita. También se forman aluminatos de calcio y fase ferrita.

Una serie de fases se forman antes de llegar a la zona que quemado. Estos compuestos intermedios en donde intervienen álcalis y óxido de magnesio, se disocian poco después en la zona de la quemado y, por lo tanto, no se encuentran en clínker, sino que sirven para ayudar en la formación de fases.

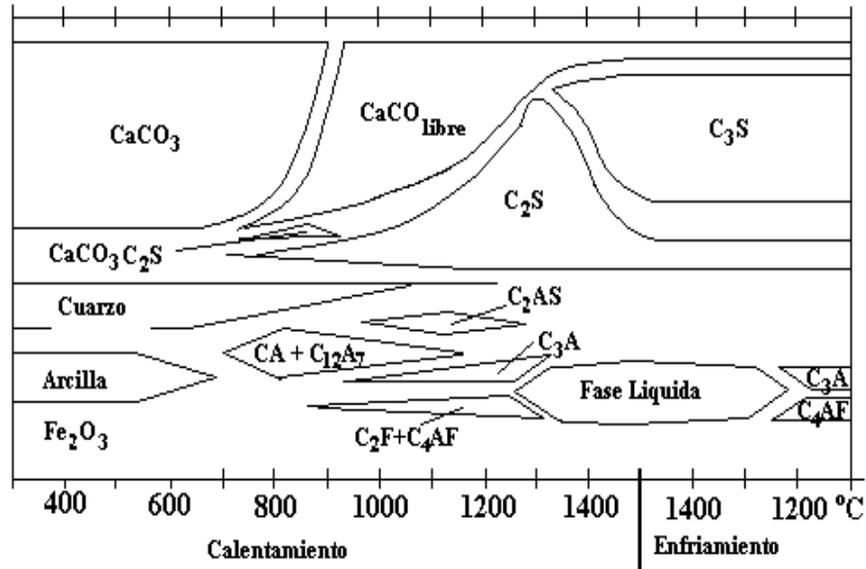
A temperaturas intermedias, los sulfatos de calcio combinados con los álcalis forman una fase líquida. Esto es independiente de los aluminatos de calcio y ferrita que componen el líquido formado en la zona de quemado (los dos líquidos son inmiscibles).

Al igual que con la fase líquida principal, la fase líquida compuesta de sulfatos contribuye a la movilidad de iones y promueve la combinación de compuestos.

### **B) Formación de alita y otras reacciones entre 1300°C-1450°C en la zona de quemado.**

En la zona de quemado, por encima de 1300 °C, el proceso es endotérmico y las reacciones tienen lugar rápidamente. En la zona de quemado la materia prima permanece de 10 a 20 minutos, y en este momento la proporción de la fusión incipiente aumenta y se empiezan a formar nódulos. Las fases intermedias se disocian para formar líquido y belita.

La belita libre reacciona con la cal para formar alita, el nivel de óxido de calcio no combinado disminuye rápidamente al aumentar la temperatura hasta alcanzar 1450 °C, aquí los aluminatos de calcio presentes como fase líquida controlan la viscosidad, mientras que algunas fases volátiles se evaporan.



**Figura 2.2** Reacciones ocurridas durante el paso de la materia prima (crudo) a través del horno rotatorio.

La proporción de líquido comienza a aumentar y cerca de 1450 °C, quizás un 20-30% de la mezcla es líquido. El líquido formado está compuesto de ferrita y aluminatos fundidos, así como algo de belita. El líquido contenido es mayor que la suma de las fases ferrita y aluminato en el enfriamiento del clinker debido a la disolución de cal y sílice. El líquido adicional causa coalescencia de las partículas, llevando a la formación de nódulos. Las fases intermedias se disocian para formar principalmente aluminatos, que se convierten así en parte de los líquidos y belita.

La formación de Alita proviene de la transición de belita en alita y también directamente de la reacción de cal y sílice libre. Estas reacciones se producen rápidamente una vez que la temperatura se encuentra por encima de 1400 °C.

Las fases volátiles presentes en el horno de cemento son principalmente los sulfatos alcalinos, con una proporción menor de cloruros alcalinos. Esto proviene en parte por la carga para ser quemada como combustible, estas fases se

encuentran en forma líquida y una proporción se volatiliza, el resto pasa a formar parte del clínker como inclusiones dentro de los poros.

El material volatilizado regresa al horno, donde se condensa en la entrada, en la alimentación relativamente fresca. Una vez más, se convierte en parte de la fase de sulfato líquida, promoviendo las reacciones y es, una vez más, conducido hacia la zona de quemado. De vez en cuando esta recirculación de carga de álcalis y sulfatos puede ser excesivamente elevada. La condensación en grandes cantidades de estos volátiles pueden causar bloqueos en el horno.

### **C) Enfriamiento del clínker.**

Del modo que el clínker se enfría, la principal fase líquida que lo compone entre 1200-1260 °C, cristaliza para formar aluminato, fase ferrita y un poco de belita. Si se tiene un rápido enfriamiento de clínker es favorable debido a que hace silicatos hidráulicamente más reactivos y pequeños cristales de ferrita y aluminatos.

Un lento enfriamiento llevaría a lo contrario produciendo grandes cristales de ferrita y aluminato que pueden conducir a la irregularidad en cuanto a características del cemento. Un lento enfriamiento permite la descomposición de alita y que se tenga belita secundaria así como cal libre.

En sistemas de fabricación de cemento modernos, el tiempo de permanencia del material en el horno es 30 a 40 minutos, de los cuales la parte principal está en la zona de quemado. La temperatura del material aumenta rápidamente de 850-1300 °C, en el cual se torna en una fusión incipiente, en la zona de quemado, se dan a lugar cambios químicos y físicos del material que ocurren de manera simultánea. La temperatura exacta de la formación del clínker parcialmente fundido depende de la composición química de la materia prima alimentada.<sup>14,15</sup>

En ciertos casos, el material fundido se puede formar a temperaturas mas bajas que 1250 °C, cuando son adicionadas partículas de cuarzo estos funden a mas baja temperatura. El calcio se aglomera alrededor y forma cristales de belita, los cuales se identifican en el clínker como nidos de belita.

Los álcalis, sulfatos y cloruros provenientes de la recirculación de los gases de combustión, formarán fases liquidas a menores temperaturas, por lo que es de suma importancia tener un control sobre el contenido y concentración de los volátiles circulantes.

Además, durante el proceso de reacción del horno, la plasticidad de la mezcla semifundida tiene que ser controlada a fin que puedan formarse nódulos de clínker durante la rotación, sin que por ello se adhiera al refractario una mayor cantidad de material del necesario para formar una costra protectora.

Cuando la cantidad de fase semilíquida aumenta incontrolablemente, el horno se recubre interiormente con un revestimiento cada vez más grueso que puede llegar a formar anillos obstructores.

La cantidad de formación del clínker parcialmente fundido se puede calcular según la fórmula derivada por Lea y Parker<sup>16</sup>, o usando las fórmulas de Dahls.<sup>17</sup> de estas fórmulas, la cantidad de clínker se puede calcular mediante la composición química de la mezcla y su temperatura en la zona de quemado. Para que el material forme nódulos una cantidad de líquido tiene que estar presente y es aproximadamente entre el 15 y 25% en peso.

## 2.10 CARACTERISTICAS QUE DEBE CUMPLIR EL REVESTIMIENTO DEL HORNO.

El tiempo de actividad del horno depende, en primer lugar, de la calidad del revestimiento del horno. Se prescinde de su alto precio y se adquieren las mejores calidades de material refractario para revestir el horno a fin de lograr un largo período de servicio.

Las finalidades del revestimiento de refractario del horno rotatorio se cifran en:

- Proteger la coraza del horno de las elevadas temperaturas de las llamas y del material en proceso de reacción.

- Rebajar las pérdidas de calor por radiación y convección de la coraza del horno, a parte de esto, el revestimiento del horno absorbe energía térmica de los gases calientes del horno y la cede al material. Puesto que los gases están a una temperatura significativamente más alta que el material, durante la rotación del horno el revestimiento refractario está sometido a variaciones de temperatura.

Como consecuencia del movimiento rotatorio del horno, también está sometido a esfuerzos mecánicos. Asimismo hay que considerar la acción del desgaste por rozamiento, ocasionada por el material al chocar y rodar sobre el revestimiento.

Los requisitos que el forro refractario del horno ha de cubrir, corresponden las propiedades siguientes:

- Resistencia mecánica.

A los ladrillos del revestimiento del horno se les exigen las siguientes condiciones para que ofrezcan resistencia mecánica:

Ladrillos con alto contenido en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 350 – 500  $\text{Kg/cm}_2$  de resistencia.

Ladrillos de dolomita o de magnesia: 500 – 700  $\text{Kg/cm}_2$ .

- Poder refractario.

En la zona de sinterización el poder refractario de los ladrillos del revestimiento del horno, deben soportar los 1730 °C. La estabilidad frente a la carga térmica bajo presión se mide por la temperatura a la que el material refractario comienza a reblandecerse.

- Estabilidad ante los cambios de temperatura.

Las variaciones periódicas de temperatura del revestimiento refractario del horno son del orden de 400 grados. A la capacidad de soportar estos cambios tan reiterados de temperatura se designa como resistencia o estabilidad ante los cambios de temperatura.

- Resistencia química.

El crudo para clínker con un contenido de  $\text{CaO}$  de un 65 % ofrece un carácter fuertemente básico. En la zona de sinterización, el material presenta una actividad química muy intensa frente al revestimiento del horno, muy caliente. Además, en la zona de sinterización el material contiene del orden del 20 – 25 % de fase fundida, lo que eleva aun más la reactividad frente al ladrillo. En esta zona, la agresión química afecta a casi todos los materiales refractarios, excepto a la dolomita y la magnesita por tratarse de materiales que por sí mismos tienen carácter básico y por ello son inmunes a la reacción química del clínker, particularmente la dolomita, debido a su alto contenido de  $\text{CaO}$ .

- Dilatación por el calor o estabilidad de volumen.

En la zona de sinterización, la cara interna puede llegar hasta unos 1350–1400 °C. Esto produce en la cara interna grandes esfuerzos de compresión, que muchas veces conducen al desconchamiento de la cara superior del ladrillo.

Para combatir el efecto del desconchamiento (desplazamiento de la cara superior de los ladrillos), los de magnesita llevan unas placas de hierro. Temperaturas superiores a los 1000 °C, las chapas se combinan, por oxidación con los ladrillos del revestimiento, dando lugar a que este forme un bloque continuo que lo hace resistente al desconchamiento. La oxidación de las placas de acero y el proceso de reacción con la magnesita engendran ferrito de magnesio,  $MgFe_2O_4$  que conglomerada la masa del refractario llegando a formar una sola unidad.

- Conductividad térmica.

La conductividad térmica de los ladrillos refractarios. Es un factor decisivo en la pérdida de calor; para la mayoría de los materiales refractarios la conductividad térmica crece con la temperatura, pero en la magnesita y la dolomita ocurre lo contrario, esto produce grandes pérdidas de calor, las cuales, sin embargo, quedan compensadas por la costra sobre el refractario.

Junto con la conductividad térmica tiene gran importancia el espesor del revestimiento refractario. A mayor diámetro del horno, mayor ha de ser el revestimiento refractario, pero hay que destacar que para el caso de una buena formación de costra se acepta rebajar un o dos grados el orden del espesor.

- Resistencia al fricción.

El material que resbala sobre el revestimiento refractario durante la rotación del horno produce fricción sobre los ladrillos. La resistencia al rozamiento se mide en  $cm^3$  por  $cm^2$  de la superficie expuesta al rozamiento. Los ladrillos con una resistencia a la fricción mayor que  $0.25 \text{ cm}^3/cm^2$  no se han de utilizar como revestimiento del horno.

La resistencia al desgaste del revestimiento del horno sólo se tiene en cuenta a la puesta en marcha del horno. Tras la formación de la costra, esta zona queda protegida de la fricción.

- Porosidad.

En la porosidad hay que distinguir entre volumen de poros abiertos y el verdadero volumen de poros. El verdadero volumen de poros comprende tanto los poros abiertos como los cerrados.

En la práctica, el volumen de poros cerrados interesa poco y ni siquiera se determina; por el contrario, un valor alto de poros abiertos activa la permeabilidad para los gases del horno así como sobre la formación de costra, al condensarse aquéllos en los poros, lo que conduce a la destrucción de los ladrillos.

## 2.11 HISTORIA DE LOS REFRACTARIOS EN LA PRODUCCIÓN DE CEMENTO.

El clínker para la fabricación del cemento Portland ha sido producido en el siglo XX a partir de hornos rotatorios. Tales hornos son también usados para la fabricación de cal, magnesia calcinada y alúmina.

Debido a que el gradiente de temperatura varía con el proceso, desde temperatura ambiente hasta 1600 °C, a lo largo de éste, se utilizan diferentes ladrillos refractarios. Partiendo del extremo de entrada del horno, las zonas son nombradas; zona de deshidratación, zona calcinación y zona de quemado. Esta última se divide en: transición superior, sinterización, transición inferior y descarga. Las longitudes de las zonas varían en los hornos modernos con el proceso. A lo largo del tiempo, diferentes grados de ladrillos base alúmina han sido utilizados para recubrir las diferentes zonas.<sup>17,18</sup>

Para el extremo de alimentación o deshidratación, los ladrillos de arcilla refractaria densos son usados por su buena resistencia a la abrasión. Para una mayor refractariedad en las zonas de transición, se utilizan ladrillos de alúmina.

En la zona de quemado, son utilizados ladrillos de alta-alúmina (70–80%), ladrillos básicos sinterizados como magnesia-cromo o dolomita “quemada a muerte” que ofrecen buena resistencia química al cemento básico y además ganan resistencia adicional al ataque por su habilidad para mantener recubrimientos protectores *in situ* de clínker en la zonas de transición superior y de quemado.

Este recubrimiento también proporciona aislamiento térmico adicional y puede adherirse fuertemente al ladrillo refractario. En general, los refractarios usados en las zonas de baja temperatura de los hornos rotatorios siguen siendo base aluminosilicato, aunque exista una tendencia hacia los moldeables u otros monolíticos densos en estas zonas.<sup>18</sup>

Los ladrillos de magnesia-cromo de liga directa fueron populares en estas áreas en los años sesentas y setentas, pero la naturaleza carcinogénica, como se ha mencionado, dentro de los hornos de cemento durante su uso y la preocupación por su disposición después de ser utilizados ha llevado a su total reemplazo en Europa y Norteamérica por ladrillos de magnesia-espinel, magnesia-zirconia y dolomita-zirconia. Los ladrillos de magnesia-espinel de magnesia-alúmina han sido conocidos desde hace 70 años<sup>18</sup> y ahora son extensamente utilizados en las zonas de quemado de los hornos de cemento. Estos refractarios pueden tener granos de espinel fusionados o sinterizados, así como espinel *in situ* generado por las adiciones de alúmina y magnesia finas en la fase de ligante,<sup>19</sup> de manera tal que estos ladrillos de espinel tienen una capa de clínker generada en ellos. La diferencia en la expansión térmica entre el espinel y la matriz rica en magnesia que lo rodea, ayuda a crear espacios alrededor de los granos de espinel mejorando la resistencia al choque térmico.<sup>20</sup>

En los ladrillos quemados de dolomita, enriquecidos con zirconia para la resistencia al choque térmico, el zirconato de calcio formado *in situ* tiene un papel análogo al del espinel en los ladrillos magnesia-espinel.<sup>21</sup>

En los últimos años, la investigación y desarrollo de refractarios ha llevado al uso de técnicas refractarias generadas *in situ*, ya sea con los ladrillos refractarios o monolíticos, así como recubrimientos de clínker en los hornos de cemento, o adicionar espinel en la fase del ligante de los ladrillos para su mejor desempeño dentro de los hornos de cemento.

#### 2.11.1 Evolución de los refractarios empleados en la zona de sinterización.

Con el paso de los años, impulsados por la búsqueda de reducción de costos, la tecnología para la producción del cemento ha sufrido severos cambios, principalmente por el uso de materias primas y combustibles alternos.<sup>22</sup>

Estos cambios, además de incrementar las cargas térmicas, han impuesto desarrollos constantes en los revestimientos refractarios. Al comienzo del siglo XX, los hornos rotatorios de tamaño pequeño emplearon principalmente ladrillos de arcilla y alta alúmina aún en zonas de alta temperatura. Esta práctica se mantuvo hasta los años cuarentas, cuando los primeros refractarios de magnesia y magnesia-cromita para las zonas de quemado de los hornos de cemento, hicieron su aparición. Estos refractarios presentaron alta resistencia mecánica, a la corrosión, a la hidratación y al choque térmico con una buena estabilidad estructural. Sin embargo, el gran punto de oposición para su uso es la presencia de óxido de cromo en los refractarios de magnesia-cromita. En contacto con sales alcalinas, los iones de cromo se convierten en hexavalentes, siendo estos carcinogénicos y dañinos al ambiente.

En los años cuarentas, los refractarios de dolomita también fueron empleados en la zona de quemado de los hornos rotatorios de cemento. Sin embargo, estos refractarios presentaron la desventaja de ser propensos a la hidratación y también a los ataques del azufre y  $\text{CO}_2$ .

Con la llegada de los hornos rotatorios de alta producción de cemento la carga térmica cambió drásticamente, demandando nuevos productos refractarios. En los años sesentas, los sistemas de pre-calcinación permitieron la producción de ladrillos básicos de liga directa con resistencia a la alta abrasión y al ataque químico.

Durante los años setentas, después del éxito inicial de los refractarios de magnesia-espinel en la industria japonesa del acero, los ladrillos empezaron a ser introducidos en la zona superior e inferior de transición de los hornos rotatorios de cemento. Esta tecnología se estableció en los años ochentas. Incluso, los refractarios de magnesia-dolomita son aún usados en la zona de quemado de los hornos rotatorios de cemento gracias a su alta capacidad de adherencia formando una capa protectora o costra.

Los años noventas, fueron desarrolladas nuevas tecnologías de refractarios, enfocadas principalmente en los ladrillos libres de cromo con mejoras generales a sus propiedades.<sup>23-26</sup>

Lo que se puede observar hoy en día es una constante preocupación por el desarrollo de nuevos refractarios libres de cromo, principalmente basados en dos sistemas: magnesia-espinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) y dolomita.

La principal ventaja de los refractarios magnesia-espinel es su resistencia a choque térmico; una vez que la diferencia de expansión térmica entre los agregados de magnesia y los de magnesia-alúmina crea una cantidad apropiada de vacíos en la microestructura, mejora esta propiedad.<sup>27</sup>

A pesar de sus propiedades de manera general, estos refractarios presentan una pobre formación de costra, lo cual limita su uso en las zonas de quemado.

Por otro lado los refractarios de dolomita presentan una baja resistencia al choque térmico y a la hidratación, pero una excelente formación de costra.

Además de las tecnologías mencionadas en el párrafo anterior, hoy en día existen nuevas tecnologías desarrollándose, y están basadas en nuevos sistemas, tales como: magnesia-zirconia, magnesia-calcia-zirconia, magnesia-espinel-zirconia, magnesia-galaxita ( $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ ) y magnesia-hercinita ( $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ ).<sup>28-31</sup>

Los investigadores han concentrado grandes esfuerzos con respecto a los sistemas de  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  y  $\text{CaO-MgO-ZrO}_2$ . A pesar de sus problemas de hidratación, los resultados de las pruebas apuntan a los ladrillos de dolomita-magnesia-zirconia como el mejor sistema refractario para la zona de quemado de los hornos rotatorios de cemento. Aunque el sistema magnesia-espinel-zirconia es un desarrollo bastante reciente.

Los ladrillos base magnesia-hercinita presentan buena formación y adherencia de costra en conjunto con un bajo costo de producción, además de una tecnología libre de cromo. Y aunque en ciertos estudios ha presentado una limitante con respecto al uso de fuentes alternativas de las materias primas, si se procura un buen control del proceso en el horno, se presenta una buena formación de costra y su adherencia, una vez formadas las fases viscosas de calcio ferrita y aluminato de calcio en la interfase ladrillo-cemento. En suma, la hercinita no es corroída por cloratos y provee resistencia al choque térmico aún en bajas cantidades.<sup>32</sup>

Los refractarios del sistema  $\text{MgO-CaZrO}_3$  han presentado un buen potencial para su uso en hornos rotatorios de cemento.<sup>33</sup>

Motivados por estos últimos resultados, en este trabajo fueron evaluados los efectos del sistema MgO-CaZrO<sub>3</sub>-hercinita, evitando la adición o presencia de calcia libre en su composición, para la eliminación de los problemas de hidratación.

## 2.12 ÁLCALIS vs LADRILLOS DENTRO DEL HORNO ROTATORIO DE CEMENTO.

Los álcalis en los hornos rotatorios se originan principalmente a partir de la materia prima para la manufactura del cemento (arcilla, caliza).

Los álcalis también provienen de las cenizas del carbón cuando éste es usado como combustible principal. La mayoría de los álcalis presentes en los materiales crudos son volatilizados en el horno entre los 800 y 1000 °C. Usualmente, los compuestos de potasio son más volátiles que aquellos de sodio.<sup>34</sup>

La circulación de los álcalis es facilitada por ciclos que involucran la transportación de elementos específicos o combinaciones de estos. El azufre introducido en el combustible la mayoría de las veces se acopla con el movimiento de los álcalis. El flujo de las materias primas a través del horno es opuesto a la dirección del flujo de gas; esto es deliberado para facilitar la economía térmica al usar el gas caliente de la zona de quemado para calentar los materiales crudos que entran al horno. Sin embargo, el reciclar los polvos provenientes del horno que contienen álcalis y los polvos colectados en la casa de bolsas tienden a incrementar la cantidad de álcalis en la circulación dentro del horno, dando como resultado que estos componentes volátiles penetren en los poros de la cubierta de los refractarios.

La cantidad de álcalis presentes en la harina para el clínker es importante, ya que esta es la principal causa de daño a los ladrillos refractarios de la zona de sinterización.<sup>34</sup>

Después de la recombinación, el sulfato alcalino se condensa a su respectiva temperatura de solidificación. La relación molar entre el álcali y el azufre determina si la infiltración reacciona o no, químicamente con la matriz de ladrillos.<sup>35, 36</sup>

Los compuestos de  $\text{CO}_2$  y  $\text{SO}_3$  presentes en exceso en la atmósfera del horno pueden reaccionar con la cal libre si se encuentra en el ladrillo, formando carbonado de calcio y sulfato de calcio. Los productos de la reacción necesitan una cantidad más grande que la porción original contenida de cal. Los álcalis libres, sin embargo, pueden ser absorbidos por el  $\text{CaO}$  en solución sólida sin alteración física.

En la zona de transición, las sales alcalinas tienen efectos significativos en el desgaste de los ladrillos. Los álcalis libres, sin embargo, pueden ser absorbidos por el  $\text{CaO}$  en solución sólida sin alteración física.

Como resultado de la migración de los álcalis a los ladrillos comúnmente usados de magnesia espinel, la textura del ladrillo es frecuentemente destruida debido a un incremento en el coeficiente de expansión. Por esta razón son altamente recomendadas, una baja permeabilidad y alta resistencia a elevadas temperaturas en los ladrillos para esta zona.

Los análisis *post-mortem* de pruebas realizadas en otras investigaciones, indican que en un ladrillo base magnesia espinel removido de la zona afectada, presentan cantidades de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  entre un 8 al 17%.<sup>37</sup> Álcalis en exceso dieron resultados de gran expansión térmica en temperaturas entre los 400 y 700 °C.

Dos tipos de ladrillos de magnesia espinel fueron colectados de una zona de baja transición de un horno operando bajo severa circulación de álcalis y sulfatos.<sup>38</sup>

Se ha encontrado que ladrillos con liga de silicato dicálcico han tenido mejor resistencia contra sulfatos, que otros que contienen aluminato de calcio. Las cantidades de  $K_2O$  en la cara caliente del ladrillo variaron entre 3.0 y 6.5%, y aquellas de  $SO_3$ , entre 4.5 y 5.9%. Una penetración intensiva del álcali en los ladrillos usados alcanzó hasta 120 mm de profundidad en la cara caliente.<sup>39</sup>

En condiciones de atmósfera reductora, ha sido estudiada la influencia de los álcalis en la formación de costra y en adición, álcalis y coque en el clínker, actuando como agentes fluidizantes para la formación de costra en el ladrillo.<sup>40</sup> Los resultados de estos estudios indicaron que la tendencia a recubrir se vio reducida por las sales de coque y algunos ataques de álcalis tuvieron lugar en los ladrillos.

Fuertes reacciones fueron observadas con ladrillos de magnesia-espinel. Es probable que las sales de los álcalis se infiltraran en ladrillos y, después de condensados, aceleraran el cambio de la estructura y la desintegración del ladrillo.

Es difícil para el ladrillo de dolomita formar una fase de bajo punto de fusión con el clínker de cemento. Sin embargo, depósitos de sulfatos o cloratos son un factor principal para el desgaste del ladrillo de dolomita debido a su reducida resistencia al choque térmico.<sup>41</sup>

Ya es conocido que los álcalis están en grandes cantidades en los hornos de cemento, y que estos ocasionan severos ataques en los refractarios, adicionalmente al uso reciente de residuos industriales como combustibles alternos. Varios estudios se han realizado para probar los ataques de los álcalis en los ladrillos de magnesia-espinel y magnesia-zirconato de calcio y se ha encontrado que existe

cierta combinación de infiltración hasta cierto punto de sales, debido a grietas formadas por el esfuerzo de la carga mecánica por rotación del horno.<sup>42-45</sup>

Por otro lado la infiltración por clínker fundido en el refractario ocurre generalmente en la cara caliente del ladrillo y en contraste de la infiltración por álcalis no llega a la cara fría refractaria, en este caso se rellenan los poros llevando a la corrosión, sufriendo desgaste en la matriz, dando lugar a que la flexibilidad del ladrillo se vea disminuida.<sup>46</sup>

### 2.13 FORMACIÓN DE COSTRA EN LOS LADRILLOS DEL HORNO ROTATORIO.

Es deseable la formación de una costra protectora en la superficie de los ladrillos que componen la zona de sinterizado y transición, ya que la costra lo protege de infiltraciones de sales o fases líquidas provenientes del clínker. Así como de gradientes de temperatura en el horno. Ayudando además a minimizar la pérdida de calor a través de la coraza.<sup>46</sup>

La formación de la costra del clínker adherida al refractario depende en gran parte de la temperatura, cantidad y viscosidad del clínker semi fundido, sin dejar de lado la textura de la composición del ladrillo, gradiente de temperatura del ladrillo durante el servicio y condiciones del horno.

