

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE LA ESPINELA HERCINITA SOBRE LAS
PROPIEDADES DE UN REFRACTARIO MAGNESIA - DOLOMITA**

PRESENTA
ING. LEONEL DÍAZ TATO

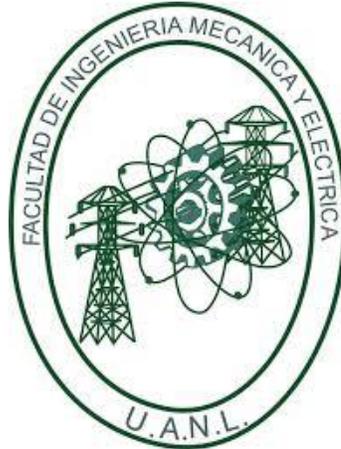
**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

FEBRERO 2020

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



**EFFECTO DE LA ADICIÓN DE LA ESPINELA HERCINITA SOBRE LAS
PROPIEDADES DE UN REFRACTARIO MAGNESIA - DOLOMITA**

PRESENTA

ING. LEONEL DÍAZ TATO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

FEBRERO 2020



UANL

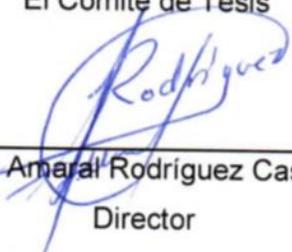
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

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

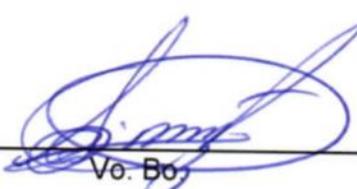
Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Efecto de la adición de la espinela hercinita sobre las propiedades de un refractario magnesia - dolomita”** realizada por el alumno(a) Leonel Díaz Tato, con número de matrícula 1940817, sea aceptada para su defensa como opción al grado de “Maestría en Ciencias de la Ingeniería con Orientación en Materiales.

El Comité de Tesis


Dr. Edén Amara Rodríguez Castellanos
Director


Dr. José Eulalio Contreras de León
Co-director


Dra. Ana María Arato Tovar
Revisor


Vo. Bo.
Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado



San Nicolás de los Garza, Nuevo León, “12 de febrero de 2020”

Dedicatoria

A mi familia.

Mi madre María Esther Tato Soto, mi padre Leonardo Díaz Sánchez, mi esposa María del Carmen Toledo Muñoz, por el apoyo y la confianza que me han dado a lo largo de cada uno de las etapas de mi vida y especialmente en la finalización de mi Maestría. Agradezco infinitamente el siempre estar ahí para mí, animarme, por siempre creer en mí, por demostrarme que puedo seguir adelante y que con esfuerzo y dedicación puedo lograr mis objetivos.

Agradecimientos

En primer lugar, deseo expresar mis agradecimientos a mi Director de tesis, Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellano y a mi Co Director de tesis, Dr. José Eulalio Contreras de León y mi revisora la Dra. Ana María Arato Tovar, gracias por su dedicación, motivación y paciencia, por la dirección y el rigor. Gracias por el continuo apoyo que han brindado a este trabajo, por su orientación y constante atención, sin ellos, el llegar hasta este punto no hubiera sido posible. Juntos han hecho posible lo que constantemente llegue a ver inalcanzable, con su apoyo han facilitado lo difícil. Ha sido un gran privilegio el haber contado con sus consejos, su ayuda y guía a lo largo de este camino.

Gracias a mi familia, a mis padres, mi esposa, porque con ellos he compartido una vida buena y feliz, llena de apoyo y motivación. Gracias por ser siempre mi apoyo en los buenos y malos momentos, por confiar siempre en mí y mis decisiones.

Gracias a mis amigos, que me han animado, me han mostrado un gran apoyo en momentos difíciles de mi vida universitaria y laboral. Gracias por siempre estar ahí para mí. En especial agradezco al M.C. Jesús Fernando López Perales por todo el apoyo y amistad brindada en esta etapa de mi vida.

A las grandes personas que he conocido a lo largo de mi carrera universitaria, docentes y compañeros, a cada persona que me ha dejado una gran enseñanza, han marcado mi vida, me han motivado a seguir siempre adelante y dar lo mejor de mí.

Prólogo

En tiempos modernos, el mejoramiento de materiales en aplicaciones que se creían obsoletas ha tenido un gran resurgimiento. Esta tendencia no ha sido ajena al área cerámica en especial a los materiales refractarios; por lo que han emergido nuevas técnicas para mejorar a los materiales tradicionales.

A lo largo de su existencia, los refractarios dolomíticos aplicados a la industria de la producción del cemento han experimentado fenómenos que han conllevado a la disminución de su utilización. Particularmente, el fenómeno de hidratación en los ladrillos dolomíticos desmerita drásticamente a todas aquellas sobresalientes propiedades que estos ladrillos presentan (costo razonable de producción, buena compatibilidad con el clínker de cemento, lo que le provee buena adherencia de costra, materias primas extensamente disponibles).

Considerando lo anteriormente descrito, el procesamiento de materiales refractarios con alta eficiencia es uno de los grandes desafíos con los que la ingeniería en materiales y la ingeniería cerámica se enfrenta constantemente.

La relevancia de este trabajo radica en la adición de la espinela hercinita en refractarios dolomíticos, supone un paso adelante para el resurgimiento de estos materiales destinados en la fabricación de la industria del cemento con características amigables. Prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación el reforzamiento de la matriz dolomítica mediante la adición de hercinita para aplicaciones en la industria del cemento, lo que representa un área de oportunidad latente e importante en la búsqueda de incrementar las propiedades de las matrices refractarias dolomíticas, con la finalidad de obtener productos confiables y con un mejor desempeño en servicio.

Me siento honrado, por la oportunidad de dirigir la tesis del estudiante Leonel Díaz Tato quien, consiente de las problemáticas de la industria refractaria eligió un

proyecto de investigación que pudiera tener repercusiones directas y positivas para revertir los daños en los refractarios dolomíticos por fenómenos de hidratación y mejorar sus propiedades en general.

Edén Amaral Rodríguez Castellanos.

Ciudad Universitaria

Febrero 2020

Índice

Dedicatoria	i
Agradecimientos	ii
Prólogo	iii
Índice	iv
Resumen	vii
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Hipótesis	3
1.2 Objetivo principal.....	3
1.3 Objetivos Específicos	4
1.4 Justificación.....	4
Capítulo 2	6
Revisión de literatura	6
2.1 Introducción.....	6
2.2 Refractarios.....	6
2.3 Clasificación de los materiales refractarios	7
2.4 Materiales refractarios.....	8
2.4.1 Preparación de las materias primas.....	8
2.4.2 Molienda o trituración.....	8
2.4.3 Mezclado de materias primas	9
2.4.4 Uso de aditivos	10
2.4.5 Conformado	11
2.4.6 Secado.....	13
2.4.7 Sinterización	13
2.4.8 Temperizado	15
2.4.9 Empaquetado.....	16
2.5 Refractarios amigables con el medioambiente.....	16
2.6 Antecedentes de investigaciones.....	18
2.7 Dolomita: Propiedades y estructura	21

2.7.1 Dolomita: su uso en la industria para la elaboración de materiales refractarios.....	24
2.8 El óxido de magnesio.....	24
2.9 Espinela Hercinita: Propiedades y estructura.....	26
2.10 Las ligas cerámicas en materiales refractarios.....	28
2.11 Refractarios en la industria del cemento.....	29
2.12 Tipos de hornos para clínker de cemento.....	31
2.12.1 Hornos verticales.....	32
2.12.2 Hornos rotatorios.....	34
2.13 Funcionamiento del horno rotatorio para cemento.....	36
2.14 Formación de clínker dentro del horno rotatorio.....	37
2.14.1 Clínker y sus parámetros composicionales.....	40
2.15 Conclusiones del capítulo.....	42
Capítulo 3.....	43
Metodología Experimental.....	43
3.1 Introducción.....	43
3.2 Técnicas y equipos de caracterización.....	43
3.2.1 Caracterización de las materias primas mediante análisis químico (fluorescencia de rayos X).....	43
3.2.1.1 Análisis químico del MgO.....	44
3.2.1.2 Análisis químico de la Dolomita.....	45
3.2.1.3 Análisis químico de la Hercinita.....	45
3.3.1 Caracterización de las materias primas mediante difracción de rayos x (DRX).....	46
3.3.1.1 Difracción de rayos de X del MgO.....	47
3.3.1.2 Difracción de rayos de X de la Dolomita.....	48
3.3.1.2 Difracción de rayos X de la Hercinita.....	49
3.4.1 Microscopía electrónica de barrido.....	50
3.5 Molienda y tamizado de la materia prima.....	51
3.6 Diseño de experimentos.....	54
3.7 Prensado uniaxial.....	55
3.8 Sinterizado de las probetas experimentales.....	57
3.9 Caracterización de las probetas experimentales refractarias.....	58

3.10.1 Propiedades físicas.....	58
3.10.1.1 Densidad aparente	59
3.10.1.2 Porosidad	60
3.10.1.3 Resistencia a la hidratación.....	61
3.10.2 Pruebas mecánicas	62
3.10.2.1 Resistencia a la compresión en frío.....	63
3.10.2.2 Microdureza.....	64
3.9.1 Caracterización microestructural (Microscopía electrónica de barrido)..	66
3.9.2 Caracterización mediante difracción de rayos X.....	66
3.9.3 Caracterización mediante espectroscopía Raman.....	67
3.11 Conclusiones del capítulo	67
Capítulo 4.....	68
Análisis y discusión de resultados.....	68
4.1 Introducción.....	68
4.2 Difracción de rayos x de las probetas sinterizadas	68
4.3 Propiedades microestructurales y físicas de las probetas sinterizadas	70
4.3.1 Análisis microestructural y de fases.....	70
4.3.2 Densificación.....	77
4.3.3 Densidad y porosidad aparente de las probetas sinterizadas.....	79
4.3.4 Resistencia a la hidratación de las probetas experimentales	81
4.4 Propiedades mecánicas de las probetas sinterizadas.	86
4.4.1 Resistencia a la compresión en frío.	86
4.4.2 Microdureza.	89
4.5 Conclusiones del Capítulo.....	92
5.Conclusiones	93
6.Recomendaciones.....	95
7.Referencias Bibliográficas	96
8.Índice de Figuras	101
9.Índice de Tablas	104

Resumen

En los últimos años los refractarios libres de cromo se han venido estudiando para el revestimiento de los hornos rotatorios en la producción del clínker de cemento. Para este tipo de hornos rotatorios para la producción de cemento, el material refractario base es seleccionado teniendo en cuenta el perfil de temperatura y la carga química con respecto a la característica química de la alimentación del horno. Debido a la alta refractariedad altos puntos de fusión y el bajo potencial de reacción química con el clínker de cemento altamente básico, la magnesia (MgO) y la cal (CaO) proporcionada por la dolomita son materias primas bases muy apropiadas para áreas de alta carga térmica en hornos rotatorios para la producción de cemento.

Sin embargo, la alta fragilidad y porosidad de la magnesia y la susceptibilidad de la dolomita a la hidratación son grandes problemas que se presentan a la hora de utilizar estos ladrillos en la industria. Los investigadores han dirigido sus estudios hacia la incorporación de nano y micropartículas de diferentes composiciones refractarias para darle una solución a estos inconvenientes.

La presente investigación va dirigida hacia la obtención de mejoras en estas cuestiones mencionadas. Se desarrollaron ocho combinaciones refractarias, a nivel laboratorio, basadas en matrices de MgO y dolomita. A dos de las combinaciones no le fue adicionado el espinel hercinita (FeAl_2O_4), y fueron nombradas como bases. Para la elaboración de sus composiciones se tomaron como referencias las formulaciones más comúnmente utilizadas en la industria. La idea de tener dos formulaciones bases nos permite comparar si hay mejoras en los resultados obtenidos.

Para las restantes 6 muestras se les fue aumentando el porcentaje de hercinita desde 1 hasta 15%. Por medio de una prensa hidráulica fueron compactados 8

probetas cilíndricas de las 8 combinaciones diferentes, para obtener un total de 64 muestras. Posteriormente, fueron secadas y sinterizados a 1600°C en un horno de laboratorio de alta temperatura.

Las probetas cilíndricas fueron caracterizadas mediante técnicas de DRX, MEB y espectroscopia Raman, las cuales nos sirvieron para identificar fases y obtener características de morfología microestructural. Se realizaron tres pruebas físicas y dos pruebas mecánicas a las probetas experimentales, teniendo como referencia los estándares de la ASTM. Las pruebas físicas realizadas fueron importantes para anticipar el desempeño de las probetas experimentales. Porosidad, densidad y resistencia a la hidratación fueron evaluados. Las pruebas mecánicas corroboraron las mejoras obtenidas mediante la adición de hercinita, y estas fueron: resistencia a la compresión en frío y microdureza.

Los resultados obtenidos, indican que el sistema refractario, magnesia-dolomita con micropartículas de la espinela hercinita, son candidatos prometedores para la elaboración de ladrillos para la zona de sinterización de hornos rotatorios de cemento.

Capítulo 1

Introducción

Actualmente, el procesamiento de materiales refractarios con alta eficiencia es uno de los grandes desafíos con los que la ingeniería en materiales y la ingeniería cerámica se enfrenta constantemente. La atención especial prestada a este sector radica en la gran cantidad de ventajas que traería consigo la obtención de productos más confiables y duraderos para los procesos donde se involucran principalmente altas temperaturas, entre otras exigencias.

Por otro lado, el cemento es uno de los productos más consumidos por el hombre en el mundo; de hecho, es la segunda sustancia más consumida por el hombre, solo por detrás del agua. En forma general, hablar de cemento nos remonta a la sencilla y a la vez compleja conceptualización de un proceso tecnológico que involucra alta temperatura y que transforma materias primas ricas en SiO_2 , CaO , Al_2O_3 y Fe_2O_3 en silicatos de calcio y fases de aluminatos.

La producción de clínker en los hornos rotatorios para la producción de cemento, implica temperaturas de alrededor de los 1500°C , ambientes básicos agresivos y atmósferas con alto contenido de azufre que puede modificar fuertemente la microestructura y la composición de las fases de los refractarios en la zona de trabajo (cara caliente del refractario).

En los últimos años, con la creciente demanda de cemento de alta pureza, la conciencia de la protección del medio ambiente y la escasez de recursos, han hecho que en la industria refractaria resurja el interés por los materiales de magnesia-dolomita, ya que son uno de los refractarios más atractivos en el revestimiento de hornos de cemento debido a su alto potencial refractario, alta compatibilidad química con el clínker de cemento, bajo costo y altas reservas de sus minerales.

Los ladrillos refractarios de magnesia-dolomita son productos alcalinos compuestos de mineral de dolomita calcinada o sinterizada $[\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2]$ mezclado con resina, u otros aditivos. El alto porcentaje de magnesia (MgO) con alrededor del 40 % en peso en la estructura de la dolomita, conduce a buenas propiedades, tales como: alta resistencia a la corrosión en contra del clínker fundido, alta refractariedad, así como una buena resistencia a la abrasión [1][2]. Sin embargo, los refractarios de magnesia-dolomita presentan una desventaja, debido a la baja resistencia a la hidratación. En estos refractarios, la fase cal (CaO) en la microestructura reacciona fácil y rápidamente con la humedad en la atmósfera formando la fase hidróxido de calcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$, la cual es altamente expansiva. Esta reacción de hidratación ocurre principalmente en la superficie, durante el transporte o el almacenamiento de los ladrillos. Por lo tanto, la vida útil de los productos manufacturados en base a la dolomita se ve limitada [3].

Por otra parte, sabemos que muchas de las propiedades fundamentales para las aplicaciones de ingeniería de los materiales dependen en gran medida de la microestructura (por ejemplo, resistencia mecánica, constante dieléctrica, conductividad térmica y eléctrica, entre otras). El reforzamiento de un material cerámico a través de segundas fases cristalinas, es esperado que resulte en el aumento de propiedades y surgimiento de otras nuevas, las cuales incrementarán el desempeño del producto final en servicio.

Un mineral atractivo para la industria refractaria como fase de refuerzo en materiales refractarios resulta ser la espinela hercinita. La espinela hercinita, es una fase refractaria que ha sido reportada en literatura como una excelente liga cerámica, la cual provee sobresalientes características físicas y químicas al ladrillo refractario básico, resistencia contra álcalis, sulfatos, cloruros y fases del clínker; además de un buen desempeño térmico [4]. Así mismo, la hercinita conduce a una mejora en la flexibilidad estructural y de esta manera aumenta la capacidad de soportar la deformación mecánica. En los hornos de cemento rotatorios, la deformación elíptica de la carcasa del horno, junto con su rotación, conduce a una tensión impuesta por

el ciclo periódico. Bajo estas condiciones, los materiales refractarios con fragilidad reducida, tal como lo presenta la hercinita, son necesarios para incrementar las propiedades mecánicas.

Mediante el estudio exhaustivo llevado a cabo sobre refractarios dolomíticos en la industria del cemento, hemos corroborado que la adición de la espinela hercinita en dichas matrices refractarias, prácticamente no ha sido explorada, ni considerada como línea de investigación en el reforzamiento de la matriz dolomítica para aplicaciones en la industria del cemento, lo que representa una área de oportunidad latente e importante en la búsqueda de incrementar las propiedades de las matrices refractarias dolomíticas, con la finalidad de obtener productos confiables y con un mejor desempeño en servicio.

Es en este contexto, que el presente proyecto de investigación se centra en el estudio de un original concepto relacionado con el desarrollo de nuevas formulaciones refractarias base magnesia-dolomita mediante la utilización de espinela hercinita que presenten superiores propiedades a las que actualmente se producen de forma comercial.

1.1 Hipótesis

La precisa adición de la espinela hercinita inducirá un enlace cerámico en la matriz refractaria de magnesia–dolomita, que contribuirá al desarrollo de un cuerpo cerámico con nuevas y mejoradas propiedades en especial la resistencia contra la hidratación.

1.2 Objetivo principal

El objetivo principal de este proyecto de investigación es desarrollar nuevas composiciones refractarias de matriz magnesia-dolomita incorporando la espinela hercinita que presenten mejor desempeño que una matriz de magnesia-dolomita convencional.

De esta forma, esta tesis se enfocará en la evaluación a nivel laboratorio del efecto de la adición de la espinela hercinita en cuerpos cerámicos refractarios de matriz magnesia-dolomita mediante el estudio de sus propiedades físicas, mecánicas y microestructurales.

1.3 Objetivos Específicos

- Establecer parámetros de proceso confiables para la elaboración de probetas experimentales refractarias para evaluaciones de propiedades.
- Determinación de pruebas físicas y mecánicas (densidad, porosidad, resistencia a la hidratación, resistencia a la compresión y microdureza).
- Caracterización microestructural de las probetas experimentales sinterizadas mediante microscopía electrónica de barrido.
- Caracterización cristalográfica de las probetas experimentales sinterizadas esto mediante el uso de la técnica de difracción de rayos-X y espectroscopía Raman.

1.4 Justificación

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. Este trabajo responde a la oportunidad presentada para el seguimiento y complemento de investigaciones realizadas en años anteriores. Ya que desde hace tiempo se ha venido investigando sobre la inclusión de elementos en matrices de cerámicos refractarios, determinando sus propiedades físicas, químicas, mecánicas y termomecánicas. Sin embargo, no existe evidencia de alguna investigación donde se utilice el mineral espinel hercinita (FeAl_2O_4), específicamente en matrices refractarias de magnesia-dolomita. Por lo que esto, deja una brecha abierta a la investigación en el comportamiento de las propiedades de dicho refractario. Se espera una vez realizado el estudio, queden bien definidas

las principales propiedades que favorezcan la utilización de este refractario en la industria cementera.

Este proyecto, propone fortalecer la línea de investigación científica realizadas por la FIME-UANL dentro del Programa Doctoral de Ingeniería de Materiales en el campo de cerámicos y más específicamente en la cerámica refractaria a través del estudio de refractarios magnesia-dolomita con propiedades mejoradas.

Capítulo 2

Revisión de literatura

2.1 Introducción

Los refractarios juegan un papel importante en las industrias tales como: la metalúrgica, la de la fabricación de vidrio, cal y cemento, entre otras; en donde adoptan disímiles formas para revestir los interiores de hornos y otros dispositivos para procesar los materiales a altas temperaturas [5-6].

Muchos de los adelantos científicos y tecnológicos no habrían sido posibles, sin la existencia de los materiales refractarios. Existen procesos industriales que requieren altas temperaturas de trabajo y dependen completamente de un revestimiento refractario para su correcto funcionamiento; es por eso, que se dice que los refractarios tienen un carácter estratégico, ya que un refractario de calidad que necesite menos costos de mantenimiento, incrementará el tiempo de vida del proceso productivo, generando una mejor utilidad de la producción.

2.2 Refractarios

La ASTM C71 define a los refractarios, como materiales cerámicos no metálicos teniendo propiedades químicas y físicas, que los hacen aplicables para estructuras o componentes de sistemas que están expuestos a ambientes superiores a 1538 °C. También se definen, como aquellos materiales que deben tener un punto de fusión más alto que la temperatura de operación del horno en el cual se llevarán a cabo los diversos procesos. [7]. En la Figura 1 se muestran algunos ejemplos de ladrillos refractarios conformados.



Figura 1 Ladrillos refractarios conformados.

2.3 Clasificación de los materiales refractarios

Existen varias divisiones de los materiales refractarios pero las más ampliamente reconocidas son las que los clasifican y dividen en grupos:

- Según su composición química
- Según su proceso de manufactura

De acuerdo a su composición química son subdivididos en: ácidos (arcilla, zircón, sílice), neutros (carbón, cromita, alúmina, mullita, carburo de silicio,) y básicos (magnesia, dolomita, alúmina-magnesia-carbón, cromo-magnesia, magnesia-carbón, magnesia-cromo), etc.

De acuerdo a su proceso de manufactura se subdividen en dos categorías: la primera categoría se refiere a los refractarios que tienen forma, los cuales 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 y luego son quemados en servicio. La segunda categoría comprende a los

refractarios que carecen de forma incluyendo morteros, concretos entre otros. Los refractarios sin forma, también conocidos como monolíticos, son polvos que durante la etapa de instalación son aplicados mediante pistolas, por inyección, vaciados o por vibración.

2.4 Materiales refractarios

Son diferentes las maneras de obtener un material refractario de acuerdo a su proceso de elaboración. Se pueden obtener con forma o sin forma, a continuación, se presenta el proceso de manufactura para la obtención de refractarios con forma.

2.4.1 Preparación de las materias primas

Por lo general, las materias primas son de origen natural y proceden directamente de algunas minas. Una vez extraída la materia prima natural de la mina, se procede a su lavado, con el fin de eliminar materiales solubles que puedan actuar como posibles fundentes y que, por lo tanto, disminuirán las propiedades refractarias del producto a fabricar.

2.4.2 Molienda o trituración

Los aspectos fundamentales para la elección apropiada del equipo de molienda o trituración son la dureza y la maleabilidad del material a moler, el grado de fragmentación prevista, la forma de grano y otros de carácter similar. La intensidad de la molienda y la forma de llevarla a efecto dependen de la forma y tamaño de grano deseados [8]. En la Figura 2 se muestran equipos para el triturado y molienda de materias primas.

