

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA



TESIS

**EFFECTO DE LOS POLVOS FINOS DE ORDEN NANOMÉTRICO DE
HERCINITA SOBRE LA RESISTENCIA A LA HIDRATACIÓN EN UN
REFRACTARIO BASE MAGNESIA-DOLOMITA**

AUTOR

MC. LEONEL DÍAZ TATO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

SEPTIEMBRE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



TESIS

**EFFECTO DE LOS POLVOS FINOS DE ORDEN NANOMÉTRICO DE
HERCINITA SOBRE LA RESISTENCIA A LA HIDRATACIÓN EN UN
REFRACTARIO BASE MAGNESIA-DOLOMITA**

AUTOR

MC. LEONEL DÍAZ TATO

**COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

SAN NICOLÁS DE LOS GARZA, NUEVO LEÓN, MÉXICO

SEPTIEMBRE 2024

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica
Posgrado

Los miembros del Comité de Evaluación de Tesis recomendamos que la Tesis “Efecto de los polvos finos de orden nanométrico de hercinita sobre la resistencia a la hidratación en un refractario base magnesia–dolomita”, realizada por el estudiante M.C. Leonel Díaz Tato, con número de matrícula 1940817, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Evaluación de Tesis

Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos
Director

Dr. Cristian Gómez Rodríguez
Co-director

Dra. Lauren Yolanda Gómez Zamorano
Revisor

Dra. Ana María Guzmán Hernández
Revisor

Dr. José Eulalio Contreras de León
Revisor

Dra. Yadira González Carranza
Revisor

Dr. Ismael Flores Vivián
Revisor

Vo.Bo.



Dr. Simón Martínez Martínez
Subdirector de Estudios de Posgrado

Institución 190001

Programa 122608

Acta Núm. 357

Ciudad Universitaria, a 11 de octubre 2024.

Dedicatoria

A la familia....

Gracias a mi madre, María Esther Tato Soto; a mi padre, Leonardo Díaz Sánchez; y a mi esposa, María del Carmen Toledo Muñoz, por todo el apoyo y la confianza inquebrantable que me han dado en cada momento de mi vida, pero especialmente en éste. Agradezco infinitamente el siempre confiar en mí, ayudarme, y demostrarme que siempre puedo seguir adelante. Hoy cumpla una meta más y un sueño gracias a ustedes, la finalización de mis estudios de doctorado

Agradecimientos

Primeramente, me gustaría dar las gracias a mi director de tesis, Dr. Edén Amaral Rodríguez Castellanos, ha sido un largo camino dos años de maestría y cuatro de doctorado, Le agradezco mucho su compromiso, su empuje, su paciencia, sus consejos y su seguimiento. también agradecer a todos los revisores de mi tesis, tanto externos como internos, que se tomaron de su valioso tiempo un espacio para exponer sus comentarios y sugerencias en mi trabajo de tesis. Fue un placer absoluto contar con su asesoramiento, asistencia y dirección a lo largo de todo el trayecto.

Gracias a mis padres, mi esposa y mi familia por su apoyo y desinterés; sin ellos, llegar hasta aquí habría sido más difícil.

Gracias a mis amigos, que desde lejos me han animado, me han mostrado una gran empatía durante todo mi proceso académico.

A las grandes personas que he conocido en el camino, profesores, técnicos, compañeros de salón, de cada uno de ellos he tomado una enseñanza, su labor diaria y sus aptitudes me han ayudado a seguir adelante y a esforzarme más cada día.

Y por último a las instituciones (FIME, CIDET, CONAHCYT) que me prestaron sus laboratorios, me apoyaron con beca y me estuvieron formando constantemente en este período académico, muchas gracias por la confianza y el apoyo.

Prólogo

Hoy en día, sabemos que los materiales refractarios son indispensables para el desarrollo industrial y por ende para el bienestar de la sociedad. Dentro de sus principales características, sobresalen su alta refractariedad, alta resistencia a los ataques químicos, buena resistencia mecánica a alta temperatura, entre otras.

Por otro lado, los materiales refractarios han sido importantes como componentes esenciales en el proceso de producción de la segunda sustancia más consumida por el ser humano, el cemento. Los hornos rotatorios para la producción del clínker de cemento son el corazón del proceso para la producción del cemento. Ahí, es donde nacen y yacen las propiedades del cemento y lo catapultan como el material conglomerante más común y barato en el mercado.

Pero, estos hornos no pudieran tener vida, sin la ayuda de los revestimientos refractarios, quienes están encargados de la difícil tarea de contener sólidos, líquidos y gases a muy altas temperaturas, manteniendo el calor necesario para llevar a cabo las reacciones de proceso; además de cumplir con otras exigencias de índole mecánicas, químicas, térmicas y corrosivas, entre otras.

Actualmente, la industria del cemento demanda productos refractarios amigables con el medio ambiente y de alta eficiencia. Entre los materiales refractarios destacan las matrices refractarias constituidas de magnesia-dolomita, por cumplir con estas 2 básicas funciones. Sin embargo, éstas últimas presentan una gran desventaja a fenómenos de hidratación, por lo cual en el presente proyecto de investigación se propone mejorar la resistencia de estas matrices refractarias compuestas de magnesia-dolomita en contra de la hidratación; además de buscar el potenciar sus características, físicas, mecánicas y químicas a través del uso de conceptos nanotecnológicos.

Me siento muy satisfecho y orgulloso de haber dirigido la tesis de doctorado de Leonel Díaz Tato, quien con esfuerzo y disciplina logró su formación desde sus estudios de maestría hasta el día de hoy.

Edén Amaral Rodríguez Castellanos

Ciudad Universitaria

Septiembre 2024

Índice

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Prólogo	III
Índice	IV
Resumen	VIII
Capítulo 1	1
Introducción	1
1.1 Hipótesis.....	4
1.2 Objetivo General	5
1.3 Objetivos específicos	5
1.4 Justificación	5
Capítulo 2	7
Generalidades	7
2.1 Introducción.....	7
2.2 Generalidades de los materiales refractarios.....	7
2.3 Clasificación de los materiales refractarios.....	8
2.3.1 Clasificación en base a su composición química.....	8
2.3.2 Clasificación en base a sus propiedades físicas.....	8
2.3.3 Clasificación en base al método de manufactura.....	9
2.3.4 Clasificación en base a la porosidad.....	9
2.4 Refractarios emergentes y amigables con el medioambiente.....	10
2.5 Refractarios básicos para la industria del cemento.....	11
2.6 Hornos para la producción de Clinker de cemento.....	13
2.6.1 Hornos verticales.....	13
2.6.2 Hornos rotatorios.....	15
2.7 Proceso de formación de clínker dentro del horno rotatorio.....	17

2.8	Parámetros composicionales del clínker de cemento. -----	20
2.9	Formación de costra en la zona de sinterización del horno. -----	21
2.10	Materias primas para la producción de refractarios básicos aplicados a la industria del cemento.-----	22
2.10.1	Dolomita: Estructura y propiedades.-----	22
2.10.1.1	La dolomita y su uso en la industria. -----	24
2.11	Magnesia: Estructura y propiedades-----	25
2.12	Hercinita: Estructura y propiedades -----	27
2.13	Proceso de molienda para la obtención de polvos. -----	28
2.14	Parámetros de proceso.-----	30
2.15	Molinos y componentes del proceso -----	36
2.15.1	Tipos de molinos más utilizados-----	36
2.15.2	Viales-----	40
2.15.3	Carga abrasiva -----	41
2.16	Clasificación de polvos en relación con su tamaño -----	43
Capítulo 3	-----	45
Técnicas y equipos de caracterización.	-----	45
3.1	Introducción.-----	45
3.2	Difracción de rayos-X. -----	45
3.3	Microscopía Electrónica de Barrido. -----	46
3.4	Fluorescencia de rayos-X.-----	47
3.5	Análisis de tamaño de partículas por Image J.-----	48
3.6	Medición de densidad y porosidad (método de campana de vacío).-----	49
3.7	Contracción lineal de sinterizado.-----	51
3.8	Resistencia a la hidratación. -----	52
3.9	Resistencia a la compresión en frío. -----	53
3.10	Microdureza. -----	54
3.11	Resistencia a la oxidación (ataque químico estático).-----	55
Capítulo 4	-----	58
Procedimiento experimental.	-----	58
4.1	Introducción-----	58

4.2 Molienda y tamizado-----	58
4.3 Diseño de formulaciones. -----	61
Capítulo 5 -----	65
Procesamiento y caracterización de las materias primas-----	65
5.1 Introducción.-----	65
5.2 Análisis químico de las materias primas. -----	65
5.3 Difracción de rayos-X. -----	66
5.4 Microscopía electrónica de barrido -----	69
5.5 Caracterización de los polvos finos de orden nanométricos de hercinita.-----	71
5.5.1 Difracción de rayos-X. -----	71
5.5.2 Análisis de contaminación durante la molienda mecánica-----	74
5.5.3 Análisis de la morfología de los polvos de orden nanométrico de hercinita.----	75
5.5.4 Análisis del tamaño de partícula de los polvos finos de orden nanométricos de hercinita. -----	77
Capítulo 6 -----	81
Discusión y análisis de resultados -----	81
6.1 Introducción-----	81
6.1 Fases mineralógicas de los especímenes refractarios-----	81
6.2 Análisis microestructural de los especímenes refractarios-----	84
6.3 Propiedades físicas de los especímenes refractarios -----	89
6.3.1 Contracción lineal-----	89
6.3.2 Densidad en bulto y porosidad aparente -----	91
6.3.3 Resistencia a la hidratación. -----	93
6.4 Propiedades mecánicas de los especímenes refractarios. -----	96
6.4.1 Resistencia a la compresión en frío. -----	96
6.4.2 Microdureza.-----	98
6.5 Relación entre la resistencia a la compresión en frío (prueba mecánica) y la porosidad aparente (prueba física). -----	101
6.6 Resistencia a la corrosión (ataque químico estático).-----	102
6.6.1 Análisis de adherencia. -----	102
6.6.2 Análisis de fases de los especímenes refractarios atacados con harina cruda de cemento.-----	105

Índice

6.6.3 Análisis microestructural de los especímenes refractarios atacados con harina cruda para clínker de cemento cemento. -----	109
Capítulo 7 -----	114
Conclusiones-----	114
Recomendaciones-----	118
Referencias bibliográficas -----	119
Índice de figuras -----	127
Índice de tablas -----	131

Resumen

En los últimos tiempos se han venido investigado refractarios un poco más ecológicos, como son los refractarios sin cromo, para el revestimiento de hornos rotatorios en la industria del clínker de cemento. En estos hornos rotatorios para la fabricación de cemento, el material refractario de base se elige en función del perfil de temperatura y la carga química de la alimentación del horno. Debido a su alta refractariedad, sus puntos de fusión y su limitado potencial de reacción química con el clínker de cemento altamente básico, la magnesia (MgO) y la cal (CaO) producidas por la dolomita son materias primas básicas ideales para zonas de alta carga térmica en hornos rotatorios para la fabricación de cemento. Aún así, la elevada fragilidad y porosidad de la magnesia, así como la sensibilidad de la dolomita a la hidratación, plantean importantes retos a la hora de emplear estos ladrillos en la industria. Esto ha hecho que los investigadores dirijan sus esfuerzos y estudios a la factibilidad de la integración de nanopartículas y micropartículas de diversas composiciones refractarias para resolver estas dificultades.

La presente investigación va dirigida hacia el desarrollo de un material refractario de matriz magnesia-dolomita con propiedades mejoradas contra la resistencia a la hidratación y de adecuadas capacidades físico-químicas mediante la adición de nanopartículas de hercinita (FeAl_2O_4). Se desarrollaron siete formulaciones refractarias, a nivel laboratorio, basadas en matrices de magnesia-dolomita. De estas siete formulaciones refractarias, dos fueron asignadas de control denominadas durante esta investigación como formulaciones base, las cuales no presentan adición de espinela hercinita (FeAl_2O_4). Para el diseño de la composición de dichas formulaciones de control o base se consideraron como referencia, las formulaciones más comúnmente utilizadas y disponibles comercialmente para la industria cementera y así de esta manera tener mejor comparación de resultados. Para las 5 formulaciones refractarias restantes se les fue aumentando el porcentaje de hercinita desde un 0.5 hasta un 8 % en peso como máxima adición.

Por medio de una prensa hidráulica fueron compactados uniaxialmente 8 probetas cilíndricas de las 7 formulaciones experimentales propuestas, obteniendo una cantidad de 56 probetas

experimentales. Posteriormente, dichas probetas se secaron y sinterizaron a 1600°C en un horno de laboratorio de alta temperatura. Las probetas experimentales fueron caracterizadas mediante técnicas de DRX y MEB, cuyos resultados fueron correlacionados para detectar fases y determinar parámetros morfológicos microestructurales. Se realizaron una serie de pruebas físicas, mecánicas y químicas a las probetas experimentales, teniendo como referencia los estándares de las normas ASTM. Las pruebas físicas realizadas fueron importantes para correlacionar sus resultados con los obtenidos de las pruebas mecánicas, microestructurales y cristalográficas de las probetas experimentales. Propiedades físicas como porosidad, densidad, resistencia a la hidratación y contracción lineal fueron evaluadas. Las pruebas mecánicas de resistencia a la compresión en frío y microdureza corroboraron las mejoras obtenidas mediante la adición de hercinita. Adicionalmente, se realizó un análisis químico estático para evaluar las propiedades de adherencia a la costra y las interacciones químicas mediante la formación de fases de las probetas en presencia de clinker de cemento.

Los resultados muestran que el sistema refractario magnesia-dolomita con nanopartículas de espinela hercinita es una opción adecuada para la producción de ladrillos para la zona de sinterización de hornos rotatorios.

Capítulo 1

Introducción

La producción de materiales refractarios de alto desempeño es uno de los retos más grandes a los cuales se enfrenta constantemente la ingeniería de materiales en su área cerámica, se le presta atención a este sector debido a todas las ventajas que pudieran aportar la fabricación de productos más duraderos.

Durante la producción de clinker de cemento en hornos rotatorios se alcanzan temperaturas hasta 1450°C, con este régimen se desatan ambientes de trabajos que provocan álcalis y atmósferas sulfurantes pudiendo modificar tanto composición de fases como microestructura de los ladrillos refractarios. En la actualidad, el interés en el área cerámica refractaria para la producción de cemento, se ha centrado en desarrollar y modificar ladrillos libres de cromo basados principalmente en sistemas del tipo espinela– MgAl_2O_4 , magnesia– MgO y dolomita– $\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ [1].

Con las crecientes demandas de la pureza del cemento, la necesidad de proteger el medio ambiente y la creciente escasez de recursos naturales, los materiales de magnesia–dolomita se han convertido en uno de los refractarios para hornos de clinker de cemento más atractivos debido a sus costos competitivos en el mercado y a su disponibilidad de reservas minerales. Así mismo, se debe tener en cuenta que la mayoría de las propiedades fundamentales que poseen los materiales para su aplicación ingenieril va a depender en una gran medida de las características microestructurales, ejemplo de esto: la resistencia mecánica, la conductividad eléctrica y térmica, la dureza, la densidad, entre otras. En los últimos años, los materiales nanoestructurados han provocado gran interés para la industria refractaria, convirtiéndose en una alternativa prometedora para tratar de dar solución a los problemas más recurrentes de la cerámica tradicional (porosidad, baja ductilidad, alta fragilidad, entre otras) [2].

El fortalecimiento de un material cerámico mediante la adición de un nanocomponente ha resultado ser eficaz en el aumento de propiedades incrementando las mejoras del producto final en servicio [1,2].

En el presente trabajo se utilizó como nanocomponente a la espinela hercinita (FeAl_2O_4) en la matriz magnesia–dolomita. La hercinita es un mineral que pertenece al grupo de las espinelas, en literatura se ha reportado que esta fase puede actuar en la matriz como liga cerámica aportando al ladrillo excelentes propiedades físicas y químicas, su adición ayuda al desempeño de la resistencia térmica, así como la resistencia al ataque químico en presencia de álcalis, cloruros, sulfatos y fases del clinker de cemento. También, la hercinita promueve mejoras en la flexibilidad estructural del sistema refractario aumentando la capacidad de soportar deformaciones [3].

Apoyados en los trabajos realizados por investigadores dedicados al estudio nanotecnológico, se puede apreciar un evidente desarrollo de conocimiento en el campo de la nanotecnología aplicada a los materiales refractarios; sin embargo, también quedan expuestas algunas áreas de oportunidad que requieren ser abordadas o una explicación más amplia o profunda. Precisamente, estos conocimientos y posibilidad de mejora en los materiales a través de la nanotecnológica, nos ha impulsado y motivado para la búsqueda de la mejora en desempeño del sistema refractario estudiado en la presente investigación.

Salman Ghasemi-Kahrizsangi y colaboradores realizaron una investigación sobre el impacto de la adición de nanopartículas de ZrSiO_4 en las propiedades y microestructura de un refractario dolomítico. Los resultados son alentadores, mostrando un mejoramiento en las propiedades físicas, mecánicas y microestructurales. La resistencia a la hidratación disminuye hasta un (1.16%) debido a la generación directa de enlaces en la matriz del cuerpo refractario y la generación de vacancias en las fases principales de CaO y MgO . La principal implicación que se puede observar en esta investigación es la eliminación gradual de la hidratación del calcio; sin embargo, durante dicho proceso se genera la fase hidróxido de magnesio, la cual no es considerada al establecer los parámetros de resistencia a la hidratación pudiendo afectar los resultados significativamente.