Es necesario tomar en cuenta que la costra será inestable, se produce un desgaste en el ladrillo a causa de la caída de partes de la costra que son arrancadas por los esfuerzos dentro del horno e inevitablemente con ella parte del ladrillo. La costra llega a ser estable a partir de presentar cierto espesor, siendo característica normal dentro de la zona de quemado, en esta zona será menor el esfuerzo del revestimiento refractario con la ayuda de la protección que ofrece la costra.

La costra será débil o forma poco espesor en zonas de temperaturas bajas siendo típico en las zonas de transición baja ocurriendo desgaste por abrasión.<sup>47</sup>

En casos particulares se puede presentar que la formación de costra no se logre debido a problemas con la operación del horno, tipo de materia prima y composición del revestimiento refractario llevando al deterioro por infiltración.

Los principales factores que influyen en la formación de costra son: mecánicos, químicos, naturaleza del refractario y térmicos.

#### 2.14 LA CORROSIÓN EN LOS REFRACTARIOS.

Las pruebas utilizadas para medir la corrosión de los refractarios han evolucionado poco con respecto a las pruebas originales. La prueba rotatoria moderna de la escoria, utiliza la escoria o material de estudio repartida alrededor del interior de un horno cilíndrico con una flama de oxi-acetileno afectando a la línea de refractarios. Ésta fue desarrollada por Cash<sup>48-51</sup> a mediados de los años sesentas y es la más utilizada para estos fines.

Como en cualquier reacción química entre un sólido y un líquido, la corrosión de los refractarios por líquidos fundidos involucra contacto con el reactante, permitiendo a la reacción tener lugar durante el transporte del producto. Para esto, la composición de los refractarios, la porosidad y, especialmente, la naturaleza del ligante, juegan un papel dominante, en donde las características de los productos de fusión y de reacción determinan la velocidad de la reacción.

Para entender los mecanismos de corrosión, deben ser examinadas en conjunto las microestructuras de los refractarios, la composición, la textura de grano, el tipo de los ligantes, las propiedades de fundido (especialmente la composición y la

viscosidad como una función de la temperatura), tiempo de exposición y su interacción a altas temperaturas.

La velocidad de corrosión es una función de muchas variables, incluyendo la temperatura, la composición interfase refractario-líquido, la densidad de líquido, viscosidad, difusividad y grado de agitación.<sup>51</sup>

Los Análisis *post-mortem* han mostrado que, si el producto de la reacción es soluble, entonces la corrosión activa puede continuar a la destrucción del refractario. Si el producto de la reacción no es completamente soluble, éste puede formar una barrera impenetrable que, después de su formación, prevenga ataques posteriores, como los que involucran al ladrillo dentro del horno rotatorio (formación de costra).<sup>51</sup>

## CAPÍTULO 3

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo principal de la presente investigación, como fue anteriormente descrito, consiste en el desarrollo de ladrillos refractarios básicos, a escala industrial, dirigidos principalmente a la zona de sinterizado de los hornos rotatorios para cemento. Estos ladrillos están basados en la combinación refractaria  $\text{MgO-CaZrO}_3$  con el espinel hercinita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), por lo que parte del objetivo de este estudio es la evaluación de la influencia con la variación de la hercinita en la microestructura y en las propiedades físicas y químicas de esta combinación, además de realizar pruebas de ataque con harina cruda para clínker y así observar el comportamiento del ladrillo.

Como primer paso para el desarrollo de esta investigación se describe el equipo y procedimiento experimental usado en las siguientes secciones.

#### 3.1 TÉCNICAS Y EQUIPO DE CARACTERIZACIÓN.

Las características de un material son aquellos parámetros que especifican aspectos químicos y físicos de su composición y estructura, necesarios para su identificación o descripción.<sup>52</sup>

##### 3.1.1 Análisis Químicos mediante Fluorescencia de Rayos X.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica espectroscópica que utiliza la emisión de radiación X fluorescente o secundaria generada al excitar una muestra con una fuente de radiación X.

Esta radiación X incidente, o primaria, expulsa electrones de capas interiores del átomo; los electrones de las capas externas ocupan los lugares vacantes y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones conocida como radiación X fluorescente o secundaria, con una longitud de onda característica que depende del gradiente energético entre los orbitales electrónicos implicados, así como de una intensidad directamente relacionada con la concentración del elemento en la muestra.<sup>53</sup>

La FRX tiene como finalidad principal el proporcionar el análisis químico elemental, cualitativo y cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el Flúor (F) y el Uranio (U).

El paquete computacional, o software, analítico empleado tiene el nombre de Super Q, y está conformado por un conjunto de programas que permiten el análisis de muestras usando el espectrómetro marca Philips modelo Magix Pro.

### 3.1.2 Difracción de Rayos X.

Para la determinación de la composición mineralógica, estructura cristalina y microestructuras presentes son comúnmente utilizadas técnicas estructurales tales como difracción de rayos X (DRX).

La aplicación principal de esta técnica es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. La difracción está basada en las interferencias de las ondas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.<sup>54</sup>

El análisis mediante esta técnica puede realizarse en muestras sólidas (segmentos de muestra), pero principalmente pulverizadas, logrando la identificación mediante patrones de difracción de referencia almacenados en una base de datos coincidentes con el patrón de difracción obtenido por la muestra.

Para el presente trabajo, la identificación de las materias primas fue realizada mediante la técnica con muestras pulverizadas; cada una de ésta fue molida en un pulverizador con la finalidad de obtener un tamaño de partícula fino, y después colocada en un porta-muestras de acero para proceder a su análisis.

La caracterización de las materias primas se realizó en un equipo marca Philips modelo X'pert, utilizando un voltaje de 50 kV, una amperaje de 40 mA y radiación de  $K\alpha$  Cu, con una longitud de onda 1.5405 Å. Se trabajó con ángulos  $2\theta$  de 10 a 70° realizando conteos cada segundo durante 30 minutos. La caracterización de las muestras sinterizadas fue realizada de la misma forma.

### 3.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido.

Con la finalidad de observar la morfología y las fases presentes en las materias primas y los productos obtenidos después de la sinterización, se utilizó microscopía electrónica de barrido (MEB).

El microscopio electrónico de barrido usa electrones en lugar de luz para formar una imagen, tiene gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez gran parte de la muestra, produce imágenes de alta resolución, esto significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a altas magnificaciones. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de estos equipos sólo requieren que estas sean conductoras.

La muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones

enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

El microscopio electrónico de barrido nos permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie.<sup>55</sup>

Se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones de las materias primas así como de las probetas obtenidas de los ladrillos sinterizados, complementando el análisis con la identificación de los elementos en las fases presentes por medio de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS). El análisis de esta radiación proporciona una información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

La preparación de las muestras para el análisis descrito fue realizada de manera sencilla. Cada muestra previamente pulida fue colocada en un porta-muestras de aluminio y adherida mediante una cinta de grafito; posteriormente fueron recubiertas con una delgada película de elemento conductor (Oro).

Para el presente trabajo, se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca Jeol modelo JSM-6490 LV, de alto vacío, equipado con detector de electrones secundarios y retrodispersados, que cuenta con una sonda de rayos X para dispersión de energía, utilizando un voltaje de 20 kV.

### 3.2 CARACTERIZACION DE MATERIAS PRIMAS.

El primer paso de la fase experimental fue la caracterización de la materia prima para la fabricación del ladrillo, magnesia-zirconato de calcio ( $\text{MgO}-\text{CaZrO}_3$ ), hercinita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), magnesia ( $\text{MgO}$ ) y zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), además de la materia prima para clínker (harina cruda o crudo).

Con la finalidad de conocer la composición química de cada una de las materias primas se realizó un análisis químico mediante Fluorescencia de rayos X (FRX).

La determinación de las fases fue realizada mediante un análisis por difracción de rayos X (DRX), complementando la caracterización con determinación de la morfología y composición de las fases a través de microscopía electrónica de barrido (MEB).

### 3.3 PREPARACIÓN DE LAS FORMULACIONES UTILIZADAS.

Una vez realizada la caracterización de las materias primas se procedió a la preparación de las formulaciones refractarias teniendo como base investigaciones previas con respecto a granulometría y porcentajes del aditivo el espinel (hercinita).<sup>2</sup>

La presente investigación se enfocó en su totalidad a la preparación y estudio de cuatro formulaciones constituidas por las fases  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgO}-\text{CaZrO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ . Además de una muestra adicional que fue preparada sin la adición de hercinita en su formulación siendo nombrada como Base.

El objetivo de preparar las cuatro formulaciones con variación en el contenido de hercinita, fue el de evaluar el efecto de este espinel en la combinación de las fases

mencionadas. La formulación base tuvo como objetivo el de evaluar la influencia de la hercinita de manera global en la combinación.

La Tabla 3.1 muestra la composición en porcentaje en peso de cada una de las cinco formulaciones preparadas para la investigación.

**Tabla 3.1** Composiciones de las formulaciones utilizadas para la investigación.

Formulación	Composición, % peso			
	MgO	CaZrO <sub>3</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Base	85.5	14.0	-	0.5
A	83.0	14.0	2.5	0.5
B	81.9	14.0	3.6	0.5
C	80.7	14.0	4.8	0.5
D	79.5	14.0	6.0	0.5

La hercinita, utilizada como liga cerámica en cuatro de estas formulaciones de la combinación de fases, fue empleada en valores de 2.5, 3.6, 4.8, y 6 de porcentaje en peso, para las formulaciones identificadas como A, B, C, y D respectivamente, teniendo como referencia los resultados de trabajos anteriores analizados durante la revisión bibliográfica.<sup>2,75</sup>

Durante la fase de experimentación, las formulaciones base, A, B, C y D fueron identificadas como 2, 7, 8, 9 y 10, respectivamente, debido a que las pruebas realizadas involucraban formulaciones de estudios paralelos.

La adición de zirconia (ZrO<sub>2</sub>) en pequeñas cantidades, como se observa en la Tabla 3.1, en cada una de las formulaciones, tuvo como finalidad la eliminación de cal (CaO) que pudiera presentarse como impureza.

La zirconia tiene gran afinidad por la cal, lo que le permite reaccionar durante el quemado; la presencia del óxido de calcio dentro del producto posterior al proceso, provoca una menor estabilidad en cuanto a propiedades del ladrillo, debido a su gran capacidad higroscópica, lo que involucra un cambio en volumen del mismo.

#### 3.4 PREPARACIÓN DE LOS LADRILLOS REFRACTARIOS.

Cada uno de los cuatro materiales empleados como materia prima, para la preparación de las formulaciones, estaba constituido por una mezcla de diferentes granulometrías, por lo que se tuvo que llevar a cabo la reducción en tamaño de algunos de estos materiales, siendo posteriormente cribados para homogenizarse en la granulometría requerida. La distribución granulométrica de todos estos compuestos se describe en la Tabla 3.2. De acuerdo a revisiones bibliográficas con respecto a la distribución de tamaño de partícula y para la elaboración de ladrillos base Magnesita, fue adaptada una distribución granulométrica para esta investigación<sup>75</sup>.

Esencialmente la distribución granulométrica de la magnesita aparece en todas las fracciones, mientras que la mezcla de magnesita-zirconato de calcio fue adicionada únicamente en fracciones gruesas e intermedias de partícula, mezclando alrededor de 2 minutos en cada adición de la materia prima. Después fue incorporada la espinela hercinita siendo añadida como fracción fina, posteriormente se agregó el aglutinante lentamente para evitar la formación de grumos y por último la zirconia, que al igual que la hercinita se adiciono en forma de partícula fina ya que, en este tamaño sería mas rápida la combinación entre los compuestos presentes. Se resolvió básicamente una distribución discontinua con la finalidad de tener tamaños de partícula grandes intermedios y finos. El lignosulfonato de calcio usado como aglutinante fue adicionado en 3% en peso del total de la mezcla.

Ya que la fase zirconato de calcio formaba parte de la mezcla ya fabricada magnesia-zirconato de calcio fue inevitable llevarse consigo magnesia al momento de ser trabajado, por lo tanto una cantidad de MgO sinterizado fue sustituido por el óxido de magnesio presente ya en la mezcla.

**Tabla 3.2** Distribución granulométrica de los materiales utilizados.

Materiales	Distribución granulométrica, % peso					
	-4+7	-7+14	-14+30	-30+60	-60	-325
MgO	7	29	22	12	6	24
CaZrO <sub>3</sub>	20	44	28	8	-	-
FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-	-	100
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	100

Para la preparación de las formulaciones anteriormente descritas, la materia prima fue clasificada y cuidadosamente pesada en una balanza electrónica, y conforme a cálculos realizados se determinó el peso de cada materia prima, con el propósito de preparar 10 ladrillos por cada formulación preparando 60 kg de cada una, de acuerdo a la Tabla 3.3.

Para ello las cantidades respectivas de cada material por carga (por formulación) fueron colocadas dentro de una mezcladora Eirich para obtener una mezcla homogénea por medio de agitación mecánica durante lapsos de 2-3 minutos entre tamaño de partícula añadido, incrementando a cada carga primero los gruesos, partículas intermedias, posteriormente el lignosulfonato de calcio como aglutinante y en último lugar los finos, teniendo como tiempo total de mezclado, 10 minutos.

**Tabla 3.3** Peso por materia prima para cada formulación (60kg).

Formulación	Materia prima, peso Kg				
	MgO	CaZrO <sub>3</sub>	FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Aglutinante
Base	49.761	8.148	-	0.291	1.8
A	48.306	8.148	1.455	0.291	1.8
B	47.665	8.148	2.095	0.291	1.8
C	46.967	8.148	2.793	0.291	1.8
D	46.269	8.148	3.942	0.291	1.8

Como se decidió utilizar forma de ladrillos rectos, para hacer el calculo del peso requerido por cada mezcla se tomo en cuenta las dimensiones del molde estándar y usando de la formula.  $\rho = m/v$ , donde  $\rho$  es la densidad del producto final, m es masa de la mezcla y v es el volumen del ladrillo.

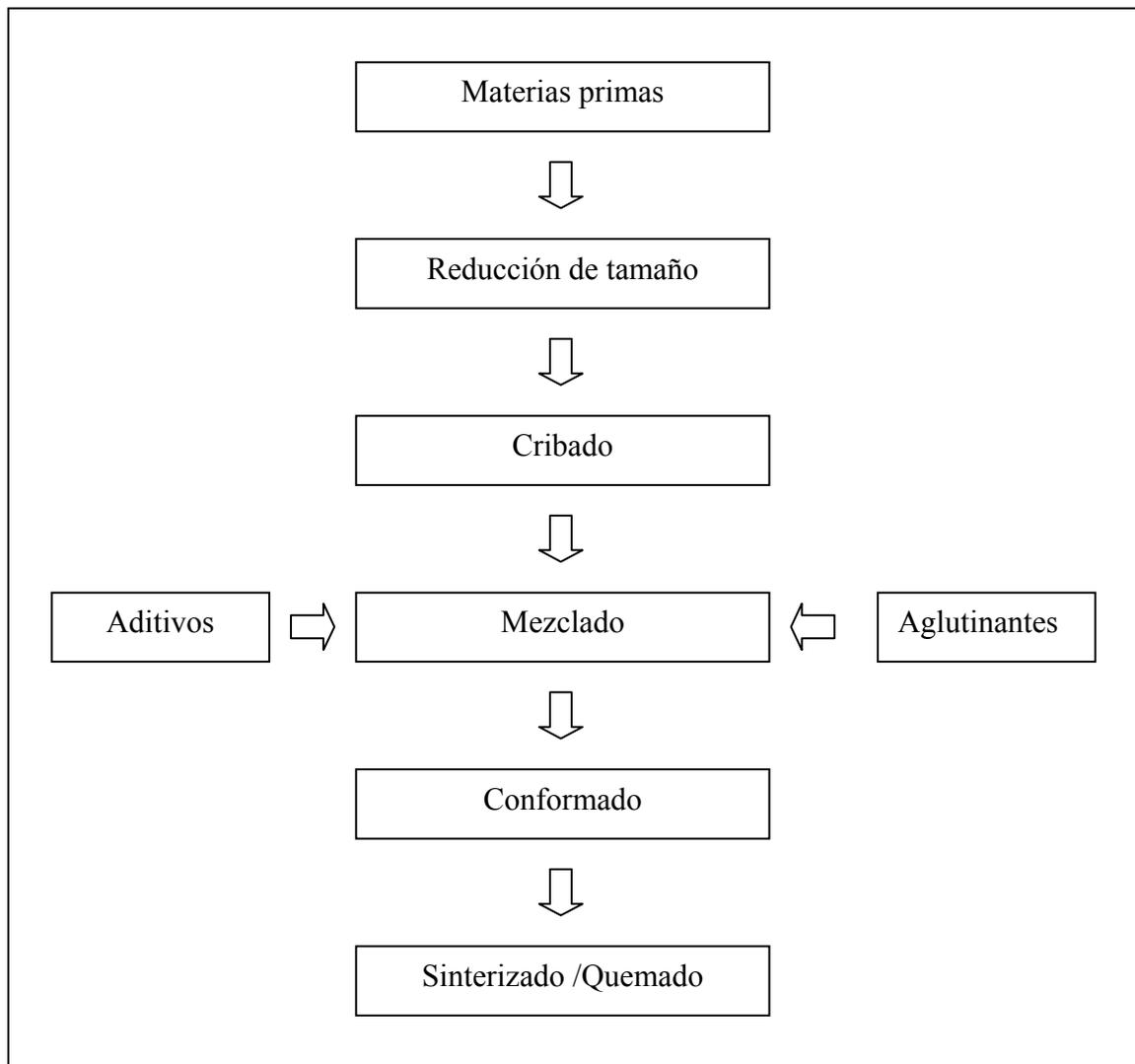
Las mezclas preparadas conforme a la formulación planteada fueron compactadas por medio de una prensa hidráulica (Laeis bucher 1600), aplicando un prensado biaxial, aplicando una presión de 200 bar.

Para lo anterior, fue utilizado un molde de acero recto de una cavidad y con dimensiones de 22.86 x 11.43 x 7.62 cm (9 x 4½ x 3 plg) respectivamente, para proporcionar la forma de cada uno de los 10 ladrillos de las cinco formulaciones a partir de los 60 kg mezclados. Dichos ladrillos fueron consecutivamente pesados y medidos para determinar el valor de densidad en verde.

Antes de ser introducidos al horno para su quemado, fue necesario eliminar la humedad del ladrillo, el secado fue llevado a cabo en un horno secador a una temperatura alrededor de 120 °C, con un tiempo de permanencia 1 día y medio.

Los ladrillos de las cinco formulaciones fueron sinterizados en un horno túnel industrial. Los ladrillos fueron expuestos a una temperatura de 1650 °C con un

tiempo de permanencia de 56 horas; las condiciones fueron consideradas de esta manera al ser las utilizadas en la práctica para la fabricación de ladrillos comerciales. La Figura 3.1 muestra de manera esquemática el proceso utilizado para la preparación de los ladrillos. Con base en resultados publicados de trabajos anteriores<sup>2</sup>, se anticipa una coloración café-rojiza de los ladrillos sinterizados, debido a la presencia de hercinita como aditivo.



**Figura 3.1** Diagrama esquemático del procedimiento de preparación de los ladrillos.

### 3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS LADRILLOS.

La caracterización de las formulaciones, una vez llevada a cabo la sinterización de los ladrillos preparados, fue realizada por medio de difracción de rayos X para determinar las fases presentes y microscopía electrónica de barrido para determinación de la microestructura.

### 3.6 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES DEL LADRILLO.

Con el objetivo de evaluar el efecto la presencia de la hercinita como aditivo en las formulaciones en diferentes proporciones, a través de la determinación de sus propiedades físicas, mecánicas y químicas, se realizaron diferentes pruebas a los ladrillos refractarios preparados y sinterizados de cada una estas formulaciones.

Para las pruebas de densidad aparente, porosidad y resistencia a la compresión en frío (CCS) de cada ladrillo, se cortaron 2 cilindros de 5 cm de diámetro y la misma dimensión en longitud de 3 ladrillos de cada formulación, para la obtención de 6 cilindros de cada formulación.

#### 3.6.1 Densidad Aparente.

Previo a la realización de esta prueba, los ladrillos fueron introducidos a una mufla, para su secado con un tiempo de permanencia en el horno de 12 horas.

Para el cálculo de la densidad aparente, teniendo como referencia el estándar de la ASTM C 830 00<sup>56</sup>, se realizaron las actividades necesarias para la obtención de los datos requeridos para la aplicación de la Ecuación 3.1.

$$\text{Densidad Aparente} = \frac{P_{\text{seco}}}{P_{\text{húmedo}} - P_{\text{suspendido}}} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Las actividades mencionadas consistieron en el pesado de los cilindros secos para la obtención del peso seco ( $P_{\text{seco}}$ ). Posteriormente, fueron introducidos en un

deseCADOR y expuestos durante 15 minutos a vacío. Terminado el lapso, la válvula de agua es abierta, y una vez lleno el desecador, se deja reposar los cilindros durante 30 minutos en vacío; el agua se mantuvo 5 cm por encima de los cilindros.

Pasado el tiempo mencionado, se retiró el vacío y fue destapado el recipiente; después de un reposo de 30 minutos, los cilindros fueron pesados dentro de agua siendo sostenida la probeta en un alambre de cobre colgado de un brazo de la balanza así obteniendo el peso suspendido ( $P_{\text{suspendido}}$ ). Los cilindros son posteriormente secados con un trapo de lino previo a ser pesados nuevamente para la obtención del peso húmedo ( $P_{\text{húmedo}}$ ). Una vez obtenidos los valores, se efectúan los cálculos.

### 3.6.2 Porosidad.

El cálculo del porcentaje de porosidad de los ladrillos fue realizado mediante la Ecuación 3.2.

$$\% \text{ Porosidad} = \frac{P_{\text{húmedo}} - P_{\text{suspendido}}}{P_{\text{seco}}} \times 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

Los valores utilizados para la aplicación de la fórmula antes mencionada son los mismos que aquellos utilizados para los cálculos descritos en el punto anterior.

### 3.6.3 Resistencia a la Compresión en Frío (CCS).

Cuando se busca la evaluación de un ladrillo, la resistencia a la compresión es una de las referencias más comunes. Ésta fue medida ensayando los cilindros cortados (50mm diámetro x 50mm de altura) en una maquina de ensayos de compresión. La resistencia se calcula a partir de la carga de ruptura dividida por el área de la sección que resiste la carga; puede ser reportada en unidades como lb/plg<sup>2</sup> (psi) o megapascales (MPa), teniendo como referencia a la norma ASTM C 133-97.

La prueba se efectuó en una prensa hidráulica Tinus Olsen propiedad de la empresa RHI REFMEEX, la velocidad de carga aplicada de compresión sobre los cilindros fue de 1 MPa/seg a través del cabezal superior del equipo hasta lograr la fractura del cilindro; siendo controlada la velocidad de carga mediante el software, en la Figura 3.2. se muestra el cilindro al momento del ensayo. Las pruebas fueron realizadas a temperatura ambiente. Los resultados obtenidos de resistencia máxima a la compresión fueron comparados entre sí, haciendo posible establecer una relación entre la adición de hercinita y la resistencia a la compresión presentada.



**Figura 3.2** Prueba de resistencia a la compresión.

#### 3.6.4 Módulo de Ruptura en Frío.

La realización de este tipo de ensayo nos indica la resistencia microestructural del ladrillo, aparte de que es económica, se puede realizar fácilmente y en tiempos mucho más cortos que el módulo de ruptura en caliente, además que la información que proporciona es diferente.

El modulo de ruptura en frío de un material refractario es una indicación de su idoneidad para el uso en la construcción refractaria (como su nombre lo indica, no es una medida del rendimiento a altas temperaturas).

Para la realización de esta prueba se usó como referencia el estándar de la ASTM C 133-97<sup>57</sup> se ensayaron 3 ladrillos completos 228 x 114 x 76 mm (9 x 4<sub>1/2</sub> x 3 plg) de cada una de las cinco formulaciones, incluyendo la formulación base. Y de acuerdo a la disponibilidad del material. Estos ladrillos fueron colocados uno a uno y mediante el uso de una máquina universal marca Ingstron, registrándose la carga máxima al momento de su ruptura.

La Figura 3.3 muestra el momento del ensayo realizado en un ladrillo de la formulación identificada como A, marcada con el número 7 como se aprecia en la imagen.



**Figura 3.3** Prueba de modulo de ruptura en frío.

### 3.6.5 Módulo de Ruptura en Caliente.

El módulo de ruptura en caliente (H MOR) es un parámetro importante en la caracterización de materiales refractarios. La determinación de la carga máxima a altas temperaturas, es una propiedad que, junto con otras propiedades termo físicas, es importante para el control de calidad y el desarrollo del recubrimiento refractario del horno.

El módulo de ruptura se define como la máxima carga de una probeta rectangular con dimensiones específicas, que puede soportar hasta que se fractura, y es expresada en  $\text{N/mm}^2$  o MPa.