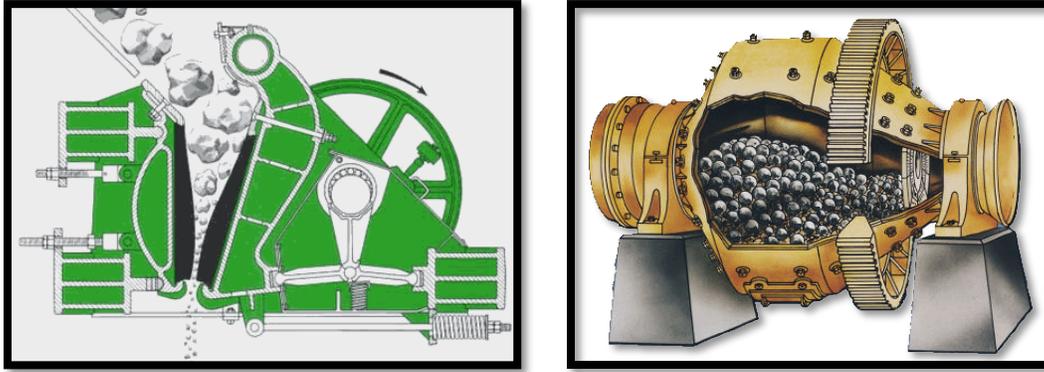


Figura 2 Equipos industriales que se utilizan para moler la materia prima
a) Trituradora de quijadas, b) Molino de bolas.

2.4.3 Mezclado de materias primas

Para la preparación de la mezcla se añaden los componentes en un mezclador (ver Figura 3), según el porcentaje de materia prima indicada y la fórmula de la granulometría (ya que los aspectos físicos de un material refractario se determinan en gran medida por la estructura granular). Se añade un aglutinante y después se procede a la homogeneización que suele ser normalmente en mezcladores discontinuos.



Figura 3 Mezclador de polvos cerámicos.

En general se necesita un mínimo de dos fracciones granulométricas: una base y otra u otras destinadas a rellenar los huecos dejados, esto con el objeto de tener un material denso después del proceso de sinterizado [8].

En circunstancias normales, hoy en día se mezclan cuatro fracciones de granulado: grueso, medio, fino e impalpable, con los que se consiguen las propiedades deseadas para el ladrillo refractario. El tamaño base (gruesos) de las partículas influye sobre la resistencia térmica y mecánica de la pieza y debe ser objeto de estudio en cada caso. En general, al crecer el tamaño base es mayor la resistencia pirosfópica (resistir temperaturas igual o superior a 1500°C sin fundir o reblandecer) y también se tiene mayor porosidad y menor resistencia mecánica. En la práctica el tamaño base suele estar comprendido entre 1 y 5 mm.

La mezcla de las fracciones granulométricas y su dosificación tienen como objetivo, la obtención de una distribución granulométrica y porcentaje de tamaños, tal que den lugar al menor número posible de huecos entre ellos, después de la compactación mediante el prensado. A mayor compactación, menor volumen de huecos y, por tanto, menor porosidad, que será más fácil de eliminar en el posterior proceso de sinterizado, el cual determina la porosidad final del producto [8].

2.4.4 Uso de aditivos

Para facilitar la homogénea distribución de los granos finos en la mezcla, se le añaden aditivos como un ligante o aglutinantes, que contribuyen también a dar más cohesión a la mezcla y le confieren una cierta plasticidad que ayuda de forma notable en su posterior conformado. En algunos casos, el ligante usado es simplemente agua, ya que esta permite poner en suspensión a las partículas, lo que conlleva a una mejor distribución y forma homogénea en la masa. En los casos en que no sea posible utilizar agua, se pueden adicionar aglutinantes, los cuales pueden ser orgánicos o inorgánicos, procurando que los mismos no contaminen, ni afecten a la composición química del material. Los aglomerantes inorgánicos más

usuales son: cal, silicato sódico, sulfato de magnesio, ácido fosfórico, fosfato de monoaluminio, cemento refractario, etc. y entre los orgánicos: alquitrán, almidón, melazas, parafinas, etc. [9].

2.4.5 Conformado

En el conformado de los cuerpos refractarios, en el caso de mezclas secas (humedad <10 %), es posible realizarlo en prensas, lo cual no es posible hacer con las mezclas plásticas (humedad >10 %), ya que lo impediría la incompresibilidad del agua. El prensado, además de permitir la conformación de las piezas, disminuye considerablemente la porosidad, quedando ésta, en algunos casos por debajo del 20% (norma importante en un refractario). A la pieza obtenida del prensado también se le conoce como pieza en verde, ya que no ha sido expuesta a temperatura.

El prensado uniaxial tiene por objeto la compactación de la mezcla dentro de un molde rígido aplicando la presión en una sola dirección por medio de un émbolo, o un pistón o un punzón rígido. Es un procedimiento de elevada capacidad de producción y fácil de automatizar [9].

Las etapas generales en el prensado son:

- Llenado de molde
- Compactación y conformado de la pieza
- Extracción de la pieza

La presión máxima de prensado usada en el prensado en seco está, comúnmente, en el rango de 20-200 MPa.

La alimentación, consiste en incorporar el material granular de fluidez elevada en la cavidad formada por el molde, este proceso se realiza mediante un mecanismo de deslizamiento y se dosifica volumétricamente.

Una vez realizado el llenado del molde, con el polvo cerámico de elevada fluidez y conteniendo los aditivos adecuados, empieza el proceso de la compactación o conformado. A continuación, el pistón superior se mueve hacia abajo entrando en la cavidad y se pre-comprime el polvo, comenzando el trabajo de compactación, produciéndose al mismo tiempo una eliminación del aire. Después, a medida que prosigue el prensado, tanto el pistón superior como inferior comprimen simultáneamente el polvo, cuando se mueven uno hacia el otro de forma independiente y sincronizada a sus posiciones predeterminadas.

Cuando se ha completado la compactación, la pieza posee tensiones residuales de compresión que la sujetan en la cavidad del molde. Después el pistón superior se retira y el inferior expulsa la pieza del molde mediante su empuje que supera las tensiones residuales de compresión [9].

El juego entre el molde y los pistones es de 10 a 25 μm cuando se prensan polvos con un tamaño alrededor de 100 μm . La pared del molde, algunas veces, se puede fabricar con cierta divergencia ($< 10 \mu\text{m}/\text{cm}$), con el fin de facilitar la extracción de la pieza.

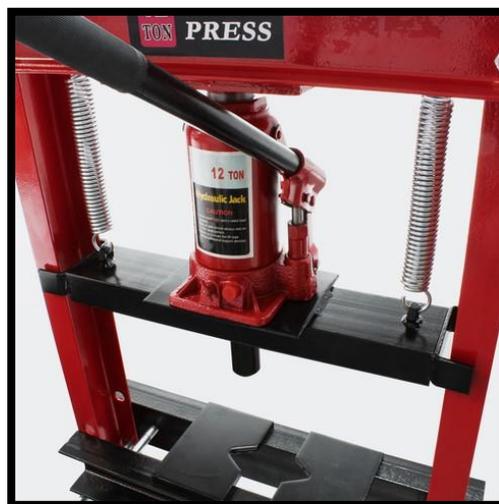


Figura 4 Prensa hidráulica para conformar probetas cerámicas.

2.4.6 Secado

El secado tiene por objeto eliminar el agua libre, no combinada, contenida en la pasta cruda e incorporada durante la preparación de las materias primas. Solamente las piezas moldeadas completamente secas pueden sinterizarse sin peligro de agrietamientos. El proceso de secado se efectúa normalmente a temperatura ligeramente superior a 100°C durante 12 a 24 horas.

El agua libre de la pasta puede diferenciarse, en agua de poro y agua intergranular. La eliminación por secado del agua intergranular afecta al volumen de la pieza en verde. El agua de poro debe eliminarse a temperaturas próximas a la de ebullición. Si su extracción se efectúa durante la sinterización, la elevada temperatura superficial de la pieza y su pequeña conductividad térmica, dará lugar a que la porción final de humedad sea eliminada a través de una capa sinterizada del material, lo que originará un mayor porcentaje de porosidad abierta en la pieza sinterizada [9].

2.4.7 Sinterización

Generalmente se define a la sinterización como un tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para incrementar la fuerza y la resistencia de la pieza creando enlaces fuertes entre las partículas (ver Figura 5). La sinterización puede ser también definida como un proceso por el cual se calientan a elevadas temperaturas las materias primas precalcinadas, a los efectos de lograr que se produzcan ciertas reacciones químicas y que se conformen los compuestos necesarios para la consolidación de las partículas y el posterior uso de la pieza; a esta temperatura de proceso se le conoce como temperatura de sinterización.

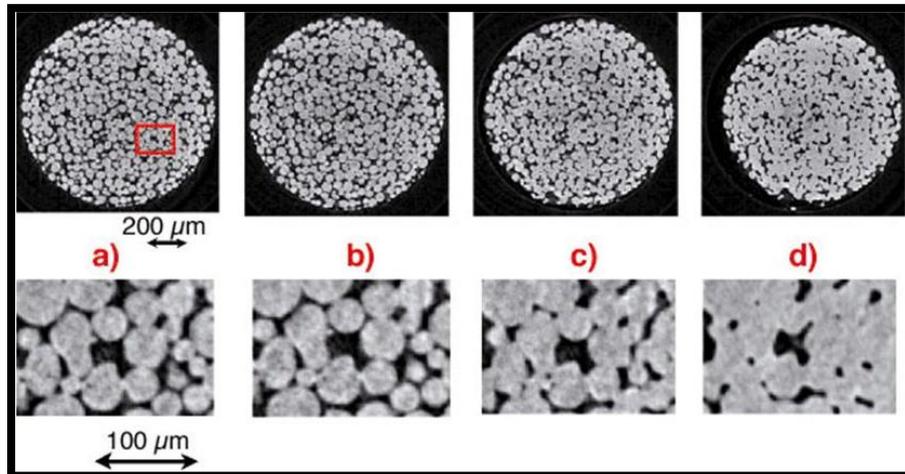


Figura 5 Evolución del sinterizado.

Para desarrollar la resistencia después del conformado o compactado de los polvos (adquirir las propiedades finales del componente ingenieril) que previamente fueron secados, se requiere un tratamiento a alta temperatura llamado sinterizado, el cual es un tratamiento térmico para enlazar las partículas entre sí en una estructura coherente y predominantemente sólida vía eventos de transporte de masa que ocurren extensamente a nivel atómico.

El sinterizado no comienza por lo regular hasta que la temperatura del producto exceda $1/2$ ó $2/3$ de la temperatura de fusión, la cual es suficiente para causar una significativa difusión atómica para el sinterizado en estado sólido o una significativa difusión y flujo viscoso cuando una fase líquida está presente o es producida por una reacción química [9].

Seis mecanismos distintos pueden contribuir a la sinterización de una masa consolidada de partículas cristalinas:

- (1) La difusión superficial.
- (2) La difusión de red desde la superficie.

- (3) El transporte de vapor.
- (4) La difusión por el límite de grano.
- (5) La difusión de red por el límite de grano.
- (6) El flujo plástico.

Solamente los mecanismos de 4 a 6 producen densificación, pero todos causan el crecimiento de los cuellos y tienen influencia sobre la velocidad de densificación. Cuando se tienen polvos compactados con tamaños micrométricos, teóricamente se ha dicho que se puede alcanzar hasta un 99 % de densidad después de un sinterizado con temperaturas acordes a las características del sistema de trabajo. La sinterización de un polvo compactado formado por diferentes partículas ultrafinas aglomeradas y polvo de tamaño de partícula más grande no aglomerado es remarcablemente diferente. Estas diferencias tienen un efecto fundamental sobre la estructura del material sinterizado.

2.4.8 Temperizado

En algunos refractarios, en especial los que tienen una composición base dolomita a la cual se le aglomera con alquitrán (para hacerlos más resistente al ataque químico por escoria), se le aplica un tratamiento térmico el cual recibe el nombre de temperizado.

El único fin de este tratamiento es distribuir uniformemente el alquitrán dentro de la estructura del refractario, convirtiéndolo en un producto carbonoso que cierra los poros internos del refractario. Esta temperatura por lo regular oscila entre 300°C y 350°C, dependiendo a que temperatura el alquitrán alcanza una viscosidad de 250 poises [8, 9].

2.4.9 Empaquetado

Previamente, cada material refractario es inspeccionado para hacer una adecuada selección y desechar (reciclar) los materiales que tienen algún defecto. En el empaque el material refractario es acomodado en tarimas de una forma apilada, procurando aislarlos del medio ambiente teniendo un cuidado especial con la humedad, esto se realiza con bolsas especiales, las cuales se les extrae el aire haciendo vacío.

2.5 Refractarios amigables con el medioambiente

Los nuevos procesos demandan mayores revestimientos refractarios de calidad superior, por tanto, surge la necesidad de utilizar materias primas de mayor calidad. Sílice, arena de circón, magnesita, dolomita y la arcilla refractaria comenzaron a usarse según las particularidades del proceso para el que se necesitaba el refractario.

Los refractarios convencionales de magnesia aglomerados con ligantes orgánicos fueron de los primeros en utilizarse, éstos poseen alta resistencia al ataque por escorias básicas y muy buenas propiedades desde el punto de vista mecánico, tales como alta resistencia a la compresión en frío y a temperaturas elevadas.

Los refractarios basados en la magnesia convencionales están constituidos por granos finos (50–500 micras) y gruesos (1–7 mm) de magnesia sinterizada obtenida por calcinación de minerales de magnesita ($MgCO_3$) y dolomita ($MgCO_3-CaCO_3$), aglomerados con ligantes orgánicos que evolucionan durante los tratamientos térmicos de temperizado (eliminación de volátiles a temperaturas de 200-300°C) y de coquizado (formación de enlaces C–C a temperaturas iguales o superiores a 900°C) [10].

Desde 1940, los ladrillos de cromo-magnesia fueron los más utilizados como materiales de revestimiento estándar para los hornos rotatorios de clínker debido a

su excelente rendimiento (conductividad térmica, resistencia al choque térmico y expansión térmica). Sin embargo, debido a la formación de cromo hexavalente durante la producción de clínker, el cual es soluble en agua, miscible con el suelo y agua y cancerígeno, el uso de ladrillos de cromo–magnesia están prohibidos en todo el mundo.

Se han desarrollados muchos estudios que exploran sustitutos libres de cromo para el ladrillo de magnesia. Algunas formulaciones libres de cromo que se han desarrollado para reemplazar las de $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ son: MgO-CaO , MgO-CaZrO_3 , $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ y $\text{MgO-FeAl}_2\text{O}_4$ [11]. Desafortunadamente, las propiedades de estos refractarios son inferiores a los de los ladrillos de magnesia–cromita.

Los materiales desarrollados con matriz 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 MgO y CaZrO_3 . Adicionalmente, el mineral refractario CaZrO_3 es altamente compatible con el CaO presente en la materia prima para la producción de clínker de cemento. Debido a estas propiedades, estos materiales han sido objeto de estudio [12].

También se han considerado los refractarios de MgO-CaO como un tipo de refractarios libres de cromo adecuado para sustituir el $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$. Estos ladrillos refractarios han estado jugando un papel crucial en diversas industrias debido a su grande ventaja como: estabilidad a altas temperaturas, baja expansión térmica, excelente resistencia al choque térmico, excelente rendimiento de erosión-corrosión a altas temperaturas, amplia disponibilidad de materias primas (muy baratas) y baja presión de vapor y termodinámica estabilidad en presencia de carbono en un compuesto óxido/carbono refractario [13].

Hoy en día se continúan investigando nuevas y prometedoras alternativas para el desarrollo de cerámicos refractarios con uso potencial en la industria del acero y del cemento.

2.6 Antecedentes de investigaciones

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. Los adelantos tecnológicos en refractarios involucran el uso de nanopartículas y micropartículas que reducen la temperatura de sinterización y subsecuentemente mejora las propiedades de la matriz cerámica.

Los antecedentes mostrados en este estudio exponen los resultados obtenidos de las diferentes vertientes a estudiar. Muestran un desarrollo en forma cronológica de las diferentes investigaciones en el campo de estas tecnologías aplicadas a los refractarios.

En el 2007 L. Caiyun *et al.* Realizan un estudio sobre el efecto de la adición de nanopartículas de ZrO_2 y la resistencia al choque térmico de los refractarios MgO-CaO. Los resultados mostraron que la resistencia a la sinterización y al choque térmico de Los refractarios de MgO-CaO se mejoraron obviamente al agregar nanopartículas de ZrO_2 . La adición óptima de nano- ZrO_2 fue del 6%.

En 2010 R. Rekha Das *et al.* Evalúan el efecto de la adición de micro y nanopartículas de la espinela $MgAl_2O_4$ en las propiedades de refractarios de base magnesia-carbono. Se observó que con la adición de 0,5 a 1% en peso de nanopartículas de la espinela $MgAl_2O_4$ hay una mejora del HMOR y TSI, además de un aumento de la resistencia a la oxidación y corrosión de escoria en comparación con el 10% en peso de espinela AR-78 agregada al ladrillo de matriz de MgO-C.

En 2012 R.R. Das *et al.* Investigan la influencia de la adición de espinela $MgAl_2O_4$ nanocrystalina en las propiedades de los refractario base MgO-C.se concluyo que Los ladrillos con nanoparticulas de $MgAl_2O_4$ agregadas a la matriz de MgO-C muestran mejores propiedades físicas y químicas avizorando aplicaciones potenciales tanto en la industria del acero, como en la del cemento y el vidrio. Esto Debido a un menor tamaños de los poros, mayor concentración de poros finos y mayor cantidad de retención de carbono.

En 2014 C. G. Rodríguez *et al.* Evalúan el efecto de la adición nanopartículas de Al_2O_3 y Fe_2O_3 .en la evolución Microestructural y fisicoquímica de una matriz compuesta base de magnesia. Como resultado, se encontró que la presencia del nano-óxido de hierro en la matriz de magnesia indujo la formación de la espinela de magnesioferrita, que mejora el proceso de sinterización. El nano-óxido de hierro también influyó en la estructura de unión a través de una mejora de unión directa. Por otra parte, la presencia de nano-alúmina en la matriz de magnesia induce la formación de espinela de aluminato de magnesio, lo que resulta en propiedades más bajas en Comparación con los obtenidos por adición de nano-óxido de hierro.

En el 2015 E.A. Rodríguez *et al.* desarrollan un estudio del efecto del contenido de hercinita en las propiedades del compuesto refractario de magnesia - zirconato de calcio. Se comprobó el efecto de diferentes contenidos de espinela ($FeAl_2O_4$) como un elastificador microestructural en la matriz refractaria que permite una mejora en la resistencia. La hercinita generalmente se ubicó en la matriz, los límites de los granos y los puntos triples en la microestructura debido a su baja temperatura de fusión en comparación con los puntos de fusión de MgO y $CaZrO_3$.Se realizó un ataque químico utilizando clínker y se pudo apreciar de que, a altas temperaturas, la hercinita tiende a descomponerse y disolverse en la matriz de magnesia o tiende a reaccionar con componentes de materia prima del clínker y enriquecer las fases de hierro.

En el 2016 Huizhong Zhao *et al.* Investigó el efecto del contenido de hercinita en las propiedades de una matriz refractaria de magnesia-espinela sinterizada en diferentes atmósferas. En donde se evidenció el efecto de la adición de hercinita en las propiedades, de matrices refractarias de magnesia – espinela, sinterizadas en diferentes atmósferas. Los refractarios compuestos de magnesia-espinela se prepararon a partir de magnesia de alta pureza y espinela presintetizada, además de hercinita. Los resultados mostraron la adición de 2-3% en peso de FeAl_2O_4 puede mejorar la sinterización y aumentar el coeficiente de conductividad térmica de la matriz refractaria. Además, que el sinterizado en atmósfera de Ar muestra la conductividad térmica más alta y la mejor combinación de propiedades en comparación a las otras atmósferas utilizadas.

En el 2017 Salman Ghasemi-Kahrizsangi *et al.* Realiza un estudio del impacto de la adición de nanopartículas de ZrSiO_4 en la microestructura y propiedades de los refractarios a base de dolomita. Los resultados mostraron que la densidad aparente, resistencia al aplastamiento en frío y la resistencia a la hidratación de las composiciones aumentó, esta última se alcanzan específicamente (1.16%) en peso debido a la generación de vacantes catiónicas en las fases CaO y MgO y debido a la generación de enlaces directos en la matriz.

En el 2018 Salman Ghasemi-Kahrizsangi *et al.* Realiza una evaluación comparativa del impacto de óxidos tetravalentes sobre el rendimiento de una matriz cerámica refractaria de dolomita-magnesia. En este estudio se evalúa el impacto de los óxidos tetravalentes de tamaño nanométrico [Zirconia (ZrO_2), Titania (TiO_2) y sílice (SiO_2)] sobre las propiedades y el rendimiento de la matriz dolomita-magnesia. Para este propósito, se agregan partículas de tamaño nanométrico de 0 a 2,5% en peso de ZrO_2 , TiO_2 y SiO_2 . Llegando a la conclusión de que los óxidos de tamaño nanométrico de ZrO_2 obtienen los más altos valores de propiedades físicas, mecánica y termomecánicas, así como de ser poseedores un mejor orden de la resistencia a la hidratación.

En el 2018 Hassan Gheisari *et al.* investiga el impacto de la adición de nano partículas de óxido de hierro (III) en las propiedades y la microestructura de una matriz refractaria magnesia - dolomita. Los resultados obtenidos muestran que las propiedades físicas y mecánicas tales como: densidad aparente, resistencia a la hidratación y resistencia al aplastamiento en frío aumentan considerablemente, mientras que la porosidad aparente disminuye. Esta tendencias de variación pueden deberse a la naturaleza de la calcia y la magnesia libre formando fases de bajo punto de fusión las cuales llenan las porosidades y huecos en la microestructura de la matriz.

2.7 Dolomita: Propiedades y estructura

La dolomita es un mineral compuesto de carbonato de calcio y magnesio $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$, se denomina de esa forma en honor a su descubridor, el geólogo francés Déodat Gratet de Dolomieu. Se produce por una sustitución de intercambio iónico del calcio por magnesio en la roca caliza (CaCO_3).

Como toda roca carbonatada, raramente son puras (monominerales), por lo que forman una serie de transición continua con las calizas, de manera que es posible encontrar cualquier relación Ca/Mg entre los términos de la calcita CaCO_3 y la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [14].

Su densidad es de 2.88-2.90 g/cm^3 , su coeficiente de dilatación térmica es de $3.2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ y su punto de fusión es aproximadamente 2200°C . La estructura cristalina de la dolomita tiene simetría hexagonal (romboédrica,) es similar a la estructura de una calcita en la que las capas pares de calcio se sustituyen por capas de magnesio [15].

De manera más simple se puede ver como una serie de láminas alternadas de periodicidad $\text{Ca}^{+2}\text{-CO}_3^{-2}$ $\text{Mg}^{+2}\text{-CO}_3^{-2}$ ubicadas verticalmente al eje c. Este alineamiento elimina el eje de simetría binario que intercepta los átomos de carbono

en la estructura de la calcita. Cada oxígeno del grupo carbonato se coordina con un calcio y un magnesio (ver Figura 6).