Hassan Gheisari y colaboradores investigaron acerca del impacto que tiene la adición de nanopartículas de Fe_2O_3 sobre las propiedades de una matriz de dolomita–magnesia. Se reporta un aumento notable en las propiedades de densidad aparente, resistencia a la compresión en frío y resistencia a la hidratación. Esta tendencia se atribuye a la formación de fases de bajo punto de fusión, las cuales rellenan porosidades y grietas en la

microestructura del cuerpo cerámico. Sin embargo, su investigación no brinda una explicación clara del mecanismo de reacción, así como la caracterización de las nanopartículas utilizadas.

Rodríguez E.A. y colaboradores demuestran la factibilidad del uso de formulaciones refractarias en base a una matriz magnesia–circonato de calcio con adiciones de micropartículas de hercinita. Se llevaron a cabo estudios microestructurales de estabilidad química en presencia de clinker de cemento y se monitoreó la estabilidad física y térmica de cada una de las combinaciones estudiadas. Las formulaciones refractarias muestran características muy interesantes como alta resistencia a la corrosión contra las fases de clinker, buena adherencia de costra y buena estabilidad química y térmica. Sin embargo, pasan por alto muchos detalles microestructurales y de fases que pudieran surgir cuando se utiliza hercinita en sistemas refractarios.

C. G. Rodríguez y colaboradores evalúan el efecto que tiene la incorporación de nanopartículas de Al_2O_3 y Fe_2O_3 en el desarrollo fisicoquímico y microestructural de matrices compuestas a base de dolomita–magnesia. La presencia de este nano-óxido de hierro favorece la formación de una fase tipo espinela llamada magnesioferrita, mejorando el acomodo microestructural durante el proceso de sinterización estableciendo uniones directas entre los distintos granos presentes. También, la presencia de nanoalúmina en la matriz de dolomita-magnesia provoca el desarrollo de espinela de aluminato de magnesio. Este estudio realiza un análisis exhaustivo de casi todas las propiedades físicas y mecánicas, pero pasa por alto la formación de hidróxido de calcio y sus consecuencias perjudiciales, además no se realiza ningún análisis de resistencia a la hidratación.

Caiyun y colaboradores investigan sobre el efecto de la adición de nanopartículas de ZrO_2 en matrices de dolomita–magnesia y su influencia sobre la resistencia al choque térmico. Los resultados muestran una mejora latente sobre todo en los porcentajes del 6% de adición de nano- ZrO_2 . La creación de fases promoventes de sinterización, un aumento notable de la resistencia al choque térmico y además unas buenas propiedades de resistencia a la formación de hidróxidos de calcio son los logros más llamativos de este estudio.

Huizhong Zhao y colaboradores investigan el efecto del porcentaje en peso de adición de hercinita en las propiedades de una matriz magnesia-espinela la cual es sinterizada en diferentes tipos de atmósferas. Los resultados mostraron que a adiciones medias de FeAl_2O_4 hay una mejora del coeficiente de conductividad térmica de las muestras elaboradas además de una mejora microestructural durante la sinterización. El sinterizado en atmósfera controlada de Argón muestra la mejor combinación de propiedades estudiadas en comparación a otras atmósferas. Este estudio hace mucho énfasis en propiedades térmicas y sus resultados dejan muchos cuestionamientos y oportunidades para futuras investigaciones sobre todo en la parte térmica de estos sistemas refractarios.

Todas las investigaciones reportadas en la literatura hasta el día de hoy, tratan de analizar y mejorar propiedades físicas, mecánicas y químicas en matrices de dolomita–magnesia, con adiciones de distintos aditivos; sin embargo, estas se quedan aún lejos de resolver por completo los principales problemas (hidratación expansiva, fragilidad debido a la ovalidad y encostramiento excesivo) presentes en este tipo de refractarios. Además, no existe mucha evidencia tangible y clara de utilización de la espinela hercinita como aditivo en matrices refractarias de magnesia-dolomita, dejando aún muchas incógnitas en esta área de desarrollo científico-tecnológico.

Expuesto lo anteriormente mencionado, el presente proyecto de tesis pretende abordar el desarrollo y estudio de nuevas formulaciones refractarias de magnesia-dolomita, utilizando como aditivo o componente nanoestructural, la espinela hercinita. Finalmente, se pretende a través de este estudio establecer propiedades mecánicas, físicas, cristalográficas, microestructurales y sobre todo de resistencia la hidratación superior a las que son alcanzadas por productos que actualmente se producen de manera comercial.

1.1 Hipótesis

El tamaño de los finos polvos de orden nanométrico de hercinita aumentará su capacidad como ligante para reacción con la matriz de magnesia–dolomita, incrementando la cantidad de fases refractarias promotoras del sinterizado, y con ello consiguiendo un aumento de la resistencia a la hidratación.

1.2 - Objetivo General

Determinar el efecto que tiene la variación de la concentración de los polvos finos de orden nanométricos de hercinita en la matriz magnesia–dolomita sobre la propiedad física de resistencia a la hidratación.

1.3 Objetivos específicos

- Establecer parámetros específicos en el proceso de molienda mecánica para la obtención de polvos finos de orden nanométricos de hercinita en cantidad suficiente.
- Analizar mediante fluorescencia de rayos X, la composición química final de la hercinita nanométrica después de la molienda mecánica.
- Analizar la distribución de tamaño de partículas de los polvos a los diferentes tiempos de molienda mediante el software Image J.
- Determinar los parámetros del proceso para una posterior elaboración de probetas refractarias experimentales de magnesia–dolomita variando el porcentaje de la espinela hercinita.
- Identificar las fases cristalinas a través de la difracción de rayos X (DRX).
- Establecer las propiedades microestructurales de la matriz refractaria mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).
- Determinar las principales propiedades físicas (densidad y porosidad, contracción lineal, resistencia a la hidratación).
- Determinar las principales propiedades mecánicas (resistencia a la compresión en frío y microdureza).
- Establecer la relación entre las propiedades físicas y mecánicas con las características cristalográficas y microestructurales.
- Estudiar la adherencia, las reacciones y las fases formadas debido al ataque químico de los especímenes refractarios con harina cruda de cemento.

1.4 Justificación

Los ladrillos de magnesia–dolomita son refractarios básicos, los cuales poseen en su composición dolomita sinterizada o calcinada. La magnesia (MgO) corresponde

aproximadamente un 40% de la estructura y esta conduce a mejorar propiedades como: resistencia a la corrosión provocada por el clinker, aumento de la refractariedad atribuido a su elevado punto de fusión, resistencia a la abrasión. Sin embargo, estos ladrillos presentan una gran desventaja, la cual es su resistencia a la hidratación, en este sistema refractario encontramos la fase cal (CaO), la cual es muy reactiva con la humedad del medio ambiente para formar hidróxido de calcio Ca(OH)_2 que es altamente expansivo. Esta reacción de hidratación comienza en la superficie y empieza a penetrar al núcleo en dependencia de las condiciones del medio formando una capa hidratada alrededor del ladrillo, los largos almacenamientos, las condiciones de transportación y las paradas por mantenimientos del horno pueden provocar este fenómeno. Por lo tanto, la utilización de estos productos de base dolomita se ve limitada [4,5].

Se han buscado distintas soluciones al problema añadiendo resinas, parafinas, fenoles y alquitranes en las composiciones de estos ladrillos; sin embargo, esto ha afectado las propiedades mecánicas y estructurales del ladrillo [6,7].

La solución que se propone en el presente estudio de investigación es la utilización del compuesto cerámico hercinita (FeAl_2O_4), ya que es un material sumamente atractivo por sus reconocidas características anteriormente mencionadas; además de poseer un alto punto de fusión (1780°C) que permita utilizarla como componente refractario. Se espera que la hercinita haga la función de liga cerámica dentro de la matriz refractaria, favoreciendo la estabilidad estructural del compuesto y estableciendo una transición másica en los límites de grano de cal y magnesia. Debido a su punto de fusión más bajo que los otros compuestos refractarios de la matriz (cal- 2600°C y magnesia- 2800°C), a su tamaño de grano nanométrico y a su alto peso atómico (Al, Fe), la hercinita será capaz de depositarse en los puntos triples y límites de granos creando una capa protectora alrededor de los granos de cal y así evitando la exposición a la humedad del medio, Así mismo, se espera la posibilidad que un porcentaje de hercinita pueda reaccionar favoreciendo la formación de fases promotoras del sinterizado, las cuales provocarán la disminución de cal libre en el sistema y por lo tanto, un aumento en la resistencia a la hidratación [8].

Capítulo 2

Generalidades

2.1 Introducción.

La mayoría de los procesos tecnológicos y desarrollos científicos están directamente vinculados a la existencia de los materiales refractarios y su uso en la industria. Por ello, los refractarios se consideran con carácter estratégico en el desarrollo de la humanidad. En este capítulo, se consideran las generalidades y principales conceptos sobre los refractarios y su uso en la industria cementera.

2.2 Generalidades de los materiales refractarios.

Los materiales refractarios son compuestos cerámicos con capacidad para resistir la acción de las altas temperaturas, además de resistir condiciones agresivas debido a la fluctuación de calor. Son materiales que conservan sus propiedades durante periodos de tiempos prolongados cuando son sometidos a esfuerzos y tensiones, corrosión y erosión tanto por líquidos como gases, así como el desgaste mecánico que sufren al estar expuestos a altas temperaturas. [9–11].

Gracias a los refractarios es posible producir otros componentes que son esenciales para el desarrollo de la sociedad, tales como el acero y los hierros fundidos, aluminios, bronce y otras aleaciones no ferrosas, cementos, hidrocarburos, combustibles, vidrio, entre otros [12].

Estos materiales permiten que se lleven a cabo procesos que demandan altas temperaturas como son: la sinterización, fundición, clinkerización y calcinación solo por mencionar algunos. Por lo general, se utilizan como ladrillos, revestimientos o recubrimientos que suelen proteger los equipos industriales de la corrosión, oxidación o abrasión que se genera por las altas temperaturas [12,13].

2.3 Clasificación de los materiales refractarios.

2.3.1 Clasificación en base a su composición química.

En dependencia de su composición química, estos materiales tradicionalmente se dividen en básicos, neutros ácidos y especiales [14]:

Refractarios básicos: Los componentes por excelencia dentro de este grupo son magnesia–MgO y cal–CaO. Los más utilizados son los ladrillos refractarios de magnesia y dolomita. Estos refractarios poseen alta resistencia al ataque de escorias básicas, además de buena resistencia a la compresión tanto en frío como en caliente y una alta refractariedad, sin embargo, sus propiedades se ven en riesgo ante la acción de agentes ácidos.

Refractarios ácidos: Su composición esencial es a base de alúminas y arcillas de sílice. Los más utilizados son los ladrillos refractarios de sílice y arcilla. Algunas de sus características son resistencia a las escorias ácidas y presentan buena refractariedad bajo la acción de esfuerzos. Además, poseen una baja resistencia al choque térmico y no son compatibles con agentes básicos.

Refractarios neutros: Son los que contienen cromo en su composición. Los productos a base de cromita son los más comunes en la industria. Estos se utilizan en zonas donde haya que limitar la interacción entre refractarios ácidos y básicos, impidiendo la reacción entre ellos.

2.3.2 Clasificación en base a sus propiedades físicas.

De acuerdo con las propiedades físicas del refractario estos se clasifican en:

Refractarios conformados: Estos refractarios también conocidos como conformados son los que se obtienen por los procesos de extrusión, prensado, vibración o aglomerado. Estos productos tienen sus formas ya definidas, la mayoría de ellos son sinterizados antes de su instalación; sin embargo, hay otro grupo que se montan en verde (sin sinterizar) y una vez instalados se queman in situ una vez que el horno comienza a funcionar.

Refractarios monolíticos: También llamados no conformados, estos refractarios son una mezcla de componentes sin una forma definida hasta el momento que son instalados. La mezcla refractaria es colocada en el mismo estado que es suministrada, se utilizan fluidos que ayudan a plastificar la mezcla y a tomar la forma geométrica del sistema donde será instalado. La ventaja de estos frente a los refractarios moldeables es que estos no requieren altas temperaturas de sinterización; por lo cual son más baratos, además tampoco requieren mano de obra en la elaboración y posterior mantenimiento de los moldes de los productos conformados. Dentro de este grupo se encuentran los concretos refractarios, cementos refractarios, masas plásticas, masas para apisonar y granulados [15].

2.3.3 Clasificación en base al método de manufactura.

Dependiendo del método de manufactura realizados estos se caracterizan en:

Refractarios fundidos: Este método se realiza mediante la fusión de polvos para posteriormente otorgarle la forma requerida mediante los procesos establecidos que pueden ser: prensado, extrusión, fundición, entre otros. Mediante este método existe una rápida nucleación de los granos, así como un buen crecimiento de éstos.

Refractarios sinterizados: Es el método por excelencia para obtener materiales cerámicos policristalinos. Este proceso consolida una masa de partículas en forma de polvos para conformar el cuerpo verde, el cual es muy poroso. Luego éste será sometido a altas temperaturas, compactando y densificando el cuerpo obteniendo una microestructura bien definida por fases [14].

2.3.4 Clasificación en base a la porosidad.

Una vez se obtenga el producto final, éste se puede clasificar según su porosidad en:

Refractarios densos: Son aquellos materiales refractarios que poseen buena refractariedad y su porosidad total es menor a un 30%.

Refractarios aislantes: Son aquellos materiales refractarios que poseen buena refractariedad y su porosidad total es mayor a un 45% [14].

2.4 Refractarios emergentes y amigables con el medioambiente

Hoy en día, los procesos industriales requieren revestimientos refractarios cada vez más eficientes, por eso es necesario la utilización de materiales de calidad superior, dando paso a desarrollos de mezclas refractarias a base de sílice, dolomita, circón, magnesita y arcillas refractarias. Sin embargo, los primeros en utilizarse y con más tradición o convencionales fueron los ladrillos de magnesia aglomerados con ligas orgánicas. Estos poseen buena resistencia mecánica, tanto en frío como en caliente, además de ser resistentes a la acción de escorias básicas.

Los refractarios de magnesia convencionales están compuestos por granos finos entre 50-500 micras, así como granos gruesos entre 1-7 milímetros. Esta magnesia se encuentra sinterizada, y previamente fue obtenida por la calcinación de minerales como la magnesita y la dolomita. Los elementos que se agregan para aglutinar estos polvos (fenoles, breas, alquitranes, parafinas) pueden evolucionar, ya que se eliminan los componentes volátiles a los 200-300°C y también se pueden formar enlaces de carbono-carbono a temperaturas de 900°C [16].

Desde 1940 los líderes en la industria refractarias para los revestimientos para hornos rotatorios de clínker de cemento fueron los ladrillos de magnesia-cromita debido a su buen desempeño. Sin embargo, la presencia de cromo a altas temperaturas produce cromo hexavalente el cual es miscible con los suelos, soluble con el agua y cancerígeno para los seres humanos, por lo que las instituciones gubernamentales prohibieron su uso en todo el mundo.

A raíz de esto, surgieron muchos estudios explorando las posibilidades de crear ladrillos de magnesia libres de cromo. Las más mencionadas hasta la fecha han sido: MgO-CaZrO_3 , $\text{MgO-FeAl}_2\text{O}_4$, $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ y MgO-CaO . Obteniéndose resultados con propiedades muy similares a las de los refractarios de magnesia-cromita [8].

Los refractarios desarrollados a base de MgO-CaZrO_3 han resultado ser bastante prometedores en el campo de la cerámica tradicional y avanzada, presentando alta temperatura de trabajo debido a los fuertes enlaces creados entre sus principales fases de

MgO y CaZrO_3 . También hay que tener en cuenta que el circonato de calcio, es un compuesto cerámico compatible con el CaO, el cual está siempre presente en el clinker de cemento [17].

Otros refractarios prometedores son los de MgO–CaO posibles sustitutos de los MgO– Cr_2O_3 . Estos refractarios ya han sido probados y aceptados por varias industrias debido a sus altas prestaciones tales como: bajo coeficiente de expansión térmica, buena resistencia a los cambios bruscos de temperatura, mínima expansión térmica, estable a altas temperaturas, baja presión de gases que forman vapores y sobre todo una amplia disponibilidad de sus minerales, lo cual los hace muy baratos de adquirir [1].

Hasta la fecha se continúan buscando nuevas y mejores opciones de productos refractarios con un uso potencial en las industrias de la fundición de acero y del cemento.

2.5 Refractarios básicos para la industria del cemento.

La demanda de producción de cemento a nivel mundial es estratosférica debido a la cantidad de construcciones y obras públicas puestas en marcha. Para la producción de clínker de cemento, las materias primas utilizadas son: arcillas, calizas y varios componentes que aportan sílice y alúmina. La mayoría de las reacciones que ocurren durante la producción del clínker de cemento son complejas y siempre involucran al refractario como elemento clave en todas sus etapas de proceso.

Para su mayor aprovechamiento, los hornos rotatorios para clínker de cemento son alimentados para quemar residuos como: polímeros, cauchos y otros elementos orgánicos de composición variable. Debido a estas prácticas, los recubrimientos refractarios deben de ser capaces de resistir la descomposición y reacción de esos productos que son incinerados en los hornos.

A principios del siglo pasado, estos hornos eran muchos más pequeños con mucho menos capacidad térmica. Por lo que se utilizaban ladrillos de alta alúmina o silicoaluminosos inclusive en el área de sinterización. Con el pasar de los años y el desarrollo de nuevas tecnologías, estos hornos se fueron modificando, aumentando sus capacidades y su carga térmica, lo que hizo necesario desarrollar nuevos ladrillos capaces de soportar las nuevas

demandas industriales. La solución más rápida y viable fue introducir refractarios básicos de magnesia [18].