Teniendo como referencia para la prueba, el estándar de la ASTM C 583<sup>58</sup>, el primer paso fue colocar los ladrillos dentro de un secador manteniéndolos un lapso de 12 horas a 120 °C; se cortaron las cinco formulaciones para obtener 6 probetas rectangulares de cada una, con dimensiones 152 x 25 x 25 mm (6 x 1 x 1 plg), se calentó el horno a una temperatura de 1262 °C para la exposición de las probetas, éstas se colocaron en una guía introduciéndolas una a una, teniendo una permanencia dentro del mismo de aproximadamente 30 minutos; registrando la carga a la cual fue fracturada cada una, hacia el final del recorrido de las probetas dentro del horno caen a un recipiente para ser desechadas.

Figura 3.4 parte de este proceso se puede apreciar en las imágenes presentadas en secuencia a la prueba A, B, C y D.



**Figura 3.4** Imágenes de la prueba en secuencia de módulo de ruptura en caliente.

Con base a las dimensiones de la probeta, la carga soportada y la temperatura a la que fueron expuestas, se puede calcular el módulo de ruptura en caliente. Los valores promedio obtenidos sirvieron para la determinación de la influencia del contenido de hercinita en esta propiedad.

### 3.7 PRUEBAS ESPECIALES.

#### 3.7.1 Prueba de resistencia a la flexión.

Los materiales refractarios raras veces se fracturan por el esfuerzo puro de compresión; esto comúnmente pasa por una combinación de esfuerzos de compresión y de tensión.

En el ensayo de flexión, la superficie superior de la pieza está sometida a un esfuerzo de compresión mientras que la superficie inferior está sometida a uno de tensión. Este parámetro sirve para el diseño de materiales que estarán sujetos a tensiones y compresiones (dentro de un horno rotatorio de cemento) buscando sean capaces de soportar deformándose sin llegar a fisurarse.

Para la presente prueba se cortaron 6 probetas de cada una de las cinco formulaciones. Las probetas de dimensiones 130 x 20 x 15 mm. ( $5 \times \frac{3}{4} \times \frac{1}{2}$  plg) fueron utilizadas para determinar la resistencia a la flexión. Se condujeron pruebas en tres puntos de cada probeta mediante el uso de una máquina universal, aplicando una velocidad de carga de 0.1 MPa/seg hasta la fractura; lo anterior fue realizado a temperatura ambiente. La Figura 3.5 muestra una de las probetas de una formulación adicionada con hercinita y de la formulación Base durante la realización del ensayo de resistencia.



**Figura 3.5** Probeta colocada para la prueba de resistencia a la flexión.

### 3.8 PRUEBAS DE ATAQUE QUÍMICO.

Con el fin de apreciar y evaluar la influencia de la hercinita sobre las propiedades químicas de la combinación de fases utilizada para el presente trabajo, se llevaron a cabo 2 tipos de pruebas sobre los ladrillos preparados: estática y dinámica. Para determinar la factibilidad del ataque químico se utilizó harina cruda para clínker proporcionada por la empresa CEMEX.

#### 3.8.1 Prueba Estática.

Fueron preparados crisoles a partir de 1 ladrillo de cada una de las cinco diferentes formulaciones para la realización de la prueba de ataque químico estático con el objetivo de evaluar la penetración y ataque derivado de esta. El grado de penetración es de suma importancia ya que es una medida de la eficiencia del refractario.

Se tomó como referencia el estándar ASTM C768-99<sup>59</sup>.

Los crisoles consistían en cubos de aproximadamente 11.5 x 11.5 cm (4½ x 4½ x 3 plg) con un orificio centrado de 5 cm (2 plg) de diámetro y la misma medida de profundidad, obtenidos del ladrillo refractario recto.

La harina cruda para clínker utilizada para esta prueba, fue introducida en el crisol, mismo que fue colocado dentro de un horno de gas marca Bockley con atmósfera reductora y una razón de calentamiento 10 °C/min; la exposición fue de 4 horas a una temperatura de 1450 °C, imágenes de un crisol con hercinita y un crisol de la formulación base retirados momentos después de la prueba, se pueden observar en la Figura 3.6.



**Figura 3.6** Crisoles retirados del horno después de la prueba realizada con harina en su interior.

Una vez terminada la prueba de corrosión descrita, se determinó manualmente la adherencia sufrida en el crisol por el clínker. Los crisoles fueron seccionados en forma transversal mostrando la interfase refractario-harina con la finalidad de observar la penetración y áreas de corrosión. Para la identificación de los posibles productos de reacción formados se cortaron varias muestras de diferentes secciones del crisol, a partir de la base del refractario hasta la interfase con la harina cruda.

Para efectuar el examen microestructural, las muestras se cortaron a un tamaño de 20 x 15 mm aproximadamente y fueron pulidas antes de ser examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) con un equipo marca JEOL modelo JSM 6400 equipado con EDS.

### 3.8.2 Prueba Dinámica.

La prueba de ataque químico dinámico fue realizada únicamente a tres de las cinco formulaciones preparadas debido a restricciones para llevar a cabo este ensayo.

Tomando como referencia el estándar ASTM C 784-99<sup>60</sup>, se realizaron cortes a un ladrillo de cada una de éstas formulaciones para la realización de la prueba, y utilizando harina cruda para clínker; de la misma manera que en la prueba estática, la presente se realizó con el objetivo de evaluar el desempeño del ladrillo contra la penetración y ataque por clínker. Los ladrillos cortados tuvieron dimensiones aproximadas de 228 x 89 x 64 mm (9 x 3½ x 2½ plg).

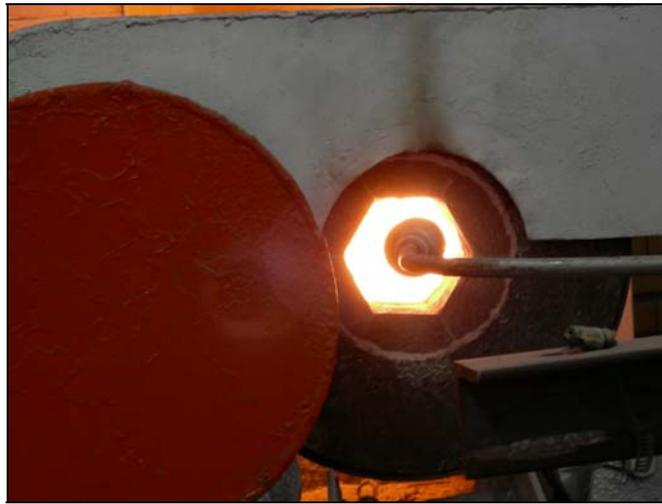
Para la simulación del horno rotatorio, los ladrillos fueron arreglados cuidadosamente en conjunto con otros tres ladrillos de trabajos paralelos, de la manera en que se observa en la Figura 3.7, dentro de una coraza cilíndrica. Se utilizó una mezcla de oxígeno y gas natural para llevar a los ladrillos a temperaturas que fluctuaban entre 1450 y 1600 °C ya que no se tenía un control total sobre ésta.



**Figura 3.7** Arreglo de los ladrillos dentro de una coraza cilíndrica para la simulación de un horno rotatorio.

En la Figura 3.8 muestra una imagen durante la prueba. La harina cruda para clínker fue introducida a la cavidad de la coraza en intervalos de 3 minutos hasta haber ingresado una cantidad equivalente de 5 kg.

La duración de la prueba fue de aproximadamente 3 horas a partir del alcance de la temperatura mencionada, la cual fue tomada como base por ser propuesta en diversas investigaciones.<sup>48</sup>



**Figura 3.8** Imagen del horno durante la prueba dinámica.

Una vez terminada la prueba, se permitió el enfriamiento de los ladrillos previo a su desmonte de la coraza para ser examinados visualmente y posteriormente ser seccionados con referencia a la cara caliente en la búsqueda de la interfase refractario-harina cruda, siendo pulidos antes de observar microscópicamente la posible penetración y/o áreas de ataque mediante el microscopio electrónico de barrido.

## CAPÍTULO 4

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### 4.1 ANÁLISIS DE LAS MATERIAS PRIMAS.

##### 4.1.1 Mezcla de Magnesia-Zirconato de Calcio.

Los resultados de los análisis químicos practicados a una muestra representativa de la mezcla magnesia-zirconato de calcio y que fue utilizada como materia prima para las formulaciones involucradas dentro de las actividades relacionadas a la presente investigación, se discuten a continuación.

En la Tabla 4.1 se presenta la composición química resultado del análisis realizado a la mezcla de magnesia-zirconato de calcio a través del método de fluorescencia de rayos X (FRX).

**Tabla 4.1** Resultado del análisis químico por FRX.

Compuesto	Composición, % en peso
CaO	17.83
MgO	51.27
ZrO <sub>2</sub>	30.19
SiO <sub>2</sub>	0.47
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24

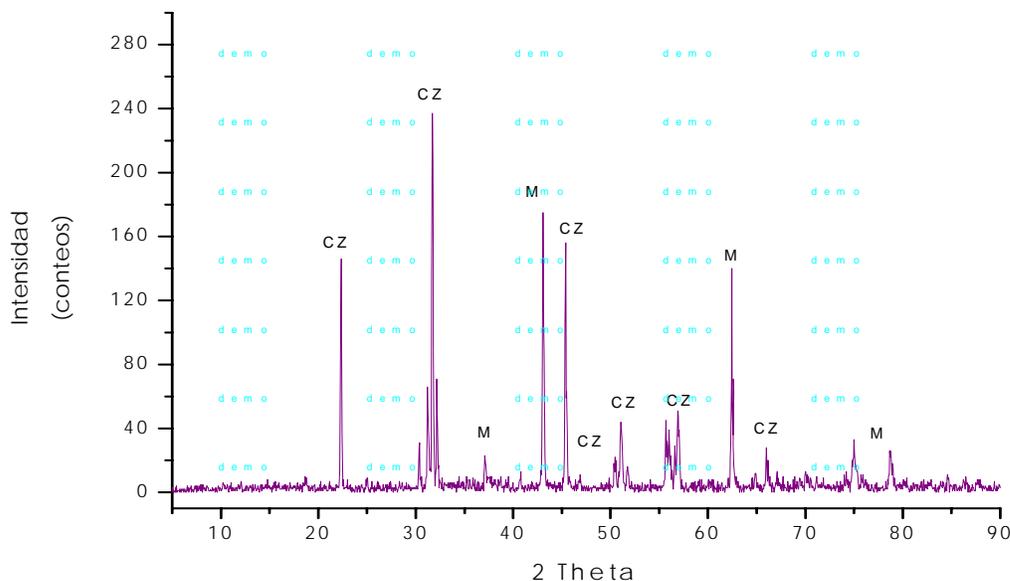
La materia prima empleada fue una mezcla refractaria sintetizada por electrofusión y con una relación promedio 45/50.

En el análisis mediante FRX se reafirma que la mezcla está constituida en mayor proporción por ZrO<sub>2</sub>, MgO, CaO e impurezas en cantidades minoritarias siendo estas Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub>.

Las fases identificadas en el análisis realizado a la muestra de zirconato de calcio y magnesia por medio de difracción de rayos X (DRX), se pueden apreciar de manera gráfica en la Figura 4.1.

Materiales desarrollados con base  $\text{MgO-CaZrO}_3$  son materiales prometedores tanto para aplicaciones en cerámica tradicional así como avanzada, debido a su elevada temperatura de fusión y por el buen enlace que se ha presentado entre las fases  $\text{MgO}$  y  $\text{CaZrO}_3$ , debido a estas propiedades los materiales han sido objeto de estudio y desarrollo de refractarios y nanocompositos.<sup>61</sup> Adicionalmente el mineral refractario  $\text{CaZrO}_3$  es altamente compatible con el  $\text{CaO}$  presente en la materia prima para clínker.

Como se puede observar en el difractograma de la materia prima  $\text{MgO-CaZrO}_3$  fueron detectadas la presencia de reflexiones hkl características del zirconato de calcio y así como de la periclasa. Y que presentan reflexiones principales en los ángulos  $2\theta$  de 31.47 y 42.8 respectivamente. Mediante este análisis se puede ver detalladamente que no existe  $\text{CaO}$  libre que pudiera afectar al ladrillo.

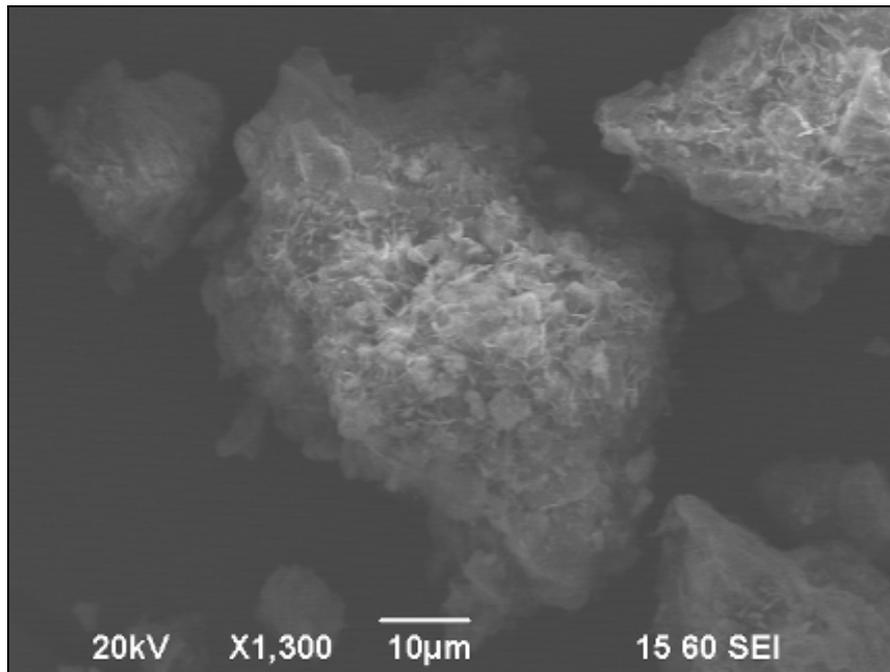


**Figura 4.1** Difractograma de la mezcla. M ( $\text{MgO}$ ) - CZ ( $\text{CaZrO}_3$ ).

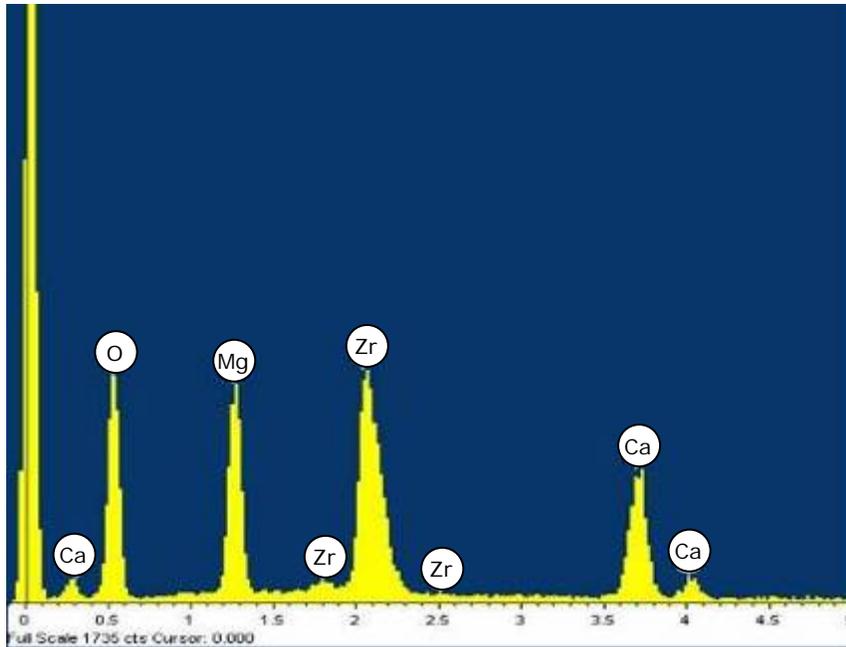
La muestra representativa del material en cuestión fue observada en un microscopio electrónico de barrido (MEB), en el modo de electrones secundarios, para apreciar su morfología. La muestra previamente molida presenta una forma romboédrica, con un tamaño promedio de partícula de 60  $\mu\text{m}$ , como se puede apreciar en la Figura 4.2.

Este tipo de morfología es favorecedora al momento del sinterizado ya que facilita un buen enlace entre las partículas de las diferentes fases.

En la Figura 4.3 se presentan los resultados obtenidos del análisis por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) de la muestra discutida.



**Figura 4.2** Micrografía de los cristales de la mezcla de Magnesia-Zirconato de calcio.



**Figura 4.3** Resultado del análisis por EDS correspondientes a la mezcla Magnesia-Zirconato de calcio.

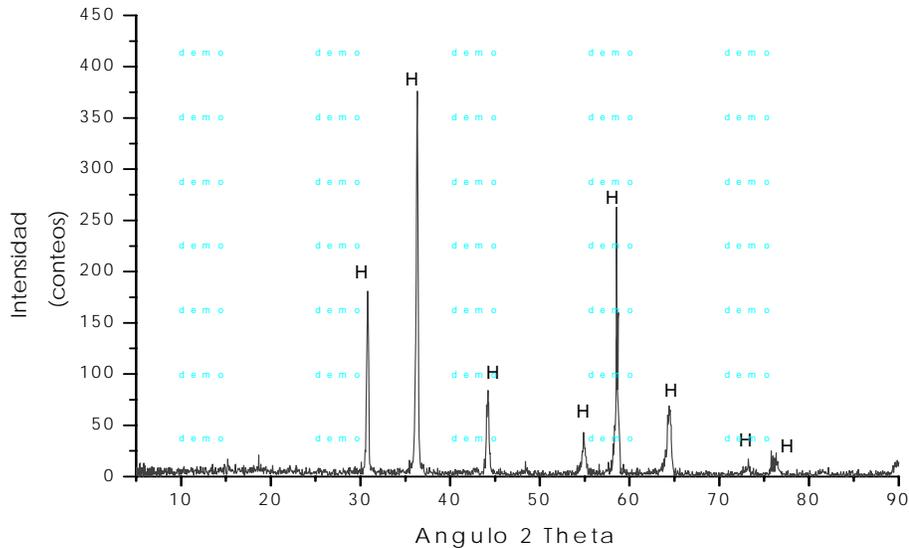
#### 4.1.2 Hercinita.

Para el presente estudio, el espinel hercinita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ) utilizado, fue proporcionado por la empresa RHI-REFMEX. Los análisis para la determinación de la composición química de la hercinita fueron realizados por la mencionada empresa; el resultado de este análisis se presenta en la Tabla 4.2.

**Tabla 4.2** Resultado del análisis realizado a la hercinita.

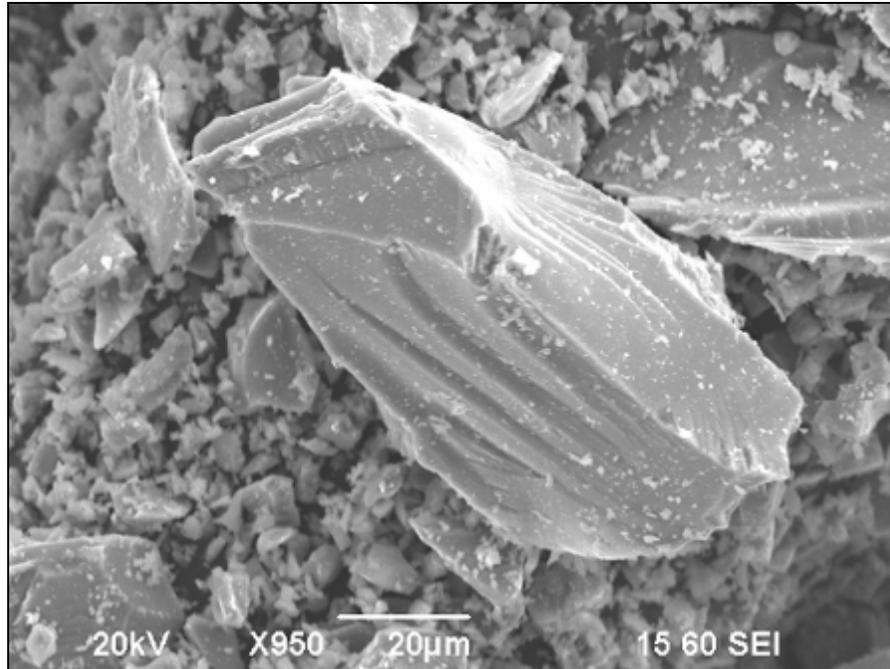
Compuesto	Composición, % en peso
$\text{Al}_2\text{O}_3$	49.06
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	45.78
MgO	4.6
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.24
$\text{SiO}_2$	0.13
CaO	0.19

En la Figura 4.4 se presenta el patrón de difracción obtenido del análisis realizado por DRX a la muestra de hercinita en polvo; en esta imagen se puede apreciar que únicamente las reflexiones hkl relacionadas a la fase hercinita están presentes.



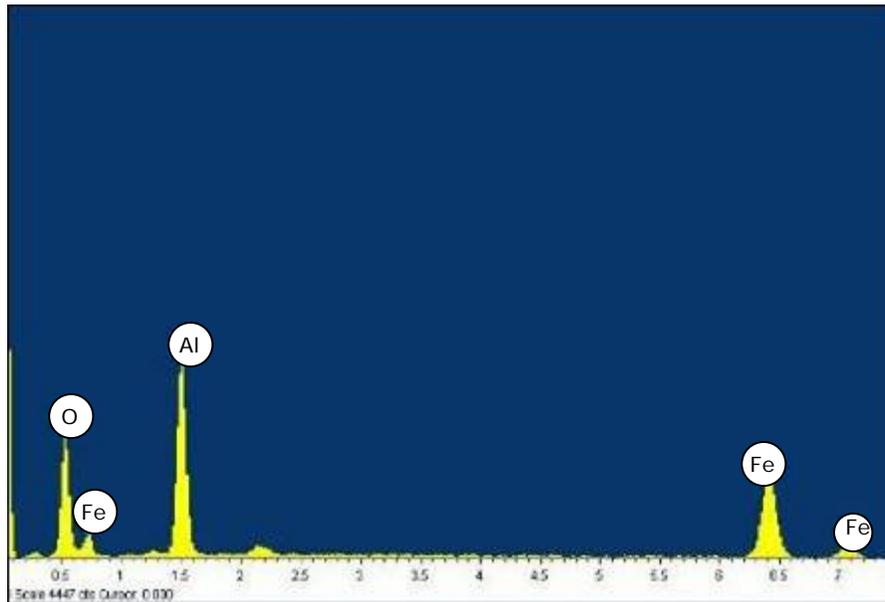
**Figura 4.4** Patrón de difracción del espinel hercinita. H ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ).

La micrografía obtenida como resultado del análisis en microscopía electrónica de barrido a la hercinita se presenta en la Figura 4.5; la muestra analizada fue previamente molida. En la imagen se pueden apreciar formas angulares con tamaños de hasta  $70\ \mu\text{m}$ .



**Figura 4.5** Morfología presentada por la hercinita.

La Figura 4.6 muestra el espectro obtenido mediante el análisis de la muestra a través de EDS.



**Figura 4.6** Resultado del análisis mediante EDS a la hercinita.

Cabe mencionar que algunos de los motivos por los que el espinel hercinita fue elegido para esta investigación, es que es una buena liga cerámica por lo que provee excelentes características físicas y también químicas al ladrillo refractario, resistencia contra álcalis, sulfatos, cloruros y fases del clínker, además por el desempeño en resistencia térmica al ser adicionada al ladrillo.<sup>62</sup>

#### 4.1.3 Magnesia.

La magnesia utilizada para este trabajo es sinterizada y comúnmente conocida como “quemada a muerte”, esto debido a que la magnesia no es reactiva a la humedad al haber sido previamente calcinada a una temperatura lo suficientemente elevada, evitando problemas como la hidratación al momento de su manejo, facilitando con esto su uso en ladrillos refractarios<sup>63</sup>; el material fue proporcionado por la empresa RHI REFMEEX.

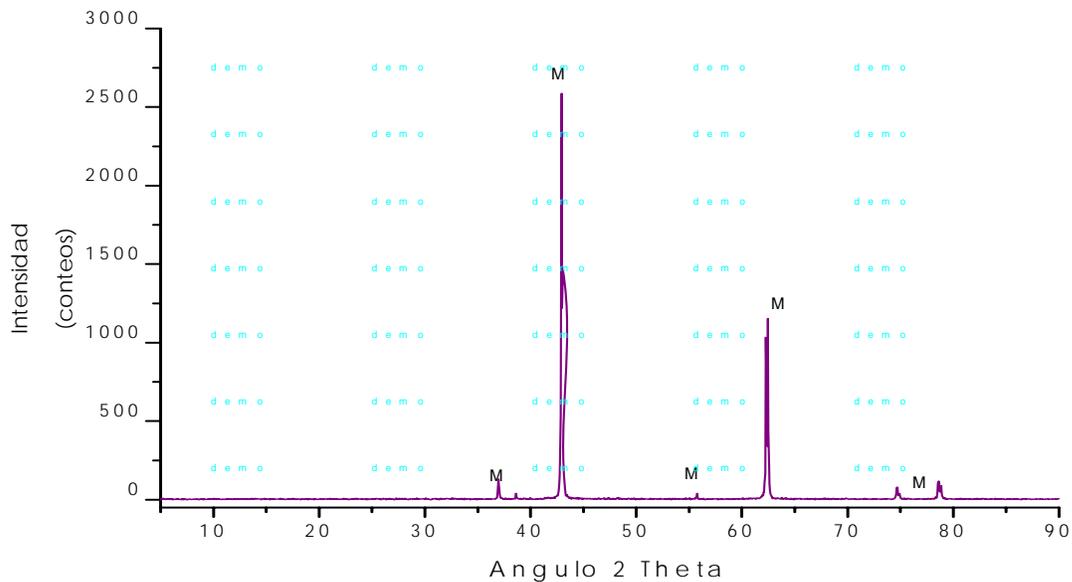
En la Tabla 4.3 se muestra el análisis químico realizado al compuesto en donde se identificaron impurezas tales como: CaO, SiO<sub>2</sub> y B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, prestando atención a este último, ya que se sabe que un contenido significativo de este compuesto presente en el material como impureza puede bajar el punto de fusión de la magnesia, por lo que se requiere que los valores fluctúen entre 0.04 hasta 0.06 % máximo.