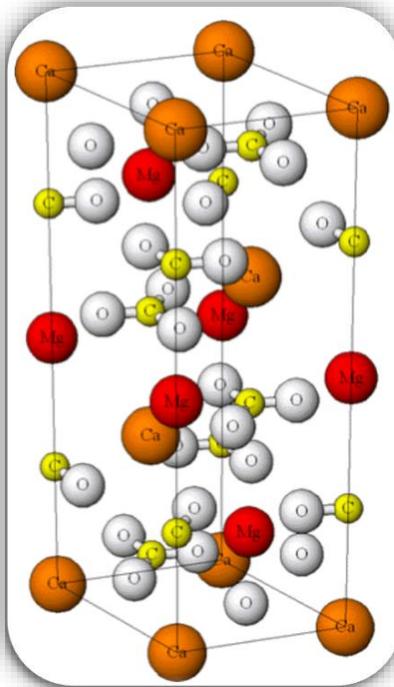


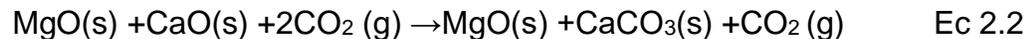
Figura 6 Estructura cristalina de la dolomita.

Los cationes están coordinados a seis oxígenos, cada uno de un grupo carbonato diferente. En el grupo CO₃, la distancia C-O, los ángulos C-O-C y la distancia O-O es consistente con la calcita, magnesita, y otros carbonatos romboédricos. La distancia mínima del átomo de oxígeno es de 0.018 Å [13].

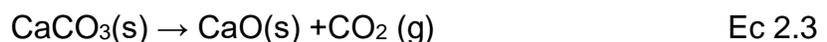
La descomposición térmica del mineral de dolomita ocurre en dos etapas. La red de dolomita se descompone a 700°C de acuerdo con las siguientes reacciones:



Como CaO (s) es inestable en presencia de CO₂ (g) a esta temperatura, CaCO₃ (s) se produce rápidamente:



El carbonato de calcio se descompone en CaO (s) y CO₂ (g) a una temperatura de hasta 900°C



A temperaturas entre 700 y 900°C, la dolomita se conoce como dolomita semicocida como una mezcla de CaO y MgO. A temperaturas superiores a 900°C, se forma un material duro a partir de la mezcla de CaO y MgO conocida como cal que es útil en el campo de los materiales de construcción. La dolomita se sinteriza a temperaturas superiores a 1200°C, lo que se demuestra al reducir la porosidad del 50% al 5%, la cristalización común de CaO y MgO, y la formación de cristales con un tamaño de aproximadamente 20 μm [16].

La dolomita calcinada a más de 900°C es conocida como doloma (CaO•MgO) y es el material con la forma más inerte, densa y estable posible. El uso de dolomitas calcinadas (doloma) como refractario tiene como aspecto positivo el elevado punto de fusión, ya que el eutéctico que presentan los óxidos que la forman, es superior a 2370°C. El aspecto negativo principal que presenta este material es que los granos grandes de CaO resultantes del proceso de sinterización, siguen siendo susceptibles a la hidratación. Esto representa un gran problema cuando el horno es enfriado hasta temperatura ambiente, por ejemplo, al realizar tareas de mantenimiento, el contenido de humedad del aire hidrata con facilidad a estos refractarios produciendo la degradación completa del material [17].

2.7.1 Dolomita: su uso en la industria para la elaboración de materiales refractarios

La dolomita tiene innumerables aplicaciones industriales, desde los áridos para la construcción hasta la industria química básica, incluso se usa como roca ornamental (mármoles dolomíticos), en la fabricación de materiales cerámicos, vidrios, pinturas, cargas blancas, refractarios, fundentes siderúrgicos y como corrector de acidez en los suelos agrícolas. Las especificaciones del mineral dependen del uso al que se destinen. En general en su composición química se encuentran como impurezas sílice, óxido de hierro, y alúmina.

La dolomita cruda se consume normalmente molida. Las especificaciones industriales de la dolomita cruda se refieren por lo general al índice de blancura, composición y tamaño de grano. Se comercializa dolomita pulverizada con distintos tamaños de partícula, y dolomita micronizada. La de más alto valor se obtiene por micronización, mediante un proceso complejo que exige varias etapas de trituración, molienda y separación granulométrica por cribado, ciclonado y filtrado.

La dolomita cruda se utiliza en la industria química, para la producción de cromatos y el refinado del azúcar. En la del vidrio, como estabilizante para disminuir la tendencia a la desvitrificación, en la industria cerámica, la dolomita en pequeñas cantidades actúa como fundente, y se usa también para la fabricación de fritas y esmaltes. En agricultura, se emplea para neutralizar suelos ácidos y como aporte de magnesio, como abrasivo, en el pulido de ciertos minerales [18].

2.8 El óxido de magnesio

El alto punto de fusión de 2800°C del óxido de magnesio (MgO), lo hace ser el principal componente utilizado como materia prima para la elaboración de ladrillos refractarios básicos. El enlace que se forma entre los átomos de magnesio y oxígeno es del tipo iónico, resultando, por lo tanto, de naturaleza fuerte y estable. La

magnesia es un compuesto cerámico cristalino, de modo que los átomos se encuentran ordenados según una celda base que se repite una y otra vez formando una red cristalina. La estructura cristalina de la magnesia en la que se encuentran ordenados los iones es una estructura cúbica centrada en las caras (ver Figura 7) Los iones oxígenos adoptan las posiciones de la red, mientras que los iones magnesio, mucho más pequeños (0.66\AA de radio frente a 1.40\AA de oxígeno) se colocan en los huecos octaédricos, dejando libres exclusivamente los huecos tetraédricos. La densidad calculada según datos de rayos-X, es 3.581 gr/cm^3 para la magnesia.

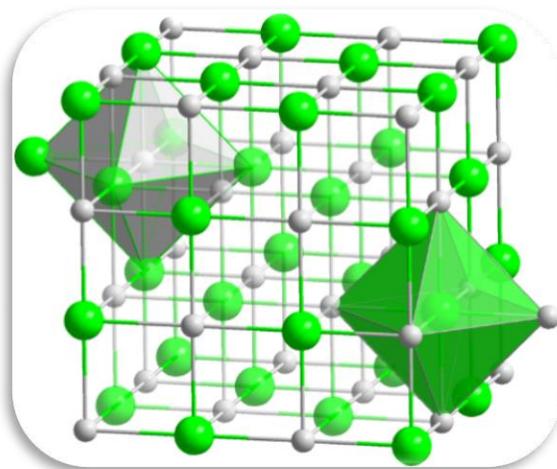


Figura 7 Estructura cristalina del óxido de magnesio.

El óxido de magnesio es extensamente usado en los dispositivos térmicos en la industria del acero o metales no ferrosos, así como también en otros sectores industriales donde los refractarios base magnesia son usados como revestimientos en los hornos rotatorios para cemento o como parte del regenerador del horno de vidrio [19].

Debido a la naturaleza química básica de la magnesia, los productos refractarios base magnesia tienen muy buena resistencia química a los agentes alcalinos y a las condiciones de operación, por lo tanto, estos productos son resistentes a escorias básicas, cal y clínker de cemento. Sin embargo, estos se corroen rápidamente en ambientes ácidos [20].

La mayor desventaja de los ladrillos de magnesia es su sensibilidad al esfuerzo principalmente causado por choque térmico, el cual es explicado por el alto coeficiente de expansión térmica de la periclasa, la fase mineral principal en los refractarios (α 25-1000°C \approx 13.5×10^{-6} °C⁻¹). Para la mayoría de los productos de magnesia, la resistencia al choque térmico es muy limitada y usualmente no soporta algunos cambios en aire. La solución tradicional a este problema, la cual ha permitido mejorar la resistencia del material para un cambio de temperatura repentino fue basado en la introducción de aditivos modificadores.

2.9 Espinela Hercinita: Propiedades y estructura.

La hercinita es un material de la familia espinela con fórmula $\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2\text{O}_4$ que se forma en la tierra bajo condiciones de altas temperaturas y presión, es encontrada como solución sólida en ambientes geológicos terrestres y en algunas rocas de origen extraterrestres también [21].

Los minerales tipo espinela, tal como la hercinita, pertenecen a un gran grupo de óxidos compuestos con una simetría cúbica (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$) y la fórmula química general de AB_2O_4 , donde A y B son cationes con valencia variable. En las espinelas naturales, generalmente A representa el catión divalente como Mg, Fe^{2+} , Zn, Mn^{2+} , mientras que B representa el catión trivalente como Al, Fe^{3+} , Cr y V ($\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$, llamadas 2-3 espinelas). Además, las espinelas naturales pueden albergar también cationes monovalentes y tetravalentes como Li, Ti^{4+} y Ge^{4+} , dando composiciones como $\text{A}^{4+}\text{B}_2^{2+}\text{O}_4$ y $\text{A}^{+}\text{B}_5^{3+}\text{O}_8$. Además, gracias a la flexibilidad de la estructura de la espinela en la gama de combinaciones de cationes y carga

catiónica, se ha reportado en literatura la síntesis de más de 150 espinelas basada en óxidos con composiciones alternas.

La simetría de la hercinita (ver Figura 8) se compone de la siguiente manera: los iones ferrosos (Fe^{2+}) ocupan Las posiciones 8a ($1/8, 1/8, 1/8$), mientras que el aluminio trivalente (Al^{3+}) se encuentra en los sitios Wyckoff 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) y el oxígeno (O_2) en las posiciones 32e ($1/4, 1/4, 1/4$) [22].

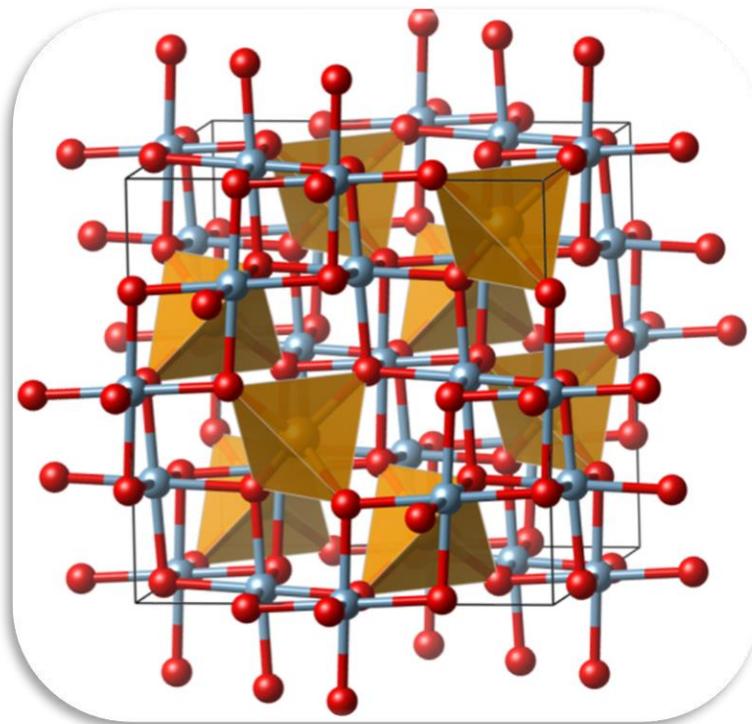


Figura 8 Estructura tipo espinela de la hercinita.

La hercinita posee una densidad de 4.26 g/cm^3 y un punto de fusión de 1780°C , por lo que la convierte en un material altamente refractario; además de una excelente resistencia mecánica a temperatura ambiente y elevada, resistencia a la corrosión, erosión, resistencia a la abrasión y resistencia al desprendimiento térmico.

La hercinita es sumamente atractiva por su reconocida característica de ser una espinela activa; es decir, ésta tiene la capacidad de difundir iones metálicos (Fe^{2+}),

los cuales son más deformables y dúctiles, promoviendo un aumento en la flexibilidad de la matriz refractaria. Así mismo, el valor de su coeficiente de expansión térmica diferente al de la matriz refractaria, crea una zona de tensión y microgrietas alrededor del grano, siendo estas microgrietas capaces de desviar o puentear grietas mayores producidas por el choque térmico [23].

Las principales áreas de aplicación de esta espinela como material refractario son las zonas de combustión y transición de los hornos rotatorios para la producción de cemento, las paredes laterales y el fondo de cucharones de acero y el trabajo de verificación de los regeneradores de horno de tanque de vidrio, ya que es resistente a la corrosión por la escoria. Al ser un material refractario importante, también se puede usar en aplicaciones avanzadas como envolventes de alta temperatura que encierran arcos, sensores de humedad e infrarrojos, ventanas transparentes, cúpulas y material de blindaje [24].

2.10 Las ligas cerámicas en materiales refractarios

Para los ladrillos refractarios básicos, los dos tipos principales de ligado cerámico son: de tipo silicato y el ligado directo. En el ligado tipo silicato, se forma una pequeña capa o película de minerales de silicato (en fase líquida), la cual envuelve las partículas sólidas (matriz refractaria). En el ligado directo, la unión entre partículas ocurre a través de un proceso de difusión, que a veces se llama co-difusión. La masa se transporta de un cristal a otro o de un grano a otro. La unión directa se lleva a cabo sin la intervención de ninguna capa o película de silicato entre partículas.

La liga cerámica, cumple un propósito crucial y fundamental en la consolidación final de un refractario durante el proceso de sinterizado, es decir, por medio de ésta, se logra la estabilización, con lo cual el refractario adquiere todas las propiedades físicas y fisicoquímicas deseables.

Un factor de suma importancia para la obtención del ligado cerámico es la etapa de sinterizado. Para los refractarios básicos en base magnesia, esta etapa se logra entre 1,500 y 1,600°C. Además, se requieren tiempos de sinterizado mayores a 5 horas para poder inducir el ligado cerámico en los ladrillos refractarios básicos.

Debido a que la liga cerámica, ejerce una poderosa influencia sobre las propiedades del producto final, ésta se encuentra ubicada como una parte indispensable en la constitución del refractario. Ésta constituye casi invariablemente, el punto más débil de todo el sistema refractario, debido primordialmente a la finura indispensable para su función de anclaje y a que tanto la composición química, como la constitución mineralógica de la liga difieren, por lo general, de las que reúne la matriz refractaria [25].

2.11 Refractarios en la industria del cemento

La industria del cemento es una industria estratégica debido a la demanda que genera la construcción y la obra pública. Actualmente, los hornos de clinkerización de cemento se utilizan también para incinerar residuos contaminantes (cauchos, orgánicos de composición variada). Por lo tanto, los refractarios utilizados en esta zona también deben ser capaces de resistir el ataque de agentes corrosivos procedentes de los productos de desecho incinerado en estos tipos de hornos.

En la síntesis del clínker de cemento se utilizan como materias primas: calizas, arcillas y otros componentes que aportan alúmina y sílice. Las reacciones que tienen lugar entre las materias primas en el horno de clinkerización son muy complejas e involucran de forma muy activa al revestimiento refractario. Estas reacciones tienen lugar a temperaturas cercanas a 1450°C

El desarrollo de los revestimientos refractarios para los hornos de cemento está estrechamente ligado al desarrollo de los hornos rotatorios. En los años 20, los hornos de cemento eran pequeños y su carga térmica específica era pequeña. Por

lo tanto, se podían utilizar ladrillos silicoaluminosos o de alta alúmina incluso en las zonas calientes.

El desarrollo de tecnologías más avanzadas para la producción del cemento estuvo acompañado de hornos de mayor tamaño en los cuales la carga térmica sobre el revestimiento del horno era aún mayor, lo que hizo necesario el desarrollo de nuevos refractarios capaces de soportar el aumento de las cargas térmicas. En este caso el problema fue resuelto introduciendo refractarios básicos basados en magnesia [26].

Los materiales de magnesia con segundas fases de silicato tienen un elevado coeficiente de dilatación y una baja resistencia al descascarado (spalling). El comportamiento a altas temperaturas de estos materiales depende del contenido absoluto de fase líquida y de su distribución entre las fases sólidas. Estas fases líquidas tienden a mojar los granos de periclasa (MgO) creando una película entre ellos que, a modo de lubricante, facilita el deslizamiento intergranular dando lugar a la deformación del material a altas temperaturas.

Este problema fue resuelto al adicionar a estas mezclas óxido de cromo, de este modo se mejora entre otras propiedades la resistencia al choque térmico. Cuando se agrega al óxido de magnesio una cantidad mayor al 15% de Cr_2O_3 , entre los granos de periclasa se forman puentes de espinela ($\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{MgO} = \text{MgCr}_2\text{O}_4$). Estos puentes dan lugar a uniones sólido-sólido entre granos de MgO-espinela o espinela-espinela. Dichos puentes refuerzan las propiedades mecánicas a alta temperatura de los materiales en cuestión y también mejoran su resistencia al ataque por escorias y clínker fundido. Por otra parte, la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica de la fase espinela (MgCr_2O_4) y la fase mayoritaria periclasa dan lugar a un sistema de microgrietas, lo cual genera una disminución notable en el módulo de elasticidad trayendo como consecuencia un aumento significativo en la elasticidad del ladrillo refractario sin disminuir su resistencia mecánica.

Los materiales de magnesia-cromo presentan un comportamiento elastoplástico frente a tensiones mecánicas, lo que da lugar a una eliminación de tensiones sin formación de grietas al ser sometidos a tensiones mecánicas durante el calentamiento o por deformaciones de la carcasa del horno en servicio.

Así pues, estos materiales se comportan de un modo aceptable frente a los requerimientos termomecánicos y la abrasión física, pero son fuertemente atacados por el clínker de cemento utilizados en las construcciones esto se debe a la incompatibilidad entre la espinela del cromo con el silicato tricálcico y cal que forman parte del cemento. La fase espinela de cromo reacciona con estas fases formando cromita de calcio, la cual junto con las fases citadas forman compuestos de bajo punto de fusión, lo que facilita el ataque adicional por cloruros, sulfatos y álcalis presentes en el clínker fundido. Durante estas reacciones una parte del cromo trivalente, no tóxico, no cancerígeno e insoluble se transforma en cromo hexavalente soluble y cancerígeno. La concentración de cromatos alcalinos solubles en los residuos de estos materiales una vez utilizados puede llegar a presentar valores hasta de un 0.4% en peso, pudiendo alcanzar en aquellos residuos procedentes de la zona metálica de la carcasa del horno de valores cercanos al 8% en peso [27].

Los controles medioambientales y las normas que regulan la salud laboral han llegado en algunos casos a evitar el consumo de refractarios de magnesia conteniendo cromo. La Agencia de Protección Medioambiental EPA, (Estados Unidos) limita de forma muy severa la manipulación de residuo con alto contenido de cromo, donde se estableció que residuos con concentraciones superiores a 5ml/l deben ser considerados peligrosos y debido a esto en la actualidad los materiales de magnesia cromo en países desarrollados están prácticamente fuera del mercado.

2.12 Tipos de hornos para clínker de cemento

Para la cocción del clinker 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 [28].

2.12.1 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 (ver Figura 9). 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.



Figura 9 Hornos verticales de cemento.

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 [29].

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 ha ido introduciendo en estos últimos años por todas partes, admitiéndose que es el método con más ventajas.

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 ó 10 m de altura de la cuba, para capacidades de producción de 80 a 200 toneladas cada 24 horas [29].

2.12.2 Hornos rotatorios

Estos hornos constan de un tubo cilíndrico dispuesto algo inclinado (de un 2 a un 4% sobre la horizontal), cuyo 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.



Figura 10 Hornos rotatorios de cemento.

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 pre–calefacción 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, la práctica como las consideraciones teóricas han llevado a la conclusión que la forma más favorable para el horno, es aquella en las cuales 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 el pasado, los diámetros de los hornos eran de 2–3 m; por lo que, se hablaba de modo general del número de vueltas del horno. Sin embargo, actualmente por haber hornos de 6 ó más metros de diámetro, la velocidad del movimiento rotatorio del horno se expresa por la velocidad tangencial o periférica en vez 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 [29].

2.13 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 11 muestra un diagrama esquemático del horno rotatorio de cemento. 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.

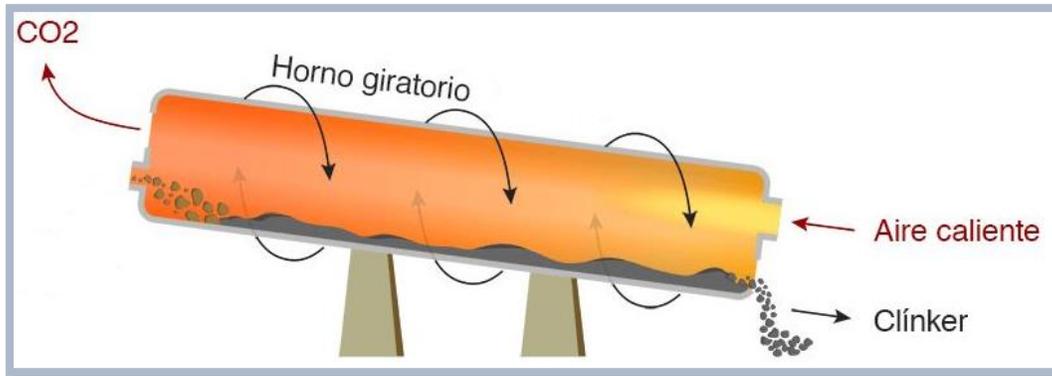


Figura 11 Régimen del horno rotatorio.

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 [29].

2.14 Formación de clínker dentro del horno rotatorio

La Norma IRAM 50000 define al 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" [29].

El clínker (ver Figura 12) consiste principalmente de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 , formando estos compuestos más del 95% del total. Los componentes de menor importancia, que forman menos del 3%, son usualmente MgO , TiO_2 , P_2O_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 μm y consiste principalmente de alita, belita, aluminato de calcio y aluminoferrita.



Figura 12 Clínker de cemento.

A grandes rasgos el clínker es fabricado en un horno rotatorio por la acción de calentar a elevadas temperaturas material calcáreo, normalmente 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 semi-fundido de la masa, dando

origen a nuevos minerales [29]. 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 con luz reflejada, atacando la superficie con los reactivos apropiados, nos permite diferenciar los componentes del clínker 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 (Ca_3SiO_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 MgO, junto con Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 y otros. Las cantidades de estos óxidos presentes en el silicato tricálcico dependen particularmente de la composición del clínker, 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 μm , 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 (Ca_2SiO_4), conocido como belita tampoco se encuentra puro en el clínker, ya que así mismo contiene otros óxidos incorporados. Esta 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 μm , 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: una tonalidad 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 C_3A 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.

2.14.1 Clínker y sus parámetros composicionales

Los parámetros basados en la composición de los óxidos son muy útiles en la descripción de las características del clínker. Los siguientes parámetros son ampliamente utilizados (las fórmulas químicas representan porcentajes en peso) [29].

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:

$$LSF = \frac{CaO}{2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3} \quad \text{Ec 2.4}$$

donde los porcentajes de CaO, SiO₂, Al₂O₃ y Fe₂O₃ 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 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 [30]:

Factor de Sílice (SF)

La proporción de sílice se define como:

$$SF = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Ec 2.5}$$

El factor de sílice es la relación entre porcentaje en peso de la 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 (C₂S y C₃S) sólidas y menos líquido (C₃A y C₄AF) 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.

2.15 Conclusiones del capítulo

En este capítulo se define a los materiales refractarios y se destaca su importancia para su uso en la industria, además se estudian sus principales características. También se mencionan los principales componentes que forman los refractarios y se hace énfasis en los que son amigables con el medio ambiente. Por último, se revisa el proceso de elaboración de los ladrillos refractarios que se utilizan en la industria del cemento específicamente en los hornos rotatorios de producción del clínker.

Capítulo 3

Metodología Experimental

3.1 Introducción.

En este capítulo, se precisa el proceso mediante el cual fueron obtenidas las probetas experimentales refractarias para el desarrollo del presente proyecto de investigación. Así mismo, se detalla el diseño experimental y las técnicas de caracterización usadas para determinar las propiedades físicas, cristalográficas, mecánicas y microestructurales de cada uno de las composiciones propuestas.