Los ladrillos de MgO con fases de silicato tienen buenos coeficientes de dilatación; además de una alta resistencia al desconchado o desgajado (spalling). El comportamiento que tengan los materiales refractarios a altas temperaturas va a depender mucho de la cantidad de fases líquidas que contengan y de su distribución entre las fases sólidas. Las fases líquidas en cantidad moderada y controlada, ayudan a humectar los granos de MgO creando un recubrimiento o coraza alrededor de ellos, facilitando un transporte de masa intergranular, lo cual da como resultado una deformación plástica del material a elevadas temperaturas.

Una de las ventajas desarrolladas en estos ladrillos fue adicionar óxido de cromo al ladrillo de magnesia mejorando la estabilidad térmica a altas temperaturas. Al adicionar porcentajes por encima del 15% de óxido de cromo, se forma la fase espinela de MgCr_2O_4 . Esta espinela forma una especie de puente entre los granos de magnesia creando uniones sólido-sólido mejorando el transporte de masa en la matriz. Estos puentes proporcionan fortaleza a la estructura y por ende buenas propiedades mecánicas a los ladrillos; y además un mejoramiento de la resistencia al ataque químico de escorias y clínker fundido. Así mismo, con la formación de la espinela MgCr_2O_4 existirá una desigualdad entre los coeficientes de expansión térmica de dicha espinela y la fase mayoritaria de MgO. Esta desigualdad entre los coeficientes de expansión térmica provoca la formación de microgrietas favoreciendo un decaimiento del módulo elástico hacia un valor medio, dando como resultado una matriz más flexible sin afectar las propiedades mecánicas.

Los compuestos de $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$ tienen características elastoplásticas cuando son sometidos a cargas mecánicas, lo que les permite aliviar tensiones sin formación de microgrietas una vez que son sometidos a esfuerzos mecánicos durante el quemado o por la deformación de la carcasa del horno. Estas mezclas refractarias se comportan de una manera aceptable frente a las demandas termo-mecánicas; sin embargo, tienen muy poca compatibilidad con las fases alita (C_3S) y cal (CaO) que están presentes en el cemento, lo que causa una baja resistencia al ataque químico por clínker fundido. La fase MgCr_2O_4 reacciona con la alita y con la cal libre aportando a la formación de cromita de calcio, la cual es una fase líquida que permitirá la disolución de sulfatos, cloruros y álcalis presentes en el clínker de cemento. Estas

reacciones provocan que el cromo trivalente se transforme en cromo hexavalente, el cual es cancerígeno.

La concentración de estas sales de cromo que son solubles en estos materiales, puede presentar valores de 0.4% en peso, pudiendo llegar a mezclarse con los elementos metálicos procedentes de la carcasa metálica y obtener valores de hasta 8% en peso [19].

Las entidades o comisiones que controlan y regulan la salud de los trabajadores han llegado a prohibir el uso de refractarios de magnesia–cromia. En países como EUA se consideran peligrosos los residuos que tengan concentraciones de cromo por encima de los 5 cm³/dm³. Debido a esto y muchos más factores en la actualidad estos ladrillos están prácticamente fuera del mercado cementero.

2.6 Hornos para la producción de Clinker de cemento.

Para la clinkerización del cemento se utilizan hornos verticales tipo cubas o los más característicos que son rotatorios. Los primeros solo son utilizados cuando el proceso productivo es por vía seca. Sin embargo, los rotacionales pueden ser utilizados en ambos procesos (vía seca y vía húmeda) [20].

2.6.1 Hornos verticales

En este tipo de hornos las materias primas iniciales deben de tener un procesamiento previo, éstas deben de cumplir normas de granulado con la finalidad de evitar una excesiva compactación dentro de las cavidades del horno y así, no se dificulte la corriente de aire que es inyectada. Este tipo de hornos (ver figura 1) son calentados con carbón, coque o hidrocarburos bajos en compuestos orgánicos volátiles, ya que si la mezcla de combustible fuera rica en volátiles se perdería mucha energía en forma de calor mediante los gases de escape, mermando la eficiencia del horno.



Figura 1. Hornos verticales para la producción de clínker de cemento.

Con el paso de los años este tipo de hornos se han ido perfeccionando, todo con el fin de aumentar el proceso productivo y disminuir pérdidas, para así favorecer la calidad del clínker producido, y de esta manera hacerlos más competitivos con los hornos del tipo rotatorio.

La manera de obtener clínker en este tipo de hornos demanda una distribución sumamente uniforme del combustible suministrado, el cual tiene que estar bien dividido en porciones muy pequeñas. Un tamaño de grano poco óptimo y fuera de los parámetros establecidos podrá retrasar la combustión y prolongar el proceso en la zona de sinterización, conduciendo a un leve descenso de la temperatura de cocción y por lo tanto una clinkerización inadecuada [21].

El atomizado del combustible no debe ser fijado uniformemente en el proceso de sinterización, ya que este va a depender de la variación que halla en las propiedades de las materias primas o del combustible a utilizar. Para esto, hay que tener en cuenta que cuando

se logra una buena y rápida combustión, la temperatura se eleva constantemente logrando un proceso rápido de producción de clínker. El combustible es mezclado en proporciones adecuadas, además éste se emulsiona agregando entre un 8 a un 14 % de agua según la calidad del combustible y la máquina empleada para mezclar.

En estos hornos se atomizan los combustibles a quemar en contenedores especiales tipo platos con disposición inclinada, por lo que la masa energética queda en forma de bulto adquiriendo una superficie de quemado mucho mejor. Esta distribución granular se ha utilizado mucho en los últimos años convirtiéndose en el método con mayores ventajas para este negocio.

El aire necesario para la sinterización es introducido por la parte inferior para que el quemado sea dentro de la cuba, la cual queda completamente aislada con obturadores, evitando modificar la estequiometría de la masa de aire debido a alguna fuga o entrada del mismo, este factor es importante si se desea tener un proceso de cocción lo más rápido y eficiente posible. En ocasiones una cantidad de este aire debe ser inyectada en la parte superior justo en la zona de sinterización como aire extra.

La mayoría de estos hornos verticales son construidos con un diámetro de 3 metros y una altura de 10 metros, para obtener capacidades de producción de hasta 200 ton. al día [21].

2.6.2 Hornos rotatorios

Este tipo de hornos disponen de un contenedor cilíndrico aproximadamente de 100 metros y una inclinación sobre la vertical entre 2 y 4 grados que gira a una velocidad aproximada de 3 rpm, y se alimentan con materias primas crudas en forma de barbotina o polvo seco. Su interior está revestido por varias capas de ladrillos refractarios. Los hornos de pequeñas capacidades tienen una mayor inclinación que los de mayor diámetro.

La materia prima es introducida por la parte superior y la llama es aplicada por la zona baja del horno. Estos hornos trabajan a contraflujo y el combustible utilizado puede ser petróleo, fuel-oil, carbón o gas. La figura 2 muestra un ejemplo de estos hornos.



Figura 2. Hornos rotatorios de cemento.

Dependiendo de su alcance, el cilindro yace sobre diferentes pares de apoyos. Estos se colocan bajo el horno de tal manera que las líneas que pasan por el eje del horno y los ejes de los rodillos forman un ángulo de 30 grados mientras el eje del horno permanece vertical. Cuando el horno funciona, los aros de rodamiento cambian su posición de acuerdo con el tamaño del horno. Los cilindros para hornos rotatorios de procesos de vía seca pueden ser diversos

Esta ampliación de zonas aumenta el tiempo de cocción, creando una disminución de la rapidez de los gases de escape, mejorando la transmisibilidad de calor hacia la materia prima. Sin embargo, en estas zonas la materia prima pasa a lo largo del horno con diferentes intervalos de tiempo, lo cual puede llegar a producir desplazamientos irregulares que no son beneficiosos para la vida útil del horno. En las uniones de las zonas ampliadas se produce acumulación de material, ocasionado rozamiento y pérdida de material. El revestimiento refractario de estas zonas de transición es más costoso y complicado a la hora de instalar debido a sus configuraciones especiales. Usualmente en la salida del horno, se presentan problemas con la configuración de los ladrillos y en ocasiones provocan un enfriamiento parcial del clínker, lo que hace que el revestimiento refractario en esa sección sea completamente inutilizable. Tanto la teoría como la práctica han demostrado que la manera más eficiente de utilizar un horno es cuando no presentan ampliaciones o estrechamientos entre secciones. La mayoría de los hornos acoplados a intercambiadores de calor muestran una sección única a lo largo del cilindro.

La determinación de la pendiente de los hornos rotatorios es aleatoria, y la mayoría de éstos muestran una inclinación entre 2–4% con relación al suelo. Mientras más pequeña la inclinación, más alta su velocidad de rotación, ofreciendo al material un aumento en el intercambio de calor.

En el caso de los diámetros, en el pasado la mayoría de éstos eran entre 2 y 3 metros, y se tenía en cuenta los rpm de estos. Hoy en día, pueden existir hornos de 6 ó más metros de diámetros, y no se tiene en cuenta el número de vueltas, sino la velocidad tangencial de éste. Para su uso adecuado en el horno se utilizan velocidades tangenciales de 38–40 cm/s. Estas se pueden regular en dependencia del tiempo que permanezca el clínker en el horno, la pendiente que tenga y la variación de las rpm [21].

La relación pendiente – diámetro más utilizadas son las siguientes:

- 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.

El proceso de fabricación del cemento se basa en estos hornos, que contienen tres áreas cruciales: la zona de sinterización, la zona de transición baja y la zona de transición alta. Estos hornos alcanzan una temperatura máxima de 1450 °C en la sección de sinterizado, donde el material permanece durante 10 a 15 minutos. Los ladrillos se revuelven con una capa de clínker, también conocida como "costra", en la zona de sinterizado. Esta capa es creada durante el proceso de producción y es esencial para el aislamiento del horno y la vida de los ladrillos [21].

2.7 Proceso de formación de clínker dentro del horno rotatorio.

El clínker de cemento es un producto obtenido por la sinterización hasta la fusión parcial de mezclas llamadas crudas, preparadas y mezcladas a partir de materiales arcillosos y calizas, según la Norma IRAM 50.000. Se incluyen otros materiales facilitando la dosificación de los crudos.

Capítulo 2

El clinker, mostrado en la figura 3, está constituido por CaO , SiO_2 , Al_2O_3 y Fe_2O_3 formando casi la totalidad del material estos compuestos. MgO , TiO_2 , P_2O_5 y álcalis son los componentes comunes que forman casi el 3%. El clinker está constituido por elementos con dos o más óxidos, y sus fases mineralógicas son micrométricas (30-60 μm) y están conformadas por alita, belita, celita y felita.



Figura 3. Nódulos de clinker de cemento.

El clinker es fabricado en hornos rotatorios, a base de calentar a altas temperaturas CaCO_3 y pocas cantidades de arcillas, compuestas de sílice y alúmina. También, es necesario agregar otros compuestos como bauxita, mineral de hierro y arena, de lo contrario se puede emplear calizas y margas, ya que poseen composiciones semejantes. La formación del clinker se asemeja mucho a un proceso de metamorfismo geológico, donde participan sedimentos del tipo calcáreos y arcillosos mezclados, ocurriendo reacciones en estado sólido y fases líquidas de la masa, dando lugar a nuevos sedimentos [21].

Los granos de clinker formados no son más que masas de pequeños cristales rodeados de una fase vítrea. Si se observa mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), atacando químicamente la superficie, se puede diferenciar los compuestos del clinker formando granos bien definidos, en el seno de una matriz [22].

La alita (C_3S) o silicato tricálcico es cuantitativamente hablando el constituyente más importante (50-70%), y ésta no se encuentra como tal con el clínker, sino que incluye otros óxidos fuera de su composición como son: MgO , junto con Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 y otros. Las cantidades presentes de estos óxidos en la alita van a depender de la composición de las materias primas, así como de las temperaturas de sinterizado y del enfriamiento. La inclusión de elementos como el Ca o el Si modifica su composición y en ocasiones también la cristalinidad, que al reaccionar con el agua forman hidróxidos de calcio y silicatos de calcio hidratado.

La belita (C_2S) o silicato dicálcico es otro constituyente del clínker que al contener otros óxidos incorporados se encuentra de manera pura. Esta constituye entre un 15–30% en el clínker y presenta transformaciones polimórficas denominadas: alfa prima, beta y gamma. La forma beta se encuentra cuando se tiene inclusión de iones en la red cristalina. La forma alfa se convierte en beta durante el enfriamiento en el horno y ésta es estable a la temperatura de $1420^{\circ}C$. Los granos tienen dimensiones aproximadas de 30 micras en forma esférica, a veces dispersos y otras veces formando aglomerados. Cuando se hidrata tiende a formar hidróxidos de calcio y geles de tobermorita, ésta a diferencia de la alita produce menos productos de hidratación. La belita secundaria aparece cuando hay una descomposición intensa desplazando los cristales de alita y adoptando una forma irregular.

La celita (C_3A) o aluminato tricálcico constituyen los elementos intersticiales con tonalidad oscura dentro de la matriz. Esta fase se encuentra entre 5–10% del clínker, en ocasiones es modificada y reestructurada por sustitución iónica de otros óxidos. Cuando la celita reacciona con etringita y el agua puede llegar a formar monosulfatos.

La felita (C_4AF) o ferroaluminato tetracálcico forma un 5–15% del clínker de cemento, esta fase es modificada en composición debido a la variación de la relación Al-Fe y también por sustitución iónica de otros óxidos. También pueden existir como mezclas de bajo punto de fusión y como compuestos puros. Para formar este compuesto tiene que estar disponible suficiente cal en la materia prima; sin embargo, cuando hay un exceso de esta, puede existir cal libre en el clínker [22].

2.8 Parámetros composicionales del clinker de cemento.

Factor de Saturación de Cal.

La relación de CaO con respecto a otros óxidos (LSF) es un parámetro a tener en cuenta y este puede ser estimado mediante la siguiente ecuación:

$$LSF = \frac{CaO}{2.8 SiO_2 + 1.18 Al_2O_3 + 0.65 Fe_2O_3} \quad \text{Ec 2.1}$$

Las cantidades de cal, sílice, alúmina y hematita son consideradas como porcentajes en peso de la materia prima. Este factor de saturación de cal establece un control sobre la cantidad de alita y belita en el clinker de cemento. Por lo general, los valores oscilan entre 0.92-0.98, un valor encima de 1 indica que es posible que haya cal libre que no llegue a reaccionar en el sistema. Cuando $LSF = 1$ indica que la cal libre debe de haber reaccionado con la belita para dar paso a la formación de alita. En teoría se comporta tal como fue descrito anteriormente; sin embargo, en la práctica las mezclas del crudo no son perfectas y existen regiones localizadas donde el LSF es mayor y otras donde es menor. Esto da siempre como resultado residuos de cal libre, incluso cuando los índices de LSF son considerados por debajo de 1. Esto infiere que para poder transformar toda la belita en alita es necesario que el LSF sea ligeramente mayor a 1 [23].

Factor de Sílice (SF).

La cantidad proporcional de sílice es definida por:

$$SF = \frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3} \quad \text{Ec 2.2}$$

El factor de sílice (SF) constituye la relación del porcentaje en peso de la sílice y la suma de la alúmina con la ferrita, por lo general este factor tiene un valor de 2.5. Un valor elevado de SF indicará que se formarán más fases sólidas (C_2S y C_3S) y menos cantidad de fases líquidas (C_3A y C_4AF) durante la clinkerización. En ese caso, la mezcla de crudo será más difícil de procesar. En cambio, si SF posee una relación baja, más fases líquidas serán formadas y por lo tanto, habrá una disminución de la resistencia debido a la presencia de pocas fases sólidas.

Factor Alúmina (AF).

Este factor establece una relación entre los aluminatos y ferritas presentes en el clínker. Un aumento de AF significa que gradualmente la cantidad de aluminatos irá sobrepasando la cantidad de ferrita. En la producción de cemento Portland este factor siempre se encuentra en 1- 4 y este sirve para darnos una idea y evaluar la viscosidad de las fases líquidas formadas durante el proceso.

2.9 Formación de costra en la zona de quemado del horno.

Los refractarios utilizados en los hornos ayudan a formar una costra en la superficie debido al calentamiento de la mezcla cruda. Estos ladrillos mantienen la costra, aunque hallan fluctuaciones de temperaturas, aun así, cuando el horno es apagado o encendido. Si la costra se degrada en algún lugar del horno, el ladrillo es capaz de soportar las condiciones de servicio y nuevamente formar costra de clínker fundido. En dependencia del índice de porosidad, las características químicas y del espesor, la costra puede ayudar a disminuir la temperatura en la cara caliente del ladrillo de 1450°C a 1235°C, solamente teniendo aproximadamente 25 cm de costra adherida [24].

Las etapas que caracterizan la formación y disminución de costra son las siguientes [25]:

- 1- La absorción química en la cara caliente del refractario, el cual va a contener un pequeño porcentaje de fase líquida debido a las condiciones químicas y térmicas predominante en esa zona.
- 2- Infiltración de las fases líquidas del clínker, así como polvos y gases que forman poros.
- 3- Penetración en la matriz refractaria y formación de fases.
- 4- Solidificación del clínker y cristalización en dependencia de la variación del gradiente térmico que esté presente.
- 5- Adherencia y crecimiento de la capa de costra.
- 6- Agrietamientos y esfuerzos internos debido a la cantidad de costra adherida.
- 7- Caída y arranque de costra debido al impacto, agrietamiento y erosión, además de la desintegración de la belita y la presencia de álcalis.