**Tabla 4.3** Resultado del análisis realizado por RHI REFMEEX a la magnesia.

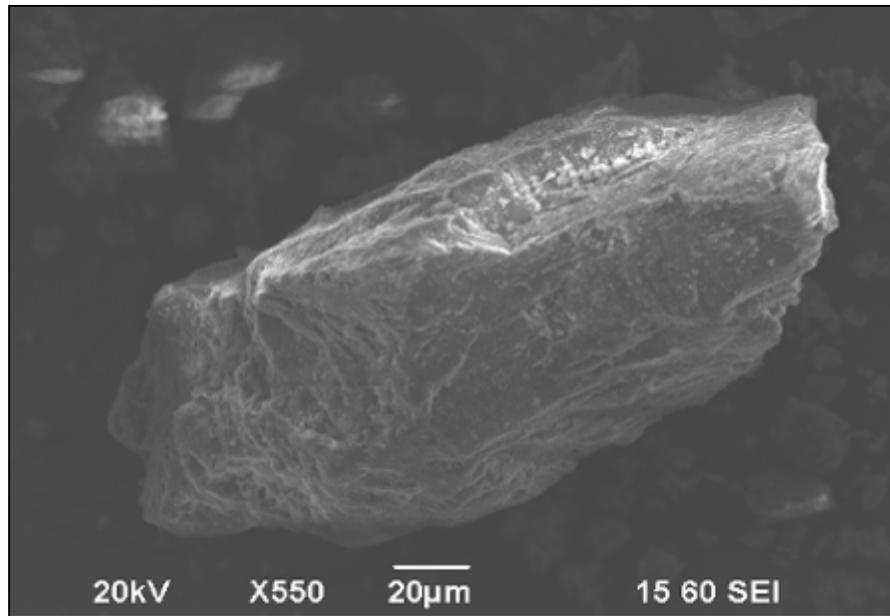
Compuesto	Composición, % en peso
MgO	98.87
SiO <sub>2</sub>	0.11
CaO	0.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04

En la Figura 4.7 se muestra el difractograma de una muestra pulverizada de magnesia, obtenido mediante DRX. En donde se pueden observar únicamente las reflexiones hkl en los ángulos  $2\theta$  42.8 y 62.1, característicos del óxido de magnesio comúnmente conocida como periclasa.

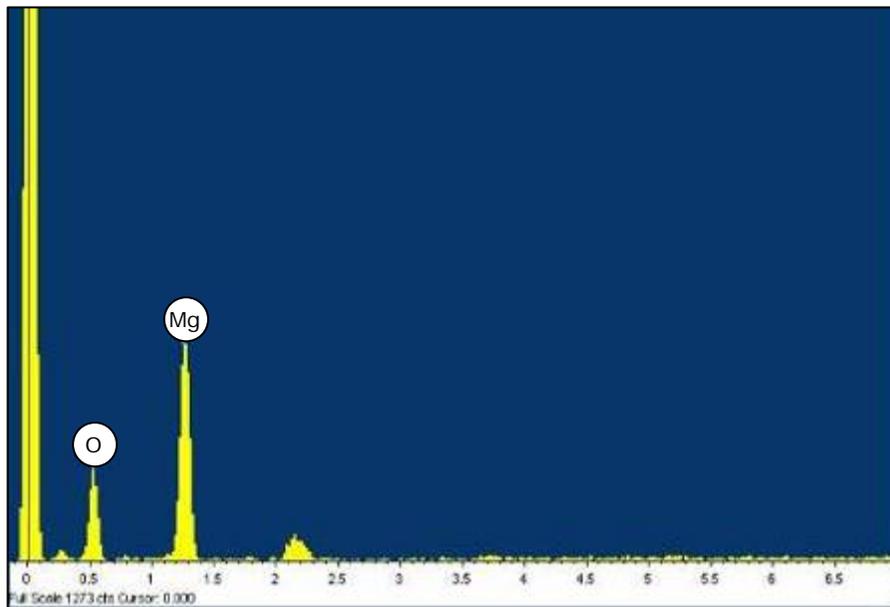
El análisis mediante microscopia electrónica de barrido muestra la morfología de las partículas del óxido de magnesio, Figura 4.8; en ella se pueden apreciar formas de grano angulares de diversos tamaños hasta 100  $\mu\text{m}$ . El resultado del análisis químico obtenido mediante EDS de los elementos que conforman el material, se muestra en la Figura 4.9; Así como en el caso de las materias primas antes presentadas, la magnesia fue molida previamente.



**Figura 4.7** Patrón de difracción del óxido de magnesio utilizado en este trabajo. M (MgO).



**Figura 4.8** Micrografía de la muestra de MgO utilizada para la elaboración de los ladrillos.



**Figura 4.9** Resultado del análisis por EDS al área determinada por la Figura 4.8.

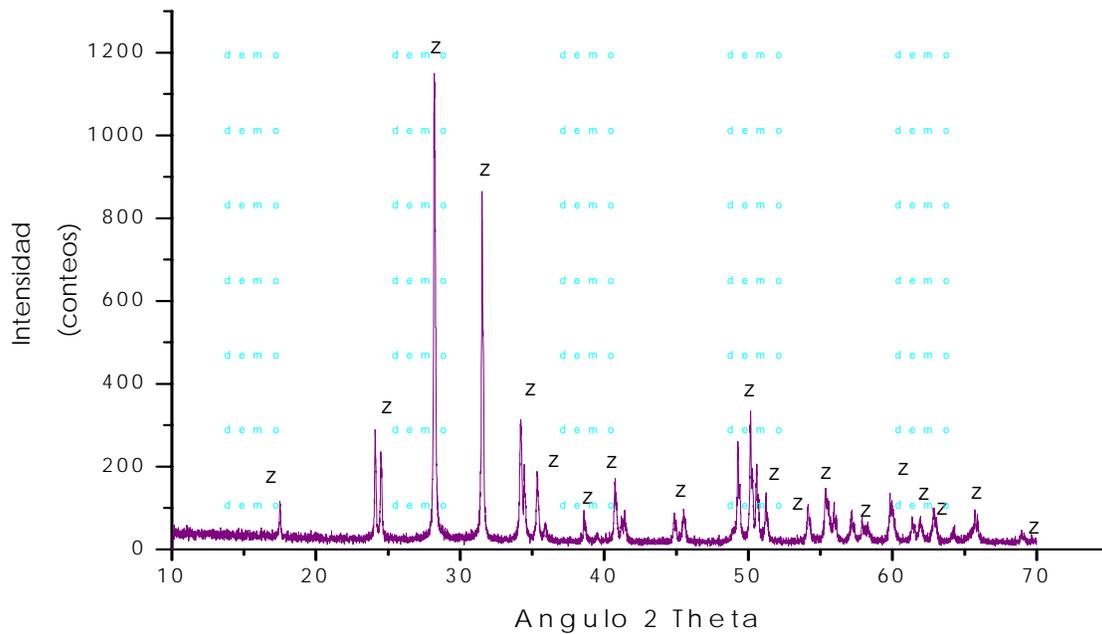
#### 4.1.4 Zirconia.

La zirconia empleada para la presente investigación fue proporcionada por la empresa VEITSCH-RADEX de México. En la Tabla 4.4 se muestran el resultado del análisis químico obtenido de la materia prima previamente pulverizada. La zirconia fue adicionada en la composición del ladrillo con el fin de prevenir que cualquier remanente de CaO presente en la composición inicial o que en un futuro, pueda estar en contacto con el ladrillo sinterizado afectando su desempeño durante las pruebas que se realicen en esta investigación, ésta reaccionará principalmente con la zirconia, formando zirconato de calcio, además de beneficiando con ello en las propiedades del ladrillo incrementando su refractariedad.<sup>64</sup>

**Tabla 4.4** Resultado del análisis químico realizado a la zirconia.

Compuesto	Composición, % en peso
ZrO <sub>2</sub>	97.72
SiO <sub>2</sub>	2.10
Otros	0.18

El difractograma obtenido del análisis de una muestra de zirconia a través del método DRX se puede apreciar en la Figura 4.10. Se identificó únicamente reflexiones hkl correspondientes a la zirconia, como componente principal y la cual se encuentra en su fase monoclinica (badeleyita).



**Figura 4.10** Patrón de difracción de la zirconia. Z ( $ZrO_2$ ).

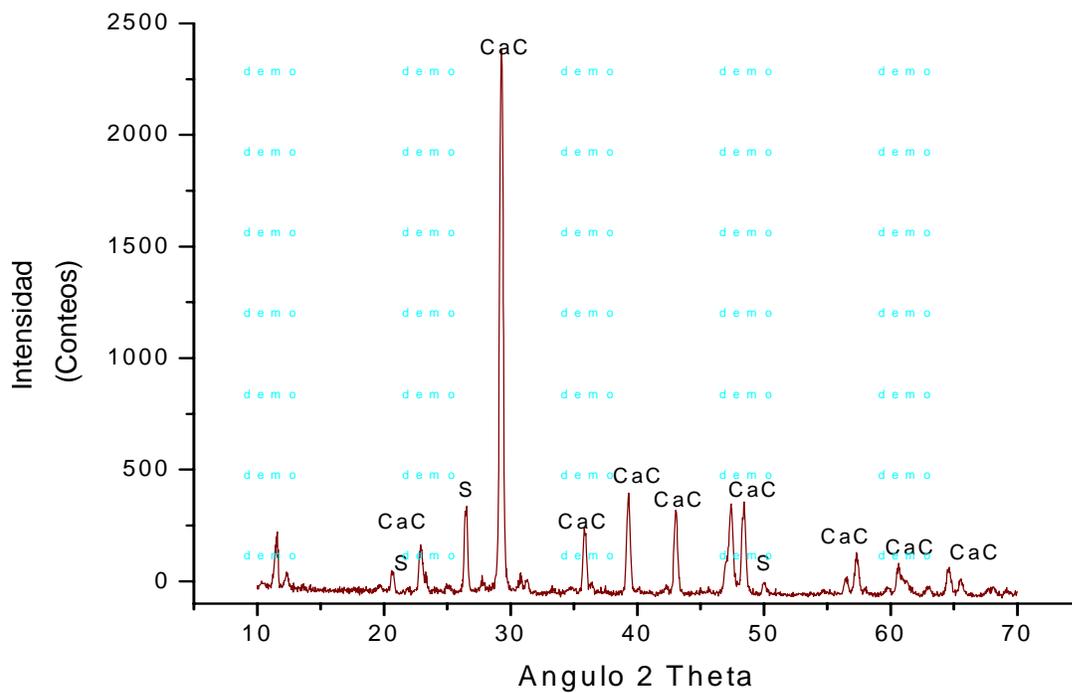
#### 4.1.5 Harina Cruda para Clínker.

La mezcla de las materias primas para clínker para cemento es conocida como harina cruda y fue proporcionada para el presente trabajo por CEMEX. El material fue caracterizado mediante análisis químico y DRX con el objetivo de determinar los compuestos presentes y su porcentaje, así como su comportamiento. En la Tabla 4.5 se muestran los resultados del análisis químico de la harina cruda para clínker para cemento.

Una cantidad de impureza en un rango de 2-5% de MgO presente en la materia prima contribuye a una buena reacción entre los componentes crudo. El resultado de una muestra de harina cruda para clínker pulverizada, derivado mediante el análisis químico y presentado en la tabla anterior, se puede corroborar con el difractograma de la Figura 4.11.

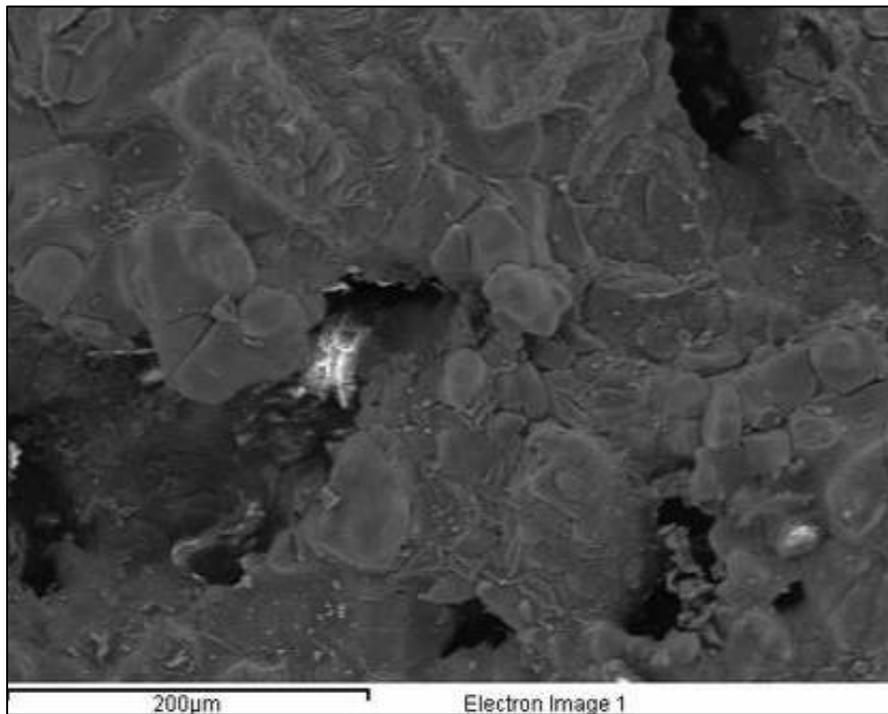
**Tabla 4.5** Resultado del análisis químico realizado a la harina cruda para clínker.

Compuesto	Composición, % en peso
CaO	41.80
SiO <sub>2</sub>	16.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.10
MgO	0.67
K <sub>2</sub> O	0.29
Na <sub>2</sub> O	0.02
Perdida por Ignición	34.10



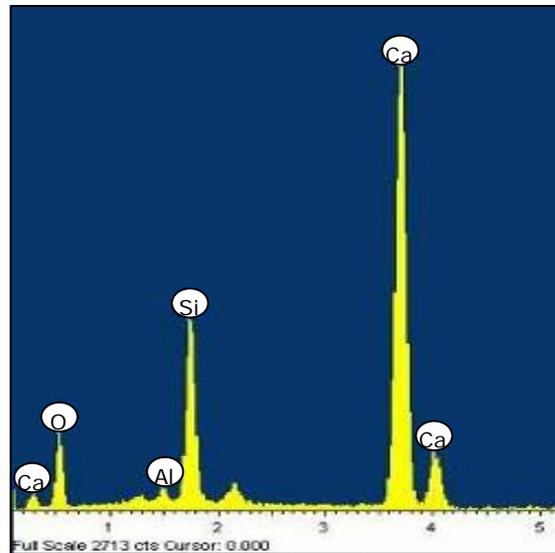
**Figura 4.11** Patrón de difracción de la harina cruda para clínker. CaC (CaCO<sub>3</sub>), S (SiO<sub>2</sub>).

De acuerdo a esta imagen, se detectaron reflexiones hkl características con las reflexiones principales en los ángulos  $2\theta$  29.4 y 26.5, pertenecientes al carbonato de calcio y óxido de silicio respectivamente, los cuales quedaron asentados como componentes substanciales de la harina cruda para clínker mediante difracción de rayos X. Por medio de microscopía electrónica de barrido se observó una muestra del material después de haberse efectuado la prueba de ataque químico; una de las imágenes obtenidas se puede apreciar en la Figura 4.12 que algunas de las partículas no son mayores a  $100\ \mu\text{m}$  en tamaño.



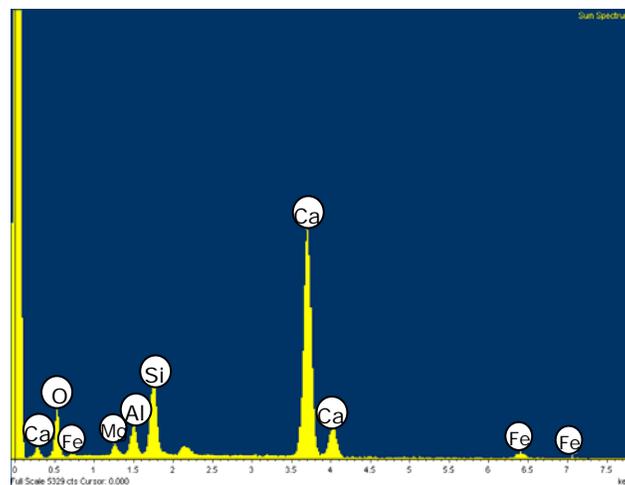
**Figura 4.12** Micrografía de la muestra de clínker después de ser utilizada en la prueba.

El área mostrada en la micrografía anterior fue analizada por EDS, comprobando con este análisis la presencia de Ca, Si y Al, principalmente, de acuerdo a la Figura 4.13, tal y como fue demostrado en el resultado del análisis por difracción de rayos X, en donde se estableció la presencia de estos óxidos, principales compuestos iniciales para la formación de fases del clínker.



**Figura 4.13** Espectrometría de rayos X del área mostrada en la Figura 4.12.

Los compuestos férricos así como los de alúmina no fueron revelados en el difractograma, probablemente debido a que se encuentran en concentraciones menores para ser detectados por el equipo. Sin embargo, estos si fueron detectados mediante el análisis puntual realizado por EDS de la muestra; ver Figura 4.14 se presenta otra imagen de estos resultados.

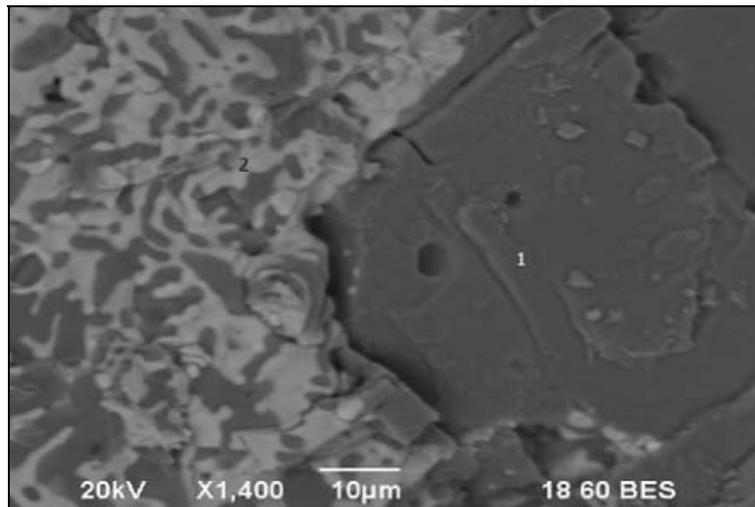


**Figura 4.14** Espectro del análisis puntual realizado a la muestra de clínker.

## 4.2 ANÁLISIS DE FASES EN LAS COMPOSICIONES SINTERIZADAS.

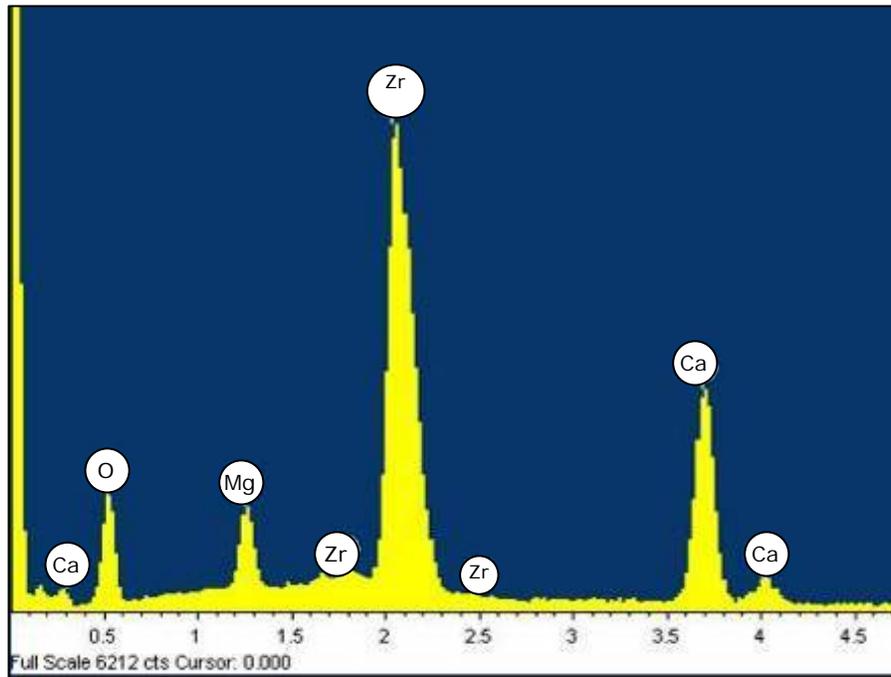
En el capítulo anterior se describieron los análisis que fueron efectuados a pequeñas muestras de ladrillos ya sinterizados de cada una de las formulaciones, por medio de microscopía electrónica de barrido, con la finalidad de observar microestructuras e identificar sus fases, así como evaluar el aditivo como liga cerámica (hercinita).

En la Figura 4.15 se muestra la micrografía correspondiente a una muestra de ladrillo de la formulación base (0% hercinita) a una magnificación de 1400X, en el modo de electrones secundarios, se aprecia una proporcionada distribución de fases con cierta porosidad y en la cual se tiene la presencia de dos fases en la microestructura: una fase oscura y una clara. La fase oscura (1) fue identificada como magnesia, mientras que la clara (2) se identificó como zirconato de calcio, mediante los análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) realizados y uno de los cuales corresponde al área en general y que se muestra en la Figura 4.16.



**Figura 4.15** Microestructura de la muestra de la formulación base (sin hercinita) 1400X, posterior al proceso de sinterizado, 1 (MgO) y 2 (CaZrO<sub>3</sub>).

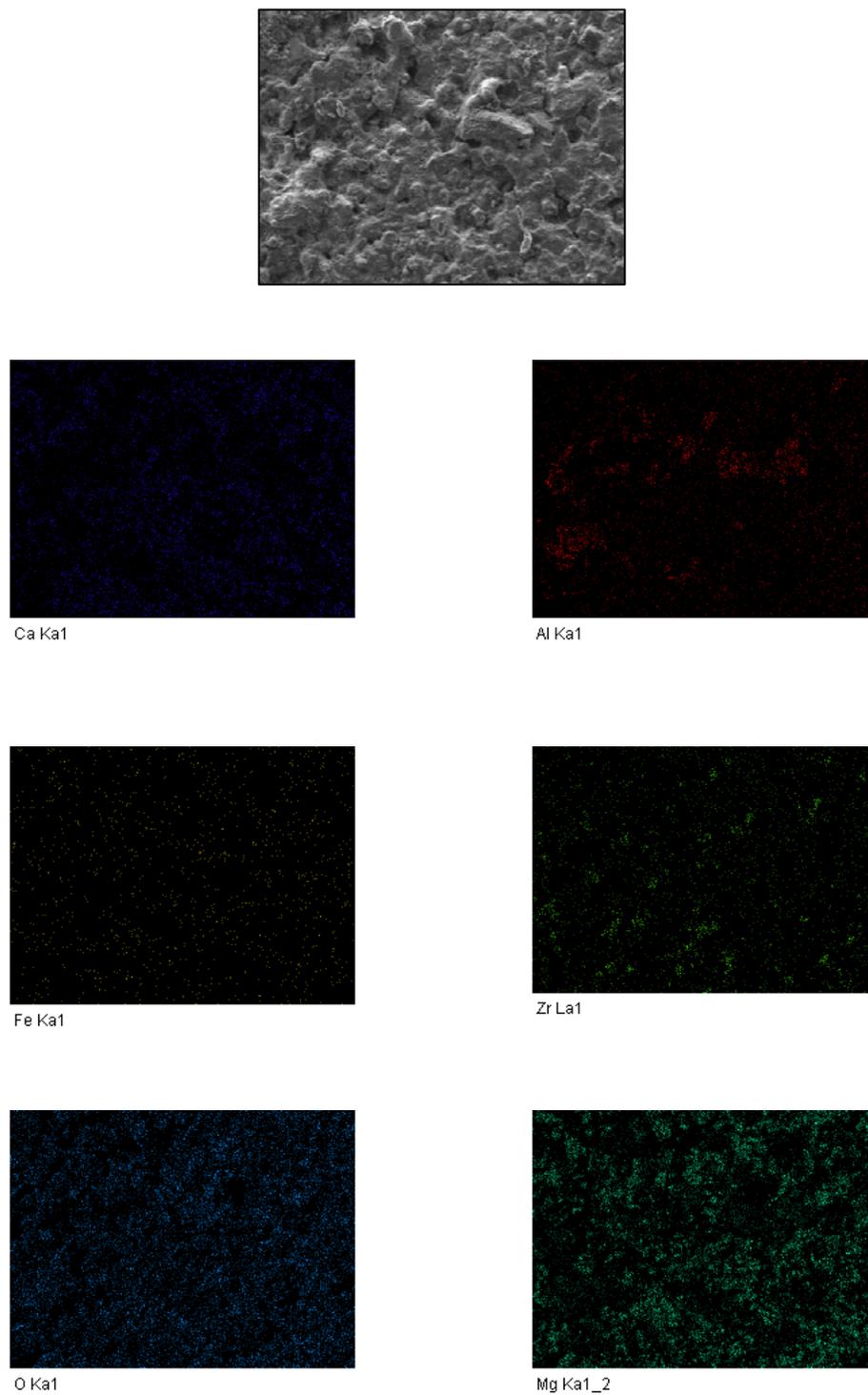
En la imagen se considera una buena distribución de fases así como una adecuada sinterización entre las partículas, la apariencia de la muestra nos dice que tiene una coherencia apropiada para el desempeño requerido por el ladrillo refractario.



**Figura 4.16** Análisis mediante EDS de la muestra presentada en la Figura 4.15.

Para el análisis microestructural de la formulación A, la cual contiene un 2.5 % de hercinita, Se tomo una muestra de ladrillo sin pulir y se decidió hacer un mapeo en primer lugar para comprobar la presencia de hercinita en la formulación, haciendo una detección de los elementos presentes en la muestra del ladrillo.