3.2 Técnicas y equipos de caracterización

Las características de un material son los parámetros que especifican aspectos fisicoquímicos de su composición y estructura, necesarios para su identificación o descripción.

3.2.1 Caracterización de las materias primas mediante análisis químico (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.

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

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 [31].

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.

3.2.1.1 Análisis químico del MgO

Se realizó un análisis químico de la materia prima considerada como MgO, para conocer la pureza de ésta. El material fue proporcionado por la empresa Industrias Magnelec del grupo Peñoles.

En la Tabla 1 se muestra el análisis químico realizado al compuesto con una pureza del 99.4 %, presentando como principales impurezas al CaO, Al₂O₃ y SiO₂. Se debe prestar atención a estas impurezas, ya que pueden formar fases secundarias de bajos puntos de fusión.

Tabla 1 Análisis químico de la materia prima (MgO)

Elemento	% Peso
MgO	99.4
CaO	0.74
Al ₂ O ₃	0.1
ZrO ₂	-
Fe ₂ O ₃	0.03

SiO ₂	0.1
TiO ₂	-
MnO	-
Otras	0.004

3.2.1.2 Análisis químico de la Dolomita

La dolomita empleada para la presente investigación fue proporcionada por la empresa REBASA del Grupo Industrial Monclova. En la tabla 2 se muestra el análisis químico de esta materia prima. Este análisis se le realizó a la dolomita luego de calcinarla (ver Ec 2.1; 2.2 y 2.3) y posterior a las pérdidas por ignición (por sus siglas en ingles LOI- loss on ignition) para conocer sus principales impurezas. En base al análisis químico, la impureza más latente es el SiO₂ debido al origen de la materia prima y es interesante como la dolomita se caracteriza por perder más de un tercio de su peso por ignición durante el proceso de descarbonatación.

Tabla 2 Análisis químico de la materia prima (Dolomita)

Elemento	% Peso
Mgo	17.37
CaO	42.03
Al ₂ O ₃	0.21
ZrO ₂	-
Fe ₂ O ₃	0.21
SiO ₂	0.72
LOI	39.46

3.2.1.3 Análisis químico de la Hercinita

Para el presente estudio, la espinela hercinita (FeAl_2O_4) utilizada, fue proporcionada por la empresa RHI-REFMEX. El resultado del análisis para la determinación de la composición química de la hercinita se presenta en la Tabla 3.

Tabla 3 Análisis químico de la materia prima (hercinita)

Elemento	% Peso
MgO	3.308
CaO	0.161
Al_2O_3	47.30
ZrO_2	-
Fe_2O_3	46.43
SiO_2	0.996
Otras	1.101

3.3.1 Caracterización de las materias primas mediante 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 [32].

Las materias primas (magnesita, dolomita y hercinita) fueron caracterizadas con esta técnica con el fin de conocer cada una de las fases presentes en su composición. Además, también fueron caracterizadas por DRX las probetas experimentales producidas a base de estos materiales a la temperatura de sinterización de 1650°C . Los parámetros del equipo utilizado son los siguientes: (DRX; modelo Panalítical Empyrean) con radiación de Cu-K ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) operada a 45 kV y 40 mA. Las muestras fueron analizadas por la técnica de polvos y los datos fueron recolectados

bajo las mismas condiciones, rango angular de $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ usando una configuración $\theta/2\theta$ con un escaneo por pasos de 0.0167° y un tiempo de exposición de 80 seg por paso.

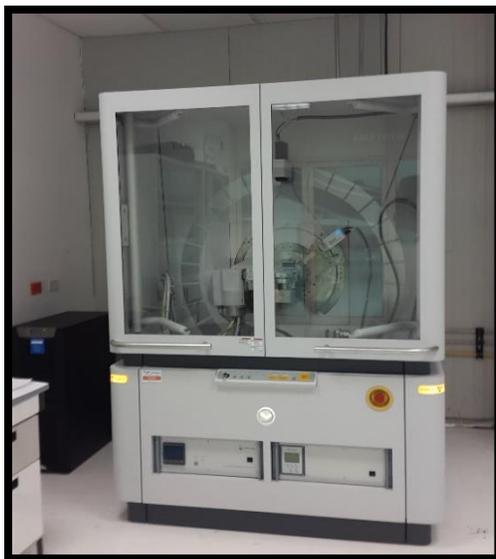


Figura 13 Difractómetro de rayos X.

3.3.1.1 Difracción de rayos de X del MgO

En la Figura 14 se muestra el difractograma de la muestra pulverizada de magnesio en donde se pueden observar los picos característicos del óxido de magnesio en los ángulos 2θ de 42.8° y 62.1° , fase mineralógica conocida comúnmente como periclasa.

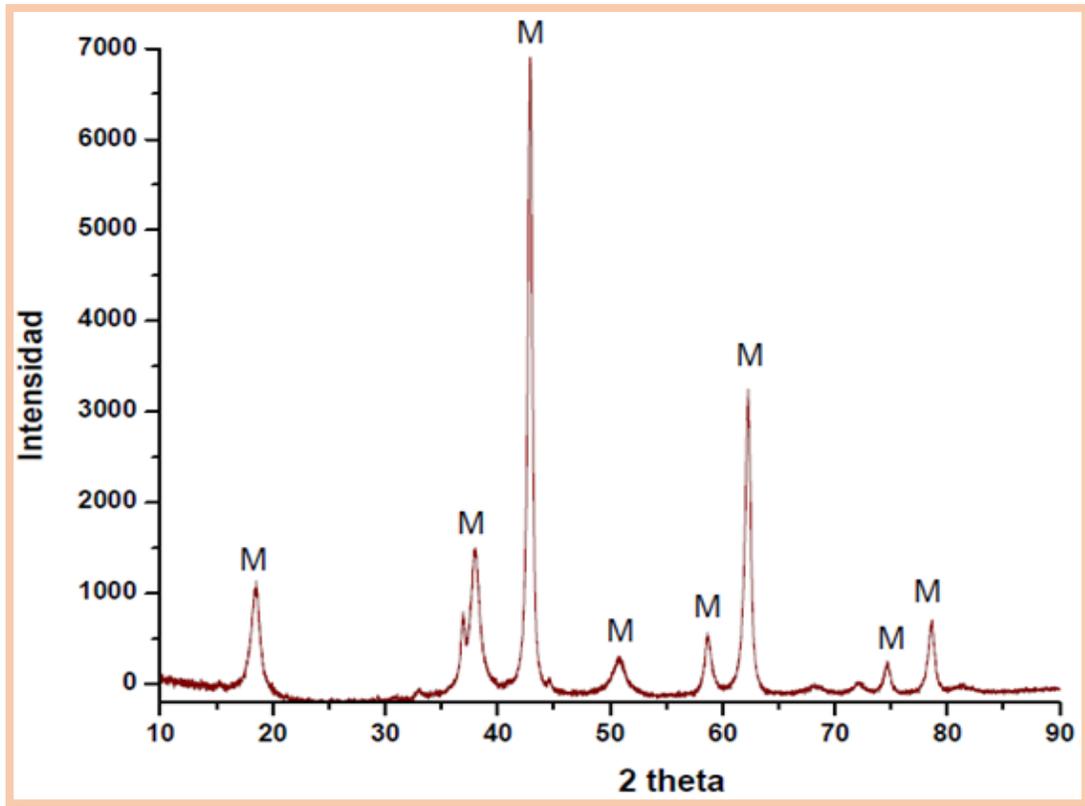


Figura 14 Difractograma del óxido de magnesio. M= magnesia.

3.3.1.2 Difracción de rayos de X de la Dolomita

Como se puede observar en el difractograma de la Figura 15 correspondiente a la dolomita, fue detectada la presencia de sus principales picos característicos. Éstos se presentan en los ángulos 2θ de 31.87° y 41.9° .

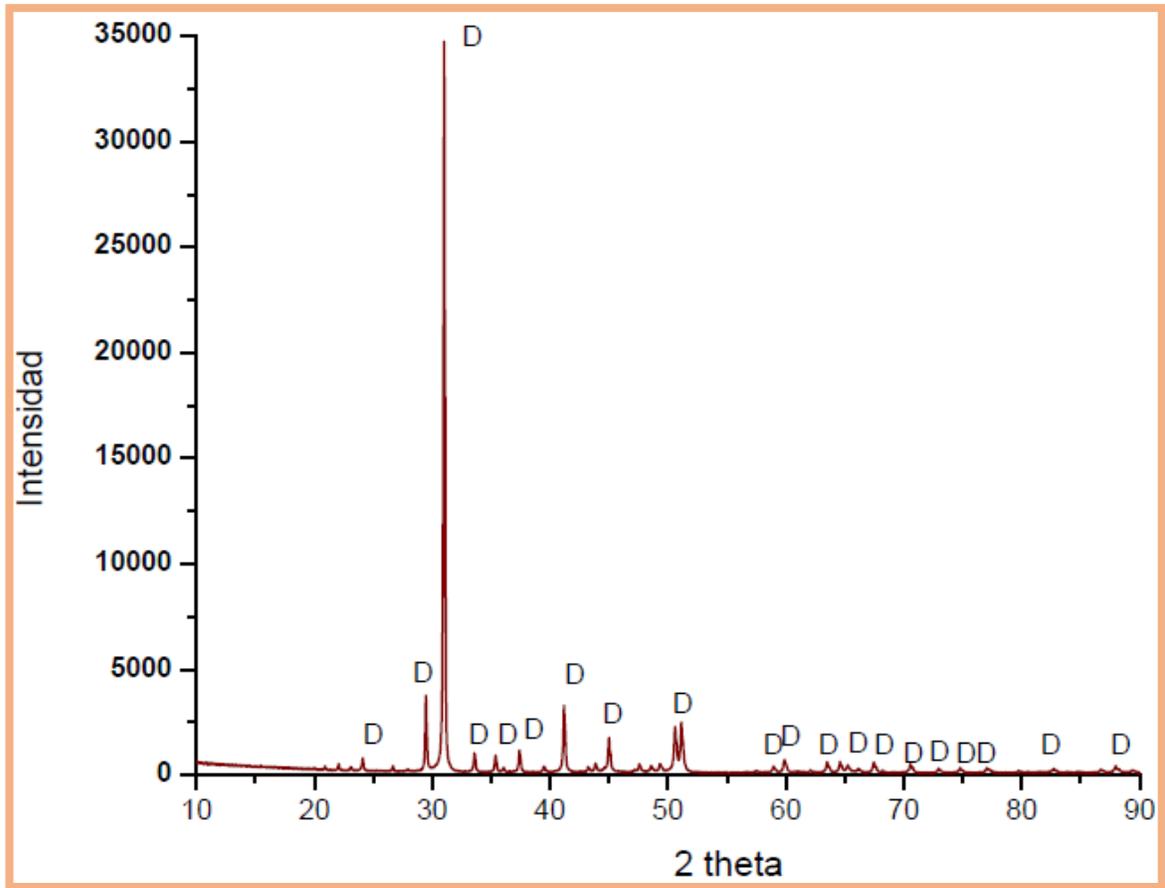


Figura 15 Difractograma de la dolomita. D=dolomita.

3.3.1.2 Difracción de rayos X de la hercinita

En la Figura 16 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 relacionadas a esta fase están presentes.

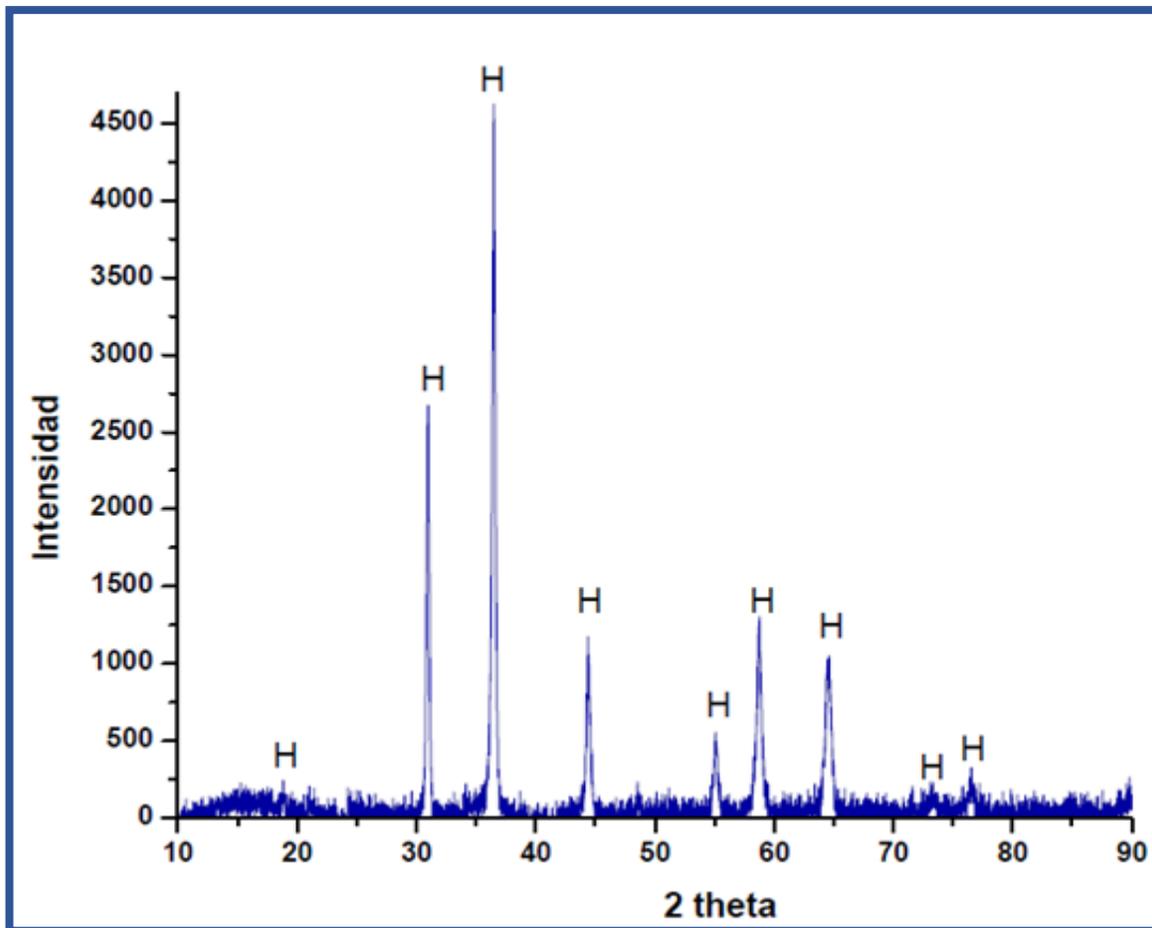


Figura 16 Patrón de difracción de la Hercinita. H=hercinita.

3.4.1 Microscopía electrónica de barrido

Con el objetivo de observar los rasgos microestructurales, tales como, morfología, distribución de fases, tamaño de grano, porosidad y composición química semicuantitativa. entre otros de las materias primas y en las probetas experimentales, se utilizó la técnica de 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 específicas en la muestra pueden ser examinadas a altas magnificaciones.

La muestra cerámica es recubierta con una capa delgada de algún material conductor que por lo general es oro o carbón 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. Su resolución está entre 3 y 20 nm, dependiendo del microscopio.



Figura 17 Microscopio electrónico de barrido utilizado.

3.5 Molienda y tamizado de la materia prima

La magnesia y la dolomita originalmente se encontraban en la forma de briquetas de dimensiones considerables (> 50 mm); por lo cual, tuvieron que ser sometidas a un proceso de trituración haciendo uso de una trituradora de mandíbulas (modelo

BICO LC-33). Los fragmentos resultantes fueron reducidos a partículas de tamaños aproximados a los 10 mm de diámetro. Seguido de este proceso y haciéndose uso de un molino de bolas tipo vibratorio en el cual se utilizaron bolas de hierro (molino de vibro energía modelo DM1), se redujeron las partículas a tamaños de partículas por debajo de las 75 μm . Cada carga contenía aproximadamente dos kilos de materia prima y esta era procesada durante 4 horas.



Figura 18 a) Trituradora de mandíbulas, b) Molino de bolas.

Para el caso específico de la hercinita, ésta presentaba de origen una granulometría mucho más pequeña; por lo cual, se utilizó un molino de impacto, al cual se le fue adicionando una carga de 20 gramos por 1 minuto. A través de este proceso, la intención es reducir el tamaño de partículas por debajo de las 45 μm .



Figura 19 a) Vibrador donde se coloca el molino b) molino de impacto.

Ya que el estudio se concentra en la parte fina del refractario matriz-liga es necesario el manejo de partículas con tamaño menores a las 45 μm ; por tal razón, fueron sometidas a un tamizado usando un tamiz número 325, en el cual se obtiene un tamaño de partícula menor a 45 μm .



Figura 20 Tamiz de malla número 325.

3.6 Diseño de experimentos

Con el objetivo de demostrar a nivel laboratorio el concepto de mejorar el desempeño de una matriz de magnesia-dolomita convencional incorporando la espinela hercinita, se desarrollaron y evaluaron experimentalmente probetas cerámicas. La matriz de experimentos desarrollada está compuesta por 8 formulaciones: 2 formulaciones bases (sin contenido de hercinita) y 6 formulaciones con variaciones de adición de hercinita. Cabe mencionar que también se añadió etilenglicol como aglutinante cerámico para crear probetas más homogéneas.

La Tabla 4 muestra la composición en porcentaje en peso de cada una de las formulaciones evaluadas en el presente estudio.

Tabla 4 Composiciones de las formulaciones experimentales estudiadas

Materias primas	Formulaciones (% en peso)							
	MD 1	MD 2	MDH1	MDH3	MDH5	MDH8	MDH10	MDH15
MgO	44	49	44	44	44	44	44	44
Dolomita	53	48	52	50	48	45	43	38
Hercinita	-	-	1	3	5	8	10	15
Etilenglicol	3	3	3	3	3	3	3	3

Las dos primeras formulaciones fueron identificadas como las formulaciones base y son nombradas por las letras MD debido a los elementos que fueron adicionados; es decir, magnesia y dolomita, pero en distintas proporciones de ahí que sean nombradas 1 y 2. En el caso de las formulaciones en las cuales se añadió hercinita se nombraron MDH debido a que se adicionó, magnesia, dolomita y hercinita

precedido por el número del porcentaje en que se adicionó, que fue de 1, 3, 5, 8, 10 y 15 % en peso.

Para la elaboración de las probetas refractarias, primeramente, se realizó el pesaje de las materias primas considerando los porcentajes en peso correspondientes a cada formulación. Se prepararon 8 mezclas refractarias por cada formulación.

La hercinita fue adicionada en forma dosificada; es decir, no fue adicionada en su totalidad en una sola partida sino en forma paulatina y dando un tiempo de mezclado de dos minutos cada vez que ésta se adicionaba parcialmente. El mezclado fue mecánico y su tiempo consistió en un lapso de 10 minutos por formulación preparada.

3.7 Prensado uniaxial

Para conformar el cuerpo cerámico se llevó a cabo un prensado uniaxial haciendo uso de una prensa marca Dogo Tuls con capacidad de 12 toneladas y un dado para prensado de acero D2 con acabado espejo (ver Figura 21 a y b). Para esta etapa se tuvo sumo cuidado de que el dado estuviera completamente libre de óxido o cualquier otra impureza. Asegurándonos de esta condición, se prosiguió al engrasado del dado con vaselina con la finalidad de ayudar en el desmolde de las probetas refractarias. Los polvos refractarios correspondientes a cada formulación fueron colocados en el interior del dado y prensados por 2 minutos a 100 MPa. Para cada formulación, se obtuvieron 8 probetas refractarias experimentales de forma cilíndrica. Tres probetas experimentales se conformaron usando 20g resultando en probetas cilíndricas con dimensiones de 2.5 cm de diámetro con aproximadamente 3 cm de altura. Así mismo, se conformaron cinco probetas usando 30g resultando en probetas cilíndricas de 2.5 cm de diámetro con aproximadamente 4.5 cm de altura, ver Figura 22.



Figura 21 a) Prensa hidráulica de 20 toneladas, b) Molde utilizado las probetas cilíndricas.



Figura 22 Probetas experimentales refractarias de forma cilíndricas obtenidas luego del prensado uniaxial.

3.8 Sinterizado de las probetas experimentales

Después del prensado, las probetas experimentales en estado en verde fueron colocadas en un horno convencional eléctrico a una temperatura de 120 °C durante 24 horas para ser secadas. Este proceso se realiza anterior a la sinterización para eliminar toda el agua mecánica que pueda existir y evitar un agrietamiento en las probetas durante la etapa de sinterizado.

Después del secado, las probetas experimentales fueron colocadas en un horno eléctrico marca Thermolyne con voltaje de 240 v e intensidad de corriente de 30A. El sinterizado se realizó a una temperatura de 1600 °C. La Figura 23 muestra la rampa de calentamiento y enfriamiento, la cual fue programada para que la temperatura fuera ascendiendo y descendiendo a una velocidad controlada de 10°C por minuto hasta llegar a la temperatura máxima de sinterización. La temperatura máxima fue mantenida por 4 horas, estos parámetros mencionados se realizaron para todas las probetas.

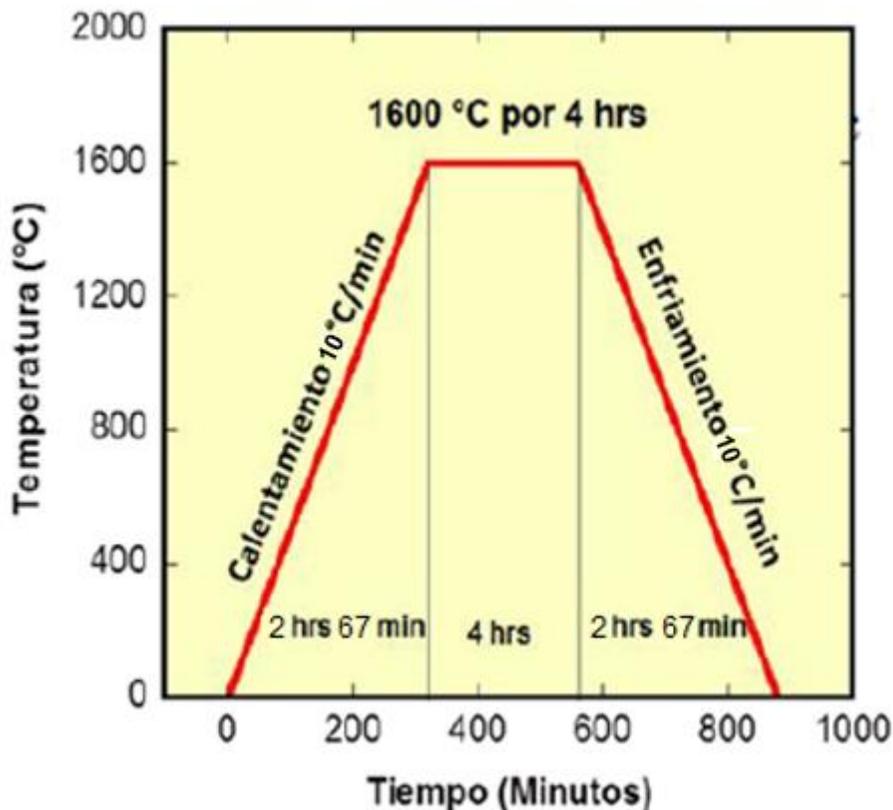


Figura 23 Rampas de calentamiento y enfriamiento a la temperatura de 1600 °C.