La costra en la zona de sinterización posee superficie irregular y se han reportado espesores hasta de 50 cm una vez que el horno es detenido para hacer mantenimiento. En estos casos, la costra queda fuertemente adherida y es muy difícil despegarla; sin embargo, se presentan contrastes, donde hay otras áreas cuya adherencia es bien débil y fácil de remover [26].

La costra de la zona de cocción por lo general está compuesta por un 35% de alita, 15% de belita, 5% de celita y 10% de felita y el otro 35% es de porosidad. También van a existir pequeños porcentajes de fases sulfurosas, álcalis y cal libre. Siendo la densidad aparente promedio sobre los 2 g/cm³.

2.10 Materias primas para la producción de refractarios básicos aplicados a la industria del cemento.

Los materiales utilizados en la industria refractaria para hornos de cemento son no metales cristalinos inorgánicos que se forman en procesos geológicos complejos. Las propiedades de estos están determinadas por la composición química y la cristalinidad de los elementos constituyentes [27].

Los componentes más destacados utilizados en esta industria y en donde se fundamenta el desarrollo tecnológico de muchos refractarios son: alúmina (Al_2O_3), circonia (ZrO_2), magnesia (MgO), aluminato de magnesio (MgAl_2O_4), hercinita (FeAl_2O_4), doloma ($\text{CaO}\cdot\text{MgO}$), entre muchos más.

El estudio y la experimentación de estos compuestos han llevado a un desarrollo muy innovador de formulaciones refractarias, pudiendo cumplir con las exigencias de servicio a las que son sometidos los hornos productores de clínker de cemento.

2.10.1 Dolomita: Estructura y propiedades.

La composición química de la dolomita como mineral está formada por carbonato de calcio y magnesio [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], y se produce por sustitución iónica del calcio por el magnesio en las rocas calizas (CaCO_3), su nombre se debe en honor al geólogo francés Déodat Gratet de Dolomieu, el cual fue su descubridor. Raramente se encuentran en su forma pura, por lo que forman transiciones continuas con las rocas calizas.

Capítulo 2

La dolomita posee una estructura cristalina hexagonal (romboédrica), muy similar a la estructura de las calcitas, donde las capas de calcio son sustituidas por capas de magnesio. Tiene un punto de fusión alto de 2200°C. La densidad oscila entre 2.88–2.90 g/cm³ y su coeficiente de expansión térmica es de $3.2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [28].

Se puede ver una serie de capas alternadas con un orden periódico $\text{Mg}^{+2}-\text{CO}_3^{-2}-\text{Ca}^{+2}-\text{CO}_3^{-2}$ verticalmente ubicadas al eje c, este ordenamiento anula el eje de simetría, el cual intercepta los átomos de carbono en la calcita. Los átomos de oxígeno del grupo funcional carbonato se coordinan con un átomo de calcio y magnesio respectivamente (ver figura 4).

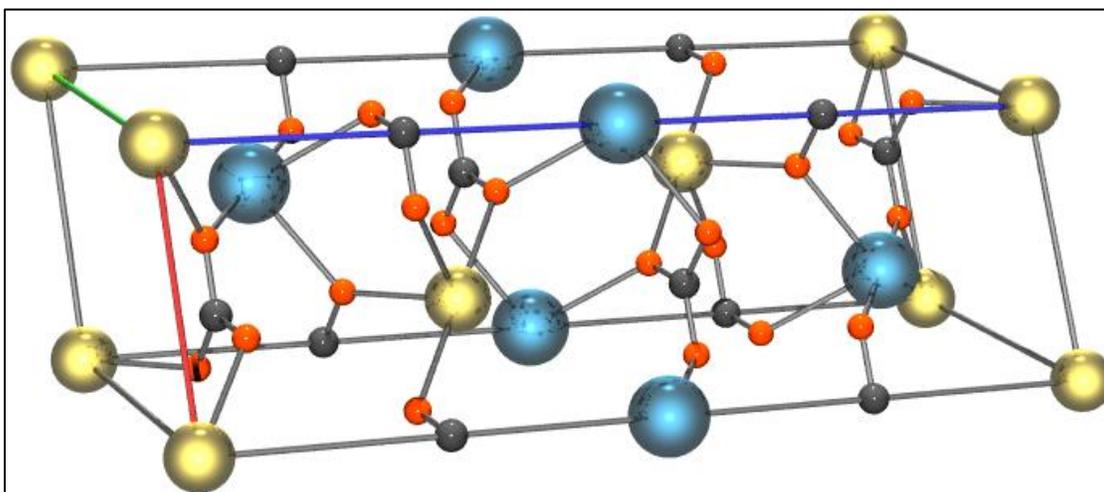


Figura 4. Estructura cristalina hexagonal dolomítica.

Los iones con carga positiva se conectan con seis átomos de oxígeno, dando cada uno un grupo funcional carbonato diferente. La distancia mínima que puede tomar el átomo de oxígeno es de 0.018 Å. El grupo perteneciente al CO₃, los ángulos C-O, la distancia O-O y la distancia C-O son iguales a la magnesita, calcita y otros carbonatos de estructura romboédrica [1].

La dolomita se descompone térmicamente en dos etapas. La primera descomposición de la red de la dolomita ocurre a 700°C según las reacciones:

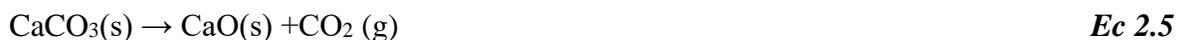


Ec 2.3

Debido que la cal es inestable en presencia de dióxido de carbono a estas temperaturas, se produce rápidamente carbonato de calcio:



A 900°C, el carbonato de calcio se descompone en cal y dióxido de carbono:



Entre 700 a 900°C, la dolomita es una mezcla de CaO y MgO y se le conoce como dolomita semicocida. Por encima de los 900°C como resultado de esa mezcla se obtiene un material duro ampliamente demandado por las empresas constructoras conocido como cal.

La sinterización de la dolomita ocurre a temperaturas mayores de 1200°C, reduciéndose su porosidad del 50% al 5%, ocurriendo una recristalización común del CaO y MgO con tamaños de cristalitos alrededor de los 20 µm [29].

Cuando la dolomita es calcinada a más de 900°C es conocida como doloma (CaO•MgO) obteniendo su forma más densa, inerte y estable. El uso de doloma como refractario tiene su mayor ventaja en un elevado punto de fusión, debido al eutéctico que se forma es superior a 2370°C. Su punto débil son los granos grandes de CaO, los cuales se vuelven muy susceptibles a la hidratación ocasionando una degradación del material [30].

2.10.1.1 La dolomita y su uso en la industria.

Son muchas las aplicaciones industriales que tiene la dolomita, industria de la construcción, industria de la química básica, para decoraciones con fines ornamentales (mármoles dolomíticos), fabricación de vidrios y materiales cerámicos, pinturas, cargas blancas y fundentes de la siderurgia. Las especificaciones del producto siempre van a depender del uso al que sea destinado, las principales impurezas que podemos encontrar son la sílice, el óxido de hierro y la alúmina.

La dolomita en su forma cruda por lo general se consume molida, y sus principales especificaciones industriales hacen referencia al índice de blancura, tamaño de grano y composición química. Su comercialización se realiza dependiendo del tamaño de partícula.

La de mayor valor adquisitivo es la que se obtiene mediante micronización, ya que es un proceso bastante complejo que exige etapas como: trituración, molienda, separación granulométrica por cribado, ciclonado y filtrado.

Esta dolomita cruda es consumida por la industria química, en el refinado del azúcar y la producción de cromatos. En la industria del vidrio, es usada como estabilizante a la desvitricación, en la industria cerámica la dolomita es utilizada para fabricar esmaltes y como fundente en pequeñas cantidades. Así como en la agricultura es empleada como aporte de magnesio para el pulido de minerales y para dar balance neutro a los suelos ácidos [31].

2.11 Magnesia: Estructura y propiedades

La principal característica que convierte al óxido de magnesio (MgO) como el componente principal más utilizados en la elaboración de ladrillos refractarios básicos es su alto punto de fusión 2800°C. Los átomos de magnesio y oxígeno experimentan un enlace iónico, presentando fortaleza y estabilidad. La magnesia es un compuesto cristalino cerámico, de modo que sus átomos son ordenados por una celda base que se repite periódicamente hasta formar una red cristalina. Esta estructura cristalina en la que se ordenan los iones es una red cúbica centrada en las caras (ver figura 5). Los iones de oxígeno con radio de 1.40Å forman el ordenamiento de la red, mientras que los de magnesio que son más pequeños 0.66Å se introducen en los huecos octaédricos, sólo dejando espacio en los huecos tetraédricos. La densidad aproximada de la magnesia es de 3.581 g/cm³.

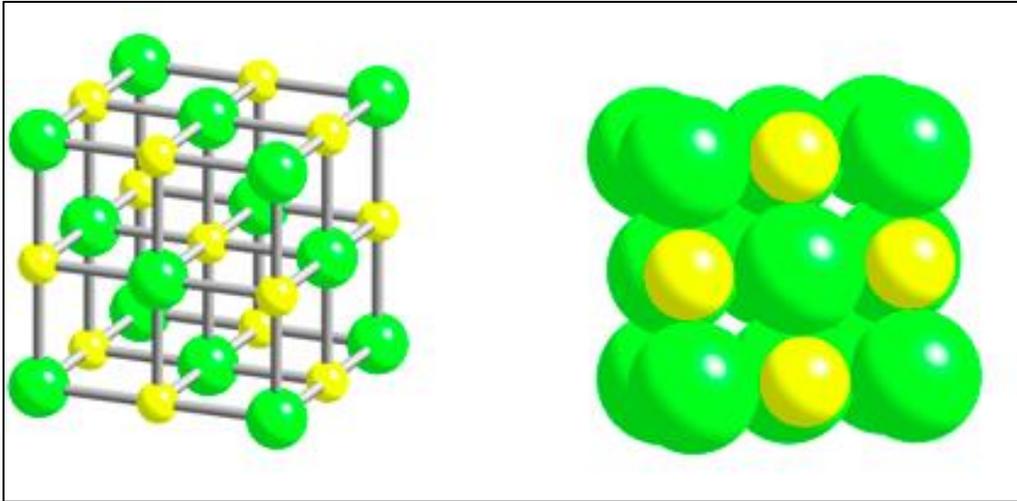


Figura 5. Estructura cristalina de la magnesia.

La magnesia es ampliamente utilizada en dispositivos térmicos de la industria acerera o de metales libres de hierro, además de otros campos de trabajo donde se utilizan revestimientos refractarios base magnesia en hornos rotatorios de clínker o en regeneradores de hornos de vidrio [32].

La composición básica del óxido de magnesio hace que sus productos tengan buena compatibilidad química con agentes básicos y a la erosión ocasionada durante la operación, por lo que los compuestos base magnesia son resistentes a la cal, escorias básicas y clínker de cemento. Sin embargo, se corroen fácilmente durante la presencia de medios ácidos [33].

La principal desventaja que tienen estos ladrillos es la sensibilidad al esfuerzo, esto causado por el choque térmico debido al alto coeficiente de expansión térmica $13.5 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ que tiene su fase principal, la periclasa. En la mayoría de los casos, los ladrillos de magnesia poseen una resistencia al choque térmico muy limitada, no pudiendo soportar algunos cambios al aire libre. La solución más tradicional a este problema y que ha permitido los cambios de temperaturas repentinos en el material ha sido basado en introducirle aditivos que modifiquen su microestructura y propiedades.

2.12 Hercinita: Estructura y propiedades

La hercinita es un compuesto químico con fórmula $\text{Fe}^{+2}\text{Al}_2\text{O}_4$ perteneciente al grupo de las espinelas, ésta se forma bajo tierra en condiciones de temperatura y presión específicas, en ambientes geológicos terrestres se puede encontrar como una solución sólida y además en rocas meteoríticas de origen extraterrestre [34].

Estos minerales tipo espinela poseen una fórmula química general AB_2O_4 , siendo A y B cationes de valencia variable, además pertenecen al grupo de óxidos compuestos con simetría cúbica ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Cuando son espinelas naturales, A representa un catión divalente (Mg, Fe^{2+} , Zn, Mn^{2+}) mientras B es un catión trivalente (Al, Fe^{3+} , Cr y V). Las espinelas naturales también pueden poseer cationes tetravalentes (Li, Ti^{4+} y Ge^{4+}) y monovalentes dando distintas configuraciones en su composición estructural. Gracias a esta flexibilidad en su estructura, se han reportado más de 150 tipos de síntesis de espinelas basadas en óxidos con disímiles composiciones. En la figura 6 se puede observar la simetría de la hercinita, las posiciones 8a ($1/8, 1/8, 1/8$) son ocupadas por los iones ferrosos, en los sitios 16d ($1/2, 1/2, 1/2$) se encuentra el aluminio trivalente, dejando al oxígeno las posiciones 32e ($1/4, 1/4, 1/4$) [35].

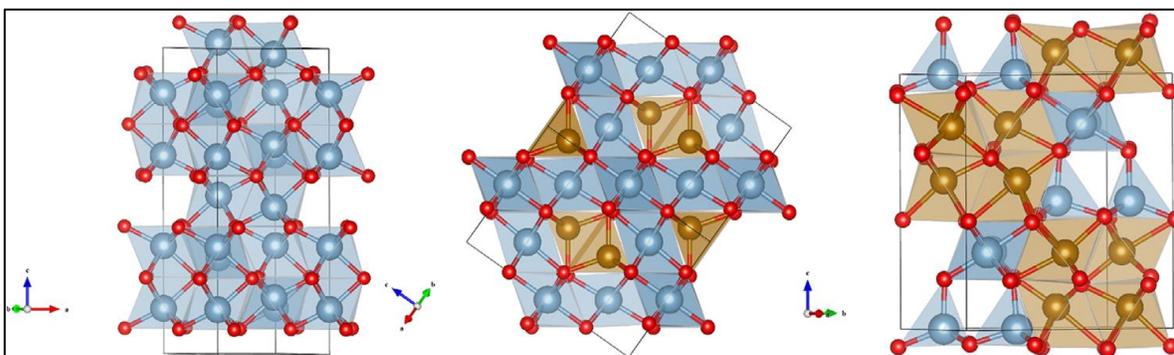


Figura 6. Estructura cristalina de la hercinita.

La densidad promedio de la hercinita es de 4.26 g/cm^3 , además posee un punto de fusión relativamente alto 1780°C , lo cual la convierte en un material refractario. Tiene una buena resistencia mecánica a altas temperaturas, resistencia a la abrasión, erosión, y a las fallas por desprendimiento térmico.

Una de las características que vuelve atractiva a la hercinita, es su capacidad de difundir iones de hierro (Fe^{2+}), convirtiéndola en una espinela activa. Estos iones son más dúctiles y maleables que los de magnesio que se encuentran en la matriz; por lo tanto, se promueve un aumento en la flexibilidad estructural del cuerpo refractario. Así mismo, la diferencia entre el valor de coeficiente de expansión térmica y el de la matriz, crean zonas de tensiones y microgrietas en la periferia del grano, ayudando a desviar y puentear grietas mayores, las cuales son producidas por los choques térmicos [36].

La hercinita como material refractario tiene varias áreas de aplicación, y sus principales son las zonas más críticas de trabajo en hornos rotatorios de producción de clínker de cemento, recubrimientos laterales y fondos de cucharas de fundición metalúrgicas, así como en los regeneradores de horno de tanque de vidrio. También se utiliza en aplicaciones más avanzadas como son: sensores de humedad e infrarrojos, material de blindaje y ventanas transparentes [37].

2.13 Proceso de molienda para la obtención de polvos.

Se conocen muchos métodos para poder disminuir el tamaño de grano, de los más utilizados se encuentra la molienda mecánica. En este proceso hay una fractura del material, obteniendo como resultado final partículas con tamaños de grano muy pequeños, inferiores a los inicialmente agregados, inclusive pudiendo llegar al nivel nanocristalino en dependencia de los parámetros de la molienda.

Durante la llamada molturación mecánica, las partículas sólidas se ven reducidas en magnitud debido a la interacción de fuerzas de compresión, impacto, cizallamiento y abrasión, generando un aumento de su reactividad y mejoras en el desempeño mecánico como resistencia mecánica y dureza debido a la reducción del tamaño de grano (ver figura 7) [38].

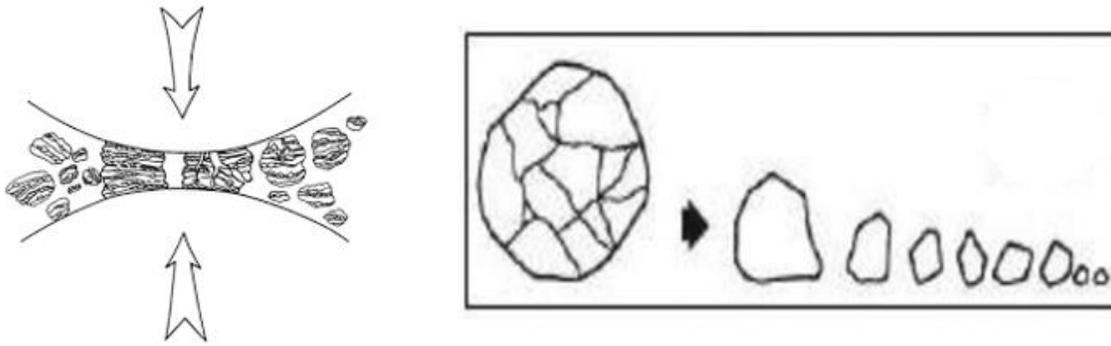


Figura 7. Molturación mecánica y disminución del tamaño de grano.