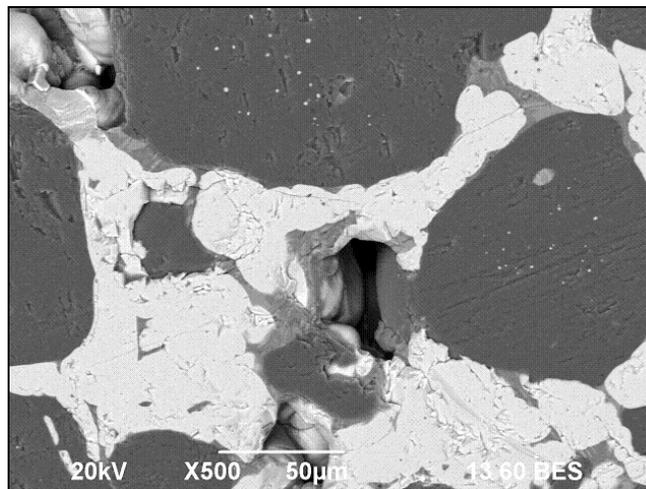
En la Figura 4.17 se observa el área y la distribución de elementos encontrados en la muestra de la formulación analizada ( Ca, Mg, Zr, Fe, Al y O).



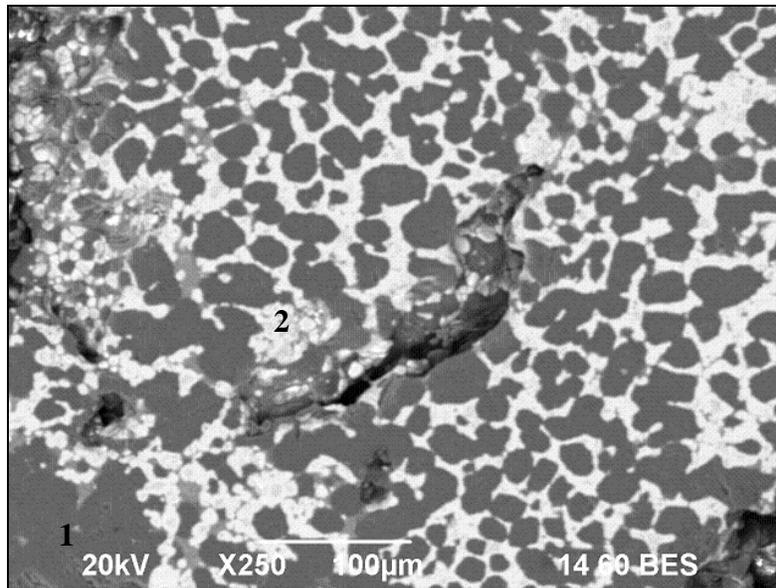
**Figura 4.17** Mapeo general, se muestra la distribución de elementos que componen la formulación A.

Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido realizados a las muestras de las formulaciones que contienen hercinita en diferente porcentaje, revelaron que al igual que en la muestra anterior, existe la presencia de dos fases principales, una fase oscura perteneciente a la magnesia y una fase clara correspondiente al zirconato de calcio. En cada una de estas formulaciones también se observó, que aún a diferentes magnificaciones, se tiene una buena sinterización entre ambas fases y la hercinita.

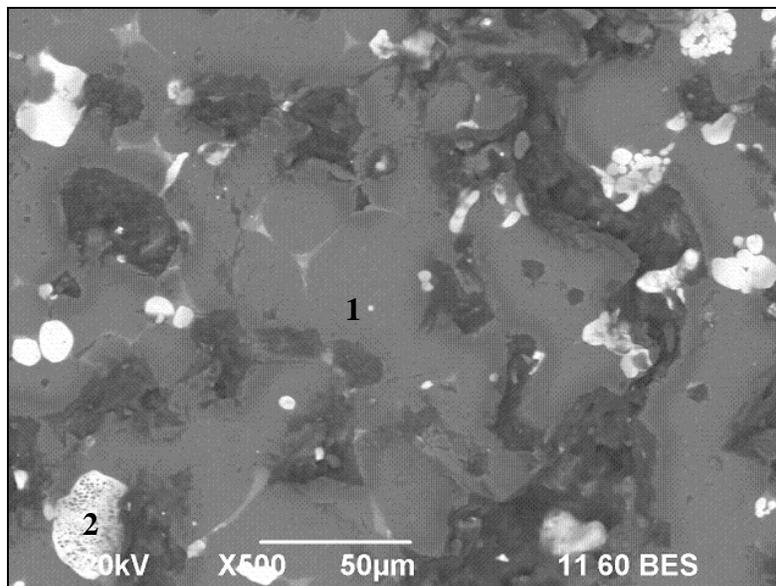
Las Figuras 4.18 a 4.20 corresponden a micrografías a mayores magnificaciones de las formulaciones con diferentes adiciones de hercinita, que fueron previamente identificadas en el presente trabajo como A, B, C y D, respectivamente. El espinel hercinita no fue observada en las micrografías a bajas magnificaciones de éstas formulaciones debido a la baja concentración usada en estas, por lo que fue necesario aumentar la magnificación para corroborar su presencia también mediante EDS, a través de mapeos y análisis puntuales. Cabe mencionar que de acuerdo a estos tipos de análisis no se encontró evidencia de CaO libre en las formulaciones refractarias sinterizadas.



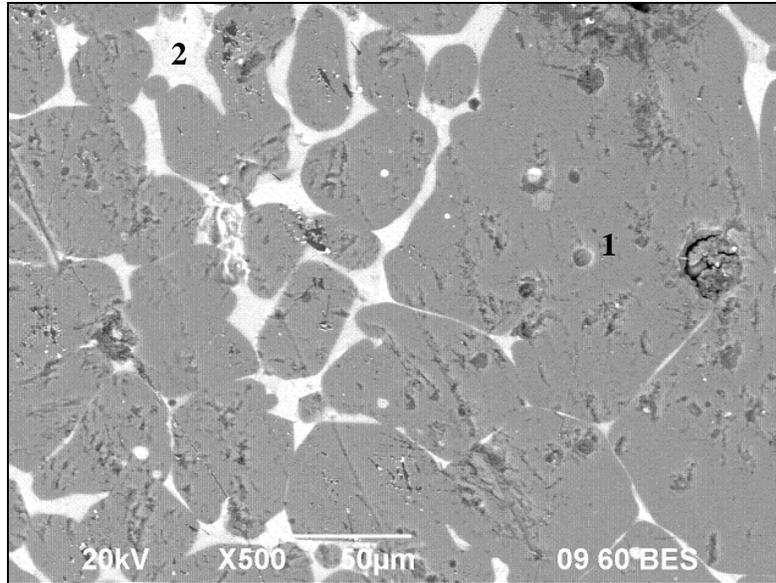
**Figura 4.18** Microestructura de la formulación A (3.6 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado, 500 X 1 (MgO) y 2 (CaZrO<sub>3</sub>).



**Figura 4.19** Microestructura de la formulación B (3.6 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado, 250 X  
1 (MgO) y 2 (CaZrO<sub>3</sub>).

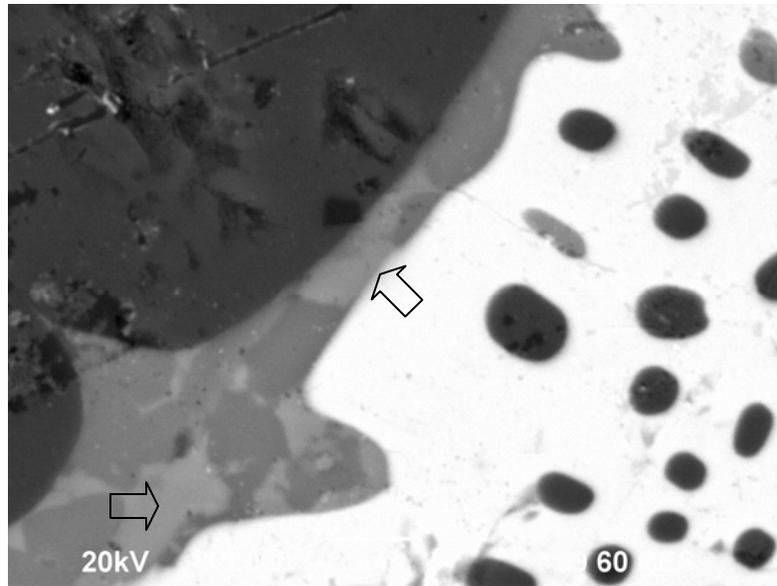


**Figura 4.20** Microestructura de la formulación C (4.8 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado,  
1 (MgO) y 2 (CaZrO<sub>3</sub>).

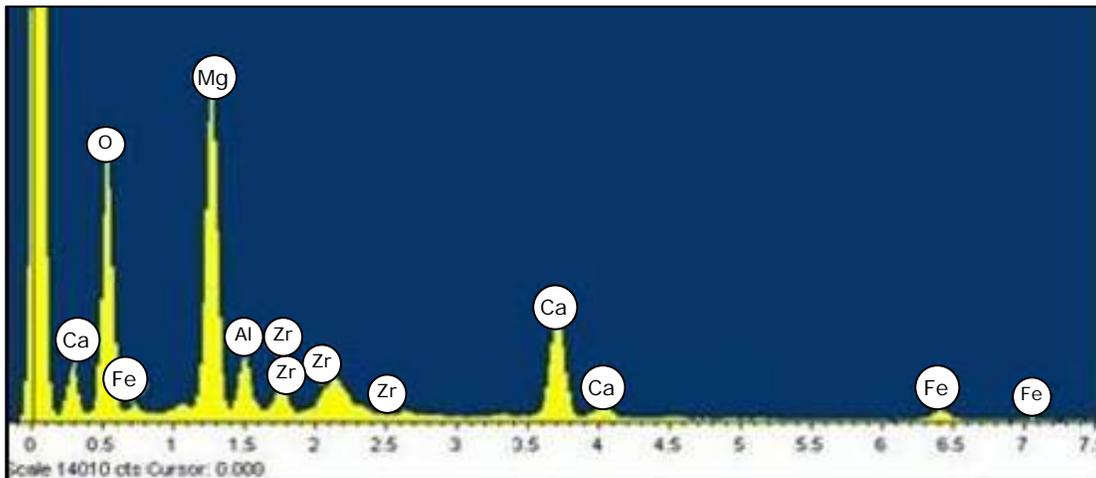


**Figura 4.21** Microestructura de la formulación D (6.0 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado. 500X  
1 (MgO) y 2 ( $\text{CaZrO}_3$ ).

La microestructura presentada en la Figura 4.22 corresponde a la micrografía de la muestra de la formulación C en la cual, mediante EDS en análisis puntual, se detectó la presencia de hercinita en las fronteras de grano entre las partículas de magnesia y zirconato de calcio y magnesio situándose por difusión en esta zona de la microestructura ya que su temperatura de fusión es menor que la magnesia y el zirconato.<sup>65</sup> También se puede decir que hay evidencia de ángulos dihédricos ( $120^\circ$ ), entre las partículas que componen la fase clara ( $\text{CaZrO}_3$ ).<sup>68</sup> Lo que nos habla de una buena sinterización. La Figura 4.23 muestra los resultados de un análisis químico puntual, en donde, además de zirconato y magnesia, se detecta el espinel hercinita, corroborando esto mediante la revisión bibliográfica de trabajos previos.<sup>65, 66</sup>



**Figura 4.22** Detección de hercinita en la micrografía de la muestra de la formulación C (4.6% hercinita).

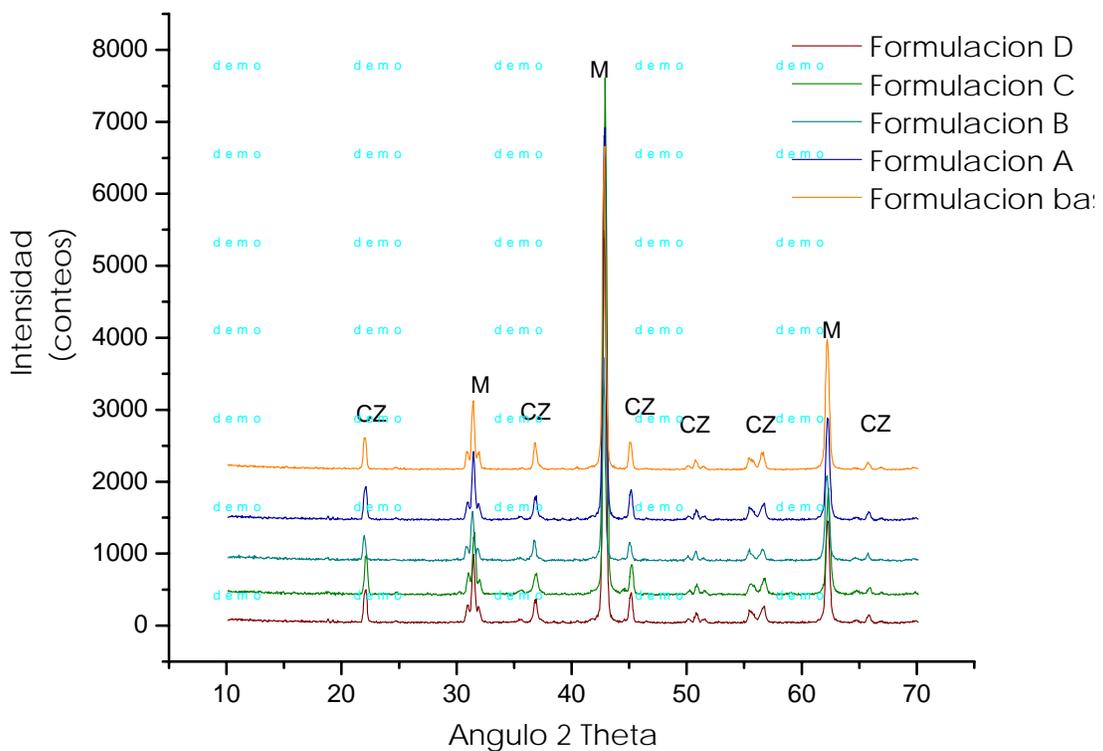


**Figura 4.23** Análisis puntual mediante EDS de muestra de la formulación C en las fronteras de grano.

### 4.3 ANÁLISIS DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE LAS COMPOSICIONES SINTERIZADAS.

Las formulaciones sinterizadas fueron caracterizadas mediante DRX para determinar la formación de fases con los diferentes porcentajes de hercinita, así como la densidad y porosidad presentada por cada formulación.

En la Figura 4.24 se presentan de manera comparativa los difractogramas de cada una de las cinco formulaciones sinterizadas, incluyendo la formulación base; en cada uno se considera la presencia de dos fases principales, zirconato de calcio y magnesia.



**Figura 4.24** Comparativo de los patrones de difracción de las cinco formulaciones posterior a su sinterizado, M (MgO), CZ (CaZrO<sub>3</sub>).

En la figura anterior se puede ver que se encuentran presentes las mismas fases que fueron adicionadas desde un inicio y no se aprecia la formación o descomposición de las fases durante el sinterizado.

Es importante resaltar que la falta de detección de hercinita en las formulaciones A, B, C y D se debe posiblemente a la baja proporción en que fue adicionada y el nivel de detección del equipo.

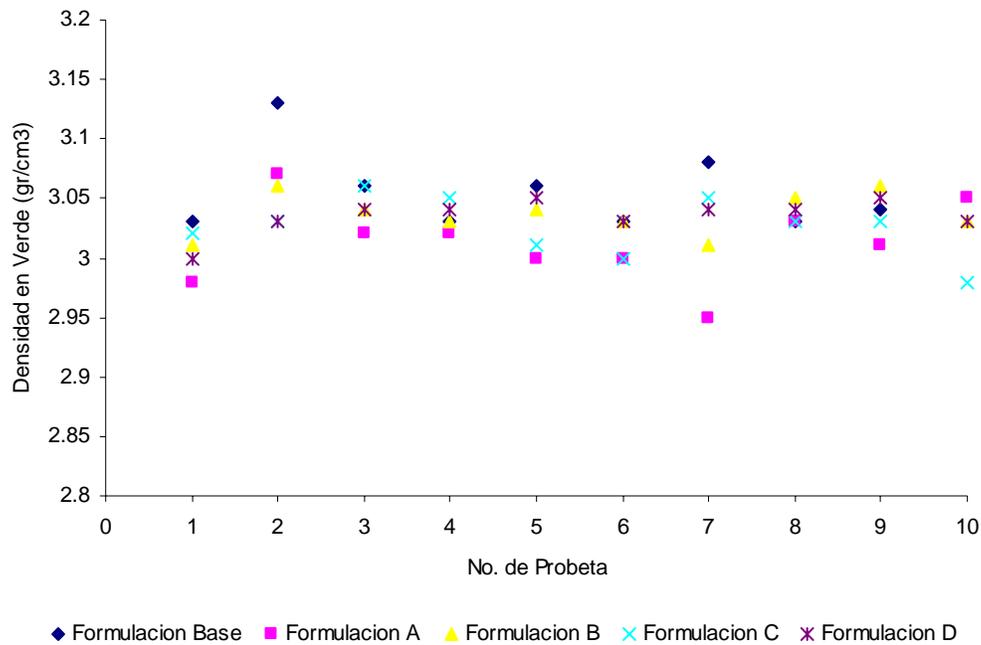
#### 4.4 DETERMINACIÓN DE DENSIDADES.

##### 4.4.1 Densidad en Verde.

Se conoce como densidad en verde a la densidad del ladrillo preparado previo a su sinterizado. A excepción de la formulación base, para la cual únicamente se midieron 9 probetas, de cada una de las cuatro formulaciones con contenido de hercinita se prepararon 10 probetas y se midió la densidad en verde. En la Tabla 4.6 se presentan los valores promedio obtenidos para cada una de las formulaciones; en la Figura 4.25 se puede observar la tendencia de dicha densidad presentada de manera gráfica. El valor promedio de los datos es  $3.03 \text{ gr/cm}^3$  y su desviación estándar es 0.02

**Tabla 4.6** Valores de densidad en verde.

<b>Formulación</b>	<b>Densidad en verde, <math>\text{gr/cm}^3</math></b>
Base	3.04
A	3.01
B	3.03
C	3.02
D	3.03



**Figura 4.25** Densidad en verde obtenidos para las diferentes formulaciones.

Como se observa en la figura anterior, la tendencia de los valores de la densidad en verde para las formulaciones es de  $3.0 \text{ gr/cm}^3$ . Siendo este el valor en verde típico reportado por los refractarios comerciales usados en la zona de sinterización, tales como: MgO-Espinel y Magnesia-Hercinita.<sup>61,72</sup>

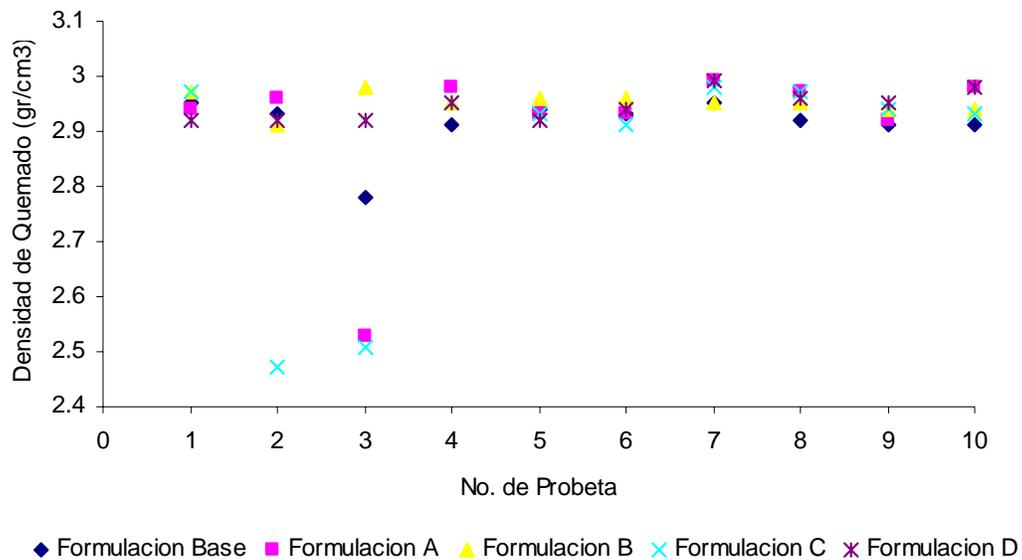
#### 4.4.2 Densidad de Quemado.

La densidad de quemado se refiere a la densidad del ladrillo una vez que ha sido sinterizado; esto para cada una de las formulaciones. La presente prueba se realizó en 10 probetas de cada una de las cinco diferentes formulaciones, incluyendo la formulación base.

En la Tabla 4.7 se presenta el promedio de los valores obtenidos de esta prueba; el total de los valores obtenidos se puede apreciar de manera gráfica en la Figura 4.26. El valor promedio de los datos es  $2.91 \text{ gr/cm}^3$  y la desviación estándar es 0.03

**Tabla 4.7** Valores de densidad de quemado.

Formulación	Densidad de quemado, $\text{gr/cm}^3$
Base	2.91
A	2.91
B	2.95
C	2.86
D	2.94



**Figura 4.26** Densidad de quemado para las diferentes formulaciones.

La tendencia de los valores presentados en la figura anterior se observa entre los valores de 2.8 y 2.9 gr/cm<sup>3</sup>.

Los valores aportados por las 4 formulaciones incluyendo la base y de acuerdo a la bibliografía, se encuentran dentro del rango de los refractarios comerciales, base Magnesia alúmina espinel.<sup>72</sup>

#### 4.4.3 Densidad y Porosidad Aparente.

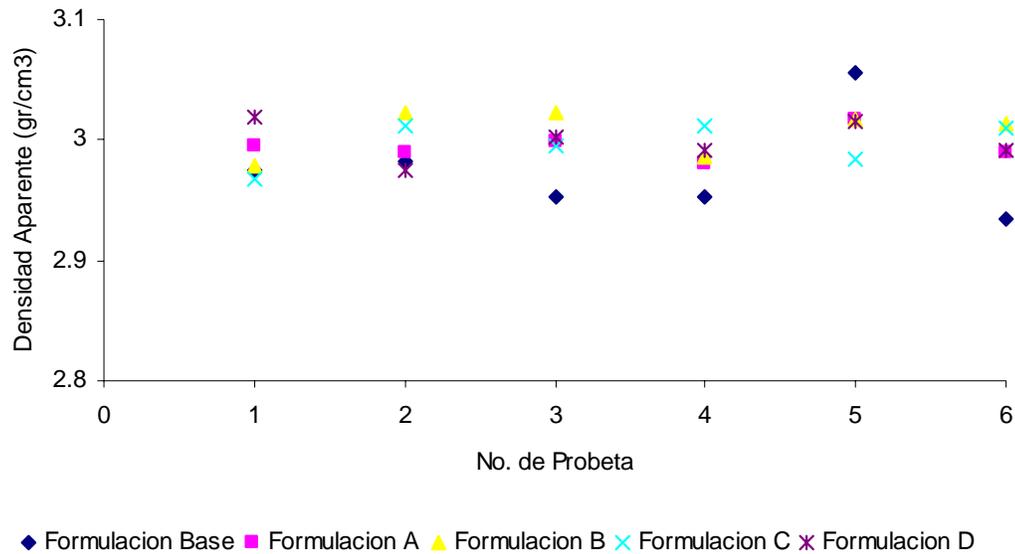
Las pruebas descritas en la presente sección fueron realizadas en 6 probetas de cada una de las cinco formulaciones que han sido mencionadas, conforme a los procedimientos y ecuaciones establecidos previamente en el Capítulo 3 de la presente investigación paginas 41-42.

En la Tabla 4.8 se presentan los valores promedio obtenidos de las cinco formulaciones; estos valores se muestran de manera gráfica en la Figura 4.27. El valor promedio de los datos es 3.00 gr/cm<sup>3</sup> y la desviación estándar es 0.01

**Tabla 4.8** Valores de densidad aparente.

<b>Formulación</b>	<b>Densidad aparente, gr/cm<sup>3</sup></b>
Base	2.98
A	3.00
B	3.01
C	3.00
D	3.00

Los valores que se presentan de manera gráfica muestran una tendencia de 3.0 gr/cm<sup>3</sup> para esta propiedad.



**Figura 4.27** Valores de densidad aparente obtenidos para las diferentes formulaciones.

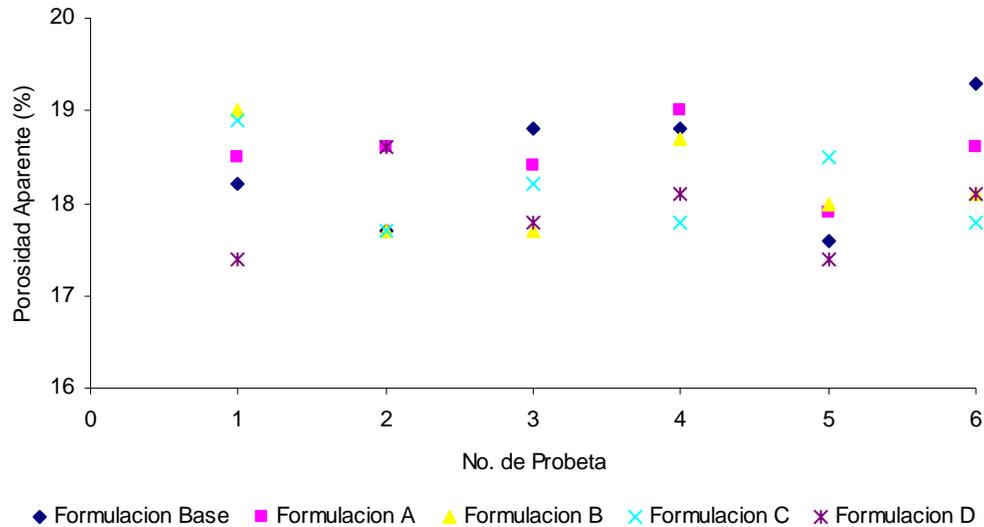
Los valores de porosidad aparente, obtenidos de la realización de esta prueba a las diferentes formulaciones, se presentan de manera gráfica en la Figura 4.28, en donde se puede apreciar una tendencia a 18% de porosidad, siendo similar al rango de valores que presentan en los ladrillos comerciales básicos libres de cromo y refractarios base magnesia-alumina-espinel (15-19%)<sup>69</sup>. Los valores obtenidos en esta investigación, están dentro del rango reportado para la producción refractaria comercial para la industria del cemento, esto es debido a que la hercinita actúa como un buen enlace entre los compuestos de la mezcla, en conjunto a la temperatura de sinterización expuestos dentro del horno túnel. Los valores de porosidad y de densidad, obtenidos mediante la aplicación de pruebas en base a estándares, nos ayudan a predecir el comportamiento del ladrillo durante servicio, así como a conocer una aproximación de su desempeño en relación a otras propiedades como permeabilidad y resistencia a la abrasión.