3.9 Caracterización de las probetas experimentales refractarias

Con el objetivo de evaluar el efecto de la hercinita como aditivo en la matriz refractaria magnesia-dolomita se determinaron las propiedades físicas (densidad, porosidad y resistencia a la hidratación), mecánicas (resistencia a la compresión en frío y microdureza), cristalográficas (difracción de rayos X y la técnica Raman) y microestructurales (microscopía electrónica de barrido).

3.10.1 Propiedades físicas

Para la determinación de las propiedades físicas se llevaron a cabo mediciones de densidad, porosidad y resistencia a la hidratación. La determinación de la densidad y porosidad se realizó de acuerdo a la norma ASTM C830 – 00 [33].

La resistencia a la hidratación se obtiene siguiendo el método estándar descrito en la norma ASTM C456 – 13 [34].

3.10.1.1 Densidad aparente

Se realizó el procedimiento necesario para la obtención de los datos requeridos para aplicar la ecuación 3.1, según la norma ASTM C830 – 00.

$$Densidad = \frac{Peso\ seco}{Peso\ húmedo - Peso\ suspendido} \quad Ec\ 3.1$$

Dicho procedimiento consistió en el pesaje de las probetas cilíndricas en seco para la obtención del *Peso seco* como se muestra en la Figura 25 a). Posteriormente, fueron introducidas en una campana de vacío acoplada a una bomba como se muestra en la Figura 24 durante 30 minutos para eliminar el aire que pueda haber en los poros. Terminado el lapso de tiempo, la válvula de agua es abierta, y una vez llena la campana, se vuelve a aplicar vacío con el fin de que los poros sean rellenados con el agua del recipiente. El agua se mantuvo aproximadamente 5 cm por encima de las probetas cilíndricas.

Pasado el tiempo mencionado, se retiró el vacío y fue destapado el recipiente. Las probetas fueron pesadas dentro de agua siendo sostenidas con la ayuda de un alambre de cobre colgado de un brazo de la balanza; así de esta manera obteniendo el *Peso suspendido*, tal y como se muestra en la Figura 25 b). Las probetas son posteriormente secadas superficialmente con un trapo previo a ser pesadas nuevamente para la obtención del *Peso húmedo*. Una vez obtenidos los valores, se efectúan los cálculos pertinentes.



Figura 24 Campana de vacío utilizada para obtener la densidad y porosidad.



a)

b)

Figura 25 a) Método de pesaje del Peso seco y Peso húmedo b) Método de pesaje del Peso suspendido.

3.10.1.2 Porosidad

El cálculo del porcentaje de porosidad de las probetas experimentales fue realizado mediante la ecuación 3.2.

$$\%Porosidad = \frac{Peso\ húmedo - Peso\ seco}{Peso\ húmedo - Peso\ suspendido} * 100 \quad Ec\ 3.2$$

Los valores utilizados para la aplicación de la ecuación antes mencionada son los mismos que aquellos utilizados para los cálculos descritos en la sección de densidad.

3.10.1.3 Resistencia a la hidratación

Para la realización de esta prueba como se dijo anteriormente, se tomó en cuenta la utilización de la norma ASTM C456 – 13 [34]. Durante el procedimiento, el objetivo principal es reportar cualquier variación en peso, ya que se considera como el criterio clave para evaluar la resistencia a la hidratación de las probetas experimentales. Para calcular el porcentaje de ganancia en peso se utilizó la ecuación 3.3.

$$\%Resistencia\ a\ hidratación = \frac{M_2 - M_1}{M_1} * 100 \quad Ec\ 3.3$$

Donde:

M_1 : Peso ganado antes de la prueba de hidratación.

M_2 : Peso ganado después de la prueba de hidratación.

Para el desarrollo de este experimento se utilizó una cámara de humedad marca Forma environmental chamber modelo 3911 como se muestra en la Figura 26. Se midió la ganancia en peso que tuvo cada probeta, cada día, durante un periodo de 11 días. Las condiciones experimentales fueron a una temperatura de 25° C y 95% de humedad relativa.



Figura 26 Cámara de humedad utilizada para realizar la prueba de hidratación.

3.10.2 Pruebas mecánicas

Como bien sabemos, es necesario conocer la respuesta mecánica de los refractarios para que a la hora de seleccionar el tipo de materiales puedan cumplir un buen desempeño al revestir los hornos que se emplean en la industria. Debido a las sollicitaciones presentes en el revestimiento del horno, la resistencia a la compresión es una de las propiedades más importantes del diseño de un material refractario y se define como la máxima resistencia medida del refractario frente a la carga axial. Este dato se relaciona con el grado de sinterización del material. Esta propiedad mecánica resulta en valores de mayor magnitud que la resistencia a la flexión (módulo de ruptura-MOR), siendo este el esfuerzo requerido para causar la fractura de un sólido, es por ello un parámetro característico de cada tipo de material. La resistencia mecánica constituye un importante parámetro de selección de los ladrillos refractarios. En particular, se prefieren aquellos materiales que

presentan altos valores de módulo de ruptura. Sobre el valor de resistencia mecánica ejercen gran influencia la composición, porosidad y temperaturas del ladrillo. En este estudio solamente se realiza la resistencia a la compresión.

3.10.2.1 Resistencia a la compresión en frío

La resistencia de compresión en frío (Cold Crushing Strength, por sus siglas en inglés-CCS) indica la resistencia máxima de un refractario que puede soportar al estar bajo una carga de compresión. Además, permite correlacionar el grado de cohesión interna del material en verde o sinterizado para evaluar la capacidad estructural de la mezcla, y así estimar su comportamiento durante la instalación o en servicio. Así mismo, nos brinda una idea de la resistencia que puede tener al impacto o abrasión. La prueba de resistencia de compresión en frío se puede expresar en MPa.

Para realizar el ensayo mecánico a la compresión se utilizaron las probetas de 40g, ya que éstas tienen dimensiones de 2.54 cm de diámetro por 5 cm de altura, requisitos que dicta la norma ASTM C133-97 [35], la cual fue utilizada como referencia en esta prueba.

La compresión de las muestras fue realizada al aire libre en una máquina universal de ensayos marca INSTRON, modelo 5985, con un alcance de hasta 250 kN, realizando 5 pruebas por cada formulación, a una velocidad de 3.31 kN/seg, el equipo utilizado se muestra en la Figura 27.

Para calcular los valores de resistencia a la compresión en frío se utiliza la ecuación 3.4

$$CCS(Pa) = \frac{F(N)}{A(m^2)} \quad Ec 3.4$$



Figura 27 Equipo utilizado para realizar la resistencia a la compresión en frío(CCS).

3.10.2.2 Microdureza

La dureza es una de las propiedades más relevantes en la mayoría de los materiales cerámicos y, por lo tanto, la búsqueda de métodos para el cálculo de esta propiedad ha motivado la realización de múltiples estudios. En nuestro caso utilizaremos la dureza Vickers, ya que es el tipo de dureza más reportada en el estudio de materiales cerámicos.

La caracterización mecánica de las probetas refractarias se realizó en un microindentador Shimadzu HMV-G, como el que se muestra en la Figura 28. La resistencia a la indentación de estos materiales fue evaluada en una superficie totalmente pulida y usando un indentador para concreto con punta de carburo de tungsteno. El tiempo de carga fue de 10 segundos con una fuerza de carga establecida de 1 kgf, realizando 15 indentaciones por formulación. El procedimiento

para realizar la prueba fue basado en la norma ASTM- E 384–05a [36]. Los valores de dureza en cada formulación fueron calculados utilizando la ecuación 3.5.

$$HV = 1.854.4 \frac{P}{D^2} \quad Ec\ 3.5$$

D: Área de la indentación (μm)

P: Carga aplicada (kgf)



Figura 28 Microindentador utilizado para medir microdureza Vickers.

3.9.1 Caracterización microestructural (Microscopía electrónica de barrido)

El proceso de preparación superficial para el análisis por microscopía electrónica de barrido se llevó a cabo mediante el uso de una pulidora, ver Figura 29 utilizando lijas de carburo de silicio con número: 120, 220, 400, 600, 800, 1000, 1200, 800/1200, 1200/4000, 2400, 4000. Hasta obtener un acabado espejo, el acabado espejo se consigue para asegurar una superficie completamente lisa libre de defectos y de esta manera obtener buenas imágenes en el microscopio electrónico de barrido. Estas muestras fueron pulidas en seco para evitar el fenómeno de hidratación en la dolomita.



Figura 29 Equipo para pulir muestras refractarias.

3.9.2 Caracterización mediante difracción de rayos X

Para la determinación de fases cristalinas en las probetas refractarias, de una probeta se toma aproximadamente 10 g de una porción del material resultante y lo

trituramos hasta convertirlo en polvo, fue triturado y molido en un mortero de porcelana hasta obtener un tamaño de grano cercano a las 150 μm , posteriormente se finalizó de moler con la ayuda de un mortero de ágata a un tamaño de partícula inferior a 44 μm .

Las muestras fueron analizadas en el mismo difractor que las materias primas y los parámetros de trabajo de este fueron los mismos.

3.9.3 Caracterización mediante espectroscopía Raman

Se empleó para el análisis de Micro-Raman un equipo marca Thermo scientific DXR Raman, en cada una de las muestras usando una fuente de excitación de 532 nm, y los espectros se corrieron de 200 a 3500 desplazamientos Raman (cm^{-1}). Las muestras fueron pulverizadas y se analizó solo una muestra por formulación realizando dos corridas por muestra.

3.11 Conclusiones del capítulo

Se concluye que la evaluación de las muestras mediante las pruebas mencionadas en este capítulo tanto físicas en términos de densidad, porosidad y resistencia a la hidratación, así como también mecánicas: prueba de resistencia a la compresión en frío y microdureza, nos podrán dar información relevante para analizar y determinar la mejor composición de las mezclas en evaluación. De igual forma es importante el estudio de las fases formadas por medio de la difracción de rayos x y la caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido para conocer la morfología microestructural del refractario.

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados.

4.1 Introducción

En este capítulo se muestran y discuten los resultados de difracción de rayos X, pruebas físicas de resistencia a la hidratación, densidad y porosidad aparente, así como también se detallan los rasgos microestructurales de cada probeta sinterizada a 1600 °C mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Raman. También se discuten los resultados de las pruebas mecánicas de resistencia a la compresión y microdureza.

Cada prueba se realizó en base a todas las formulaciones descritas anteriormente. Teniendo en cuenta la influencia de la hercinita en sus dosificaciones de porcentaje en peso (1,3,5,8,10 y 15 % en peso).

4.2 Difracción de rayos x de las probetas sinterizadas

Las formulaciones sinterizadas fueron caracterizadas mediante DRX para determinar la formación de fases con los diferentes porcentajes de hercinita. En la Figura 30 se presentan de manera comparativa los difractogramas de cada una de las formulaciones sinterizadas, incluyendo las formulaciones bases. Mediante el análisis se puede observar cómo cambia la relación de fases a medida que fue incrementando el contenido de la hercinita.

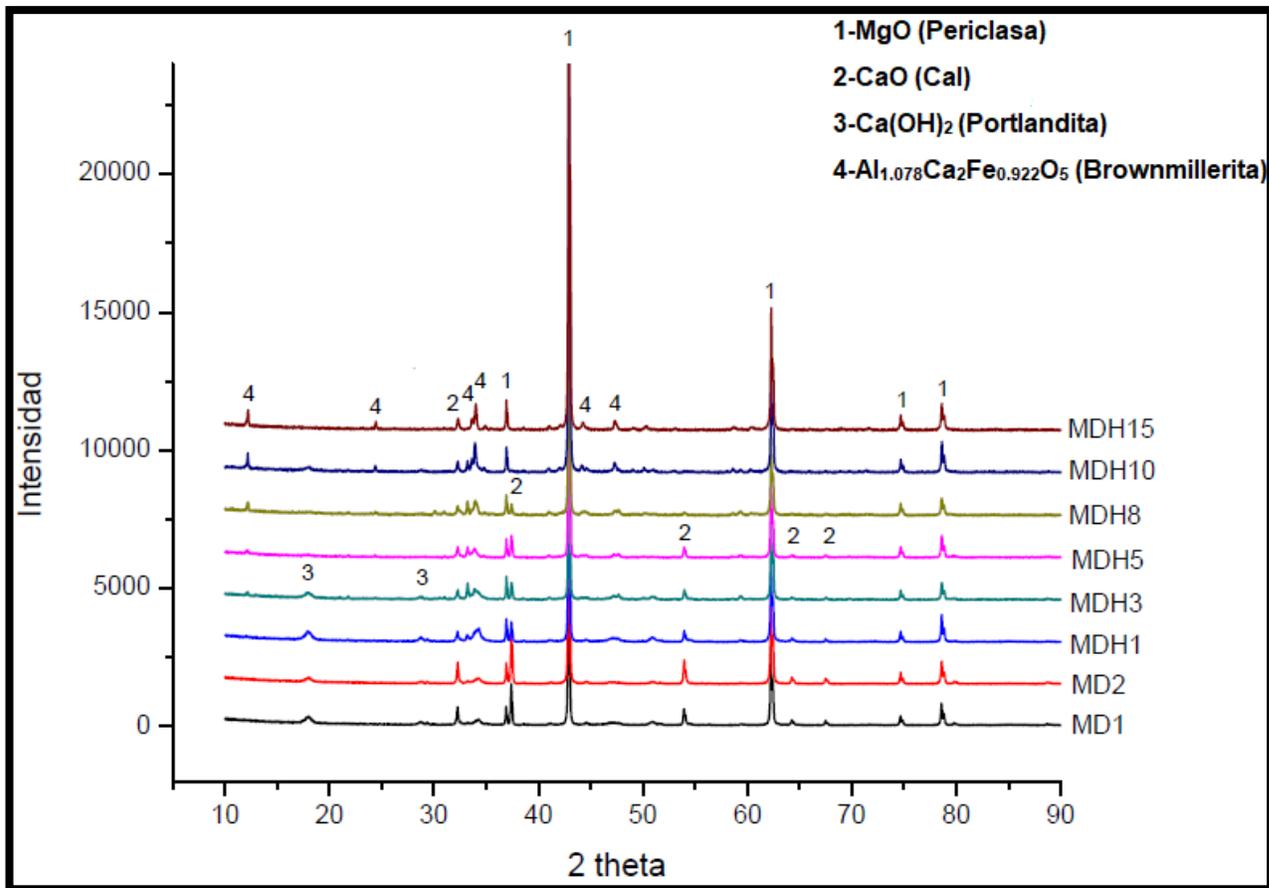


Figura 30 Difractogramas comparativos de las 8 formulaciones luego de ser sinterizadas

A través del análisis, se puede observar como prevalece en todas las formulaciones los picos característicos del MgO (periclase), representado con el número 1. Puede observarse como a bajas concentraciones de hercinita existen picos pertenecientes a la CaO (cal) y el Ca(OH)_2 (portlandita) identificados con los números 2 y 3, respectivamente. Estas fases pertenecen a la materia prima dolomita, la formación de cal es debido a la descarbonatación de dolomita a altas temperaturas y la portlandita debido a la susceptibilidad que posee la dolomita de reaccionar con la humedad del medio ambiente.

Sin embargo, puede observarse que entre el 3% y 8% de adición de hercinita, estas fases tienden a desaparecer. Este fenómeno está directamente relacionado a la

formación de una fase de bajo punto de fusión que hace reaccionar la cal libre con la hercinita. Esta fase es la $Al_{1.078}Ca_2Fe_{0.922}O_5$ (brownmillerita) en su forma no estequiométrica y se identifica con el número 4. Esta es una fase frágil y dura que muchas veces tiende a formarse en una cantidad entre el 5-15% en el cemento portland y otros cementos aluminosos durante el proceso de sinterizado, comúnmente se representa como C_4AF ($C_2(A, F)_2O_5$), debido a que es la fase más compleja del cemento esta se presenta siempre en una forma no estequiométrica[37], inclusive otros autores han reportado estructuras de brownmilleritas con composición $C_2Fe_{1.41}Al_{0.59}O_5$ similar a las obtenidas en este estudio[38]. Esta fase tiene un punto de fusión aproximado de $1450^\circ C$ [39], una densidad calculada de 3.76 g/cm^3 [40] y un coeficiente de expansión térmica de $(\approx 11.3-13.6 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1})$. [41]. Estudios previos de diagramas de fases y análisis al sistema de fases $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SO_3$ concluyen que el proceso de formación de brownmillerita durante la sinterización es complejo y las ecuaciones de reacción se muestran a continuación [37]:



Donde C corresponde al (Óxido de calcio), CA al (aluminato del calcio), $C_{12}A_7$ al (heptaaluminato dodecálcico), C_2F (Ferrito bicálcico) y C_4AF (brownmillerita).

La hercinita libre que no alcanzó a reaccionar, no fue posible identificarla posiblemente debido a la baja concentración que quedo luego que reaccionara y al nivel de detección del equipo.

4.3 Propiedades microestructurales y físicas de las probetas sinterizadas

4.3.1 Análisis microestructural y de fases

En la Figura 31 se muestra la evolución microestructural de cada una de las formulaciones (desde MD1 hasta MDH15) de las probetas sinterizadas.

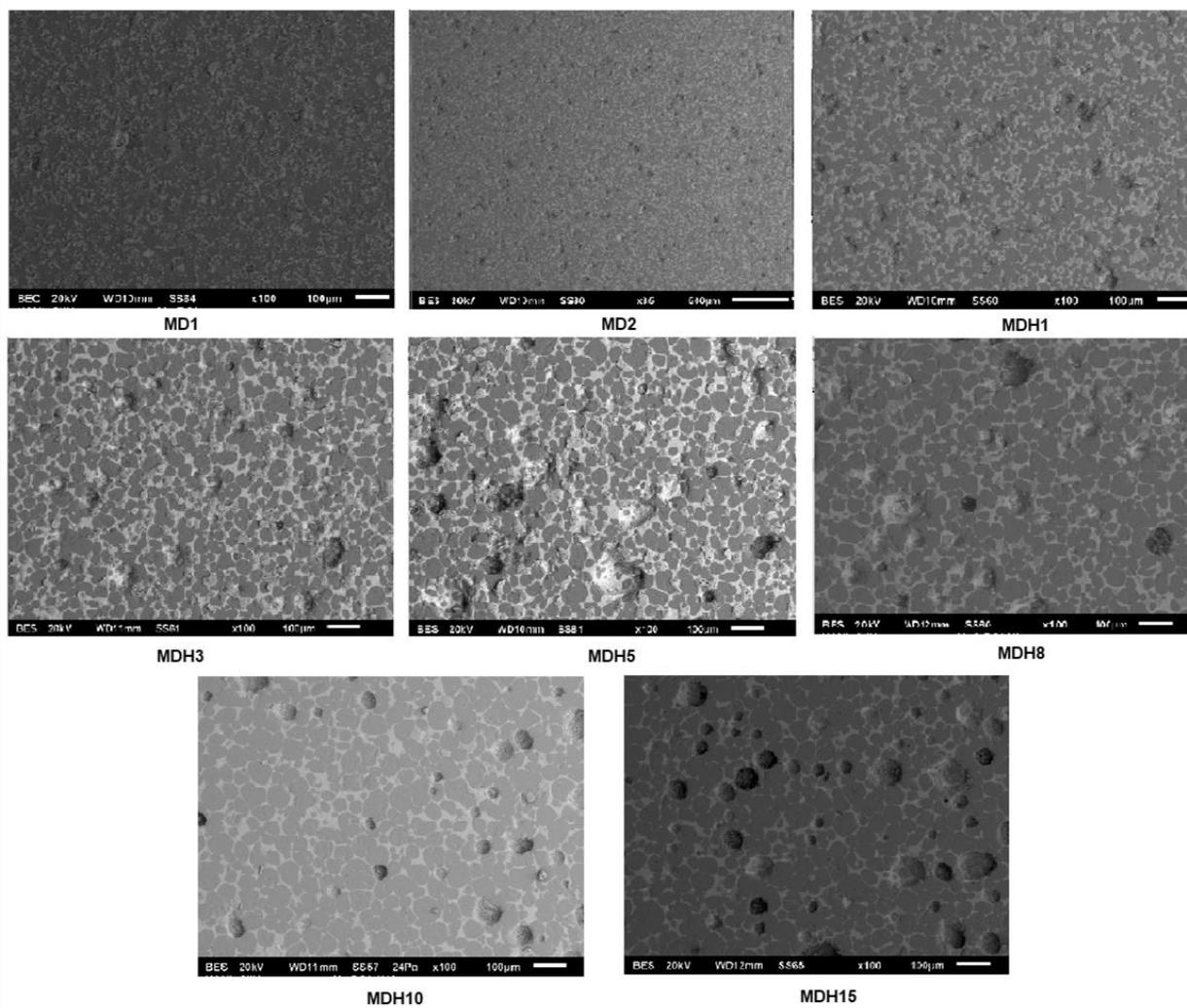


Figura 31 Evolución microestructural del compuesto refractario con variación del contenido de hercinita.

En la Figura 32 se muestra la micrografía correspondiente a la microestructura de la formulación base (MD1) a una magnificación de 500X utilizando el modo de electrones retrodispersados, se observa la presencia de dos fases en la microestructura: una fase oscura y una clara. La fase gris oscura (1) fue identificada como magnesia, mientras que la blanca clara (2) se identificó como cal.

Además, se puede apreciar una matriz de MgO densa y la presencia de porosidad, aunado a microgrietas en los granos de cal, esto debido a que esta se encuentra en proceso de hidratación expansiva (portlandita), ver Figura 33.

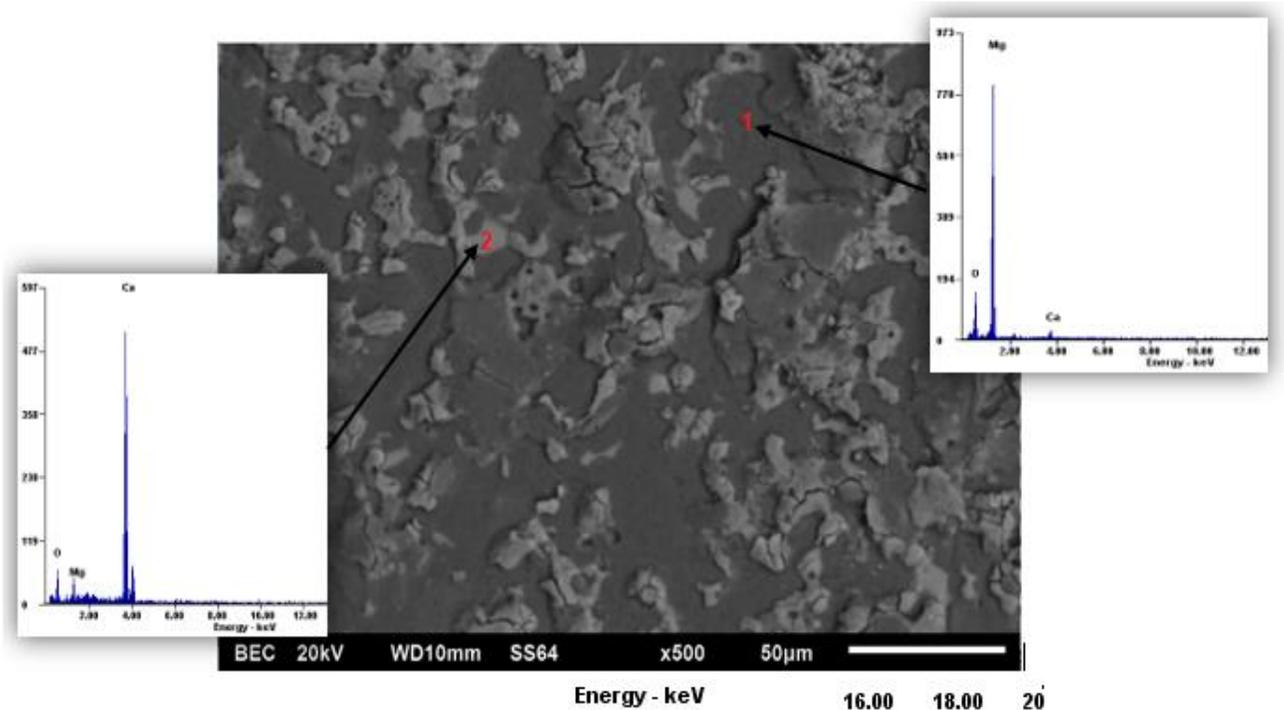


Figura 32 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación base (MD1) a 500X, posterior al proceso de sinterizado, 1 (MgO) y 2 (CaO).