El primer paso en el proceso de molienda es la ocurrencia de fracturas en el material debido a las microgrietas presentes en las partículas. Los granos fragmentados más pequeños poseen menor probabilidad de ser portadores de defectos cristalinos, por lo que se aproximan a una resistencia teórica ideal. Luego de pasado un tiempo determinado se vuelve más difícil de golpear y molturar las partículas debido a que estas se van reduciendo cada vez más. Cuando se tienen una serie de partículas pequeñas en la masa del polvo, se puede ver disminuida la capacidad del medio de molienda a la hora de producir los impactos a la materia prima contenida dentro del molino.

Existe una alta posibilidad que los esfuerzos que tienden a cohesionar las partículas añadan propiedades especiales a la carga como un todo, de manera que todas las partículas se situarán en un buen ángulo para recibir impactos favorables. Finalmente, los pequeños cristales que entran en contacto con este gran esfuerzo podrán volver a reintegrarse, esto generando interés para disimiles campos de aplicación [39–41].

Los polvos de los materiales a moler se introducen en proporciones requeridas en un vial junto con las bolas (medios). El vial generalmente está sellado en compartimientos por varias atmósferas (argón, nitrógeno, aire, etc.) o al vacío. Sin embargo, el nitrógeno, puede reaccionar con polvos molidos para formar intersticiales, soluciones sólidas o nitruros. Las bolas y los viales se hacen generalmente de acero templado, carburo de tungsteno, zirconia, etc.

Además de las condiciones experimentales previas, otros parámetros experimentales incluyen, el número de bolas, que depende del molino y del volumen del vial, la relación peso de bolas y peso del polvo que es típicamente del orden de 1/5 a 1/50, el tiempo mínimo que se necesita para alcanzar un estado estacionario final, y la temperatura de molienda [42].

La duración de la molienda depende entre otros factores: el tipo de molino utilizado, régimen de la molienda, la cual establece, la rotación y las velocidades en un molino planetario, modo de fresado (fricción o choque directo), y la temperatura de molienda típicamente a algunas decenas de horas para la mayoría de las bolas de alta energía. La mayoría de los molinos comerciales operan en un modo que involucra fricción en la pared interior del vial y no impacto.

Uno de los molinos más utilizados para este proceso, es el molino de bolas donde un disco giratorio lleva viales que giran en direcciones opuestas. Las velocidades de rotación son del orden de los 1000 rpm [43].

2.14 Parámetros de proceso.

El proceso de molienda de polvos se puede ver influenciado por factores que se deben de tener en cuenta a la hora del procesamiento de materiales homogéneos. Es bien sabido que las propiedades de los polvos molidos y la obtención del producto final van a depender fuertemente de las condiciones de molienda, como tal, cuanto más control y seguimiento se les den a las condiciones de molienda, mejor será el resultado final [44]. La figura 8 muestra una representación esquemática de algunos de estos factores principales que se resumen a continuación.

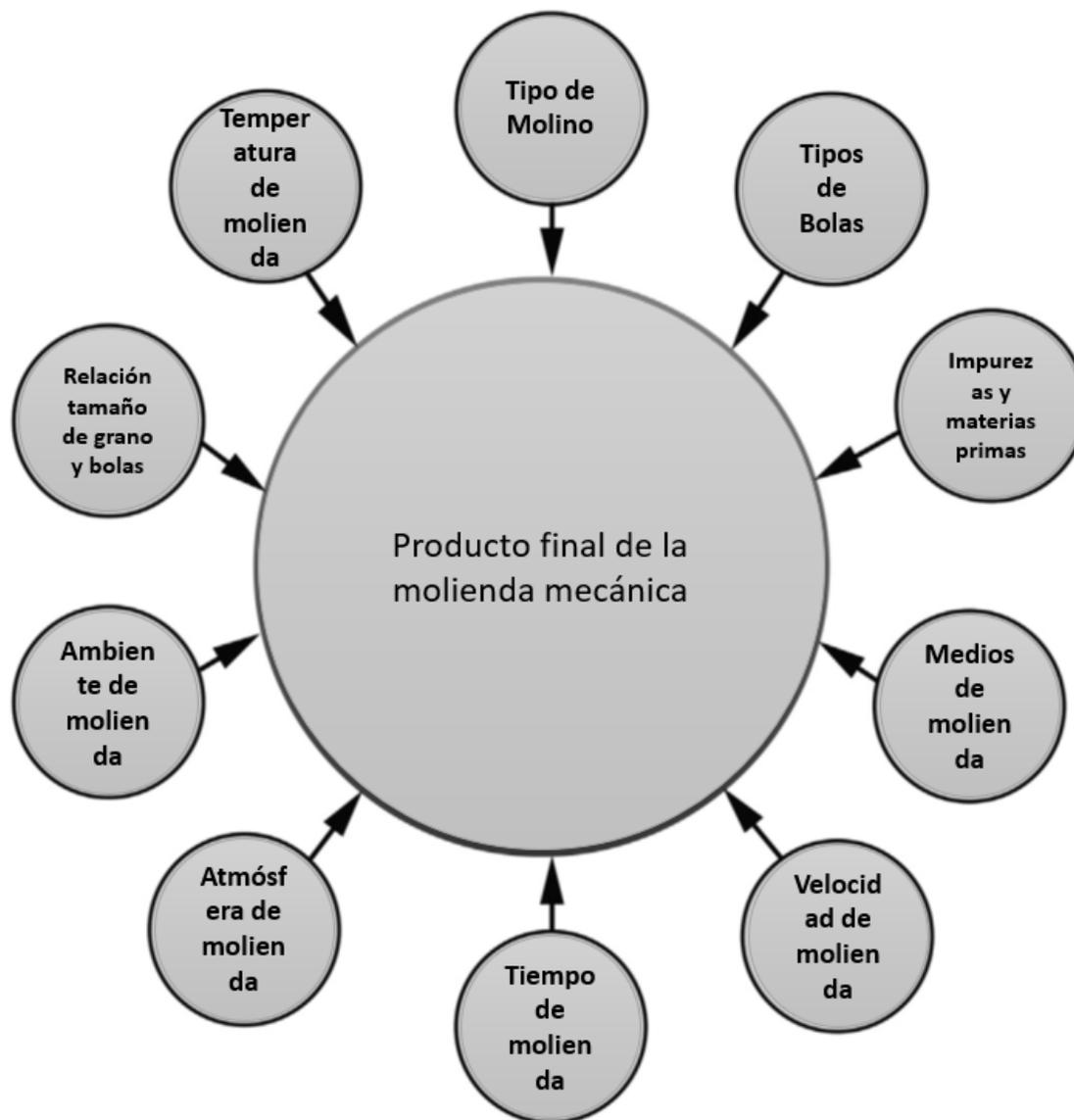


Figura 8. Representación esquemática de los factores que influyen en la molienda mecánica.

Tipos de molinos

Existen muchos tipos de molinos según su velocidad de rotación estos se clasifican en dos tipos: (i) molinos de alta energía y (ii) molinos de baja energía. El elegir el molino de bolas adecuado depende de los objetivos del proceso y los tipos de materiales (frágiles o dúctiles.) que estarán sujetos al proceso de molienda de bolas. La mayoría de los molinos de bolas en el mercado se pueden emplear para diferentes propósitos y para la preparación de una amplia gama de nuevos materiales [45].

Tipos de bolas

El tamaño y tipo de bolas que se utiliza deben de ser adecuados para el molino que se esté empleando, ya que la energía cinética de estas depende de la velocidad y la masa. Por esto es bastante factible utilizar materiales con alta densidad, como el acero. Sin embargo, hay que tener en cuenta que una elevada densidad puede disminuir el movimiento y reducir un poco la frecuencia de choques. Es muy recomendable emplear bolas de la misma geometría y dimensiones si se quiere prolongar la vida del vial y reducir la emisión de impurezas durante la molienda [41].

Impurezas y materias primas

La contaminación del polvo con materiales sólidos externos puede tener varias razones. Durante la molienda pequeños fragmentos del material de las bolas se introducen dentro del proceso, esto ocurre debido al resultado de las fricciones entre las bolas y las paredes del vial. La magnitud de la contaminación va a depender en gran parte del medio de molienda, el tiempo de molienda, la velocidad de molienda y la diferencia entre la resistencia mecánica entre las bolas y la materia prima. Para minimizar el efecto de estos materiales extraños en el cambio de las propiedades de las muestras molidas, se recomienda considerar los siguientes aspectos:

Al moler polvos de materiales duros (Nb, Ta o W) no es adecuado utilizar viales ni bolas de aleaciones de acero inoxidable. Las partículas de polvos finamente molidas actuarán como elementos de abrasión en los medios de molienda, provocando que fracciones de volúmenes significativos de Fe, Cr, Ni del acero se desprendan y se mezclen con las materias primas. En la mayoría de los casos, estas contaminaciones de aleaciones metálicas con sus elementos constituyentes pueden reaccionar con la mayoría de los sistemas metálicos y formar fases no deseadas, las cuales pueden modificar las propiedades finales de nuestro producto. Lo más recomendable es utilizar herramientas de molienda con propiedades y composiciones idénticas o similares a las materias primas que se van a procesar [46].

Medios de molienda

Los medios de molienda (carga abrasiva y viales) tienen una influencia significativa en el rendimiento del proceso de molienda, hablando en términos de energía y tamaño de grano. El tipo de material que se utiliza para la fabricación de estos medios es bien importante. La selección de estos materiales, incluida la forma y el tamaño, dependen de muchos factores, los cuales pueden estar relacionados entre sí. Algunos de estos factores principales que gobiernan las selecciones de los medios de molienda son: dureza, fragilidad, peso específico, tamaño de bolas y forma de los medios de molienda.

En general los medios de molienda deben de cumplir estos dos requisitos:

- 1- Deben tener amplia superficie para proporcionar los contactos adecuados con el material que se está moliendo.
- 2- Deben de ser lo más pesados posible para alcanzar la energía necesaria que logre reducir el tamaño de grano de las partículas de los polvos [47].

Velocidad de molienda

La velocidad de molienda es uno de los parámetros más importantes que controlan el proceso, porque proporciona la energía requerida al molino para: (i) refinar el tamaño de grano, (ii) reacción en estado sólido, (iii) reducción en estado sólido, (iv) mezcla en estado sólido, y (v) transformaciones de fase.

Seleccionar la velocidad de molienda adecuada ayuda a controlar la entrada de energía necesaria para lograr cualquier proceso mencionado anteriormente. Sin embargo, dificultades que generalmente se encuentran al aplicar una velocidad de fresado específica. Moler polvos a altas velocidades conduce a un aumento de la contaminación por parte del medio de molienda hacia la materia prima debido a la alta tasa de desgaste que se genera. Además de un aumento de la temperatura y un aumento en la fijación de las bolas en las paredes internas. Cuando el molino de bolas gira a bajas velocidades, las bolas tienden a rodar hacia el interior del vial generando una cascada que conduce a una molienda con una mayor producción de polvo y un menor desgaste del revestimiento.

Teniendo en cuenta varios parámetros como los diámetros de las bolas (d) y el vial (D), la velocidad crítica de un molino de bolas (N_c) se puede estimar a partir de la siguiente ecuación [48]:

$$N_c = \frac{42.3}{\sqrt{D-d}} \text{ (rpm)} \quad \text{Ec 2.6}$$

Tiempo de molienda

Una ventaja del método de molienda es la posibilidad para monitorear el progreso de este proceso basándose en el tiempo de molienda. Casi todas las publicaciones que preceden los últimos 30 años están caracterizadas por estudiar el efecto del tiempo de molienda en la estabilidad estructural, morfológica, propiedades térmicas, químicas, físicas, y mecánicas de los materiales sometidos a molienda.

El tiempo de molienda es uno de los parámetros más importantes, sino el más importante, vale la pena comentar que el tiempo de molienda va a depender fuertemente del tiempo de molino utilizado.

Los molinos de bolas de alta energía son capaces de provocar una mayor energía cinética permitiendo desencadenar reacciones en estado sólido, transformaciones de fases y reducción del tamaño de partículas en muy cortos períodos de tiempo, en comparación con los molinos de bolas de baja energía, los cuales siempre requieren mayor acción mecánica provocadas por el movimiento de las bolas [49].

Atmósfera de molienda

La atmósfera de molienda se refiere, a la atmósfera creada por el gas dentro del vial. Este es uno de los factores más importantes que rigen la molienda mecánica. El proceso de molienda puede operar bajo condiciones normales de atmósfera (aire), vacío o bajo la acción de algún gas inerte (argón o helio). El oxígeno presente en el aire es considerado un problema, ya que conduce a la contaminación de los polvos molidos y cambia las propiedades del producto final [50]. Se ha demostrado que los polvos muy finos tienen áreas superficiales relativamente grandes y, por lo tanto, son altamente reactivos no solo con el oxígeno, sino también con otros gases, como nitrógeno o hidrógeno.

Ambiente de molienda

El entorno de molienda es otro factor importante que controla el proceso de molienda y las propiedades del producto final. Este se refiere a si el proceso de molienda de bolas se realiza en modo húmedo o seco.

Para la molienda húmeda generalmente se emplea un agente lubricante o tensioactivos orgánicos, el objetivo es minimizar el efecto excesivo de desgaste que ocurre en seco, además de disminuir la temperatura de trabajo dentro del vial. Este método es muy utilizado en metales dúctiles base Sn (estaño), base Mg (magnesia) y base Al (alúmina).

Estas sustancias, que se utilizan para controlar el efecto del desgaste en frío, y para mejorar la eficiencia del proceso, son en su mayoría sustancias orgánicas como metanol, etanol y ácido esteárico, éstos además actúan como inhibidores de la aglomeración de partículas.

La mayoría de los autores, que sugieren el uso de molienda húmeda, han agregado una cantidad líquida, en el rango entre unas pocas gotas hasta un 5% en peso [51–52].

En general, la molienda en húmedo es más eficaz que la molienda en seco. Esto se atribuye a la cantidad de enlaces insaturados presentes en la superficie de los polvos debido a los líquidos utilizados. Estos enlaces insaturados se desarrollan durante la desintegración de las partículas de polvo durante el proceso de molienda. Por lo tanto, la presencia de las capas de estas sustancias entre los granos puede promover las desintegraciones de los polvos.

Relación tamaño de grano y bolas

Esta relación indica la cantidad de material que debemos procesar en relación con la cantidad y pesos de carga abrasiva que se cuente. $W_b: W_p$ (peso de bolas/peso de polvos) mientras más grande sea la relación menos material debemos adicionar, y por lo tanto factores como tiempo, temperatura, y velocidad deben disminuir. Sin embargo, se obtiene una menor cantidad de producto final. Por eso, este factor es importantísimo, ya que establecer la relación correcta $W_b: W_p$, ayuda a establecer un nexo entre los factores más importantes y la obtención de granos muy finos en cantidades proporcionales. Algunas de las relaciones

que se utilizan son: 10: 1; 20: 1; 36: 1; 108: 1; 324: 1, claro el convenio a utilizar aquí va a depender mucho del tipo de molienda y material que se utilice.

Un aspecto microestructural en el cual incide este factor es en la cantidad de fases amorfas, estas dependen fuertemente en la energía cinética de la carga del molino y del número de veces que las partículas de polvo reaccionen y se difundan entre sí. El aumento de la relación $W_b: W_p$ (peso de bolas: peso de polvos) acelera la tasa de formación de fases amorfas, lo que se explica por el aumento de la energía cinética de la carga del molino de bolas por unidad de masa de polvos [53].

2.15 Molinos y componentes del proceso

El equipo de molienda está compuesto por un sistema que incluye: vial, molino y cargas abrasivas (se utilizan bolas metálicas o de otras composiciones), aunque también se ha reportado elementos de geometría cilíndrica, el polvo es sometido a continuos impactos entre las bolas y la superficie del molino [54].

2.15.1 Tipos de molinos más utilizados

Se pueden encontrar muchos equipos para realizar la molienda mecánica; sin embargo, el más utilizados es el molino de bolas, debido a que estos se consideran los más efectivos en la molturación y disminución del tamaño de grano de polvos.

Durante la molienda mecánica, se crean fuerzas que actúan en los granos del material modificando su morfología y tamaño. El desgaste, el impacto, el esfuerzo cortante y la rapidez del proceso son factores que influyen en esto [55].

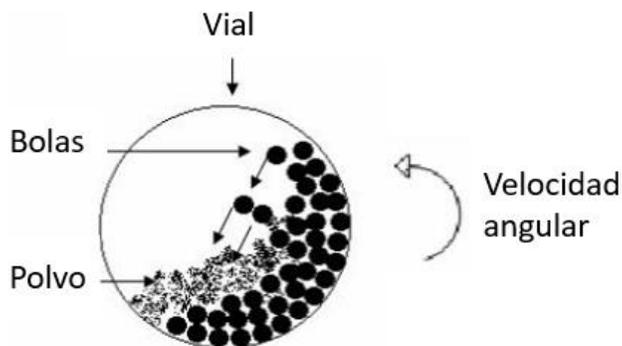


Figura 9. Vista frontal de la acción de las fuerzas de impacto.