Los valores obtenidos de porosidad son considerados como un máximo recomendado, ya que se sabe que con valores superiores a estos, empiezan a verse afectadas otras propiedades.<sup>70</sup> Además que es necesario un valor de porosidad conforme al proceso en el cual se va desempeñar del ladrillo. Para el caso de la fabricación de cemento, poseer valores óptimos en ésta propiedad ayuda considerablemente en la protección del ladrillo mediante la adherencia de la costra formada por el clínker. Los valores promedio de los datos obtenidos en esta prueba se muestran en la Tabla 4.9. La desviación estándar es 0.24.

**Tabla 4.9** Valores de porosidad aparente.

<b>Formulación</b>	<b>Porosidad aparente, %</b>
Base	18.5
A	18.4
B	18.2
C	18.1
D	17.9

Como se menciona es necesario en esta industria, que presenten valores menores al 20%, ayudando a que no falle prematuramente el refractario durante la operación del horno. De acuerdo a los valores presentados se puede decir que la porosidad disminuye conforme aumenta el contenido de hercinita. Esto nos indica que hubo un buen contacto interpartícula para la formación del enlace. Se pretende que con estos valores obtenidos en la investigación lograr y mantener la formación de la costra protectora alargando la vida del ladrillo con ello.



**Figura 4.28** Valores de porosidad aparente obtenidos para las diferentes formulaciones.

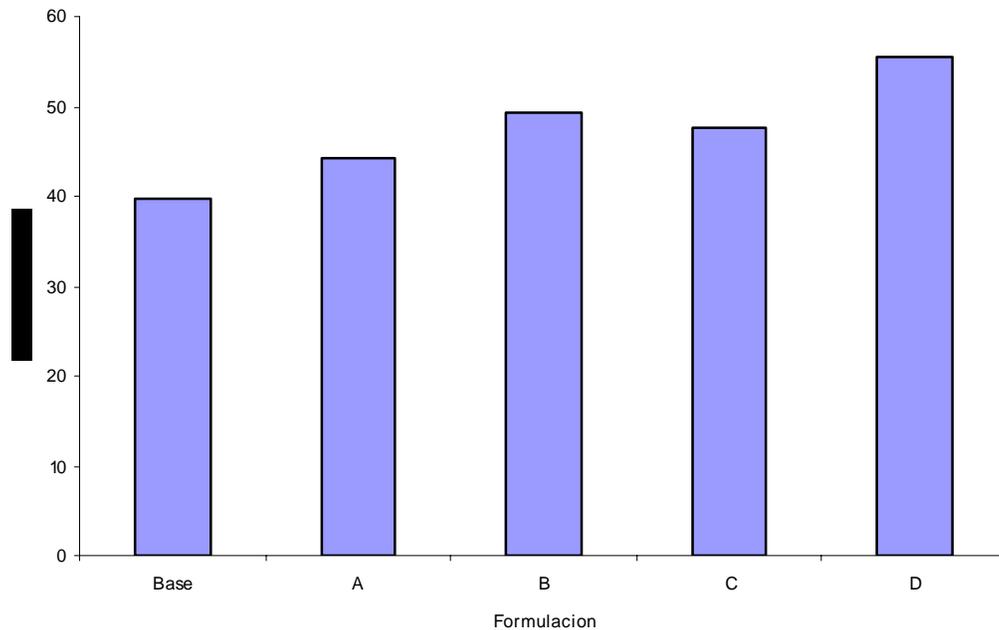
#### 4.5 PRUEBA DE RESISTENCIA A LA COMPRESIÓN EN FRÍO.

Para cada una de las cinco formulaciones, fueron ensayadas 6 probetas sinterizadas a compresión hasta su fractura. Tomando en cuenta los valores de esfuerzo máximo de cada probeta se realizó el promedio de los mismos y los resultados se presentan en la Tabla 4.10. La desviación estándar es 5.93.

En la Figura 4.29 se realiza una comparación visual de estos valores entre formulaciones donde se aprecia la relación existente en esta propiedad con respecto a la adición de hercinita. Los resultados de este ensayo nos dan una idea de la capacidad estructural del refractario.

**Tabla 4.10** Valores de resistencia a la compresión.

Formulación	Compresión, MPa
Base	39.6
A	44.2
B	49.4
C	47.5
D	55.5

**Figura 4.29** Valores promedio de la resistencia a la compresión de las formulaciones.

De acuerdo a estos resultados, se observa una tendencia con respecto al esfuerzo máximo de las formulaciones proporcional al aumento en la adición de hercinita. Esta propiedad tiene estrecha relación con la porosidad, a menor porosidad mayor resistencia.

La resistencia a la compresión presentada por ladrillos de alta alúmina comerciales, reportan valores promedio de 57 MPa.<sup>71</sup>

Refractarios Magnesia-alúmina-espinel-zirconia utilizados para la zona de alta temperatura del horno rotatorio, con porcentajes de magnesia 88-92% y alúmina 5% presentan una resistencia a la compresión de 50 MPa.<sup>72</sup> Se han encontrado ladrillos base Magnesia-hercinita con contenidos 80% - 10% presentan rangos de resistencia de 45-50 MPa. Por lo que los valores derivados de las formulaciones en esta prueba aun con menores contenidos en hercinita quedan dentro del rango.

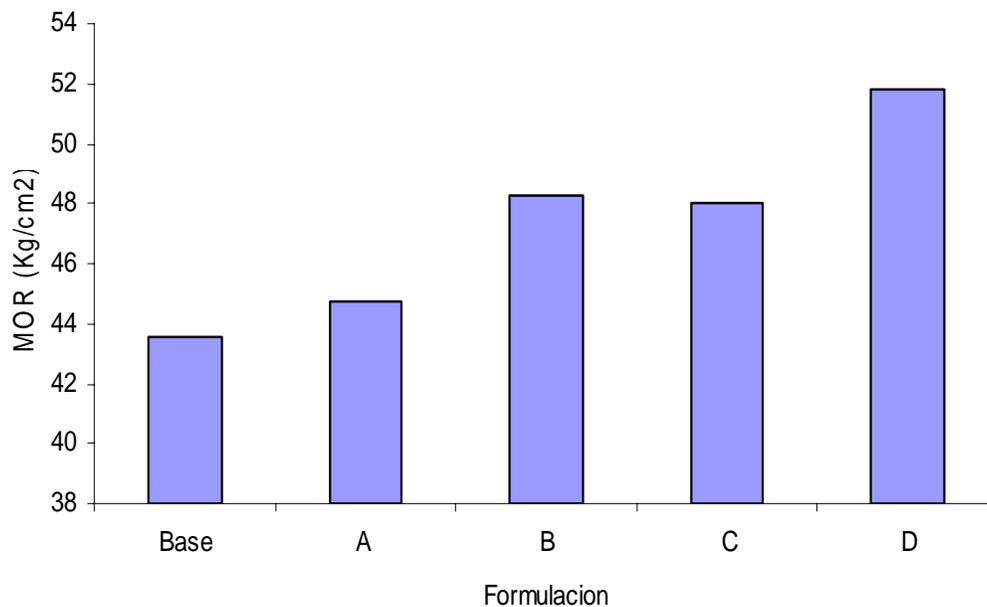
#### 4.6 MODULO DE RUPTURA EN FRÍO.

Para esta prueba se tomaron 3 ladrillos completos, de las cinco formulaciones, incluyendo la formulación base. Estos fueron colocados en una maquina universal y ensayados. En la Tabla 4.11 se muestran los valores obtenidos para cada formulación. La desviación estándar es 3.25.

**Tabla 4.11** Valores de ruptura en frío (CMOR) obtenidos en la prueba.

Formulación	CMOR, Kg/cm <sup>2</sup>
Base	43.5
A	44.7
B	48.3
C	48.0
D	51.8

En la Figura 4.30 se presenta de manera comparativa una gráfica de los valores presentados en la tabla anterior. En esta imagen se puede apreciar el incremento de esta propiedad con respecto al aumento en la adición del espinel hercinita, la formulación C exhibe una disminución insignificante en su valor, se puede decir que se mantuviera constante, este hecho puede atribuirse a variables ligadas al ensayo. Los valores obtenidos en esta prueba presentan la tendencia a un aumento son aceptables para todas las formulaciones evaluadas.



**Figura 4.30** Comparación de los valores promedio del módulo de ruptura en frío entre formulaciones.

#### 4.7 MODULO DE RUPTURA EN CALIENTE.

La presente prueba se realizó a 6 probetas de las cinco diferentes formulaciones. Las probetas preparadas de la forma descrita en el capítulo anterior, recibieron un pre-tratamiento exponiéndolas a una temperatura de hasta 300 °C; posteriormente

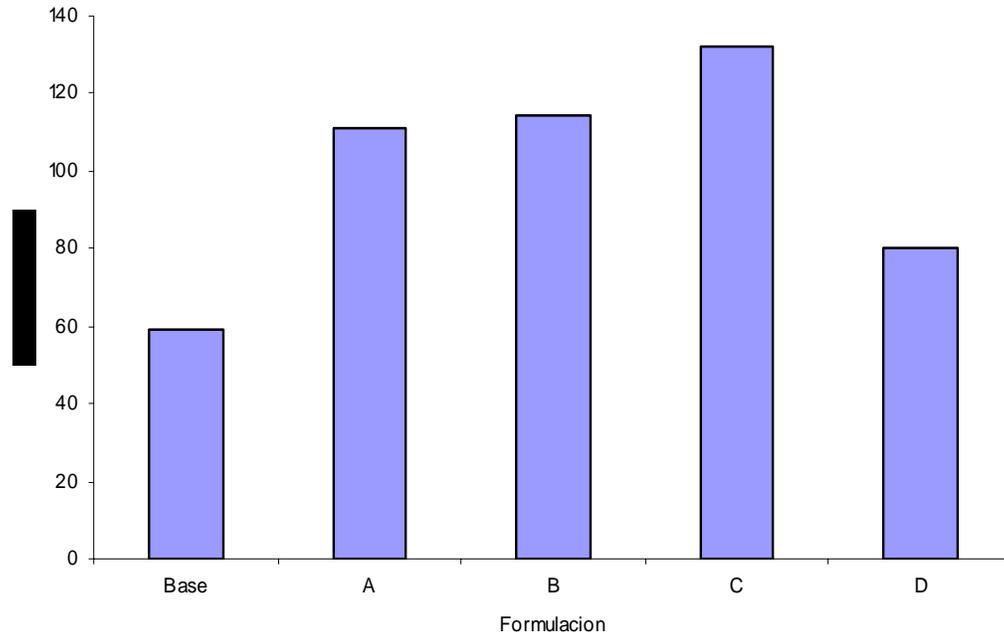
fueron colocadas dentro del horno a una temperatura de 1260 °C aplicando la carga en cada una hasta su fractura.

Los valores obtenidos con este procedimiento se presentan en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12** Valores de ruptura en caliente (H MOR) obtenidos en la prueba (1260 °C).

<b>Formulación</b>	<b>H MOR, Kg/cm<sup>2</sup></b>
Base	59.4
A	111.0
B	118.2
C	132.0
D	80.4

Estos valores se presentan de manera comparativa en la Figura 4.31 donde se puede observar que el contenido más favorable de hercinita para el aumento de esta propiedad se alcanza en la formulación identificada como C (se tiene conocimiento de valores comparables proporcionados por ladrillos base Magnesita cromita, usados para hornos rotatorios para cemento en rangos (30-40 Kg/cm<sup>2</sup>).<sup>73</sup> La desviación estándar es 29.62



**Figura 4.31** Comparación de los valores promedio del módulo de ruptura en caliente de las formulaciones.

#### 4.8 PRUEBA DE RESISTENCIA A LA FLEXIÓN.

Esta prueba se realizó a 6 probetas de las cinco diferentes formulaciones. Las probetas, fueron preparadas de la forma descrita dentro del desarrollo experimental. Las pruebas se condujeron en tres puntos de cada probeta mediante el uso de una máquina universal, aplicando una carga hasta producir la fractura; lo anterior fue realizado a temperatura ambiente.

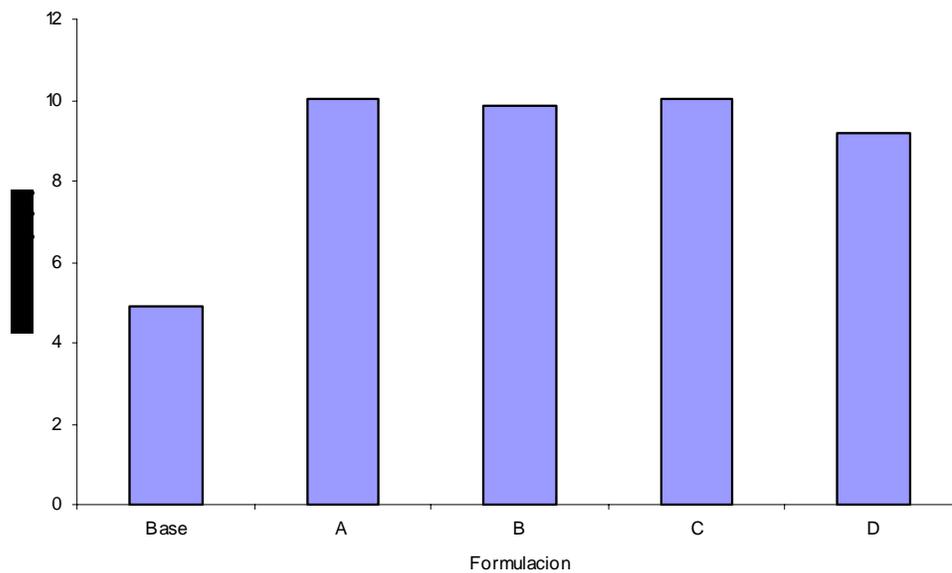
Los valores obtenidos con este procedimiento fueron promediados y se muestran en la Tabla 4.13, siendo la desviación estándar de 2.22.

En la Figura 4.32, estos valores se presentan de manera gráfica, una comparación entre estos, obtenidos por cada formulación. Se puede decir que el ladrillo base, que no tiene hercinita presenta valores muy por debajo de aquellos que contienen aun porcentajes mínimos de hercinita en su composición, el contenido más favorable de hercinita para el aumento del valor en esta propiedad se alcanza entre la formulación B y C, aunque parece ser que fluctúa entre los 9 -10 GPa, no

importando la cantidad adicionada del espinel hercinita. Se observa una minima diferencia entre los valores de las formulaciones con adición del espinel. Existen valores en ladrillos magnesia-espinel aproximadas a los mostrados en la presente investigación. Lo que nos indica que estos valores son aceptables para las formulaciones estudiadas.

**Tabla 4.13** Valores promedio de la prueba de resistencia a la flexión obtenida.

Formulación	Flexibilidad, GPa
Base	4.88
A	10.01
B	9.87
C	10.05
D	9.20

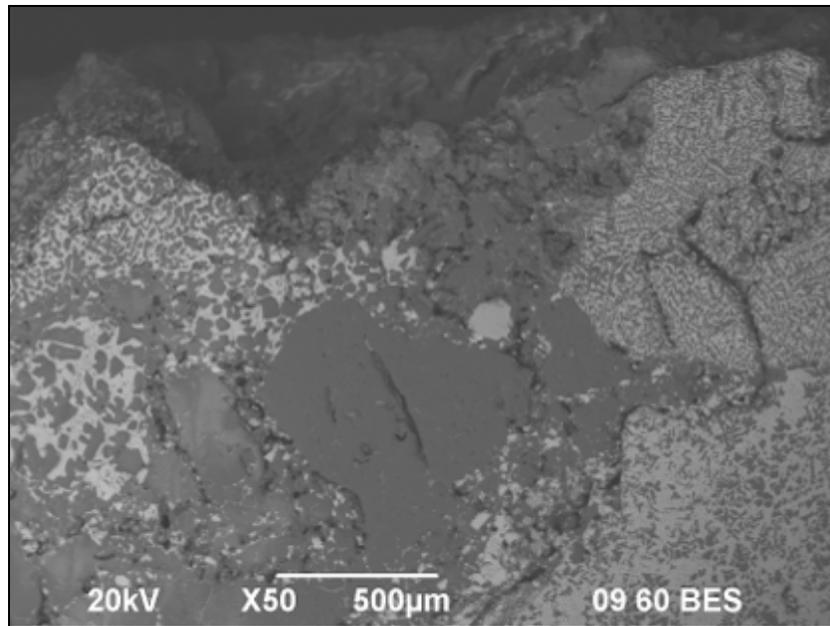


**Figura 4.32** Comparación de los valores promedio de la flexibilidad mostrada por las formulaciones.

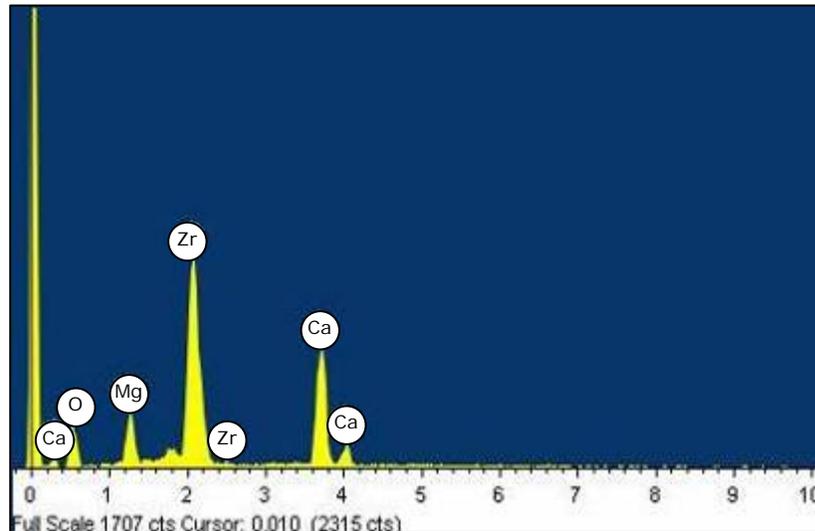
#### 4.9 ATAQUE QUÍMICO (PRUEBA ESTÁTICA).

Una vez caracterizados los ladrillos de la formulación base y las formulaciones con contenido variable del espinel hercinita, los crisoles se atacaron con materia prima para clínker para cemento, tomando como referencia el estándar de la ASTM C768 85.<sup>58</sup>

En la Figura 4.32 se presenta la micrografía mediante electrones retrodispersados correspondiente a la formulación base en donde se expone la parte superior de un corte transversal de la muestra pulida. Esta parte es en donde tuvo lugar el contacto de la harina cruda para clínker con el ladrillo durante la prueba. En esta imagen se evidencia la ausencia de penetración por las fases del clínker en la microestructura. Lo anterior se puede corroborar en la Figura 4.33 en donde se muestra un mapeo general de la micrografía, realizado mediante análisis de espectroscopía por dispersión de energía (EDS).

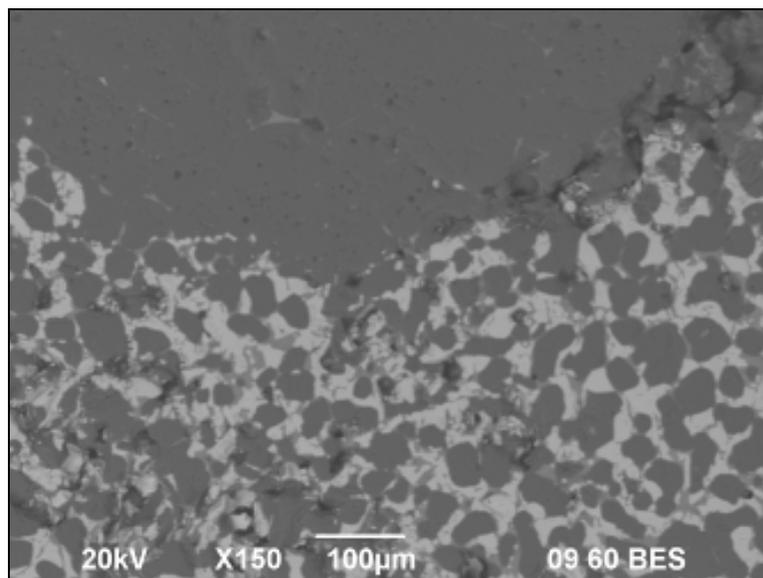


**Figura 4.33** Micrografía mediante técnica de electrones retrodispersados de la parte seccionada de la formulación base.



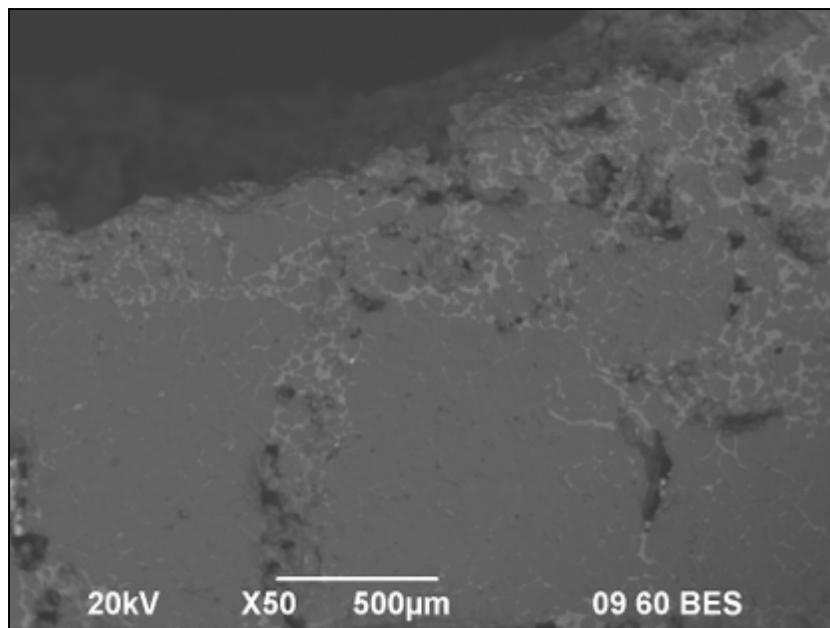
**Figura 4.34** Análisis químico del mapeo general perteneciente a la muestra de formulación base.

La Figura 4.35 exponen una vista a mayor magnificación de la parte transversal de la muestra del ladrillo de la formulación base, la micrografía revela que está compuesta por una matriz de granos de MgO (fase oscura) con  $\text{CaZrO}_3$  (fase clara).



**Figura 4.35** Micrografía a mayor magnificación perteneciente a la formulación base.

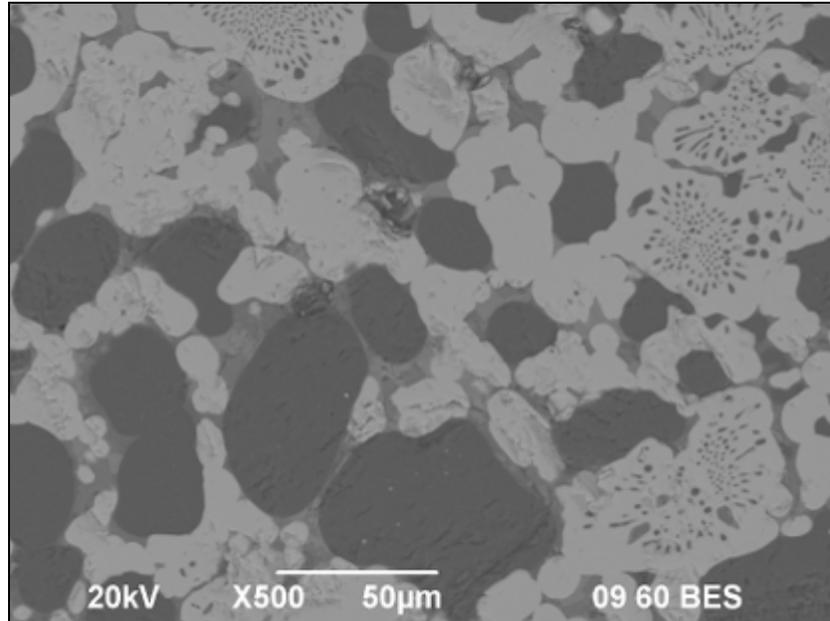
Los resultados obtenidos mediante microscopia electrónica de barrido de una muestra de la formulación A (hercinita 2.5%) en su parte superior, presentados en la Figura 4.36, muestran en la microestructura de esta formulación y permanece estable en presencia de las fases del clínker, ya que, al igual que la formulación base, no hay presencia de fases diferentes formadas a las encontradas mediante la caracterización.