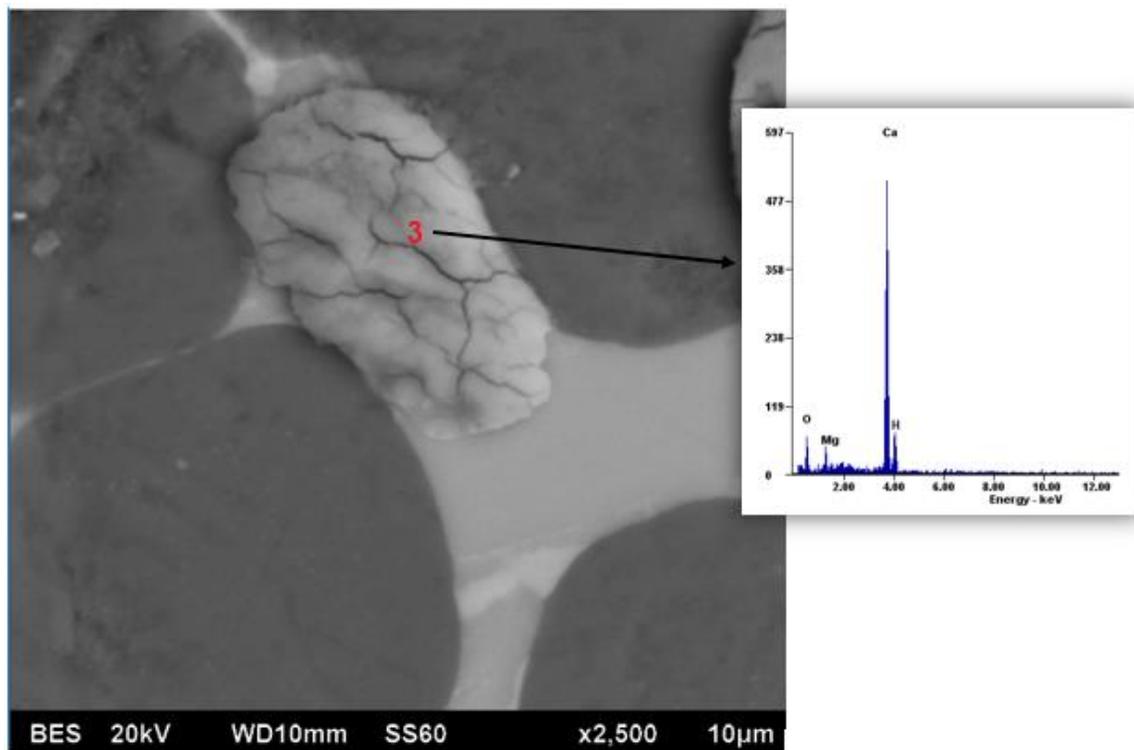


Figura 33 Microgrietas y EDS de un grano de Ca(OH)_2 , 3 (Portlandita) .

En la figura 34 se muestra una micrografía correspondiente a la formulación con el contenido más alto de hercinita (15%) a una magnificación de 250X. Los análisis mediante microscopía electrónica de barrido realizados revelaron que, al igual que en la microestructura correspondiente a la formulación sin adición de hercinita, existe la presencia de 2 fases principales: una fase gris oscura correspondiente a la magnesita y una fase gris clara correspondiente a la cal. Sin embargo, una nueva fase de bajo punto de fusión fue detectada en la microestructura, ésta es identificada con una tonalidad de color negro, la cual corresponde a la brownmillerita (etiquetada con el número 4). Así mismo, también es posible apreciar pequeñas concentraciones de hercinita libre, la cual no reaccionó con la cal libre para formar brownmillerita. Estas concentraciones fueron identificadas en los límites de grano de magnesita. La espinela hercinita se difunde en los límites del grano y en los puntos triples debido a su bajo punto de fusión en comparación con los puntos de fusión de MgO y CaO. También el tamaño de partículas finas de esta espinela

contribuye a la deposición en esas zonas. Al estar la hercinita situada en estos lugares, ésta puede actuar como una liga o enlace cerámico (puente) entre los granos de MgO y CaO fortaleciendo a la microestructura. En la figura 35 se observa la micrografía de la muestra MDH5, donde es detectada la hercinita en los límites de granos de magnesita y es identificada con el número 5.

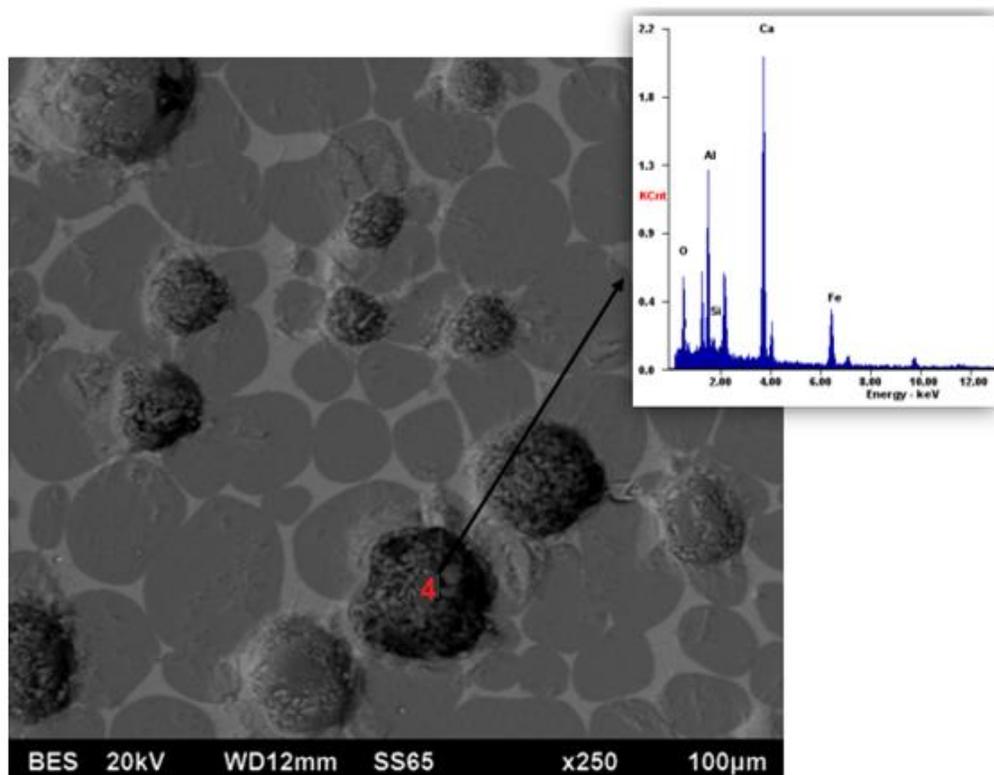


Figura 34 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación MDH15, 4 (Brownmillerita).

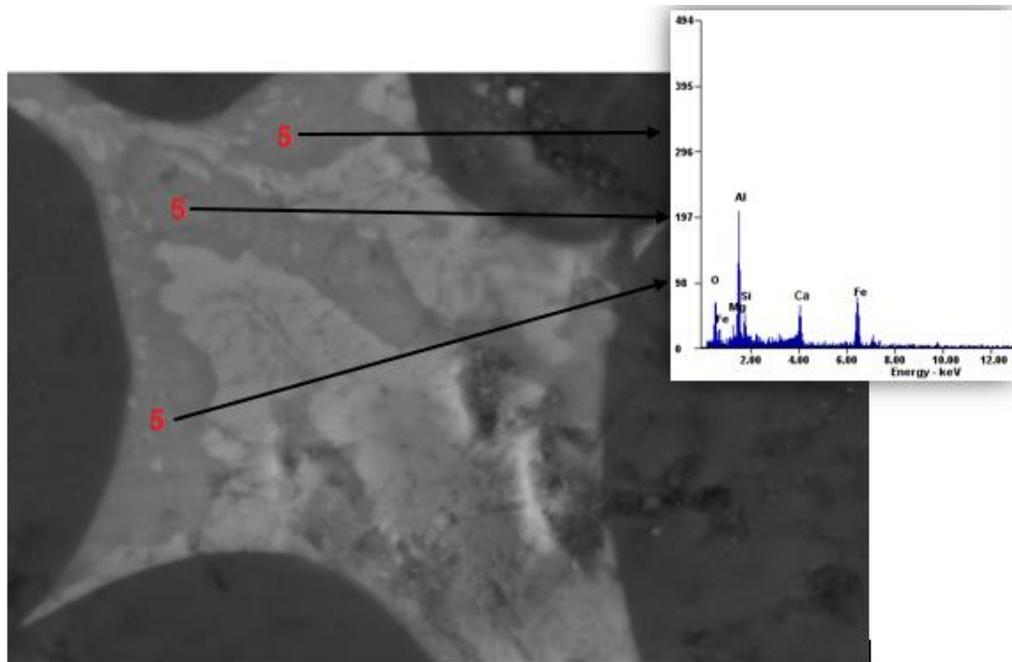
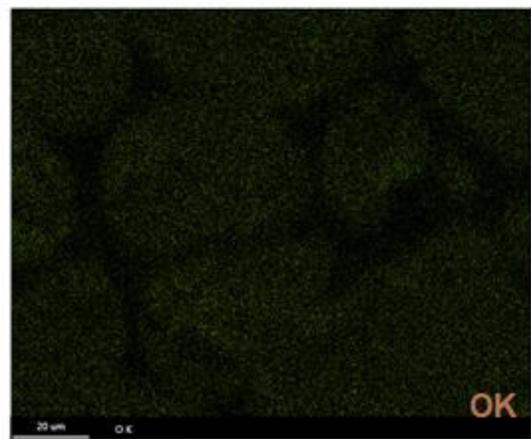
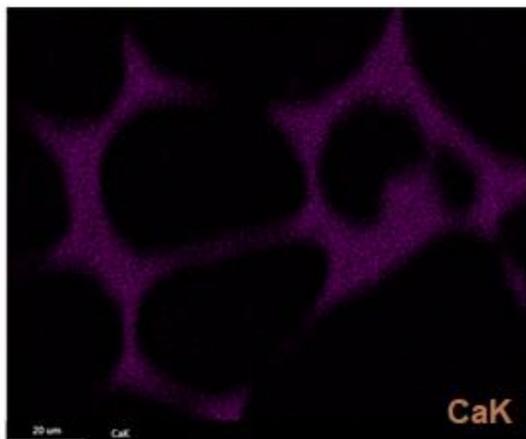
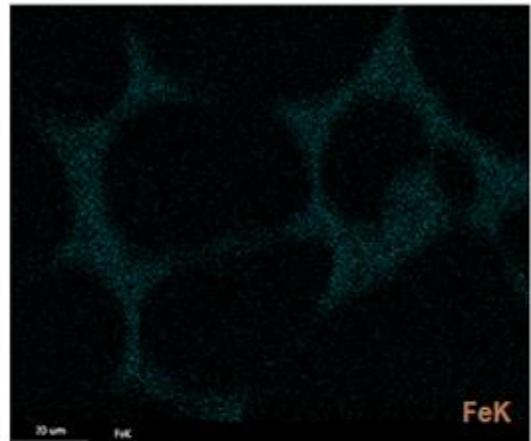
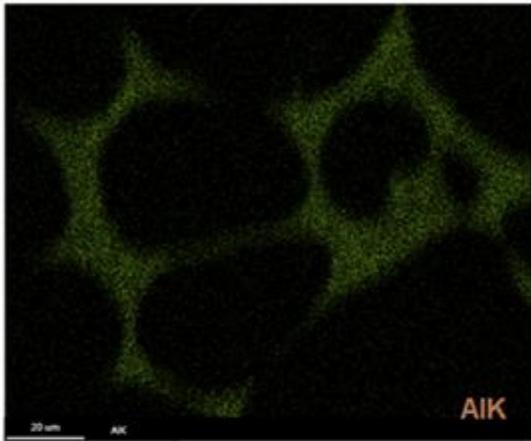
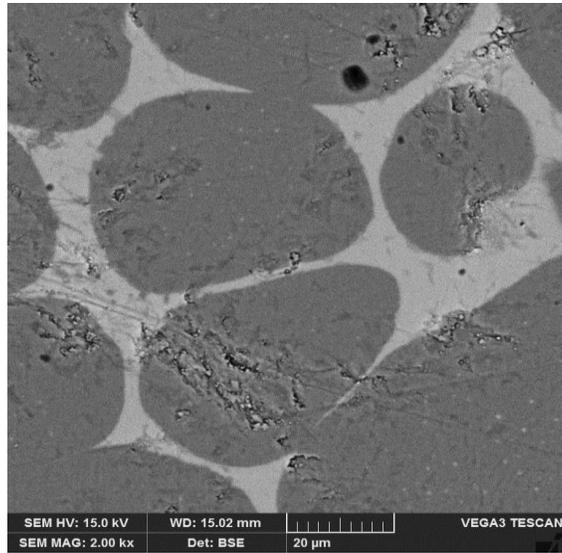


Figura 35 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación MDH5, 5 (Hercinita).

Para corroborar la localización de la hercinita en la microestructura, se realizó un mapeo mediante la detección de los elementos presentes en la microestructura. En la Figura 36 se observa el área y la distribución de elementos encontrados en la probeta correspondiente a la formulación MDH5 analizada (Ca, Mg, Fe, Al y O). También se observa como los elementos principales de la hercinita (Al, Fe, O) se encuentran en el límite de grano. La Figura 37 muestra el mapeo sobrecapado de todos los elementos analizados.



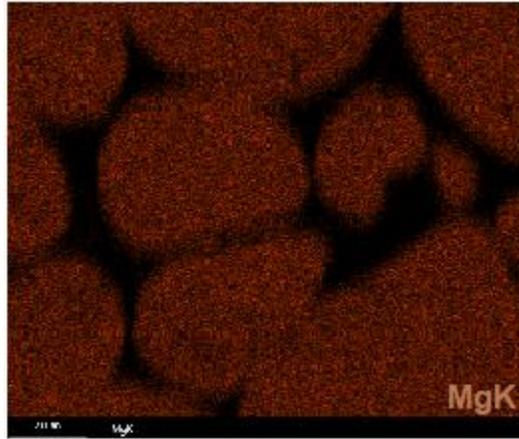


Figura 36 Mapeo general a 2000X, muestra los elementos fundamentales que componen la formulación MDH5.

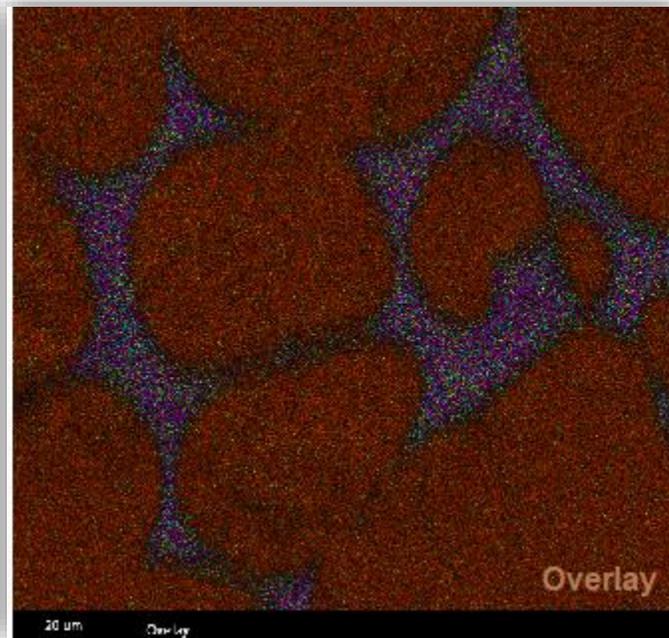


Figura 37 Sobrecapado a 2000X, de los elementos fundamentales que componen la formulación MDH5.

4.3.2 Densificación

En la Figura 38 se observa la evolución microestructural de las formulaciones base, 1% y 3% en peso de contenido de hercinita. Mediante las imágenes, se puede apreciar una homogeneidad en la distribución y ordenamiento de fases, estableciéndose un mejor enlace cerámico entre los granos de MgO y CaO. Este fenómeno es atribuido mayormente a un mejoramiento en el proceso de sinterización del cuerpo refractario debido a la presencia de la fase espinela, la cual siendo fina y reactiva, actúa como una liga cerámica en dicho proceso. En gran parte, la hercinita reacciona con las partículas de CaO formando una fase de bajo punto de fusión identificada como brownmillerita ($\text{Al}_{1.078}\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.922}\text{O}_5$), y al comportarse esta nueva fase, como una fase líquida, la cual rodea las partículas de CaO y MgO y siendo que las tasas de difusión son relativamente altas en estado líquido, esto impacta en un mejor proceso de sinterización. Además, durante la sinterización la fase hercinita funciona como ancla; es decir realiza una función de anclaje, la cual inhibe el crecimiento anómalo de los granos, permitiendo una eliminación adecuada de la porosidad y una mejor cohesión química entre fases. Por lo tanto, se mejoran la densificación y por ende las propiedades físicas, químicas y mecánicas del material [11].

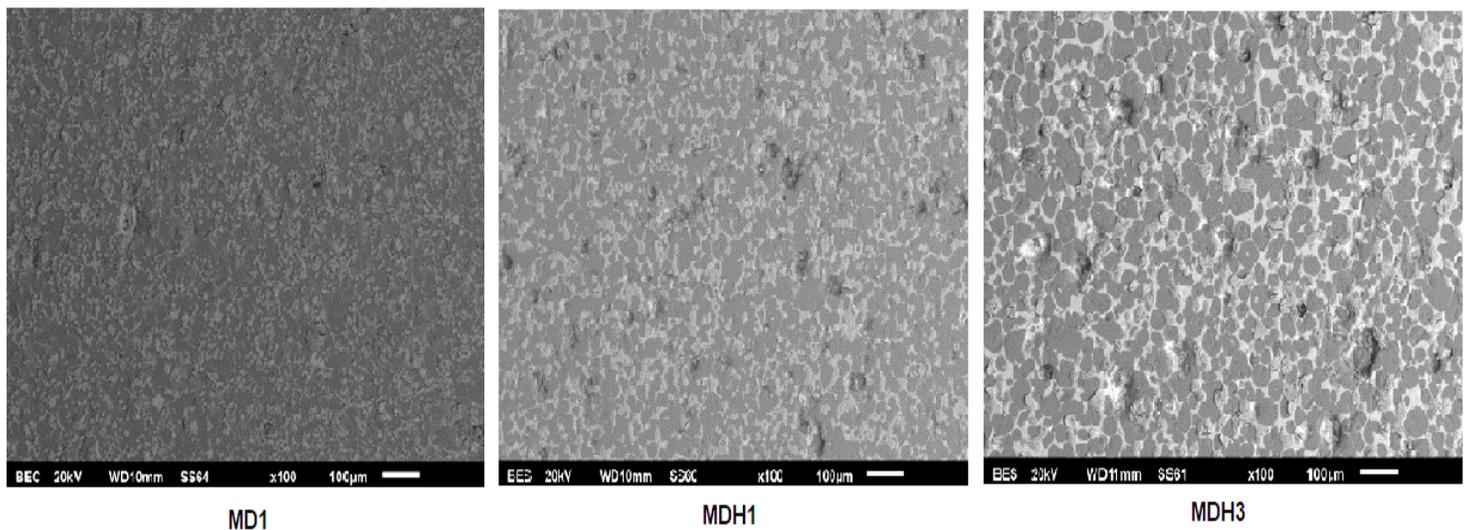


Figura 38 Morfología de las formulaciones con contenidos base, 1% y 3% de hercinita.

4.3.3 Densidad y porosidad aparente de las probetas sinterizadas

La densidad y la porosidad aparente son importantes parámetros que se reportan en los cuerpos cerámicos y por supuesto no es la excepción para materiales refractarios. En literatura, se habla que para materiales refractarios destinados a usarse en el revestimiento de los hornos para la industria del cemento se tiene permitido que posean como máximo un 18% de porosidad aparente.

En la Tabla 5 se presentan los valores promedio obtenidos tanto de densidad como de porosidad de las ocho formulaciones estudiadas.

Tabla 5 Valores promedios de densidad y porosidad aparente.

Formulación	Densidad aparente (g/cm ³)	Porosidad aparente (%)
MD1	2.89	12.52
MD2	2.75	16.29
MDH1	3.22	0.92
MDH3	3.20	0.61
MDH5	3.17	0.60
MDH8	3.15	0.50
MDH10	3.10	0.34
MDH15	2.97	0.76

En la Figura 39 se observa la gráfica de densidad y porosidad de las probetas experimentales estudiadas en la presente investigación. Se visualiza que la tendencia general es hacia el aumento de densidad conforme se fue incrementando la concentración de la espinela hercinita (FeAl₂O₄). Por el contrario, la porosidad

registrada en cada formulación iba en decremento conforme se adiciona la espinela hercinita.

Mediante el análisis de densidad, podemos observar que la formulación MDH1 (1% de adición en peso de hercinita) es la que obtiene el valor máximo de densidad (3.22 g/cm^3), esto representa un mejoramiento de 11.4 % y 17.09 % considerando los valores registrados por las formulaciones base MD1 de 2.75 g/cm^3 y MD2 de 2.89 g/cm^3 . A partir del valor de densidad alcanzado por la formulación MDH1, hay una ligera disminución de la densidad al incremento de hercinita llegando a un valor mínimo de 2.97 g/cm^3 correspondiente a la formulación MDH15 (15% en peso de hercinita); sin embargo, es importante señalar que siempre se conservó un valor de densidad por encima de los valores registrados por las formulaciones bases (MD1 y MD2).

Por otra parte, en lo que respecta a los valores de porosidad, se observa un franco descenso de la misma comparado a los valores registrados por las formulaciones base al ser adicionada la espinela hercinita. El valor más bajo de porosidad se obtuvo por la formulación MDH10 (10% en peso de hercinita) y fue de 0.34% de porosidad. Para la formulación con el más alto contenido de hercinita, MDH15 (15% en peso de hercinita), el valor de porosidad incrementa ligeramente a 0.76%. Este último incremento en porosidad puede estar directamente relacionado a la alta concentración de hercinita y la diferencia en los coeficientes de expansión térmica que existe entre: MgO ($\sim 13.5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), CaO ($\sim 13.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), FeAl_2O_4 ($\sim 9.8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$), $\text{Al}_{1.078}\text{Ca}_2\text{Fe}_{0.922}\text{O}_5$ ($\sim 11.3\text{--}13.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [11][41]. La espinela hercinita contribuye a la formación de microgrietas, las cuales provocan una gradual disminución de la densidad y un ligero aumento de la porosidad. Sin embargo, esta formación de microgrietas ayudan a desviar las grietas que se generan debido al choque térmico. Por lo tanto, la hercinita se convierte en un eficaz elastificante en la matriz refractaria.