Molino horizontal

Este equipo posee la capacidad de girar sobre su propio eje y las bolas y polvos entran en contacto permanente cuando se alcanza una altura crítica. Posee una alta eficiencia de molienda, finura en el acabado del grano y, por lo tanto, amplias aplicaciones. Sin embargo, su uso está limitado solo a procesos, los cuales no requieran altas energías [55].



Figura 10. Molino horizontal modelo SWZX-0.5-A.

Molino vibratorio

Este tipo de molinos son de los más utilizados en los laboratorios para la obtención de polvos finos, éstos permiten el acoplamiento de un vial hueco, dentro del vial se añade el polvo y el medio abrasivo (bolas), éste se hace girar con cierta velocidad angular con el fin de disminuir el tamaño de partículas.

Una vez el molino comienza su funcionamiento, las bolas comienzan a ocasionar la ruptura de las partículas de polvo, las cuales impactan contra la superficie del vial. Dentro del vial se consiguen elevadas fuerzas de impacto debido a las altas frecuencias de las vibraciones mecánicas, las cuales se relacionan intrínsecamente con la cantidad de polvo a moler y la cadencia del proceso [55].



Figura 11. Molino vibratorio modelo Fritsch Pulverisette 0.

Molino planetario

Estos molinos son ampliamente utilizados, en este caso, el vial es fijado a una base, y las bolas y polvos giran alrededor de un eje central a gran velocidad, el sentido de estos componentes es contrario al del molino, provocando una separación de los polvos de las paredes, influenciado por fuerzas de inercia derivadas del movimiento de rotación. Este proceso de molienda se constituye por dos efectos, el primero la abrasión, debido al rozamiento que existe entre las bolas y las superficies de la pared y en segunda instancia, los choques que se producen por la salpicadura del polvo y las bolas contra la pared, estos efectos juntos hacen de la molienda mecánica un proceso de alto rendimiento y con un producto final fino y homogéneo [55].



Figura 12. Molino planetario Retsch PM 100 CM.

Molino de impacto de palas

Para este tipo de molinos, la intensidad de movimiento y la velocidad de las bolas son proporcionadas por el giro del molino, tanto como las palas que se encuentran en el interior del vial, así el polvo va disminuyendo su tamaño de grano mediante un proceso abrasivo de alta energía [55].



Figura 13. Molino de impacto de palas Pulverisett.

2.15.2 Viales

Un aspecto muy importante que influye durante el proceso de molienda son los viales. Los viales pueden tener una forma interna plana o cóncava. Se estima que el uso de viales con extremos redondeados no favorece el desempeño del sistema, ya que las bolas pueden rodar sobre los extremos del contenedor en lugar de golpear sobre las paredes y polvos, lo cual conduce a acumulaciones de materias primas sin procesar en estas regiones [56].

En cuanto a su capacidad estos pueden variar desde 20ml hasta 5000 ml en dependencia del tipo de molino que se utilice. Por cuestiones de seguridad y teniendo en cuenta de que también se pueden realizar molienda húmeda, la tapa del vial consta con un sello en forma de o-ring para asegurar la hermeticidad del contenedor [57].

La composición química de los viales suele ser bastante variada debido a un sin número de materias primas que se pueden someter a molienda mecánica. Inclusive para materiales menos abrasivos se utilizan viales de origen poliméricos (ver figura 14) [58].



Figura 14. Variedad de viales de disímiles composiciones químicas.

Los viales de ágata son aplicados como recipiente de molienda en industrias que demanden procesos de alto estándar como: materiales electrónicos, medicina biológica, investigación química, cerámica, minas no metálicas y materiales de alta tecnología. El material de ágata con el que se construyen los contenedores no posee impurezas además de una alta resistencia al desgaste, lo que da una alta confiabilidad a la hora de su utilización.

Los viales metálicos también son altamente utilizados, sobre todo los de acero inoxidable y los de carburo de tungsteno. Por lo general, el acabado superficial de estos contenedores es de alta calidad, con una superficie pulida, alta dureza, resistencia al impacto y al desgaste. Además, poseen resistencia a una variedad de solventes (como: acetona, tolueno), así como a ambientes ácidos y a álcalis.

Por lo general, los viales de los molinos se eligen de acuerdo con la materia prima que se procesará. El vial siempre debe de ser más duro que el material que se muele, en la mayoría de los casos, los viales y bolas de materiales metálicos son suficientes para cumplir con estos requisitos, además de su relación calidad/precio, esto hace a los contenedores metálicos los más utilizados en el proceso de molienda mecánica.

También son muy utilizados los viales de cerámicas, sobre todo los de óxido de circonio y alúmina. Estos contenedores pueden llegar a tener una dureza 60 veces más alta que los de acero convencional. Poseen una alta resistencia al desgaste y a la corrosión, además de una alta resistencia a las altas temperaturas y a fuertes vibraciones mecánicas, además son utilizados en medios de moliendas ácidas. Aunque este tipo de viales poseen una alta dureza y resistencia mecánica son bastante frágiles, por lo que hay que tener cuidado con los fuertes impactos externos [59].

2.15.3 Carga abrasiva

Los medios de molienda ejercen una influencia significativa en el rendimiento del proceso en términos de tamaño del producto, consumo de energía y costos de producción. Las bolas y cilindros de molienda son los medios abrasivos que más se utilizan tradicionalmente en todas las industrias. Sin embargo, también hay molinos que utilizan barras.

Capítulo 2

Los llamados ‘‘cylpebs’’ son medios de molienda cilíndricos con una longitud igual al diámetro y todos los bordes redondeados (ver figura 15). Los resultados de laboratorio indican que, al mismo nivel de entrada de energía específica, los cylpebs producen un producto con un tamaño ligeramente menor al de las bolas debido a su mayor área de superficie. Poseen una alta dureza, resistencia al impacto, baja tasa de rotura y desgaste aumentando mucho la capacidad de procesamiento del molino. Sus principales aplicaciones se basan en minas para molienda de minerales, molinos de carbón, molinos de bolas de plantas térmicas y la industria del cemento [60].



Figura 15. Cylpebs fundidos con alto contenido de cromo.

Por otro lado, tenemos las bolas, que son el tipo más común de carga abrasiva. Este medio de molienda se utiliza para triturar todo tipo de materiales (minerales metálicos, cemento, polvo de carbón, arena de silicio, cerámicos). La cantidad de bolas que sean agregadas al contenedor puede variar la eficiencia de la molienda. Si se realiza un llenado excesivo las bolas pueden colisionar entre sí y no aprovechar el área efectiva de choque. Generalmente,

el llenado del molino con bolas no debe exceder del 30% al 35% de su volumen. También el diámetro de las bolas influye en el proceso y generalmente su tamaño máximo permitido se sitúa en rangos de $1/18$ y $1/24$ del diámetro interior del vial [61].

Al igual que los contenedores las bolas pueden tener disímiles composiciones químicas como se muestra en la figura 16.



Figura 16. Bolas para molienda mecánica de distintas composiciones químicas.

2.16 Clasificación de polvos en relación con su tamaño

Existen varios criterios en cuanto a la determinación del rango del tamaño de las nanopartículas, la compañía productora Clímax Molybdenum Company establece su propio intervalo y toma entre 100 y 500 nm como longitud para ser considerada como una partícula nanométrica.

Sin embargo, Ralph H. Hershberger en 1998 hace una clasificación de los polvos de acuerdo con sus dimensiones en:

Finos: Son aquellos polvos que poseen un tamaño de partícula menor a $10\mu m$ y mayor a $1\mu m$. Estos polvos se han fabricado por muchos métodos, alguno de estos métodos incluye: i) el de precipitación de metales preciosos, ii) el de atomización, ya se con agua o gas iii) y por supuesto el de molienda mecánica. El espray forming, la filtración y el moldeo por inyección son solo algunas de las aplicaciones que se le han dado.

Ultrafinos: Son aquellos polvos que poseen un tamaño de partícula menor a $1\mu m$ y mayor a 100 nm . Estos polvos son producidos por métodos fisicoquímicos, ya que la atomización con gases o líquidos no pueden obtener polvos con tamaños tan pequeños. La línea que diferencia a estos polvos de las nanopartículas es muy delgada, por lo que las aplicaciones de ambos son similares.

Nanopartículas: Son aquellos polvos que poseen un tamaño de partícula menor a 100 nm . Las nanopartículas se dividen en varias categorías según su morfología, tamaño y propiedades químicas. Han tenido muchas aplicaciones sobre todo en áreas ingenieriles y de investigación y desarrollo. Catalizadores, microfiltros, portadores de fármacos, materiales compuestos nanoestructurados, recubrimientos resistentes a la abrasión son algunas de las funcionalidades de las nanopartículas [62].

Capítulo 3

Técnicas y equipos de caracterización.

3.1 Introducción.

En este capítulo se evidencian las técnicas y equipos que fueron empleados para la caracterización del trabajo. También se exponen y explican las propiedades mecánicas, físicas, térmicas, químicas, microestructurales y de fases presentes en cada uno de los materiales.

3.2 Difracción de rayos-X.

Esta técnica de caracterización es una de las más utilizadas en el análisis de materiales, ya que es un experimento no destructivo en donde el equipo nunca está en contacto con la muestra.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de electrones sobre un material cristalino, una parte de este haz se dispersará en todas las direcciones debido que en su camino encontrará electrones asociados a iones y átomos que se encuentran en la misma dirección, el resto del haz no dispersado da lugar a la difracción de rayos-X.

Este fenómeno se producirá si se cumple una proyección de átomos ordenados, además de la ley de Bragg. Esta ley establece un nexo entre la longitud de ondas y la distancia entre átomos con el ángulo de incidencia del haz que se difracta. Si la interferencia llega a ser constructiva, el haz nos brinda un difractograma con un patrón de difracción único y característico a cada material, proporcionando información capaz de reconocer y cuantificar fases presentes [63].

Tanto las materias primas como los especímenes refractarios serán caracterizados mediante la presente técnica, tratando de detectar fases presentes en cada sistema.

Se utilizó un equipo modelo Panalítico Empyrean, cuya fuente de radiación depende de Cu-K α ($\lambda=1.789190\text{\AA}$). La corriente y la tensión se mantuvieron en los 40 mA y 40 kV

respectivamente. Las muestras recolectadas fueron analizadas mediante polvos y el rango angular utilizado para obtener los resultados se mantuvo entre $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$. El escaneo se realizó por pasos de 0.0167° con un tiempo de 50 segundos por cada paso. Además, se realizó en cada una de las muestras un análisis de fase cuantitativo utilizando refinamientos de Rietveld basados en los patrones de difracción de rayos-X recopilados mediante el software de análisis de materiales (MAUD) para evaluar la concentración de la fase cristalina. Este método se basa en el procedimiento de refinamiento de mínimos cuadrados donde los valores experimentales escaneados por pasos se adaptan a los calculados. Se considera que los perfiles son conocidos y se dispone de un modelo de estructura cristalina [64].



Figura 17. Equipo de difracción de rayos-X.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB) proporciona información tanto como de la composición de fase y sus proporciones, como de la homogeneidad de la muestra.

El haz de electrones focaliza sobre el área de la muestra, desplazándose línea a línea como si se estuviera barriendo sobre ésta, al unísono se realiza un barrido análogo en la pantalla del equipo. Los electrones impulsados por el haz pueden pasar cerca de un núcleo atómico

sufriendo desviaciones de grandes ángulos, y estos pudieran salir de la muestra sin perder energía. Sin embargo, los electrones de origen primario son capaces de chocar con los electrones de la muestra y arrancarlos, dando paso a los electrones secundarios.

Estos electrones secundarios son disparados sobre la muestra, o sea por la posición del haz, donde también son emitidos los electrones retrodispersados, estos últimos tienen mayor energía, ya que poseen haz primario.

Los microscopios electrónicos de barrido poseen partes esenciales, las cuales son indispensables: el material conductor que da origen a los electrones, las lentes electromagnéticas y su sistema que da trayectoria y amplitud al haz, además de los detectores encargados de recibir la señal producida junto con los procesadores y amplificadores de estas señales. Se utilizó un MEB modelo JEOL JSM-6510LV equipado a un detector de espectroscopía por dispersión de energía (ver figura 18), lo cual permitirá realizar un análisis semicuantitativo de fases presentes, tanto en materias primas como en los compuestos refractarios.



Figura 18. Equipo de microscopía electrónica de barrido.

3.4 Fluorescencia de rayos-X.

Esta técnica de espectroscopía se basa en la emisión de radiaciones X del tipo fluorescentes, las cuales se generan cuando se excitan las muestras con alguna fuente de radiación X. El

objetivo fundamental por el cual se realiza la fluorescencia de rayos-X (FRX) es para obtener un análisis químico elemental tanto cuantitativo como cualitativo.

Los electrones son expulsados de las capas interiores del átomo debido a la radiación X incidente, ocupando los electrones de las capas exteriores los huecos vacantes y la energía que se genera en esta transición. la cual se elimina en forma de fotones, a esta última se le conoce como radiación X fluorescente, la longitud de onda que la caracteriza va a depender de la diferencia energética de los orbitales electrónicos participantes y la intensidad va a depender de la concentración de los elementos en la muestra [65].

El equipo a utilizar es un espectrómetro Philips Magix Pro, acoplado a un software el cual está conformado por muchos programas que permiten realizar análisis de este tipo, las muestra que se analizan serán mediante polvos.



Figura 19. Espectrómetro secuencial de rayos-X.

3.5 Análisis de tamaño de partículas por Image J.

El análisis de imágenes de microscopía, principalmente de microscopía electrónica de barrido, con Image J se ha convertido en unos de los programas más importantes para recopilar datos cuantitativos que confirmen las observaciones del investigador.

La cuantificación y análisis de imágenes digitales pueden dividirse en cuatro procesos o pasos principales: adquisición, preprocesamiento, segmentación y cuantificación. Es fundamental calibrar adecuadamente la imagen para obtener resultados coherentes y reproducibles. No basta con conocer el aumento del objetivo que estamos utilizando, sino que la adquisición debe hacerse correctamente y de forma adecuada al tipo de análisis que se va a realizar.

El preprocesamiento es la primera y más importante fase del análisis de las imágenes una vez obtenidas. Comprende una serie de procesos como el filtrado, la ecualización y la normalización, cuyos principales objetivos son aumentar el contraste y la relación señal/ruido de las imágenes.

Tras el preprocesamiento, las fotos pueden dividirse para definir una o varias zonas que incluyan sólo los elementos de interés, excluyendo todo lo demás de la imagen.

Finalmente, se realiza la cuantificación de las imágenes utilizando estas regiones de interés. En este caso, se realiza una cuantificación de todas las partículas o granos presentes en la microestructura, las cuales son medidas sus dimensiones longitudinales y transversales con el fin de realizar un histograma de frecuencias para posteriormente relacionarlo con una distribución estadística. La figura 20 muestra un ejemplo del empleo de este programa [66].

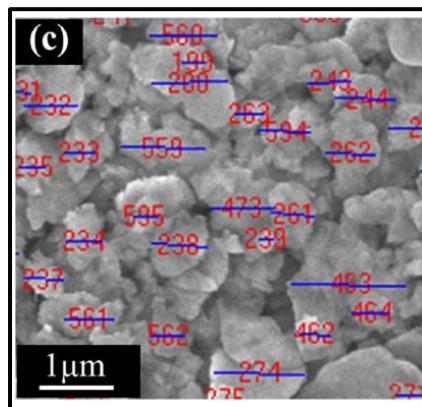


Figura 20. Empleo del software Image J en una imagen por MEB.

3.6 Medición de densidad y porosidad.

La densidad aparente nos da una medida del peso de un volumen de nuestro cuerpo refractario, generalmente se considera juntamente con la propiedad de porosidad aparente.

Capítulo 3

Estas propiedades caracterizan a un producto, basándose en valores que consideran la evaluación de muestras múltiples.

La densidad aparente es un indicador de calidad en materiales refractarios, cuando evaluamos marcas de refractarios o comparamos productos con un uso afín. Teniendo en cuenta comparativas, la mejor calidad y desempeño por lo general la poseen los productos que tienen una porosidad más baja, por ende, productos más densos. Una estructura densa, por lo general resulta tener una mayor resistencia mecánica y al ataque químico, al igual que otros beneficios relacionados [67].

Para la obtención de estas propiedades físicas se realizará el procedimiento necesario aplicando la ecuación 3.1, según establece la norma ASTM C830–00.

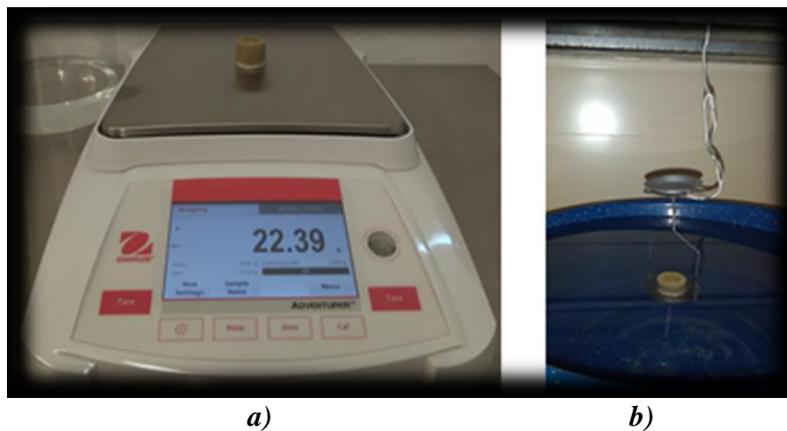
$$Densidad = \frac{Peso\ seco}{Peso\ húmedo - Peso\ suspendido} \quad Ec. 3.1$$

Las probetas obtenidas son pesadas en una báscula digital para obtener el valor del *peso seco* (figura 22a). Luego estas se introducen en una cámara de vacío durante media hora para extraer el aire atrapado en las cavidades y poros que pueda tener la matriz (figura 21). La cámara es llenada con agua a un nivel de 5 cm aproximadamente por encima de la altura de las probetas, posterior a esto se vuelve a aplicar vacío con el objetivo de que las microgrietas y porosidades de la microestructura sean rellenas con el agua de la cámara.