**Figura 4.36** Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación A (2.5% hercinita).

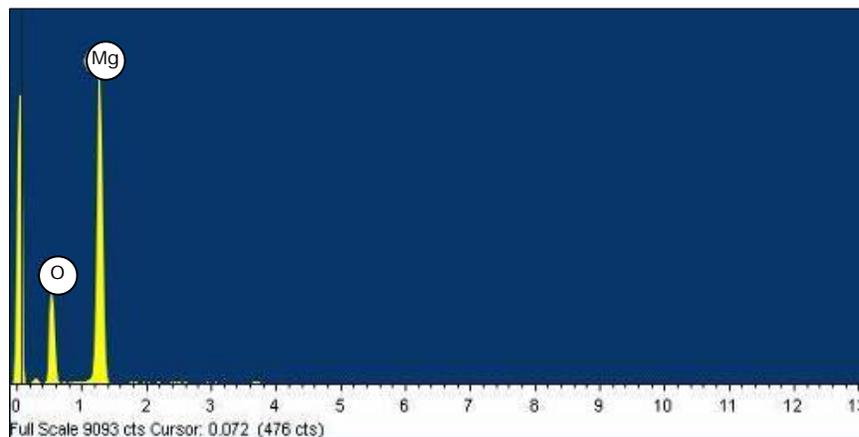
En la micrografía obtenida mediante microscopio electrónico de barrido, y que se presenta en la Figura 4.37, se pueden apreciar las tres fases que componen la totalidad del ladrillo. De acuerdo a los análisis efectuados

(EDS), los resultados indican que la fase oscura pertenece al MgO, la fase clara al  $\text{CaZrO}_3$  y la fase localizada entre los límites de grano, o puntos triples, presentada en tono gris claro, está compuesta por hercinita.

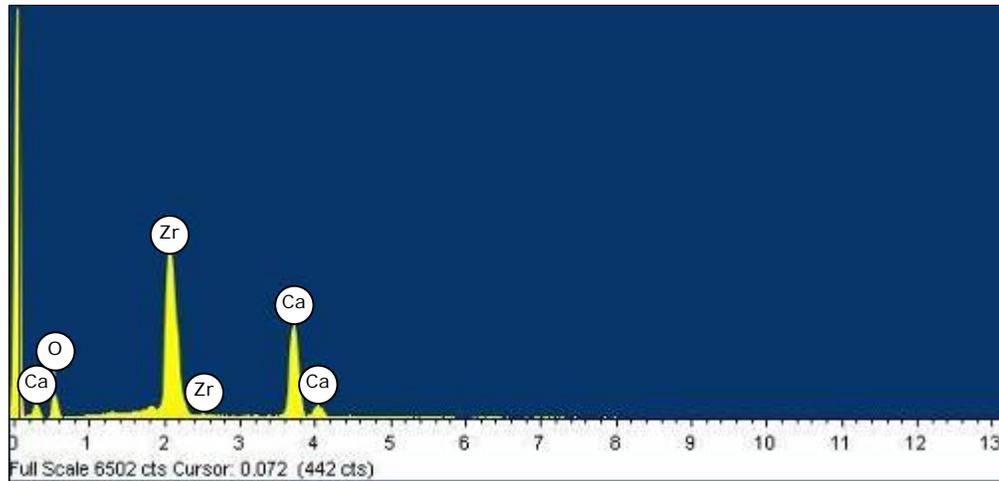


**Figura 4.37** Micrografía de la formulación A; tres fases principales.

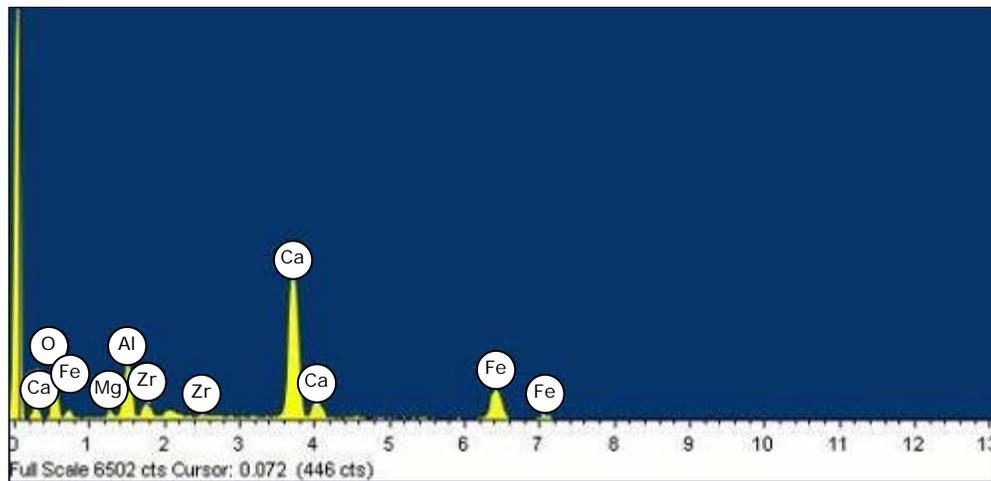
Las Figuras 4.38-4.40 muestran los perfiles constitutivos mediante EDS, de cada una de las fases presentes en la micrografía presentada en la Figura 4.36.



**Figura 4.38** Análisis puntual de la fase correspondiente al MgO (oscura).

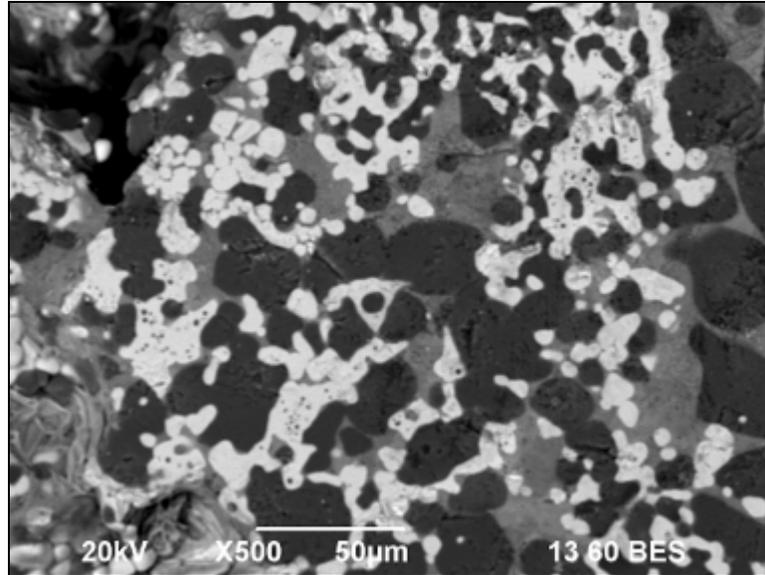


**Figura 4.39** Análisis puntual de la fase correspondiente al  $\text{CaZrO}_3$  (clara).



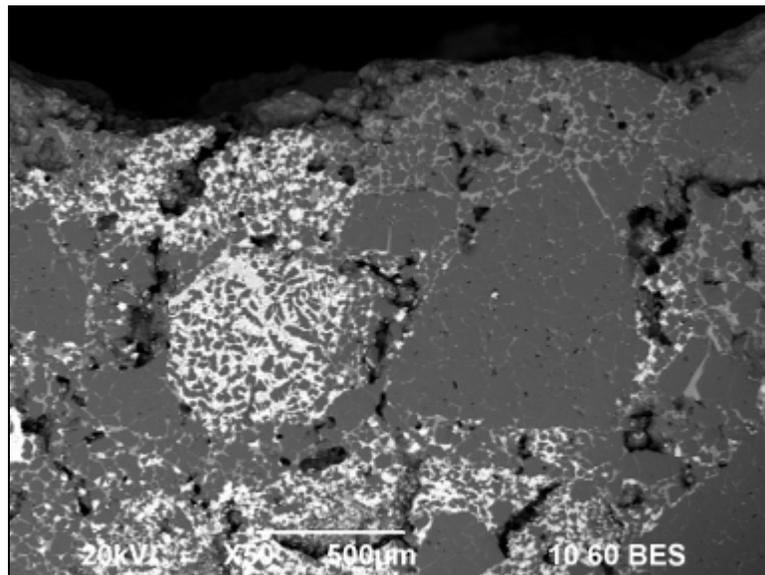
**Figura 4.40** Análisis puntual de la fase correspondiente a la hercinita (gris claro).

La Figura 4.41 muestra la micrografía de la sección transversal del ladrillo de la formulación B después de la prueba. De acuerdo con el análisis general mediante EDS, los principales constituyentes son granos semi-esféricos con un tamaño promedio a  $10\mu\text{m}$  de  $\text{CaZrO}_3$  y granos, en tono gris oscuro, correspondiente al Magnesio.



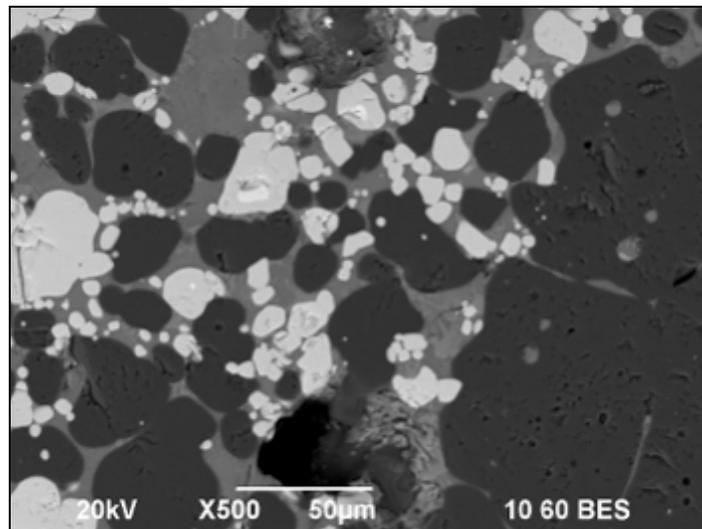
**Figura 4.41** Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación B (3.6% hercinita).

La Figura 4.42 muestra la sección transversal pulida de la zona que tuvo el lugar el contacto con la harina cruda para clínker con el ladrillo de la formulación C; no se observan zonas atacadas o formación de fases de otro tipo.

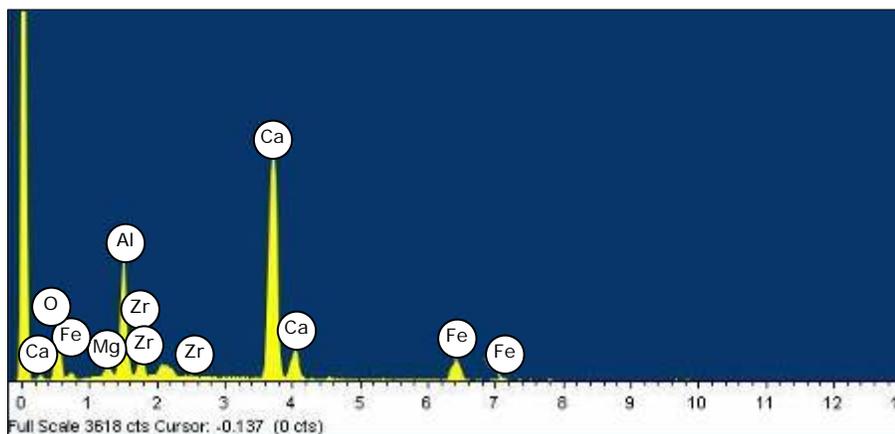


**Figura 4.42** Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación C (4.6% hercinita).

La microestructura magnificada a 500X, presentada en la Figura 4.43, y la composición de fases determinada por microanálisis de EDS, presentada en la Figura 4.44, del área cercana al extremo inferior de la muestra pulida, muestran una similitud en composición y microestructura a aquellas previamente presentadas de las formulaciones sinterizadas, es decir, el ladrillo expuesto a esta prueba no difiere en cuanto a morfología con éstas.

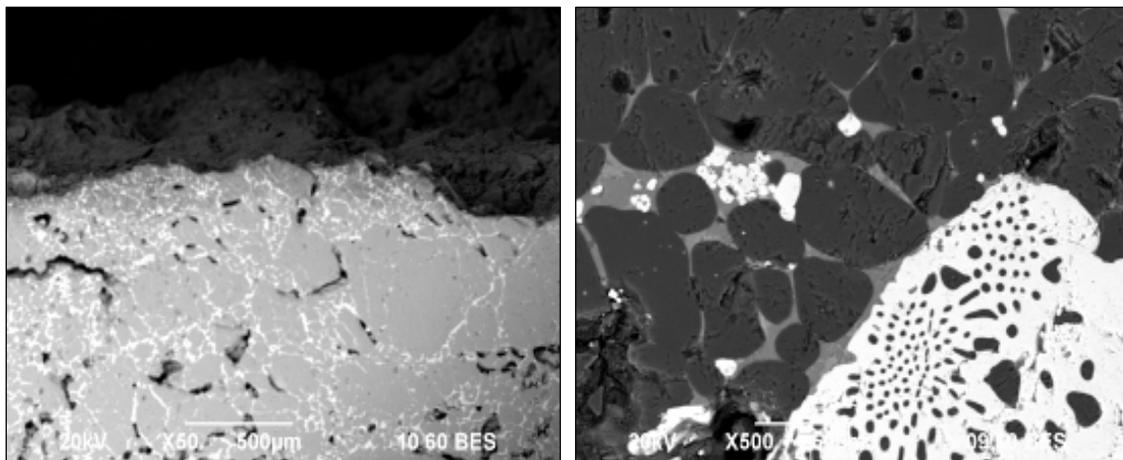


**Figura 4.43** Microestructura del extremo inferior de la muestra de la formulación C (4.6% hercinita).



**Figura 4.44** Análisis químico obtenido por mapeo del extremo inferior de la muestra de la formulación C.

En la Figura 4.45 se muestran los resultados del análisis mediante MEB realizado a la muestra pulida del ladrillo de la formulación D; se reveló que al igual que en los casos anteriores, existe la presencia de dos fases principales, las cuales se encuentran uniformemente distribuidas en la microestructura. La hercinita fue localizada en las fronteras de grano debido a que presenta una temperatura de sinterización menor al zirconato y magnesia. Durante el proceso de quemado del ladrillo la hercinita se difundió hacia estas zonas de la microestructura.



**Figura 4.45** Micrografías correspondientes a la formulación D (6.0 % hercinita).

De acuerdo al estudio realizado a través del microscopio electrónico de barrido, las formulaciones refractarias presentan una buena estabilidad química. La microestructura está firme debido al enlace que existe entre las partículas. La hercinita adicionada en diferentes porcentajes para este trabajo, como se había previsto, fungió de manera perfecta como una unión entre los granos de  $MgO$  y  $CaZrO_3$ , localizándose entre los puntos triples. La porosidad presentada por las muestras tomadas de las formulaciones refractarias fue principalmente de modo intergranular.

#### 4.10 PRUEBA DINAMICA.

Tal como fue descrito dentro del Capítulo 3, sección 3.8.2, adicionalmente a la prueba de ataque químico estática, se realizó una prueba dinámica, con el propósito de evaluar los ladrillos de dos de las formulaciones estudiadas (formulaciones con 2.5 % y 6% de contenido de hercinita). Siendo llevada a cabo con referencia en el estándar ASTM C 874-99<sup>56</sup>

La Figura 4.46 muestra una imagen del horno piloto empleado al momento de la prueba. Al término de la prueba de ataque dinámico, se observó a simple vista que no tuvo lugar una reacción fuerte entre el ladrillo y la harina para clínker, ya que al momento de sacar los ladrillos del horno rotatorio, la costra formada se desprendió fácilmente. De la misma manera se pudo determinar que no existió agrietamiento o formación de nuevas fases en la matriz refractaria que pudieran involucrar un cambio de volumen.

Se observo a simple vista una ligera coloración sobre la capa superior del ladrillo (menor a 1 mm de espesor) por parte de todas la probetas. Los ladrillos fueron seccionados transversalmente hasta obtener un tamaño promedio de 20 x 15 mm, para observar las posibles alteraciones que pudieran presentarse en su microestructura por debajo de la coloración observada. Se realizaron observaciones mediante microscopia de las muestras previamente pulidas. Los resultados obtenidos media esta técnica se presentan en las siguientes figuras.

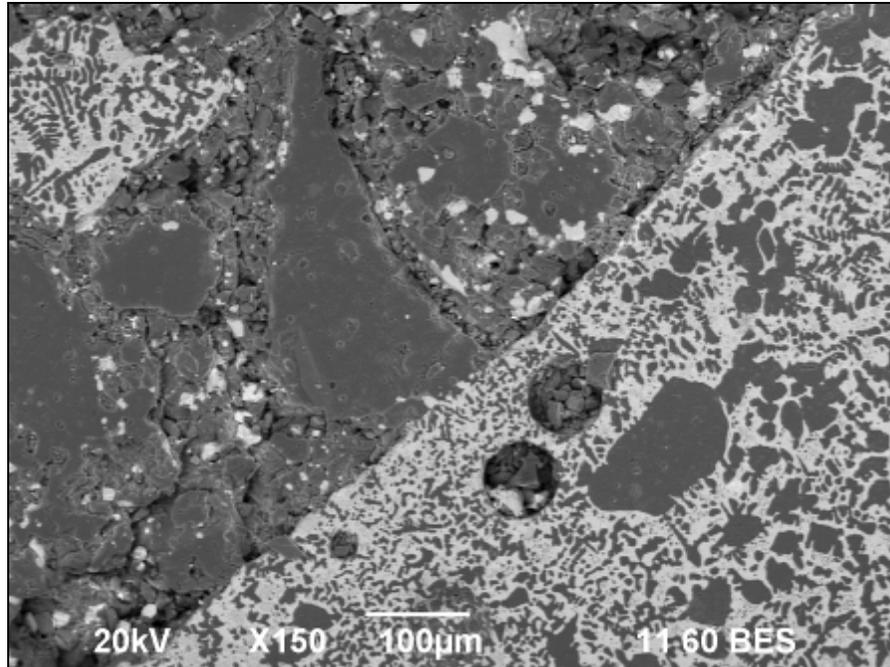
A simple vista, dentro del intervalo de temperaturas y tiempo estudiado, el ladrillo refractario presenta una buena estabilidad, estructuralmente hablando no hubo agrietamiento o desprendimiento de material refractario en un modo comparativo con investigaciones previas<sup>59,60,74</sup>.



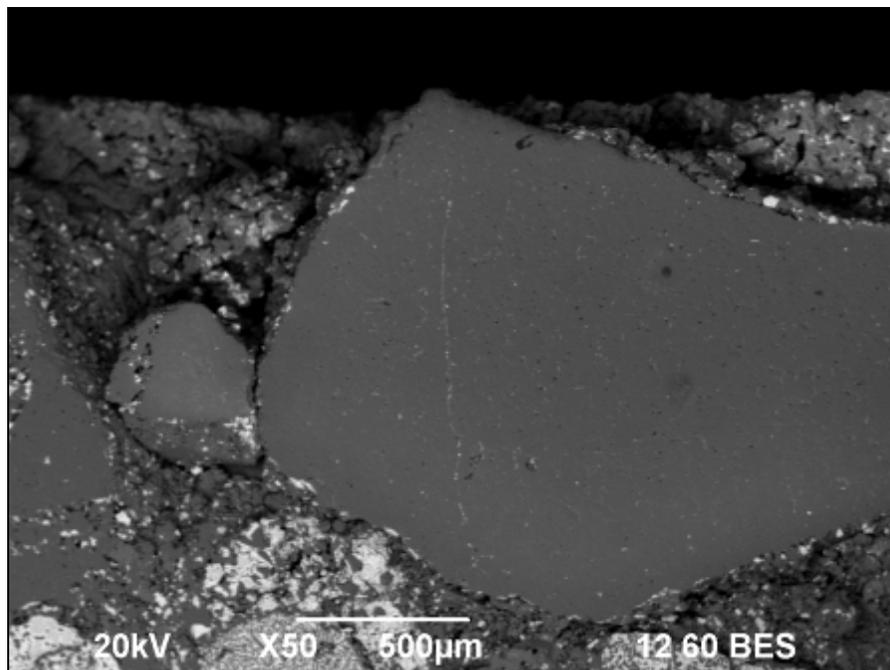
**Figura 4.46** Horno piloto al momento de la prueba.

La observación mediante microscopía de la sección transversal de los ladrillos de las formulaciones identificadas como A y D, se presentan en las Figura 4.47 y 4.48. Se observa que, de manera general, se obtuvo una microestructura sin reacción; como en el caso de la prueba de ataque anterior (estática), se tiene la presencia de dos fases principales identificadas como MgO (fase oscura) y  $\text{CaZrO}_3$  (fase clara) y hercinita; esta última se encuentra localizada de manera general en los límites de grano (fase gris claro). Se pretende que este tipo de ladrillos ya sea de cualquier formulación resista sin o con la formación de una costra protectora como se desea en los demás tipos de ladrillos utilizados en la industria del cemento.

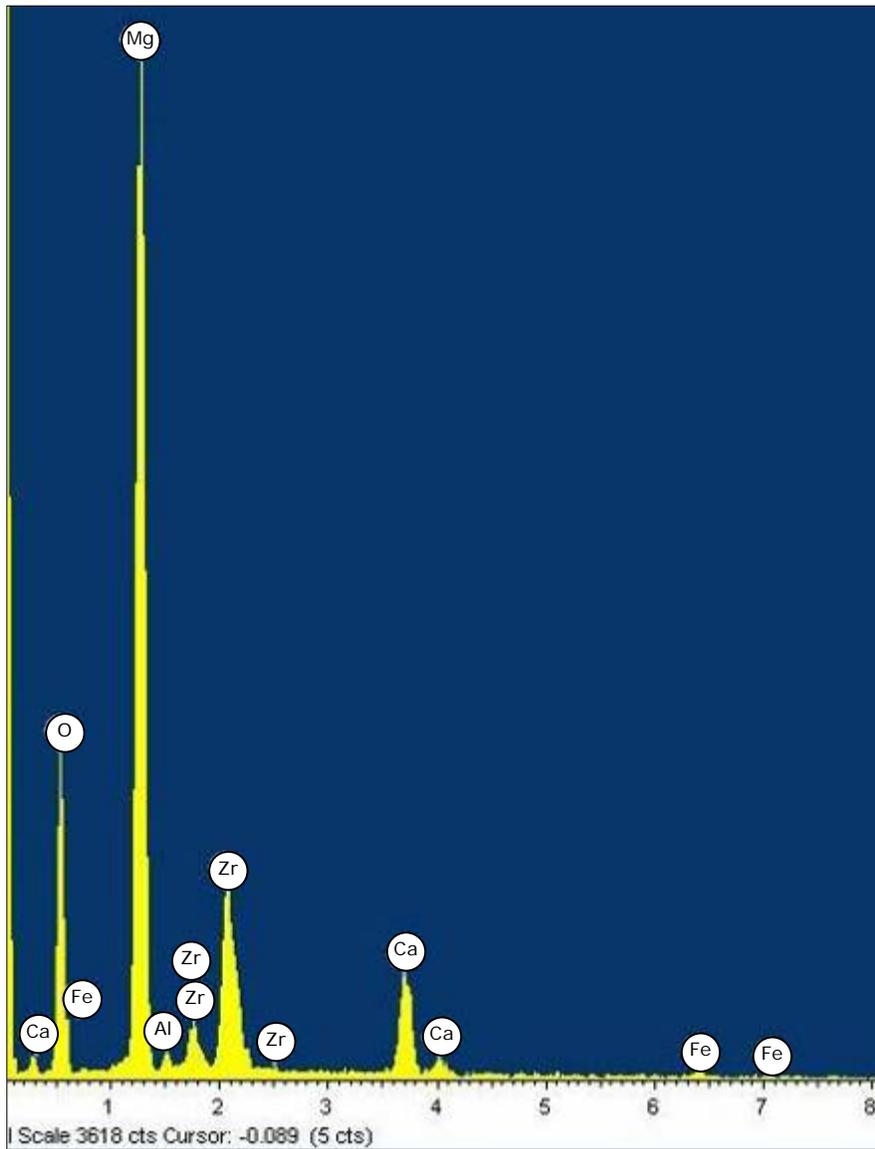
Lo anterior fue corroborado mediante un análisis general por espectroscopía por dispersión de energía de las muestras; las Figuras 4.49 y 4.50 explican de manera gráfica los resultados.



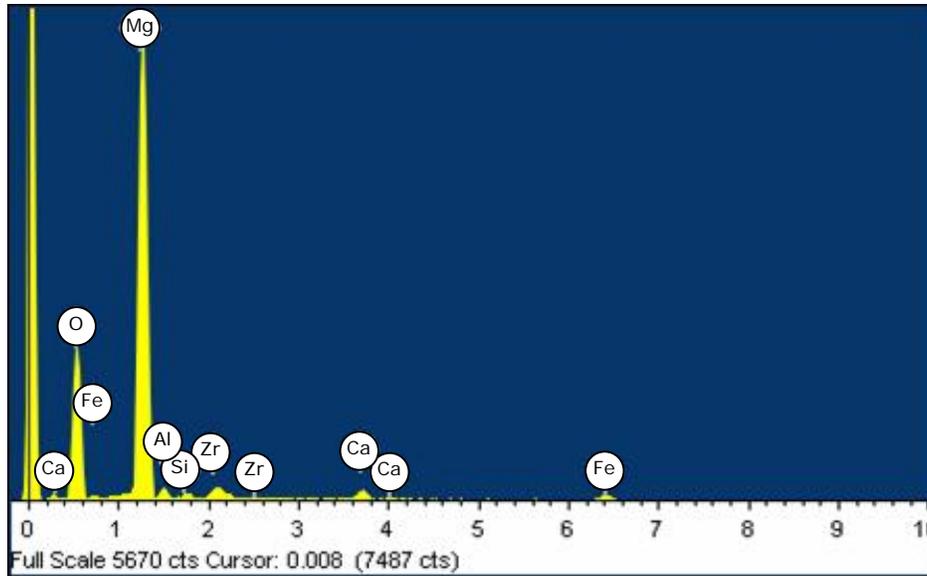
**Figura 4.47** Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación A.