En general, la gran diferencia de porosidad entre las formulaciones que contienen hercinita comparadas con las formulaciones bases, se debe a la formación de fases de bajo punto de fusión que actúan como fase líquida; por lo cual, se realiza más rápidamente el transporte de masa, eliminando imperfecciones, rellenando poros y por ende densificando la matriz refractaria.

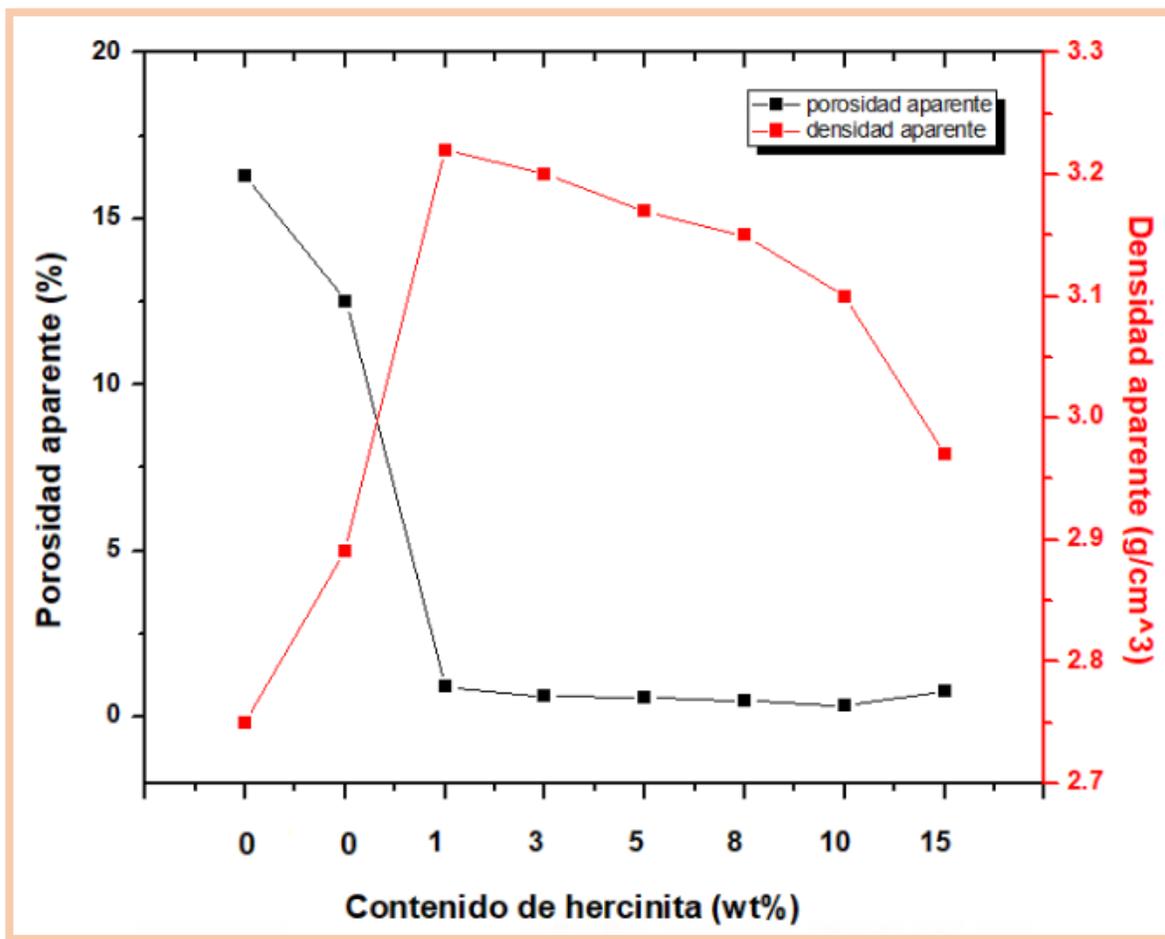


Figura 39 Variación de la densidad y porosidad aparente frente al contenido de la espinela de hercinita.

4.3.4 Resistencia a la hidratación de las probetas experimentales

Como se dijo anteriormente, las fases de CaO reaccionan rápidamente con la humedad de la atmósfera debido al débil enlace que existe entre el Ca y el O y crean

fases de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generando una expansión volumétrica de hasta ($\Delta V = 15\text{--}20\%$) la cual conduce a la destrucción de estos compuestos refractarios [42].

En la Figura 40 puede observarse la microestructura correspondiente a la formulación MD2 luego de realizarse la prueba de resistencia a la hidratación, donde se aprecia que casi toda la cal libre reaccionó con la humedad ambiental formando el hidróxido de calcio con su agrietamiento característico debido al proceso de hidratación expansiva. También se puede ver como los granos de magnesia cubren estos granos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ limitando su exposición a la humedad, sin embargo, no son capaces de detener el proceso de hidratación y expansión volumétrica [43].

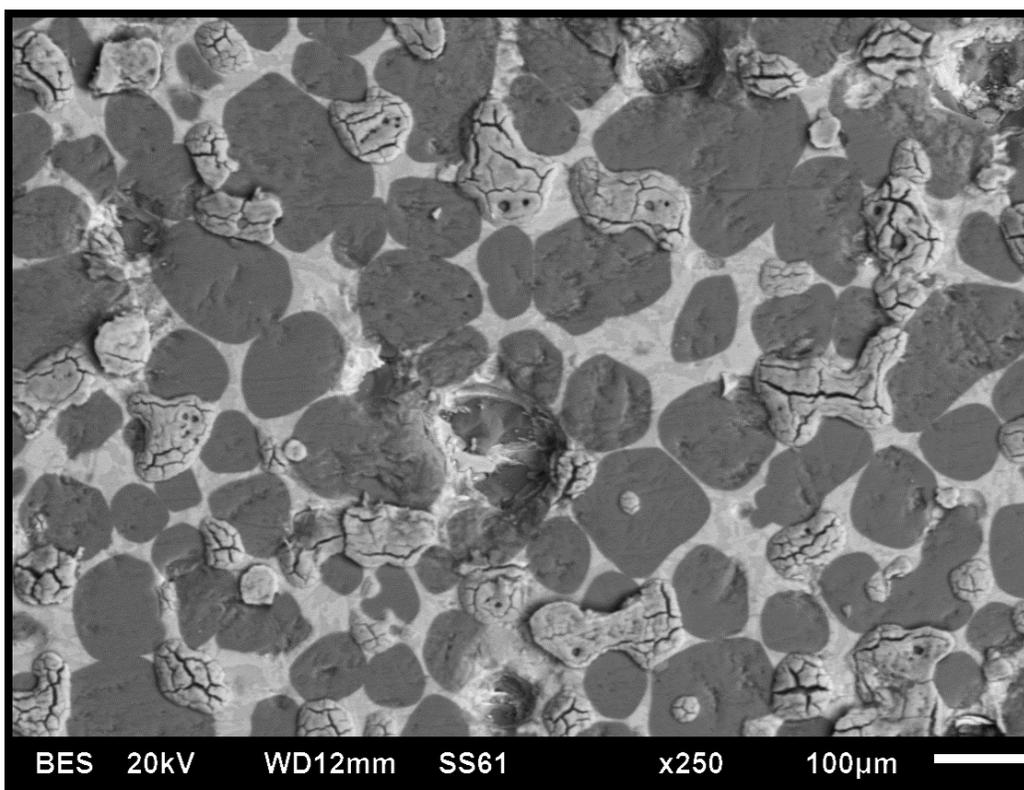


Figura 40 Microestructura de la muestra MD2 posterior al proceso de hidratación.

En la Figura 41 se observa a simple vista los resultados de la exposición a la humedad en las probetas de la formulación base MD2 luego de 11 días a condiciones experimentales.

Los resultados de la prueba de hidratación para todas las formulaciones propuestas se muestran en la tabla 6.

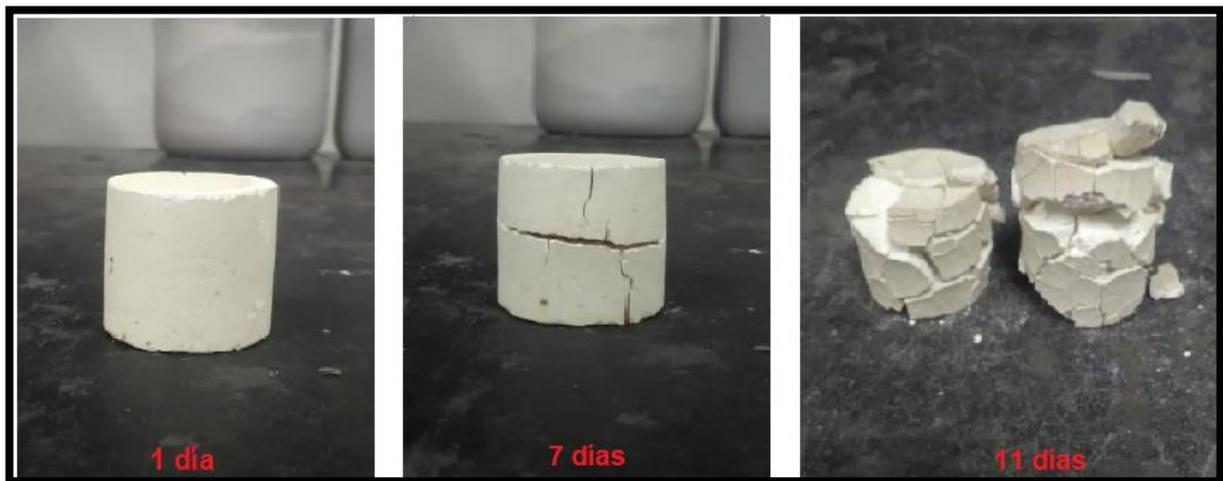


Figura 41 Degradación en el tiempo de la probeta MD2.

Tabla 6 Valores promedios de resistencia a la hidratación.

Formulación	Resistencia a la hidratación (%)
MD1	3.075
MD2	1.993
MDH1	0.011
MDH3	0.006
MDH5	0.008
MDH8	0.003

MDH10	0.005
MDH15	0.008

En la gráfica de la Figura 42 se aprecia la relación de ganancia en peso contra el tiempo de hidratación. En ella se observa la gran diferencia entre la ganancia en peso de las formulaciones bases MD1, MD2 y las formulaciones que le fueron añadidas concentraciones de hercinita. Los valores de ganancia en peso de las probetas con concentraciones de hercinita fueron muy pequeños y, por lo tanto, favorables para la resistencia a la hidratación.

En el caso de las formulaciones bases, la probeta de la formulación MD1(3.075%) se hidrató más que la probeta de la formulación MD2(1.993%) debido a que se le añadió más dolomita y, por ende, en su composición química hay más cal libre que reacciona con la humedad de la cámara.

Hay una cierta tendencia en el aumento de la resistencia a la hidratación conforme aumenta el contenido de espinela hercinita; sin embargo, el valor óptimo se obtiene en la formulación MDH8 con un 0.003%.

La mejora en la resistencia a la hidratación en las probetas refractarias con concentración de hercinita es debido a la escasa porosidades y límites de grano existentes en la microestructura debido a dos razones: (i) la primera es la presencia de la fase hercinita que tiene alto peso atómico (Al, Fe) en los límites de granos encapsulando los granos de magnesita y cal y así restringiendo su exposición a la humedad ambiental, (ii) la segunda es debido a la formación de una fase de bajo punto de fusión ($Al_{1.078}Ca_2Fe_{0.922}O_5$), la cual provoca que disminuya la concentración de cal libre en la microestructura y por lo tanto, una mejora de esta propiedad física.

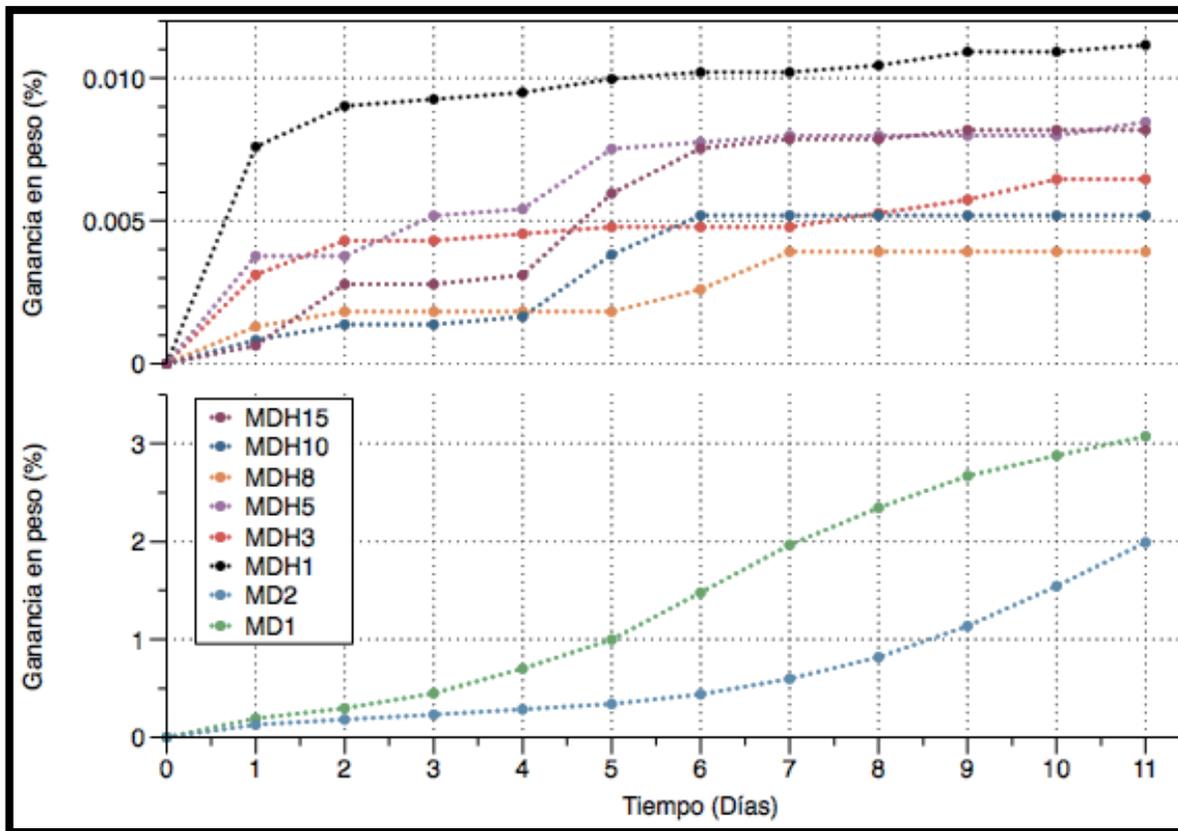


Figura 42 Relación entre ganancia en peso y tiempo de hidratación.

Para constatar el mejoramiento notorio en la resistencia a la hidratación de las probetas refractarias, se decidió hacer un análisis mediante espectroscopía Raman para localizar picos característicos del Ca(OH)_2 . Los resultados se muestran en la Figura 43.

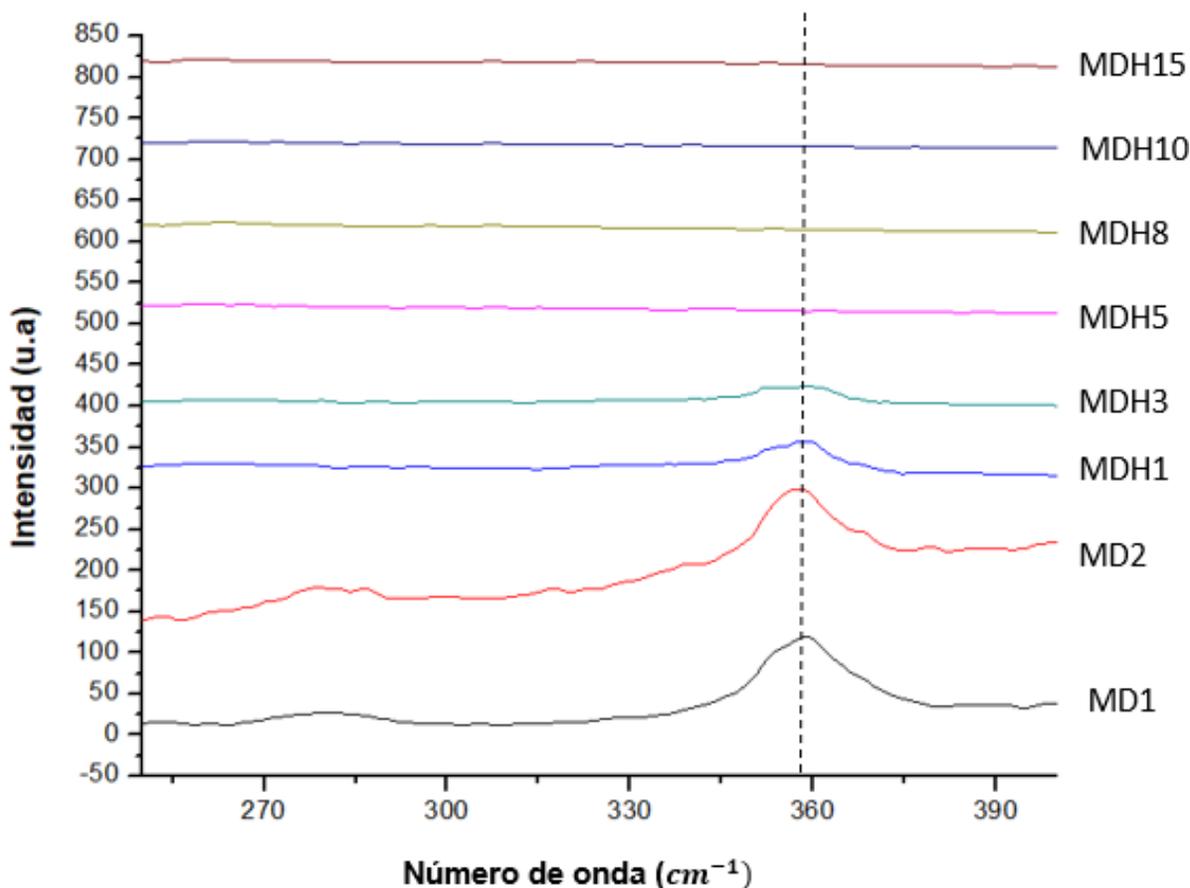


Figura 43 Intervalo de espectro Raman característico para las muestras refractarias.

En el gráfico de la Figura 43 se puede observar el pico característico de la cal hidratada correspondiente al valor de 358 cm^{-1} según [44]. En las formulaciones base es muy evidente este pico indicando la presencia de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Sin embargo, conforme aumenta el contenido de hercinita comienza a disminuir dicho pico hasta desaparecer por completo, indicando una eliminación gradual de la hidratación en la matriz refractaria.

4.4 Propiedades mecánicas de las probetas sinterizadas.

4.4.1 Resistencia a la compresión en frío.

La resistencia a la compresión en frío de las probetas refractarias se realizó bajo la norma ASTM C133-97. Los resultados reportados son un promedio de 5 pruebas realizadas por cada formulación. Los resultados promedios de la resistencia a la compresión en frío cada formulación se muestra en la tabla 7.

Tabla 7 Valores promedios de la resistencia a la compresión en frío.

Formulación	Resistencia a la compresión en frío (MPa)
MD1	129.61
MD2	133.91
MDH1	155.15
MDH3	157.23
MDH5	158.59
MDH8	175.10
MDH10	173.19
MDH15	171.43

En la Figura 44 se observa la gráfica de resistencia a la compresión en frío de las probetas experimentales estudiadas en la presente investigación. En ella se observa que la tendencia general es hacia el aumento de resistencia mecánica al ir incrementándose la concentración de la espinela hercinita.

Mediante el análisis se observa que las formulaciones base MD1 y MD2 alcanzaron una resistencia de 129.61 MPa y 133.91 MPa, respectivamente. Para las formulaciones con adición de hercinita de 1, 3, 5 y 8 % en peso (MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8, respectivamente), la mejora en resistencia mecánica fue de 19.7 %, 21.3 %, 22.3 %, y 35.1 %, respectivamente con respecto a la formulación MD1 y

15.8 %, 17.4 %, 18.43 % y 30.75 %, respectivamente con respecto a la formulación MD2.

La formulación MDH8 (8% de adición en peso de hercinita) es la que obtuvo el valor máximo de resistencia a la compresión en frío (175.10 MPa). Después del valor de resistencia mecánica alcanzado por la formulación MDH8, hay una ligera disminución de la resistencia mecánica al incremento de hercinita alcanzando 173.19 MPa y 171.43 MPa para las formulaciones MDH10 y MDH15, respectivamente. Para las formulaciones con adición de hercinita de 10 y 15 % en peso, la mejora en resistencia mecánica fue de 33.6 % y 32.2, respectivamente con respecto a la formulación MD1 y 29.3 % y 28.01 %, respectivamente con respecto a la formulación MD2. Este último ligero descenso en la resistencia mecánica puede ser causado por una más alta formación de fase líquida en la microestructura del cuerpo refractario, lo cual convierte al cuerpo más susceptible al fallo mecánico debido a que esta fase es más frágil ante los esfuerzos mecánicos.

Es de destacar que las formulaciones con adición de hercinita siempre conservaron valores de resistencia mecánica por encima de los valores registrados por las formulaciones bases (MD1 y MD2).

Estas mejoras mecánicas alcanzadas por las formulaciones con contenido de hercinita se deben a la consolidación de una microestructura densa debido a un buen proceso de sinterización y la formación de fases líquidas, lo cual minimizaron los defectos microestructurales.

La hercinita posiblemente se encuentra actuando como puente o liga en los límites de grano aumentando el número de enlaces entre los granos de magnesita y calcio.