Una vez pasado este tiempo, se apaga la bomba de vacío y es abierto el contenedor. Las muestras son retiradas y pesadas bajo agua, suspendidas por un cable que está anclado al brazo de la balanza digital (figura 22b). A este valor se le conoce como *peso suspendido*. Posterior a esto, la superficie de las muestras es secada con un paño seco con el fin de realizar la medición del *peso húmedo*.



Figura 21. Cámara de vacío a utilizar para la obtención de porosidad y densidad.



a)

b)

Figura 22. a) Mediciones del peso seco y peso húmedo, b) mediciones del peso suspendido.

Para conocer los valores de porosidad se utiliza la ecuación 3.2 y las variables a utilizar son las mismas que fueron obtenidas en el experimento anterior.

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

3.7 Contracción lineal de sinterizado.

La contracción del material se determina por la disminución del volumen que ocurre durante la sinterización, en este proceso se eliminan los espacios porosos intermedios. Esta propiedad se expresa en porcentajes y cuanto más humedad o agua adherida tenga la formulación, mayor será su valor, y se determina según la ecuación 3.3.

$$Cl = \frac{\phi \text{ verde} - \phi \text{ sinterizadas}}{\phi \text{ verde}} * 100 \quad \text{Ec.3.3}$$

Capítulo 3

Donde \emptyset representa el diámetro de las probetas en verde y sinterizadas.

3.8 Resistencia a la hidratación.

El objetivo de realizar esta prueba es detectar cualquier variación de masa, ya que este es el factor por evaluar en la resistencia a la hidratación de los compuestos cerámicos. Para calcular estas ganancias en peso se sugiere la ecuación 3.4 y la norma a utilizar durante la experimentación será la ASTM C456-13.

$$RH = \frac{M_2 - M_1}{M_1} * 100 \quad \text{Ec. 3.4}$$

En la ecuación anterior M_1 corresponde a la masa ganada por las probetas antes de realizar la prueba y M_2 a la masa ganada posterior a la prueba de hidratación.

El equipo para utilizar será una cámara húmeda Forma Environmental Chamber 3911 mostrada en la figura 23. Se realizan mediciones de peso de una por día, en un lapso de 11 días y las condiciones de temperatura y humedad son de 25° C y 95% respectivamente.



Figura 23. Cámara de humedad a utilizar para realizar la prueba de hidratación.

3.9 Resistencia a la compresión en frío.

Resistencia a la compresión en frío (CCS por sus siglas en inglés) es una de las propiedades más importantes en un material cerámico, ya que nos permite estimar cuan cohesionado está el material en su forma verde o sinterizado, y así poder evaluar la estructura de la mezcla sugiriendo su comportamiento una vez en condiciones de operación. Esta propiedad indica la resistencia que puede poseer un refractario al estar sometido bajo fuerzas de compresión. Sin embargo, da una idea de su comportamiento ante fenómenos como la abrasión y las cargas de impacto.

Para realizar esta prueba mecánica se tomará como referencia lo enunciado en la norma ASTM C133-97. El equipo por utilizar será una prensa neumática marca INSTRON 5985 (ver figura 24). Se realizan 5 pruebas por formulación a una velocidad de 3.31 kN/seg. La prensa nos arroja los valores de las fuerzas necesarias para quebrar las probetas por lo que necesitamos realizar las mediciones de las áreas de estas, para obtener el valor de la resistencia a la compresión es necesario utilizar la ecuación 3.5

$$CCS = \frac{F}{A} \qquad \text{Ec. 3.5}$$

F : Fuerza aplicada (N)

A : Área (m^2)

CCS : Resistencia a la compresión en frío (Pa)



Figura 24. Prensa utilizada para obtener los valores de CCS.

3.10 Microdureza.

La dureza es una propiedad mecánica que se tiene en cuenta para caracterizar materiales de todo tipo, inclusive cerámicos, el término dureza se refiere a la resistencia que tiene un objeto al ser penetrado. Existen muchos tipos y estudios para determinar la dureza, sin embargo, en esta ocasión utilizaremos el tipo de dureza Vickers por ser ésta la más utilizada y la más reportada en el campo de los materiales cerámicos.

El equipo utilizado es un microindentador Shimadzu HMV (ver figura 25), en el cual se medirá la resistencia a la penetración de las probetas refractarias. Se utiliza un indentador de tipo cónico con punta afilada de carburo de tungsteno. Los experimentos se realizan bajo lo dictado en la norma ASTM- E 384–05 aplicando una fuerza de 1kgf durante 10 segundos y un total de 15 indentaciones por cada formulación para obtener un mayor criterio en los valores de la medición. Posterior a esto, los valores de microdureza se calculan mediante la ecuación 3.6

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

Ec 3.6

D: Área de la indentación (μm)

P: Fuerza aplicada (kgf)



Figura 25. Microindentador a utilizar para medir microdureza Vickers.

3.11 Resistencia a la oxidación (ataque químico estático).

Esta prueba se realizará para conocer la estabilidad química de cada una de las formulaciones refractarias establecidas en presencia de la materia prima fundamental para la obtención de clínker de cemento (harina cruda para clínker de cemento). Esta materia prima fue donada por la empresa Cemex, cuya composición elemental fue obtenida mediante un análisis químico por fluorescencia de rayos-X (ver Tabla 1).

Tabla 1. Análisis químico de la harina cruda para clínker de cemento.

Elemento	% Peso
O	57.39
Mg	0.63
Al	2.10
Si	2.17
S	1.06
Ca	35.21
Fe	0.93
Cu	0.50

En las figuras 26 se observa la morfología microestructural de la harina cruda de cemento utilizada, así como la composición semicuantitativa realizada mediante la técnica de EDS.

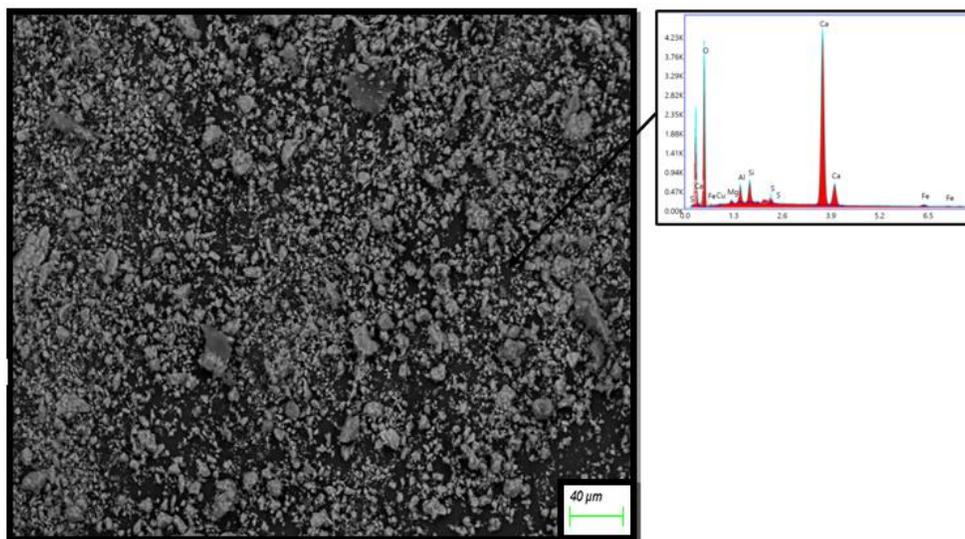


Figura 26. Microestructura y EDS de la muestra de la harina cruda de cemento.

Para realizar esta prueba se utilizará la norma ASTM C768–99. Con una broca de ½ pulgada se perforarán las probetas refractarias para introducirle la harina cruda de cemento, así como se

muestra en la figura 27. Una vez se tengan las muestras listas, se introducen en un horno a una temperatura de 1450°C por 4 horas, aplicando rampas de calentamiento y enfriamientos de 5 °C/min.



Figura 27. Probetas refractarias perforadas con harina de clínker de cemento en su interior.

Cuando las probetas sean retiradas del horno, la harina cruda convertida en clínker de cemento experimentará una adherencia a la matriz cerámica y además, va a provocar una penetración en la estructura refractaria. Para observar este fenómeno es necesario realizar cortes transversales de las muestras y luego observarlas en un microscopio. El criterio por utilizar será el siguiente:

Adherencia débil – Clínker totalmente suelto

Adherencia moderada – Clínker débilmente adherido

Adherencia fuerte – Clínker fuertemente adherido

Finalmente, con el propósito de evaluar las posibles reacciones presentes, así como fases formadas entre el clínker y la matriz refractaria en cada formulación establecida, se elaboraron probetas con un 75% de la mezcla cerámica y un 25% de harina cruda de cemento. A estas nuevas probetas experimentales se les aplicará el mismo procedimiento de mezclado, prensado y sinterizado que a las probetas refractarias estudiadas. Posterior a esto, cada muestra será evaluada mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos-X.

Capítulo 4

Procedimiento experimental.

4.1 Introducción

En este capítulo se describe el método de obtención de las probetas refractarias experimentales necesarias para desarrollar este trabajo de investigación. El diseño experimental también se precisa a continuación.

4.2 Molienda y tamizado

Para procesar la dolomita y la magnesia primeramente se tuvieron que someter a una trituradora de mandíbulas tipo BICO LC- 33 (ver figura 28a), ya que éstas se encontraban en forma de rocas con tamaños considerables mayores a los 50mm. De este proceso se obtuvieron materias primas con tamaños de partículas más reducidos (10mm).

Posteriormente, se hizo uso de un molino vibratorio de bolas de gran capacidad modelo DM1 (figura 28b), se utilizaron alrededor de 200 bolas de acero con diámetro aproximado de 1 cm, el tiempo de molienda fue de 4 horas procesando aproximadamente 2 kg de materia prima. Una vez finalizado el proceso tanto la dolomita como la magnesia redujeron su tamaño de partículas en orden micrométrico.



Figura 28. a) Trituradora de mandíbulas, b) Molino de bolas.

Con el objetivo de reducir la hercinita a tamaño nanométrico, se utilizó un molino de alta energía marca Restch PM100 (ver figura 29). Los parámetros utilizados en la molienda mecánica se muestran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de molienda mecánica de la hercinita.

Parámetros	Descripción
Contenedor	Vial cilíndrico de acero 50 cm ³
Carga abrasiva	10 bolas de acero Ø18.2 mm
Medio húmedo	Alcohol isopropílico
Relación Peso de bolas-polvo	5:1
Velocidad	450 rpm
Tiempo variable	2h; 4h; 8h

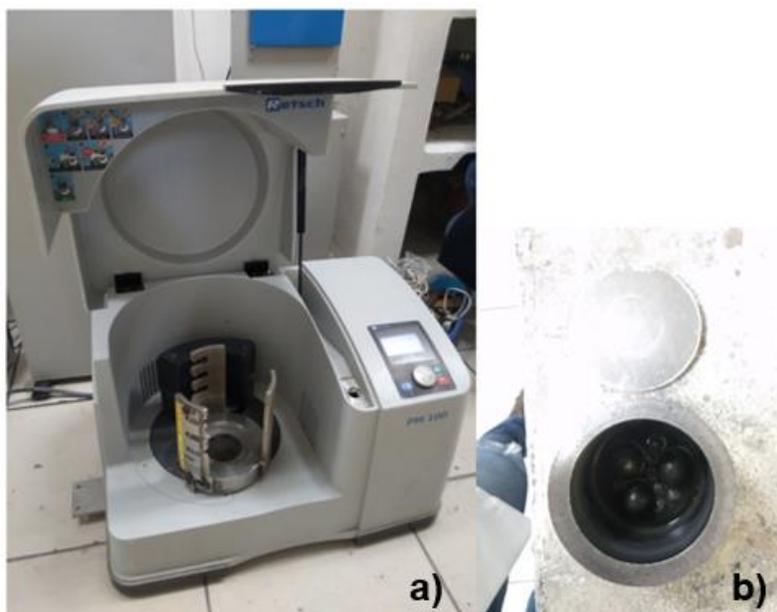


Figura 29. a) Molino planetario Restch PM100 b) vial y bolas.

Posterior a cada tiempo de molienda establecido, se prosiguió a recoger una muestra del polvo para analizarlo. Debido a la acción centrífuga y a los fuertes impactos, el polvo quedó adherido a las paredes del vial y fue preciso recogerlo, disolviendo este en alcohol isopropílico, así como muestra la figura 30.

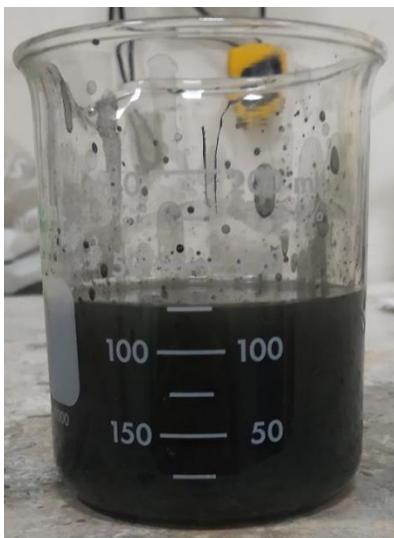


Figura 30. Polvos finos de orden nanométrico de hercinita en solución de alcohol isopropílico.

Con la finalidad de extraer los polvos de hercinita, esta solución se llevó a un horno tipo mufla para su secado a una temperatura de 200°C durante tres horas. Una vez evaporado el alcohol, el polvo quedó impregnado en las paredes del vaso de precipitado y con una pequeña cucharita se desprendió el polvo. Posteriormente, éste se llevó a un mortero de ágata para eliminar grumos. En la figura 31 se muestra dicho proceso.

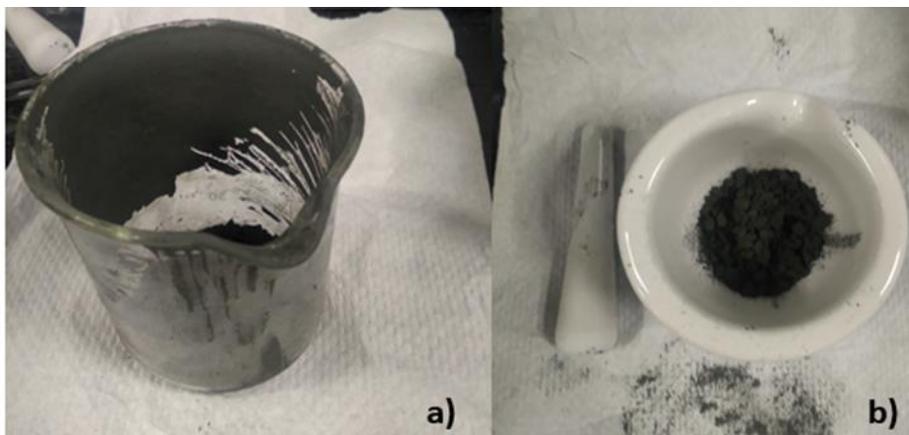


Figura 31. a) Polvos finos de orden nanométrico de hercinita adheridos al vaso b) Polvos finos de orden nanométrico de hercinita en mortero de ágata.

4.3 Diseño de formulaciones.

Ya que el objetivo buscado en la presente investigación es demostrar a nivel laboratorio la factibilidad de potenciar las propiedades de los refractarios de dolomita–magnesia incorporando polvos finos de orden nanométrico de hercinita, es necesario establecer las formulaciones experimentales. Para conseguir este objetivo se desarrollaron 2 formulaciones de control o bases (sin contenido de hercinita) con el fin de percatarnos y establecer la influencia de la nano-hercinita en cada propiedad estudiada. Las restantes 6 formulaciones, si experimentaron una variación en el contenido de hercinita. Lo anterior se muestra a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3. Composición del porcentaje en peso de las formulaciones estudiadas.

Materias primas	Formulaciones (% en peso)						
	DM 1	DM 2	DMH0.5	DMH1	DMH3	DMH5	DMH8
MgO	45	50	45	45	45	45	45
Dolomita	54	49	53.5	53	51	49	46
Hercinita	-	-	0.5	1	3	5	8
Etilenglicol	1	1	1	1	1	1	1

Cabe mencionar que a las formulaciones se les agregó un 1% en peso de aditivo, que corresponde al compuesto químico etilenglicol, el cual sirve como aglutinante, para dar una mejor compactación y homogeneidad en las probetas experimentales. Las formulaciones bases son nombradas con el código DM, ya que solo contienen dolomita y magnesia. La proporción en peso de los componentes varía entre ellas, lo cual se establece como la diferencian entre DM1 y DM2. Las formulaciones que se les añadió hercinita se identificaron con el código DMH precedido por el número del porciento en peso añadido, los cuales varían en 0.5, 1,3,5 y 8 % en peso.