**Figura 4.48** Micrografía del corte transversal del extremo superior de la muestra de formulación D.



**Figura 4.49** Análisis mediante EDS general de la muestra del ladrillo de la formulación A.



**Figura 4.50** Análisis químico obtenido por mapeo de la muestra de la formulación D.

De acuerdo al análisis mediante EDS, existe presencia de silicio, que se asume pudiera provenir del clínker; este fue encontrado en proporciones menores al 1 %, por lo que puede ser considerado como una impureza, ya que en este estudio no fue encontrada alguna alteración de la microestructura por disolución de fases causado por el contacto con el clínker por lo que las formulaciones evaluadas suponen una buena estabilidad estructural, al contacto con el material utilizado para su ataque químico.

De haber existido un ataque por parte del clínker al refractario, debido a la presencia del silicio u otros componentes de éste, la reacción de corrosión hubiese sido iniciada con la penetración al refractario por la fase líquida del clínker a través de los poros y límites de grano; observando primeramente una porosidad muy baja debido al ser ocupados estos espacios por esta fase.

Una de las posibles reacciones del refractario que hubiese tenido lugar fuera la disolución parcial del MgO y la disolución total del  $\text{CaZrO}_3$ , de acuerdo a ciertas pruebas llevadas a cabo por diversos investigadores referidos en este trabajo.<sup>74</sup> La disolución de este último compuesto hubiera causado un enriquecimiento de  $\text{ZrO}_2$  en la fase líquida del clínker incrementando su viscosidad e impidiendo su continuidad dentro del ladrillo.

Otro mecanismo de defensa que podría actuar sería mediante los granos de MgO, formándose una barrera de este material sinterizado y con esto logrando impedir el paso de los compuestos del clínker, ya que se ha encontrado que el Fe y la Al tienen preferencia por los límites de grano, se sabe que estos compuestos no tienen predilección para reaccionar y por formar otras fases involucrando cambio en volumen. En cambio solo se detectó pequeñas porciones de estos elementos que corresponden al espinel hercinita.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSIONES

- Se concluye que con los procedimientos desarrollados en esta tecnología se obtuvo un producto que ofrece una buena estabilidad física, ya que estos no sufrieron deterioro antes y/o después del proceso de sinterizado.
- Las fases compuestas por MgO, CaZrO<sub>3</sub> así como el espinel hercinita presentan elevada estabilidad al ataque químico por álcalis en la microestructura del producto que aquí se presenta.
- Se concluye que la adición de la hercinita actuó como un conveniente enlace cerámico entre partículas de MgO, CaZrO<sub>3</sub> situándose entre los límites de grano, lo cual le proporciona elasticidad al refractario durante su uso.
- La hercinita proporciona un incremento significativo en propiedades de resistencia mecánica en frío y en caliente, así como en las propiedades físicas de los refractarios base MgO-CaZrO<sub>3</sub>.
- El desempeño favorable de ladrillos refractarios MgO-CaZrO<sub>3</sub> desarrollados en esta investigación se obtienen con la adición de hercinita en un rango de 3.6-4.8% en peso.
- El estudio demostró que todas las formulaciones, con y sin adición del espinel hercinita, presentan estabilidad estructural en presencia de la materia prima para cemento, conforme a los procedimientos utilizados, y de acuerdo a los análisis mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía por dispersión de energía.

- Se concluye que las formulaciones evaluadas con referencias en los estándares ASTM, y que los resultados de esta investigación dentro de las condiciones, (temperaturas y tiempos) mencionadas, presentan buenas características, para ser candidatos dentro de la industria del cemento.

## CAPÍTULO 6

### RECOMENDACIONES

- Se sabe que puede ser inconveniente un valor de porosidad superior al deseado para su servicio. Por lo que se recomienda realizar más pruebas para observar si continúa con esta tendencia, ya que la porosidad ayuda a la adherencia de costra durante su desempeño.
- Es necesario evaluar la influencia de los álcalis, así como la formación y adherencia de la costra formada en los ladrillos refractarios de los hornos rotatorios para cemento.
- Se recomienda evaluar las formulaciones refractarias mediante la prueba de ciclos térmicos.
- Se recomienda que la adición del espinel hercinita sea determinada por aspectos relacionado a su desempeño físico o ya sea en el aspecto económico para el desarrollo de posteriores formulaciones.

---

	<b>Descripción</b>	página
<b>Figura 2.1</b>	Diagrama simplificado de un programa de reciclado de refractarios.	8
<b>Figura 2.2</b>	Diagrama del horno rotatorio para cemento típico.	17
<b>Figura 2.3</b>	Reacciones ocurridas durante el paso de la materia prima (crudo) a través del horno rotatorio.	27
<b>Figura 3.1</b>	Diagrama esquemático del procedimiento de preparación de los ladrillos.	53
<b>Figura 3.2</b>	Prueba de resistencia a la compresión.	56
<b>Figura 3.3</b>	Prueba de modulo de ruptura en frío.	57
<b>Figura 3.4</b>	Imágenes de la prueba en secuencia del módulo de ruptura en caliente.	59
<b>Figura 3.5</b>	Probeta colocada para la prueba de resistencia a la flexión.	60
<b>Figura 3.6</b>	Crisol retirado del horno después de la prueba realizada con harina en su interior.	62
<b>Figura 3.7</b>	Arreglo de los ladrillos dentro de una coraza cilíndrica para la simulación de un horno rotatorio.	63
<b>Figura 3.8</b>	Imagen del horno durante la prueba dinámica.	64
<b>Figura 4.1</b>	Difractograma de la mezcla M (MgO)-Zirconato de calcio CZ (CaZrO <sub>3</sub> ).	66
<b>Figura 4.2</b>	Micrografía de los cristales de la mezcla Magnesia-Zirconato de calcio.	67
<b>Figura 4.3</b>	Resultados del análisis por EDS correspondientes a la mezcla Magnesia-zirconato de calcio.	68
<b>Figura 4.4</b>	Patrón de difracción de la hercinita. H (FeAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ).	69
<b>Figura 4.5</b>	Morfología presentada por la hercinita.	70

---

---

<b>Figura 4.6</b> Resultados del análisis mediante EDS a la hercinita.	70
<b>Figura 4.7.</b> Patrón de difracción del óxido de magnesio utilizado para este trabajo. M (MgO).	72
<b>Figura 4.8</b> Micrografía de la muestra de MgO utilizada para la elaboración de los ladrillos.	73
<b>Figura 4.9</b> Resultados del análisis por EDS al área determinada por la Figura 4.8.	73
<b>Figura 4.10</b> Patrón de difracción de la zirconia. Z (ZrO <sub>2</sub> ).	75
<b>Figura 4.11</b> Patrón de difracción de la harina cruda para clínker. CaC (CaCO <sub>3</sub> ), S (SiO <sub>2</sub> ).	76
<b>Figura 4.12</b> Micrografía de la muestra de clínker después de ser utilizada en la prueba.	77
<b>Figura 4.13</b> Espectrometría de rayos X del área mostrada en la Figura 4.12.	78
<b>Figura 4.14</b> Espectro del análisis puntual realizado a la muestra de clínker.	78
<b>Figura 4.15</b> Microestructura de la muestra de la formulación base (sin hercinita) posterior al proceso de sinterizado. 1 (MgO) y 2 (CaZrO <sub>3</sub> ).	79
<b>Figura 4.16</b> Análisis mediante EDS de la muestra presentada en la Figura 4.15.	80
<b>Figura 4.17</b> Mapeo general, se muestra la distribución de elementos que componen la formulación A.	81
<b>Figura 4.18</b> Microestructura de la formulación A (2.5 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado. 1 (MgO) y 2 (CaZrO <sub>3</sub> ).	82
<b>Figura 4.19</b> Microestructura de la formulación B (3.6 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado 500X.	83
<b>Figura 4.20</b> Microestructura de la formulación C (4.8 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado. 1 (MgO) y 2 (CaZrO <sub>3</sub> )	83

---

<b>Figura 4.21</b> Microestructura de la formulación D (6.0 % hercinita) posterior al proceso de sinterizado 1 (MgO) y 2 (CaZrO <sub>3</sub> ).	84
<b>Figura 4.22</b> Detección de hercinita en la micrografía de la muestra de la formulación C (4.6% hercinita) mediante análisis puntual.	85
<b>Figura 4.23</b> Análisis puntual mediante EDS de muestra de la formulación C en las fronteras de grano; se observa la presencia de hercinita.	85
<b>Figura 4.24</b> Comparativo de los patrones de difracción de las cinco formulaciones posterior a su sinterizado.	86
<b>Figura 4.25</b> Tendencia gráfica de los valores de densidad en verde obtenidos para las diferentes formulaciones.	88
<b>Figura 4.26</b> Tendencia gráfica de los valores de densidad de quemado obtenidos para las diferentes formulaciones.	89
<b>Figura 4.27</b> Valores de densidad aparente obtenidos para las diferentes formulaciones.	91
<b>Figura 4.28</b> Valores de porosidad aparente obtenidos para las diferentes formulaciones.	93
<b>Figura 4.29</b> Valores promedio de la resistencia a la compresión de las formulaciones.	94
<b>Figura 4.30</b> Comparación de los valores promedio del módulo de ruptura en frío de las formulaciones.	96
<b>Figura 4.31</b> Comparación de los valores promedio del módulo de ruptura en caliente de las formulaciones.	98
<b>Figura 4.32</b> Comparación de los valores promedio de la flexibilidad mostrada por las formulaciones.	99
<b>Figura 4.33</b> Micrografía mediante técnica de electrones retrodispersados de la parte seccionada de la formulación base.	100
<b>Figura 4.34</b> Análisis químico del mapeo general perteneciente a la muestra de formulación base.	101

---

<b>Figura 4.35</b> Micrografía de mayor magnificación perteneciente a la formulación base.	101
<b>Figura 4.36</b> Micrografía del corte transversal de la muestra de Formulación A (2.5% hercinita).	102
<b>Figura 4.37</b> Micrografía de la formulación A; tres fases principales.	103
<b>Figura 4.38</b> Análisis puntual de la fase correspondiente al MgO (oscura).	103
<b>Figura 4.39</b> Análisis puntual de la fase correspondiente al CaZrO <sub>3</sub> (clara).	104
<b>Figura 4.40</b> Análisis puntual de la fase correspondiente a la hercinita (gris claro).	104
<b>Figura 4.41</b> Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación B (3.6% hercinita).	105
<b>Figura 4.42</b> Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación C (4.6% hercinita).	105
<b>Figura 4.43</b> Microestructura del extremo inferior de la muestra de la formulación C (4.6% hercinita).	106
<b>Figura 4.44</b> Análisis químico obtenido por mapeo del extremo inferior de la muestra de la formulación C.	106
<b>Figura 4.45</b> Micrografías correspondientes a la formulación D (6.0 % hercinita).	107
<b>Figura 4.46</b> Horno piloto al momento de la prueba.	109
<b>Figura 4.47</b> Micrografía del corte transversal de la muestra de formulación A.	110
<b>Figura 4.48</b> Micrografía del corte transversal del extremo superior de la muestra de formulación D.	110
<b>Figura 4.49</b> Análisis mediante EDS general de la muestra del ladrillo de la formulación A.	111

**Figura 4.50** Análisis químico obtenido por mapeo de la muestra de la formulación D. 112

---

	<b>Descripción</b>	página
<b>Tabla 3.1.</b>	Composiciones de las formulaciones utilizadas.	49
<b>Tabla 3.2.</b>	Distribución granulométrica de los materiales utilizados.	51
<b>Tabla 3.3.</b>	Peso por materia prima para cada formulación (60kg).	52
<b>Tabla 4.1.</b>	Resultados del análisis químico por FRX.	65
<b>Tabla 4.2.</b>	Resultados del análisis realizados a la hercinita.	68
<b>Tabla 4.3.</b>	Resultados del análisis realizados por RHI a la magnesia.	71
<b>Tabla 4.4.</b>	Resultados del análisis realizados a la zirconia.	74
<b>Tabla 4.5.</b>	Resultados del análisis químico realizado a la harina cruda para clínker.	76
<b>Tabla 4.6.</b>	Promedio de los valores de densidad en verde.	87
<b>Tabla 4.7.</b>	Promedio de los valores de densidad de quemado.	89
<b>Tabla 4.8.</b>	Promedio de los valores de densidad aparente.	90
<b>Tabla 4.9.</b>	Promedio de los valores de porosidad aparente.	92
<b>Tabla 4.10.</b>	Promedio de los valores de compresión obtenidos en la prueba de resistencia a la compresión.	94
<b>Tabla 4.11.</b>	Valores promedio de ruptura en frío (C MOR) obtenidos en la prueba.	95
<b>Tabla 4.12.</b>	Valores promedio de ruptura en caliente (H MOR) obtenidos en la prueba	97
<b>Tabla 4.13.</b>	Valores promedio de la prueba de flexibilidad obtenida	99

---

Ecuación 2.1	22
Ecuación 2.2	23
Ecuación 3.1	54
Ecuación 3.2	55

1. [www.Ranews.info](http://www.Ranews.info); Evaluation of aggregates from MgOTiO<sub>2</sub>-CaO system used in refractories for burning zone of cement rotary kilns. Refractories Applications and News, Volume 11, Number 6 November/December 2006.
2. José Eulalio Contreras de León. Tesis de maestría (2003), Investigación sobre el efecto de la hercinita en la microestructura y propiedades de una combinación refractaria base MgO - CaZrO<sub>3</sub>.
3. Directores del capítulo Joel Bender y Jonathan P. Hellerstein. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo. vidrio, cerámica y materiales afines. vol 84.
4. Study of spent refractory waste recycling from metal manufacturers in Missouri. Resources Conservation and Recycling. H Fang, J.D Smith, K.D. Peaslee. p. 111-124 (1999).
5. C. A. Krause, Refractories: The Hidden Industry. American Ceramic Society, Columbus, OH, (1987).
6. G. Lewis, “Applications for Traditional Ceramics, Refractories”; pp. 895–918 in Engineered Materials Handbook, Vol. 4, Ceramics and Glasses. ASM International, Metals Park, OH,(1991).
7. Benett JP, Maginnis MA. Recycling/disposal issues of refractories. Eng. Sci. Proc. 1995; 16(1):127-41
8. Ana Ma. Rodríguez Luque. Memoria. Estudio Técnico Económico para la Fabricación de 1 000 000 de toneladas Anuales de Cemento Portland. (Junio 2005).
9. [www.continentalcement.com](http://www.continentalcement.com)–Continental Cement Company, LLC.; [www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7893342kSamW/native/789334.pdf](http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7893342kSamW/native/789334.pdf) y [www.environment.gov.au](http://www.environment.gov.au)
10. [www.afcp.org](http://www.afcp.org)
11. [www.understanding-cement.com](http://www.understanding-cement.com)
- 12 Czernin, W. Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, 2nd English Edition, published by Foreign Publications, New York, USA, p.13-30 (1980).
13. [ww.gich.com.hk](http://ww.gich.com.hk)
- 14 Wei, S.. Wenxi, H. and Panyong. M. Process Technology of Portland Cement. in Chinese, published by Polytechnic University Publishers. Wuhan. China. p. 6-83 (1990).

- 
15. Komatsu, H., Arai, M. and Ukawa, S. Current and future status of chrome-free bricks for rotary cement kilns. *Taikabutsu Overseas*, Vol. 19(4), 5-8 (2000).
  16. Bogue, R. H. *The Chemistry of Portland Cement*, 2nd Edition, published by Reinhold. New York, USA, p.793 (1955).
  17. Hewlett, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 41 th Edition, published by Arnold Publishers, London, Great British, p.95-239 (1998).
  18. S. Wright, "Cement Kiln Refractories," *World Cement*, Dec. p.2–16 (1994).
  19. Veitsch-Radex AG, "Process for the Production of Thermal Shock Resistant Magnesite Bricks," Austrian Pat. No. 158208-1932.
  20. J. S. Soady and S. Plint, "A Quantitative Thermal Shock Approach to the Development of Magnesia-Spinel Refractories for the Cement Kiln"; p. 309– 13 in UNITECR 91 (Aachen, Germany).
  21. T. Miller, D. Griffin, S. Ishii, and H. Kusnose, "The Development and Use of Dolomite–Zirconia Brick in Cement Rotary Kilns"; p. 623–39 in UNITCR 87 (Tokyo, Japan, 1987).
  22. Monica Adriana Trezza, Alberto Nestor Sian. *Materials Research, Estudio comparativo de Clinkers producidos con diferentes reemplazos de combustibles residuales*. Vol. 6. No. 2, p.295-303, (2003).
  23. Y. Kajita, F. Ozeki, and T. Honda, "The Present and Future of Chrome-Free Linings for Rotary Cement Kilns," *Journal. Tech. Assoc. Refractories.*, 20 [4] 266-270 (2000).
  24. P. Bartha and H. J. Klischat, "Present State of the Refractory Lining for Cement. Kilns," *CN Refractories*, 6 [3] p.31-38, (1999).
  25. P. Bartha, and J. Södje, "Degradation of Refractories in Rotary Cement Kilns Fired with Waste Fuels," *CN Refractories*, 5 p.62-71 (2001).
  26. W.S. Oliveira, *Refratários para Fornos de Cimento*, ABCP, São Paulo,(1997).
  27. T. Takata, K. Imai, K. Tokunaga, and T. Umezawa, "Magnesia-Spinel Brick With Stress Relaxation Capability For Tyre Region of Rotary Cement Kiln," *J. Tech. Assoc. Refract. Japan.*, 24 [3] 190-193 (2004).
  28. H. Komatsu, M. Arai and S. Ukawa, "Development of Magnesia-Spinel Bricks With High Resistivity Against Alkali Salts in Rotary Cement Kilns," *J. Tech. Assoc. Refract.*, 21 [3] 166-171 (2001).

- 
29. E. Kawamoto, N. Mimura, K. Shima and M. Loeffelholz, "Improvement of MgO-CaO Brick for Cement Rotary Kilns by ZrO<sub>2</sub> Addition," J. Tech. Assoc. Refract., 23 [4] 271-275 (2003).
30. P. Bartha, "Cement Rotary Kiln and Its Refractory Lining" Refractories Manual, Interceram, 1 14-17 (2004).
31. H. J. Klischat and G. Weibel, "Variation of Physical and Chemical Parameters as a Tool for the Development of Basic Refractory Bricks ," pp. 204-207. UNITECR Proceedings 99, (Berlin, Germany) German Refractories Association, Bonn, Germany (1999).
32. A. Samejima, M. Arai, S. Ukawa, T. Sasaki, T. Azuma, R. Sakai and S. Shikama, "Chrome-Free, Magnesia-Spinel Brick Used in Burning zone of Cement Rotary Kilns," J. Tech. Assoc. Refract., 23 [4] 280-285 (2003).
33. R. Prange, U. Bongers, J. Hartenstein and J. Stradtman, "Present State And Future Trends in the Use of Basic Refractories in Cement and Lime Kilns," pp. 248-255. UNITECR Proceedings 95, Japan, (1995).
34. Jawed, and Skalny. J. Alkalies in cement: Forms of alkalies and their effect on clinker formation. Cement and Concrete Research, Vol. 7(9), p.719-730 (1977).
35. Yamaguchi, A. Dolomite refractory and atmosphere in burning zone of cement kiln. Taikabutsu Overseas, Vol. 9(4), 3-11. (1989).
36. Barthel, H. and Muller. The influence of alkali oxide, sulphur and chlorine on the Wear of magnesia chrome bricks in rotary cement kilns. InterCeram.Special issue on Refractories, Vol. 33, 18-21 (1984).
37. Wang. J. 2.. Zhang. J. Y. and Chen X. F. Study on interaction between cement clinker and basic refractories, Refractories Vol. 27(6), 352-355 (1993).
38. Gonsalves, E. G., Duarte, K. A. and Brant, O.R.C.P. Magnesia spinel brick for cement rotary kilns. Am. Ceram. Soc. Bull., Vo1.72(2), 49-54 (1993).
39. Gonsalves, E. G., Wajdowicz. A. A. and Duarte, K. A. Recent improvement of a low permeability refractory brick for lower transition zone of rotary cement kiln. Proceedings of the International Svmposiurn on Refractories, Haikou, China, p.312-318 (1996).
40. Hiragushi, K., Shikano, H. and Ohishi, M. Cement Clinker Sticking Properties Of Basic Bricks In Cement Kilns. Taikabutsu Overseas, vol. 9(4), 15- 19 (1989).

- 
41. Yasuda, Y. and Takemoto, M. Influence of alkali oxide and sulfur on the Wear of dolomite bricks in cement kilns. *Taikabutsu Overseas*, Vol. 9(4), 30-32 (1989).
42. Harmut, Molinari. Magnesia Hercynite bricks: an innovative burnt basic refractory. *UNITECR 99* Pag. 201-203.
43. Komatsu, H. and Ukawa, S. Experimental method for evaluation of damages caused in bricks by condensed alkali salts in cement rotary kilns. *Taikabutsu Overseas*, Vol. 18(2), 12-18 (1998).
44. Kajita, Y., Ozeki, F., Kozuka, H., Honda, T. And Ota, S. New magnesia-spinel brick for cement rotary kiln utilizing waste as raw material and fuel in large quantity. *Proceedings of UNITECR'99*, Sept. 6-9, 1999, Berlin, Germany, p.208-211(1999).
45. Ohyama, T., Imai, K., Kanai, N., Takada, T., Kenmochi, and Kuswose, H. Influence of alkali salts on magnesia-spinel bricks for rotary cement kilns. *Journal of the Technical Association of Refractories. Japan*. Vol. 20(3) 184- 188 (2000). .
46. R. F. Ferguson, "A Review of the Literature on Laboratory Slag Tests for Refractories," *J. Am. Ceram. Soc.*, 11 [2] 90-98 (1928).
47. Radovanovic, S. V. "The reactions between zirconia from MgO Zirconia refractories and the compounds of Portland cement clinker". Kyoto, Japan. *UNITECR 95*. Vol. 2 pag. 223-239.
48. Coatability Of Cement Clinker On Basic Refractories. Ph.D. Thesis, GUO Zonaai, 2001. École Polytechnique De Montréal.
49. E. A. Coad-Pryor, "Notes on Pot Attack," *J. Soc. Glass Technol.*, 2, 285-95 (1918).
50. C. I. Rose, "A Proposed Method for Studying the Attack of Molten Slags and Glasses Upon Refractory Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 6 [11] 1242-47 (1923).
51. P. Cash, "Measuring Refractory Resistance to Hot Slags," *Ceram. Age*, 82 [8] 20-24 (1966).
52. James S. Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, New York College of Ceramics, Alfred University, Alfred N.Y, (1986).
53. [www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis\\_instrumental/rayosx/frx.html](http://www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html).
54. John B. Watchman, Zwi H. Kalman, *Characterization of materials*, (1993).
55. [www.dialnet.unirioja.es/servlet/articulo](http://www.dialnet.unirioja.es/servlet/articulo)

- 
56. ASTM C 830-00 Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum.
57. ASTM C 133-97 Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories.
58. ASTM C 583-95 Modulus of rupture of refractory materials at elevated temperatures.
59. ASTM C 768-99 Standard Practice for Drip Slag Testing Refractory Materials at High Temperature.
60. ASTM C 874-99 Standard Practice for Rotary Slag Testing of Refractory Materials.
61. Chesters J.H. (1973) Refractories: Production and properties. Published by the iron and steel institute.
62. [www.unido-icm.org](http://www.unido-icm.org) y [hercynita](http://hercynita) y [www.rhi-ag.com](http://www.rhi-ag.com)
63. [www.sarvesh.com/magnesitebricks.htm](http://www.sarvesh.com/magnesitebricks.htm)
64. Ito Katsunori (Shinagawa Refract. Co., Ltd.) Takemoto Mitsuteru (Shinagawa Refract. Co., Ltd.) Ogata Masanori (Shinagawa Refract. Co., Ltd., Tech. Dev. Div.) Recent trends in Cement Kiln Refractories, Shinagawa Technical Report, Japan Vol.No.43; Pag.45-58 (2000).
65. Contreras J. E. ; Castillo G. A. ; Rodriguez E. A. ; Das T. K.; Guzman A. M. ; Microstructure and properties of hercynite-magnesia-calcium zirconate refractory mixtures, Materials characterization, Elsevier Science, New York, NY, 2005, vol. 54, n°4-5, pp. 354-359.
66. [www.euromin.w3sites.net/mineraux/accueil.htm](http://www.euromin.w3sites.net/mineraux/accueil.htm), [www.si.edu](http://www.si.edu), [www.mineralminers.com](http://www.mineralminers.com), [www.palagems.com](http://www.palagems.com).
67. K.M. Donaldson, F.E. Ham, R.C. Francki and J.G. Schofield Hatch Associates Ltd.,2800 Speakman Drive, Design of Refractories and Bindings for Modern High-Productivity Pyrometallurgical Furnaces.
68. José Hernández Ramírez. Tesis de maestría 2002. Estudio de la síntesis de Fases zirconato de Calcio y Magnesia para su uso en presencia de Álcalis a alta temperatura.

69. [www.agcc.jp](http://www.agcc.jp)

70. A. Gomez Sanchez y A.G, Tomba Martinez., Resistencia a la Rotura en Compresión de Materiales Refractarios Monoliticos. Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia. (2003). Pag. 742-745.

71. [www.rescoproducts.com](http://www.rescoproducts.com)

72. [www.orientmineral.com](http://www.orientmineral.com)

73. [www.rhi-ag.com](http://www.rhi-ag.com)

74. Sara Serena, M. Antonia Sainz, Angel Caballero; Corrosion behavior of MgO/CaZrO<sub>3</sub> refractory matrix by clinker. Journal of the European Ceramic Society Vol. 24 p. 2399–2406 (2004).

75. González. E. R. Tesis de Maestría 2008. Estudio de la distribución granulométrica a escala industrial en los refractarios básicos de magnesita.

76. Rodríguez E. A. Tesis de Doctorado 2008. Desarrollo de un refractario basado de CaZrO<sub>3</sub> enriquecido con espinela MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> como nueva alternativa tecnológica para los hornos rotatorios.