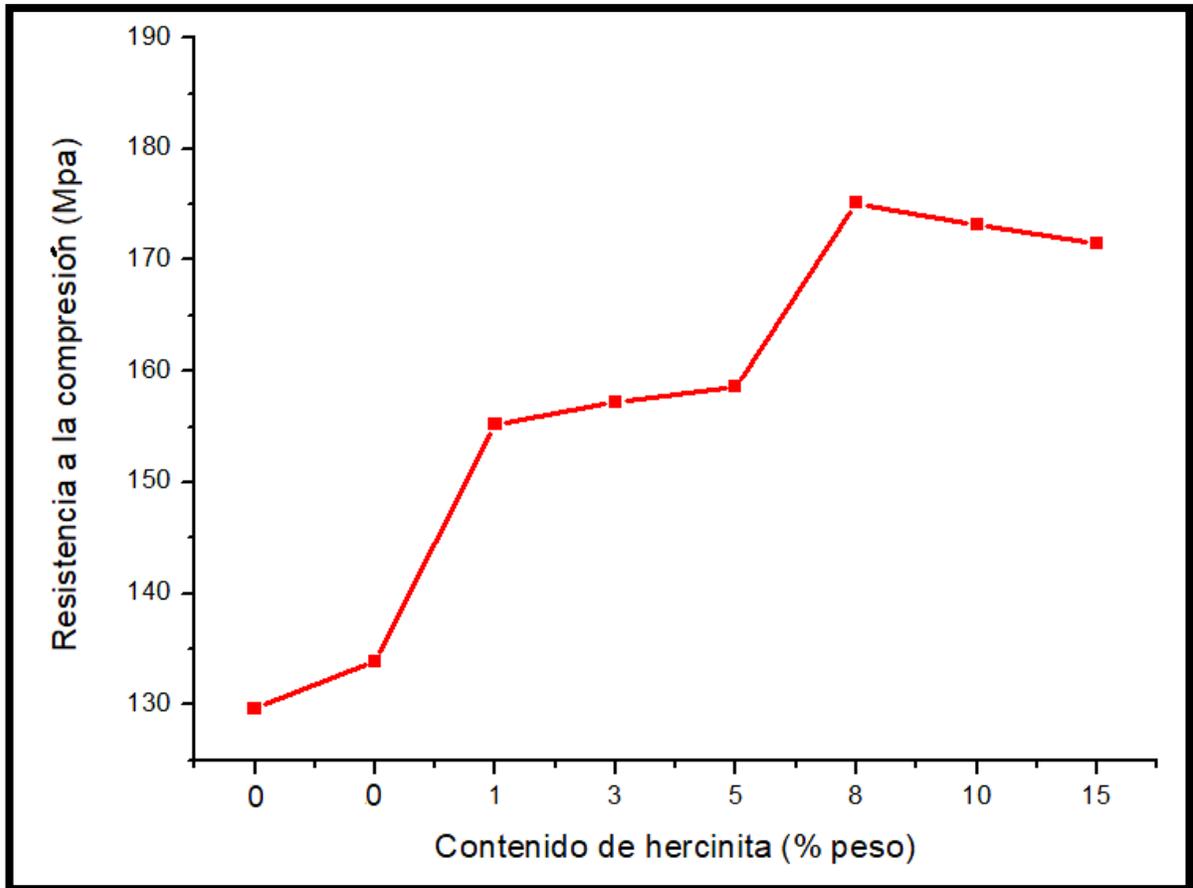


Figura 44 Gráfico de resistencia a la compresión en frío.

4.4.2 Microdureza.

La prueba de microdureza se realizó tomando como referencia la norma ASTM- E 384-05a. Los resultados son un promedio de 15 indentaciones realizadas a cada probeta refractaria para cada formulación experimental. Los valores promedios de estas indentaciones se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8 Valores promedios de la prueba de microdureza.

Formulación	Microdureza (HMV)
MD1	300
MD2	310
MDH1	349
MDH3	404
MDH5	420
MDH8	459
MDH10	399
MDH15	368

En la Figura 45 se muestra una imagen tomada con un microscopio óptico, donde se puede ver la huella piramidal característica al método de microdureza vickers.

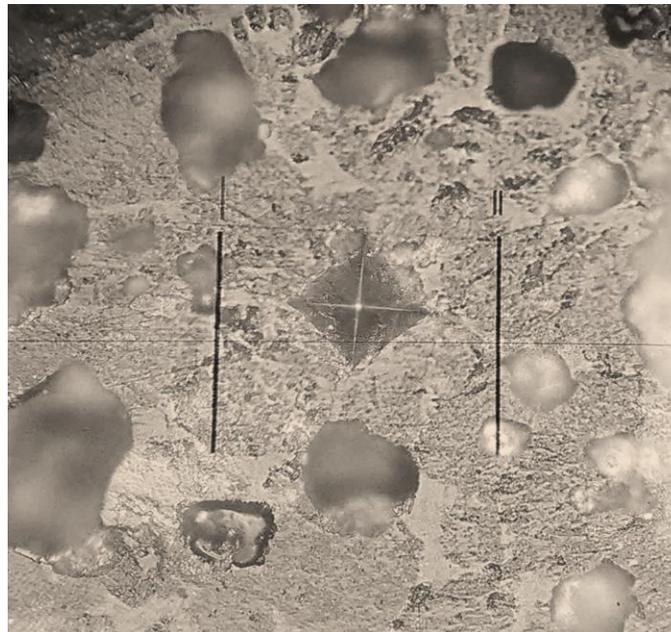


Figura 45 Huella característica a la prueba de microdureza vickers.

En la Figura 46 se observa el gráfico de microdureza, donde existe un aumento de dureza a medida que incrementa la concentración de hercinita, hasta llegar al valor

máximo de dureza correspondiente a la formulación MDH8 (459 HMV). Este valor resultó el más óptimo, ya que es el punto medio en donde la hercinita actúa como un elastificante microestructural con un módulo elástico bajo (alta elasticidad), lo que permite una mejora en la resistencia.

Sin embargo, después de alcanzar el máximo valor de microdureza, ésta empieza a caer. Este fenómeno se le atribuye a: (i) la formación de microgrietas que ocurre a altas concentraciones de hercinita debido al desajuste que existe entre los coeficientes de expansión térmica de los constituyentes y (ii) a la formación en exceso de fase líquida, la cual provoca una caída en la dureza.

Una vez más se pone en evidencia, la estrecha relación que existe entre las propiedades microestructurales y mecánicas. Es importante enfatizar, que hay una mejora en la dureza del sistema refractario con la adición de hercinita respecto a las formulaciones base, ya que, en todas las formulaciones con concentración de hercinita, los valores de dureza fueron superiores.

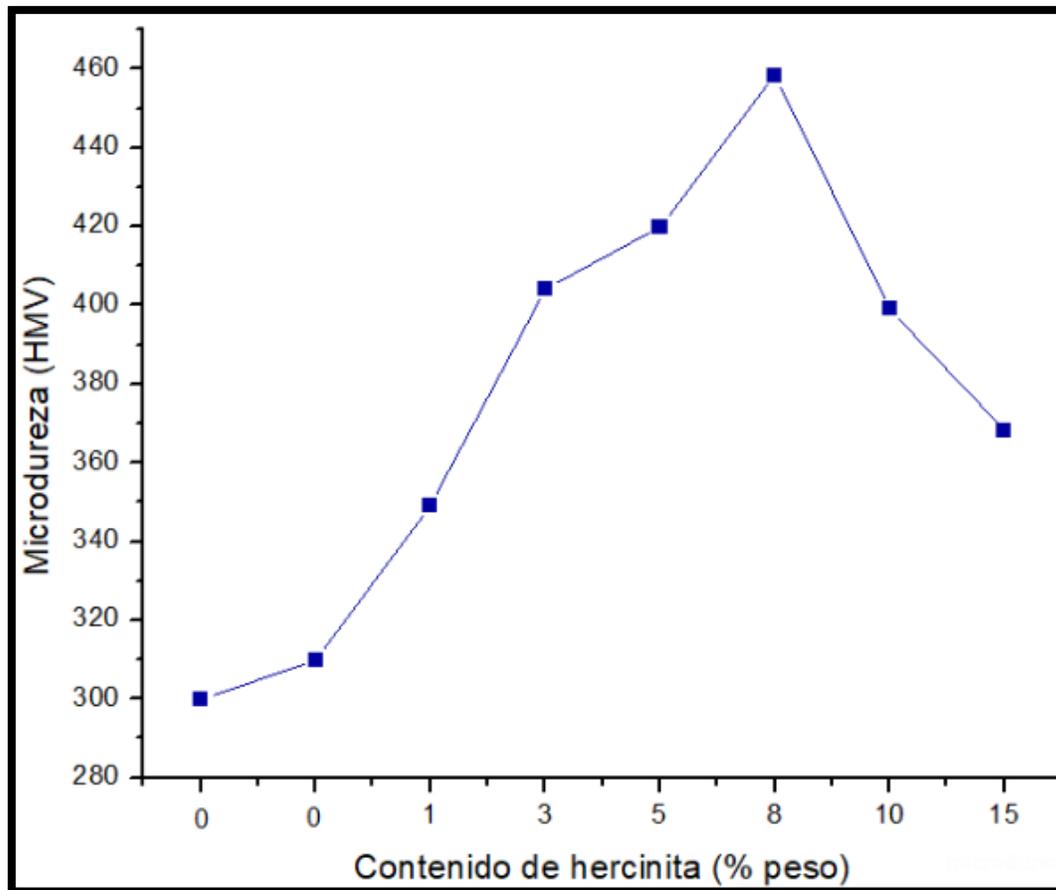


Figura 46 Gráfico de microdureza Vickers.

4.5 Conclusiones del Capítulo

En este capítulo se llevó a cabo la identificación de fases y el análisis microestructural de las probetas refractarias bases y las que se les adicionó micropartículas de hercinita. Se llegó a la conclusión de que en el material se forman cuatro fases principales con una morfología característica cada una. Además, no fue posible identificar la hercinita en forma libre mediante DRX, sin embargo, se realizó un mapeo para localizarla y deducir que se agrupó en el límite de grano formando un enlace cerámico. También se realizaron pruebas físicas y mecánicas, habiendo una variación en los resultados óptimos en cada prueba para cada formulación.

5. Conclusiones

1. La adición de hercinita en la matriz refractaria magnesia-dolomita conlleva a un aumento de la densificación debido a: (i) la formación de una fase de bajo punto de fusión (brownmillerita) a la temperatura de sinterización de 1600°C, (ii) a la presencia de partículas de tamaño micrométricos, las cuales rellenan poros, reducen el espacio interfásico y mejora el enlace cerámico entre los granos de magnesia y cal.
2. Los valores óptimos de densidad y porosidad fueron en los contenidos de 1% (3.22 g/cm³) y 10% (0.34%) en peso de hercinita respectivamente, presentando mejoras en ambos casos respecto a las bases.
3. La hercinita que no alcanzó a reaccionar para formar la fase brownmillerita, se posicionó en los límites de granos haciendo la función de enlace cerámico, favoreciendo el transporte de masa entre los granos de magnesia y cal.
4. Hubo un mejoramiento notorio en la resistencia a la hidratación de las muestras refractarias al adicionar la fase espinela, el mejor valor se reportó en el contenido de 8% en peso de hercinita (0.003%). Esta mejora se debe a dos razones:
 - La primera es la presencia de la fase hercinita que tiene alto peso atómico (Al, Fe) en los límites de granos encapsulando los granos de magnesia y cal y así restringiendo su exposición a la humedad ambiental.
 - La segunda a la formación de una fase de bajo punto de fusión (brownmillerita), la cual provoca que disminuya la concentración de cal libre en la microestructura y, por lo tanto, una mejora de esta propiedad física es conseguida.

5. El mayor valor de resistencia a la compresión en frío se obtuvo al 8% en peso de contenido de hercinita (175.10 MPa) gracias a la consolidación de una microestructura densa debido a un buen proceso de sinterización con la aparición de defectos mínimos microestructurales.

6. Para la microdureza, el valor más alto fue con el 8% en peso de contenido de hercinita (459HMV). En general en las propiedades mecánicas (microdureza y resistencia a la compresión en frío) de este refractario, los mejores valores se obtuvieron a concentraciones medias de hercinita, donde los módulos de elasticidad son de valores bajos y, por lo tanto, permiten una mayor deformación estructural.

6.Recomendaciones

En base a las conclusiones, es importante mencionar las siguientes recomendaciones con el fin de complementar los resultados obtenidos, así como proponer futuros trabajos de investigación en la línea de materiales cerámicos refractarios.

- En esta investigación sólo se tuvo la oportunidad de evaluar las propiedades mecánicas en frío; sin embargo, es importante realizar pruebas mecánicas en caliente con el fin de conocer las propiedades mecánicas del material a temperaturas alcanzadas en servicio.
- Sería adecuado el estudio mecánico haciendo uso de la técnica de módulo de ruptura tanto en frío como en caliente.
- Es importante evaluar el comportamiento de la adición de hercinita en este tipo de refractario a temperaturas más bajas; es decir a 1500°C.
- Interesantes propiedades pueden ser alcanzadas al adicionar la fase espinela hercinita en una granulometría a nano-escala.

7.Referencias Bibliográficas

1-Aziz Shahraki, Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Ali Nemati, Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al_2O_3 , *Mater. Chem.Phys.* 198 (2017) 354–359.

2-Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ebrahim Karamian, Mehdi Boroujerdnia, Khoshnaz Payandeh, Effect of $MgAl_2O_4$ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories, *Ceram. Int.* 43 (6) (2017) 5014–5019.

3-F. Kashaninia, H. Sarpoolaky, R. Naghizadeh, A.R. Bagheri, M. Zamanipour, Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition, *Iran.J.Mater.Sci.Eng.*8 (2011).

4-J. Lee, H. Cole, S. Lee, Effect of Fe_2O_3 additions on the hydration resistance of CaO, *J.Ceram.Process.Res.*13(5) (2012) 646–650.

5-ASTM Volume 15.01 Refractories; Activated Carbon, Advanced Ceramics.

6-Ghasemi-Kahrizsangi S, Shahraki A, Farooghi M. Effect of Nano- TiO_2 Additions on the Densification and Properties of Magnesite–Dolomite Ceramic Composites. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science.* 2016:1-9.

7-C71-12, A.S., *Terminology Relating to Refractories*, 2003, ASTM International: West Conshohocken.

8-*Refractarios.Leccion3.FabricacionProductosREFRACTARIOS.pdf*. Available from: <http://www6.uniovi.es/usr/fblanco/Refractarios.Leccion3.FabricacionProductosREFRACTARIOS.pdf>

9-Galakhov, A.V., *Agglomerates in nanopowders and ceramic technology. Refractories and Industrial Ceramics*, 2009. 50(5): p. 348-353.

10-Elías, X. *Optimización de procesos cerámicos industriales*. 2001; Available from: <http://es.scribd.com/doc/46292533/Ceramicos-MARE>.

11-E.A. Rodríguez, A.K. Limones, J.E. Contreras, J.J. Ruiz-Valdés, Rodrigo Puente-Ornelas, Ana María Arato, J.A. Aguilar-Martínez "Effect of hercynite spinel content on the properties of magnesia–calciumzirconate dense refractory composite". *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 2631–2639

12-Chesters J.H. (1973) *Refractories: Production and properties*. Published by the iron and steel institute.

13-Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Ebrahim Karamian, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ahmad Ghasemi-Kahrizsangi, A review on recent advances on magnesia-doloma refractories by nano-technology, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2 (3) (2017) 206–222.

14-Subrata, B., *Properties of Refractories*, in *Refractories Handbook 2004*, CRC Press. p. 163-175.

15- Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ebrahim Karamian, Mehdi Boroujerdnia, Khoshnaz Payandeh: Effect of $MgAl_2O_4$ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories. *Ceramics International* 43 (2017) 5014–5019.

16-Lavat, A. E., M. C. Grasselli y E. G. Lovecchio (2015). "The firing steps and phases formed in Mg–Zr–Al refractory dolomite-based materials." *Ceramics International* 41(2): 2107-2115

17-González-Barros, M. R. y M. L. Barceló (1997). "Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerales Industriales." *Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España*, 78p.

18-Robert Kusiorowski, Jozef Wojsa, Broislaw Psiuk, Teresa Wala. Influence of zirconia addition on the properties of magnesia refractories. *Ceramic International*. 42 (2016) 11373-11386

19-Fernando N. Broth, Liliana B. Garrido, Esteban F. Agrietti. Effect of Impurities and Sintering Temperature on Properties of MgO-CaZrO₃ Ceramics. *Procedia Materials Science*. 8 (2015) 172-179

20-Sadik, C., O. Mouden, A. El Bouari y I.-E. El Amrani (2016). "Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite." *Journal of Asian Ceramic Societies* 4(3): 219-233.

21-Ilona jastrzębska, Jacek szczerba, Artur błachowski y Paweł stoch "Structure and microstructure evolution of hercynite spinel (Fe²⁺Al₂O₄) after annealing treatment ". *European Journal Mineral* 29 (2017) 63–72

22-Sickafus, K.E., Wills, J.M., Grimes N.W. (1999): Structure of spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 3279–3292.

23- C. Fasching, D. Gruber, H. Harmuth: Simulation of microcrack formation in a magnesia spinel refractory during the production process. *J. Europ. Ceram. Soc* 35 (2015) 4593–4601.

24-Ghosh, A., Sarkar, R., Mukherjee, B., and Das, S.K. (2004) Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory. *Journal of the European Ceramic Society*, 24(7), 2079-2085.

25-Eduardo Gómez. Influencia del Proceso de Quemado sobre las Propiedades de los Ladrillos Refractarios Básicos. *Refractarios Mexicanos*. 6-21

26-Jiang, P., J.-h. Chen, M.-w. Yan, B. Li, J.-d. Su y X.-m. Hou (2015). "Morphology characterization of periclase–hercynite refractories by reaction sintering." *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 22(11): 1219-1224.

27- Galicia, J. L. R. (2001). *Materiales de magnesia-circonato cálcico obtenidos por sinterización reactiva de mezclas de dolomita-circón*, Universidad Autónoma de Madrid- España.

28-www.continentalcement.com–Continental Cement Company, LLC.;
www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7893342kSamW/native/789334.pdf y
www.environment.gov.au

29-www.understanding-cement.com

30-Czernin, W. *Cement Chemistry and Phvsics for Civil Engineers*, 2nd English Edition, published by Foreign Publications, New York, USA, p.13-30 (1980).

31-www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html.

32-John B. Watchman, Zwi H. Kalman, *Characterization of materials*, (1993).

33-ASTM C 830-00 *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Liquid Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Refractory Shapes by Vacuum*.

34-ASTM C456-13 *Standard Test Method for Hydration Resistance of Basic Bricks and Shapes*.

35-ASTM C 133-97 *Standard Test Methods for Cold Crushing Strength and Modulus of Rupture of Refractories*.

36-ASTM- E 384 – 05a *Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials*.

37-Wang YM, Su MZ, Lu YH. *Special cements of Chinese*. Beijing: CBMI Press, 2012.

38-Newkirk TF, Thwaite RD. (1958). *Res Nat Bur Stand*. 61, 233 (R. P. 2009).

39-Suchita Dhankhar, Gopal Bhalerao, S. Ganesamoorthy, K. Baskar, Shubra Singh (2017): Growth and comparison of single crystals and polycrystalline brownmillerite $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$. *Journal of Crystal Growth* 468, 311–315.

40-Hentschel, G. (1964) Mayenit, $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, und Brownmillerit, $2\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3$, zwei neue Minerale in den Kalksteineinschlüssen der Lava des EttringerBellerberges. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 22–29.

41-Vente, J., S. McIntosh, W. Haije, and H. Bouwmeester. 2006, 'Properties and performance of $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ materials for oxygen transport membranes'. *Solid State Electrochem* 10 (8), 581–588.

42- Hassan Gheisari Dehsheikh, Salman Ghasemi-Kahrizsangi (2017): The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites. *Ceramics International* 43, 16780–16786.

43- F. Kashaninia, H. Sarpoolaky, R. Naghizadeh, A. R. Bagheri y M. Zamanipour (2011): Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 8(4).

44- Leonardo Chávez Guerrero, Javier Garza-Cervantes, Diana Caballero-Hernández, Rodrigo González-López, Selene Sepúlveda-guzmán y Elena Cantú-Cárdenas (2017): Synthesis and characterization of calcium hydroxide obtained from agave bagasse and investigation of its antibacterial activity. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 33 (2) 347-353.

8. Índice de Figuras

Figura 1 Ladrillos refractarios conformados.....	7
Figura 2 Equipos industriales que se utilizan para moler la materia prima a) Trituradora de quijadas, b) Molino de bolas.	9
Figura 3 Mezclador de polvos cerámicos.	9
Figura 4 Prensa hidráulica para conformar probetas cerámicas.	12
Figura 5 Evolución del sinterizado.....	14
Figura 6 Estructura cristalina de la dolomita.....	22
Figura 7 Estructura cristalina del óxido de magnesio.	25
Figura 8 Estructura tipo espinela de la hercinita.....	27
Figura 9 Hornos verticales de cemento.	32
Figura 10 Hornos rotatorios de cemento.	34
Figura 11 Régimen del horno rotatorio.	37
Figura 12 Clínter de cemento.	38
Figura 13 Difractómetro de rayos X.....	47
Figura 14 Difractograma del óxido de magnesio. M= magnesia.....	48
Figura 15 Difractograma de la dolomita. D=dolomita.....	49
Figura 16 Patrón de difracción de la Hercinita. H=hercinita.....	50
Figura 17 Microscopio electrónico de barrido utilizado.....	51

Figura 18 a) Trituradora de mandíbulas, b) Molino de bolas.	52
Figura 19 a) Vibrador donde se coloca el molino b) molino de impacto.	53
Figura 20 Tamiz de malla número 325.	53
Figura 21 a) Prensa hidráulica de 20 toneladas, b) Molde utilizado las probetas cilíndricas.	56
Figura 22 Probetas experimentales refractarias de forma cilíndricas obtenidas luego del prensado uniaxial.	56
Figura 23 Rampas de calentamiento y enfriamiento a la temperatura de 1600 °C.	58
Figura 24 Campana de vacío utilizada para obtener la densidad y porosidad.	60
Figura 25 a) Método de pesaje del Peso seco y Peso húmedo b) Método de pesaje del Peso suspendido.	60
Figura 26 Cámara de humedad utilizada para realizar la prueba de hidratación..	62
Figura 27 Equipo utilizado para realizar la resistencia a la compresión en frío(CCS).	64
Figura 28 Microindentador utilizado para medir microdureza Vickers.	65
Figura 29 Equipo para pulir muestras refractarias.	66
Figura 30 Difractogramas comparativos de las 8 formulaciones luego de ser sinterizadas	69
Figura 31 Evolución microestructural del compuesto refractario con variación del contenido de hercinita.	71
Figura 32 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación base (MD1) a 500X, posterior al proceso de sinterizado, 1 (MgO) y 2 (CaO).....	72

Figura 33 Microgrietas y EDS de un grano de $\text{Ca}(\text{OH})_2,3$ (Portlandita)	73
Figura 34 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación MDH15, 4 (Brownmillerita).	74
Figura 35 Microestructura y EDS de la muestra de la formulación MDH5, 5 (Hercinita).	75
Figura 36 Mapeo general a 2000X, muestra los elementos fundamentales que componen la formulación MDH5.	77
Figura 37 Sobrecapado a 2000X, de los elementos fundamentales que componen la formulación MDH5.	77
Figura 38 Morfología de las formulaciones con contenidos base,1% y 3% de hercinita.	78
Figura 39 Variación de la densidad y porosidad aparente frente al contenido de la espinela de hercinita.	81
Figura 40 Microestructura de la muestra MD2 posterior al proceso de hidratación.	82
Figura 41 Degradación en el tiempo de la probeta MD2.	83
Figura 42 Relación entre ganancia en peso y tiempo de hidratación.	85
Figura 43 Intervalo de espectro raman característico para las muestras refractarias.	86
Figura 44 Gráfico de resistencia a la compresión en frio.....	89
Figura 45 Huella característica a la prueba de microdureza vickers.	90
Figura 46 Gráfico de microdureza Vickers.....	92

9. Índice de Tablas

Tabla 1 Análisis químico de la materia prima (MgO).	44
Tabla 2 Análisis químico de la materia prima (Dolomita).	45
Tabla 3 Análisis químico de la materia prima (Hercinita).	46
Tabla 4 Composiciones de las formulaciones experimentales estudiadas.	54
Tabla 5 Valores promedios de densidad y porosidad aparente.	79
Tabla 6 Valores promedios de resistencia a la hidratación.	83
Tabla 7 Valores promedios de la resistencia a la compresión en frío.	87
Tabla 8 Valores promedios de la prueba de microdureza.	89