Para cada formulación experimental se fabricaron 8 probetas experimentales para poder llevar a cabo una reproducibilidad confiable en los experimentos. Las probetas experimentales se preparan pesando cada materia prima en una balanza digital Tinus Olsen, considerando cada porcentaje en peso perteneciente a cada formulación (ver Tabla 3).

Una vez dosificadas las materias primas, se procede a mezclarlas dentro de un recipiente hermético. El mezclado se realiza de forma manual y mecánica con un tiempo de duración de 10 minutos por cada mezcla.

4.4 Prensado uniaxial en seco.

Los cuerpos cerámicos serán conformados mediante la técnica de prensado uniaxial en seco, utilizando una prensa hidráulica marca Dogo Tulls con capacidad de 20 ton. y un dado de conformado de acero D2 (ver figura 32a y b). El dado no debe de contener ningún indicio de óxidos u otras impurezas y será lubricado con vaselina para un mejor desmolde de las probetas experimentales compactadas. Los polvos ya previamente mezclados, son introducidos dentro del dado y comprimidos por 2 minutos a una presión de trabajo constante de 120 kgf/cm².



Figura 32. a) Prensa Dogo Tulls utilizada, b) Molde utilizado para conformar probetas cilíndricas.

Posterior a esto, se obtienen las probetas refractarias experimentales ya prensadas con un peso de 20 gramos y dimensiones de 3 cm de alto por 2.5 cm de diámetro (ver figura 33). Se repetirá este proceso 8 veces por cada formulación hasta obtener la cantidad de 64 muestras.



Figura 33. Probetas refractarias cilíndricas obtenidas después del prensado uniaxial en seco.

4.5 Sinterizado de las probetas experimentales.

Una vez finalizado el proceso de prensado de probetas experimentales, estas serán introducidas en un horno eléctrico tipo Mufla a una temperatura de 120°C por 24 horas con

Capítulo 4

el fin de secarlas y de eliminar cualquier rastro de humedad que pueda existir, evitando así un agrietamiento estructural durante el proceso de sinterización.

Posterior al secado, las probetas refractarias son colocadas en un horno eléctrico Thermolyne con corriente eléctrica alterna de 30 A y una tensión de 240 V. El sinterizado de las probetas se realizará a una temperatura máxima de 1600°C con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10°C/min. La temperatura máxima de sinterización será mantenida durante un lapso de 4 horas. En la figura 34 se muestra la curva de temperatura mostrando la programación del proceso de sinterizado.

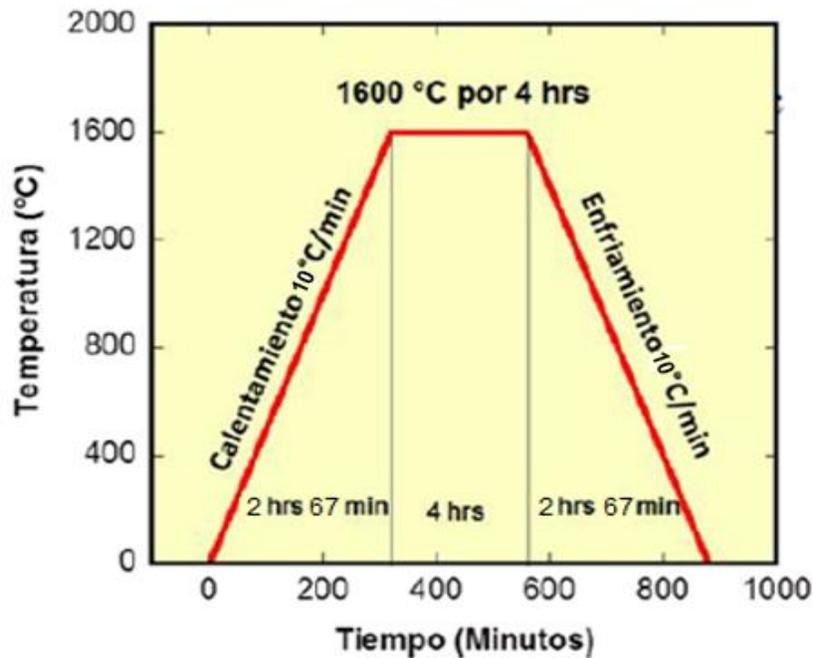


Figura 34. Diagrama de temperatura vs tiempo del proceso de sinterización.

Capítulo 5

Procesamiento y caracterización de las materias primas

5.1 Introducción.

En este capítulo se lleva a cabo toda la caracterización y el procesamiento de las materias primas utilizadas, se ponen de manifiesto los parámetros establecidos y se realiza la molienda mecánica en húmedo, para la obtención de los polvos finos de orden nanométrico de hercinita, posteriormente estos son caracterizados por las diferentes técnicas establecidas.

5.2 Análisis químico de las materias primas.

A continuación, se menciona la procedencia de las materias primas utilizadas para preparar los cuerpos cerámicos a estudiar.

La magnesia fue proporcionada por la empresa Magnelec con operación central en Ramos Arizpe, Coahuila y ésta posee grado de pureza industrial. En el caso de la dolomita, ésta fue donada por la empresa productora de áridos REBASA con sede en Monclova, Coahuila y la hercinita fue proporcionada por la empresa productora de refractarios RHI–Magnesita, situada en Ramos Arizpe, Coahuila.

La composición química elemental de estas materias primas fue determinada mediante la técnica de fluorescencia de rayos-X con el equipamiento y los parámetros establecidos, mencionados anteriormente. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos, pudiéndose observar una alta pureza en todas las materias primas.

Tabla 4. Composición química elemental de las materias primas.

Materia prima Composición	MgO	Dolomita	Hercinita
	% Peso	% Peso	% Peso
MgO	99.4	17.37	3.308
CaO	0.74	42.03	0.161
Al ₂ O ₃	0.1	0.21	47.30
Fe ₂ O ₃	0.03	0.21	46.43
SiO ₂	0.1	0.72	0.996
Otras	0.004	-	1.101

5.3 Difracción de rayos-X.

Con el objetivo de conocer las fases presentes en las materias primas se le realizó la difracción de rayos-X.

En la figura 35 se muestra el difractograma de la magnesia. En el gráfico se aprecian las principales reflexiones de los planos hkl en los ángulos 36.91°, 42.88°, 62.26°, 74.64°, 78.57° pertenecientes a la fase de periclasa (MgO) con número de tarjeta (96-901-3226). Así mismo, se pueden apreciarse picos característicos en los ángulos 19.04°, 38.63°, 51.87°, 59.50°, 69.89°, 73.14°, esto debido a la presencia de fases de brucita Mg(OH)₂ con número de tarjeta (96-900-2355).

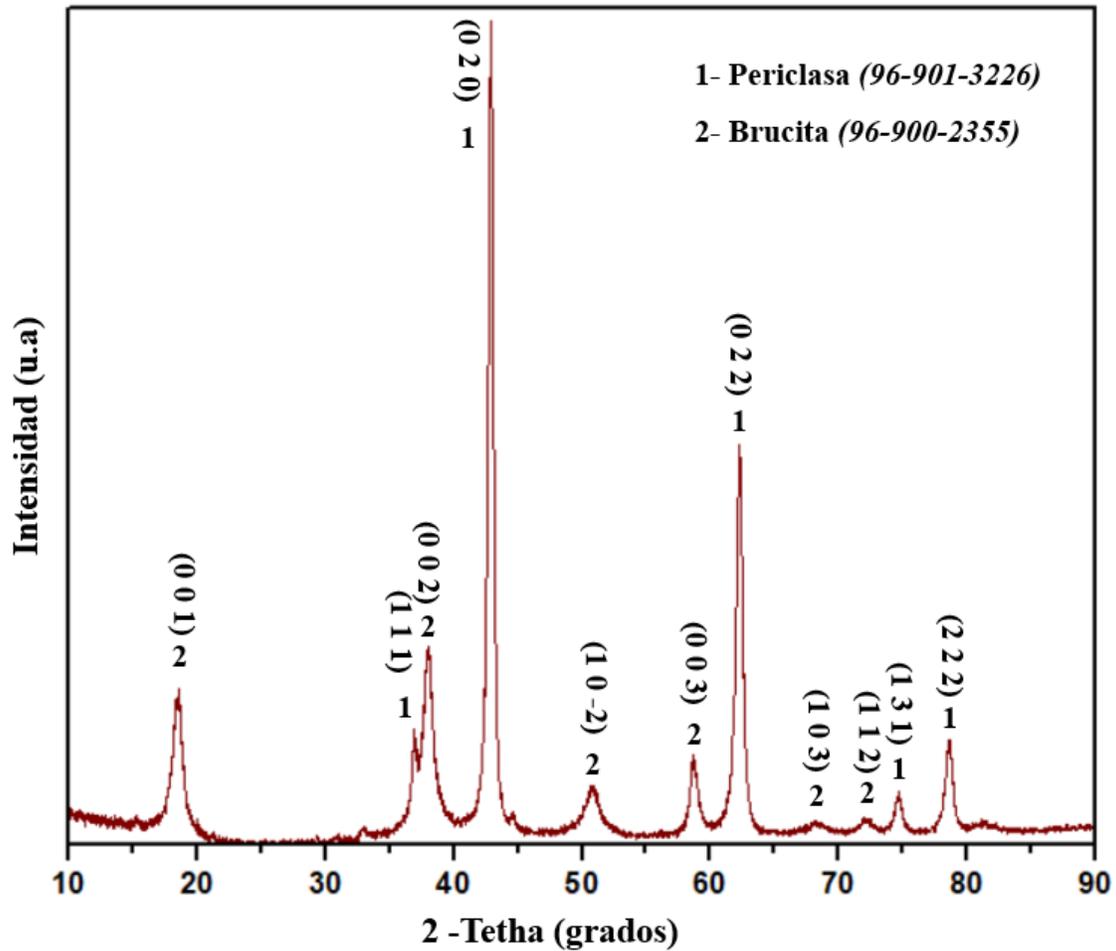


Figura 35. Difractograma característico de la magnesia.

La figura 36 corresponde al difractograma de la dolomita, donde se pudo detectar las principales reflexiones de los planos hkl en los ángulos 22.05°, 24.07°, 30.93°, 33.48°, 35.27°, 37.36°, 41.11°, 43.78°, 44.91°, 49.23°, 50.42°, 51°, 58.85°, 59.77°, 63.36°, 65.98°, 67.33°, 70.26°, 74.51°, 76.83° pertenecientes a la dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ con número de tarjeta de (R050370). También se observaron, aunque en menor cuantía reflexiones en los ángulos 44,75° y 82.5° pertenecientes a la periclase (MgO) con número de tarjeta (96-901-3226). Así mismo, la reflexión en el ángulo 88.42°, identificando la cal (CaO) con número de tarjeta (96-900-6695); así como picos característicos en los ángulos 73.19° y 29.81° pertenecientes a la brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y portlandita $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectivamente con números de tarjetas (96-900-2355) y (96-900-6837).

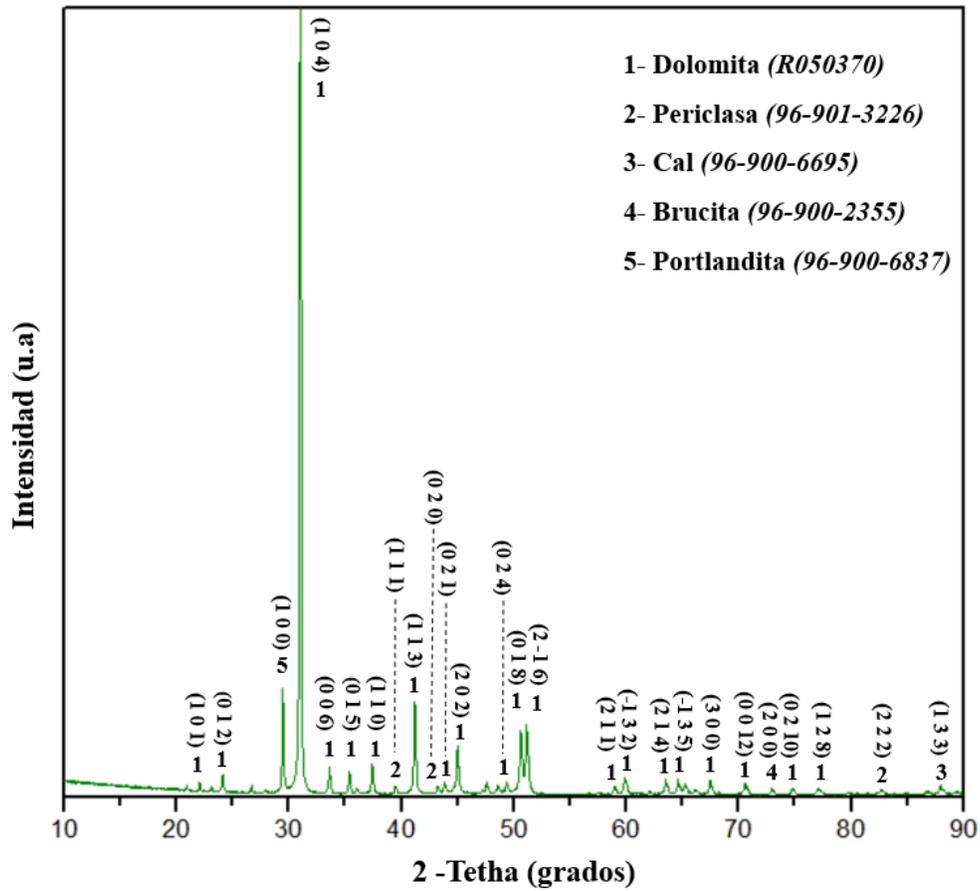


Figura 36 Difractograma característico de la dolomita.

El patrón de difracción de la hercinita es mostrado en la figura 37 donde se muestran únicamente las reflexiones pertenecientes a esta fase de los planos hkl en los ángulos 18.72°, 30.81°, 37.98°, 44.14°, 48.34°, 54.80°, 58.43°, 64.20°, 72.90°, 77.08°, 81.20°, 84.26°, 89.33° con número de tarjeta (96-900-1981).

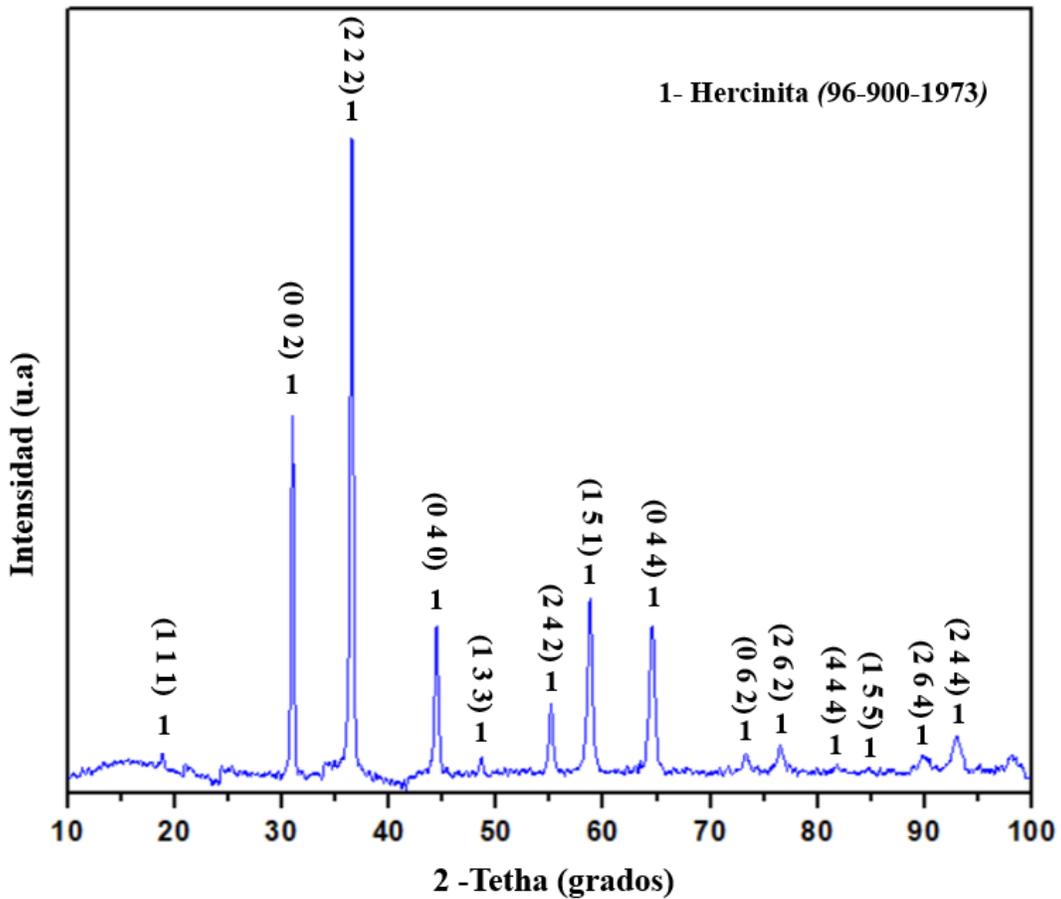


Figura 37. Difractograma característico de la hercinita.

5.4 Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica se utiliza con el objetivo de analizar la microestructura y determinar las características o rasgos más relevantes de ésta, tales como: tamaño de grano, porosidad, tipo de porosidad, composición semicuantitativa, morfología de granos y poros, agrietamientos, entre otros.

En las figuras 38, 39 y 40 se observa la morfología microestructural de cada una de las materias primas utilizadas (dolomita, magnesia y hercinita), así como la composición química semicuantitativa realizada mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersa (EDS).

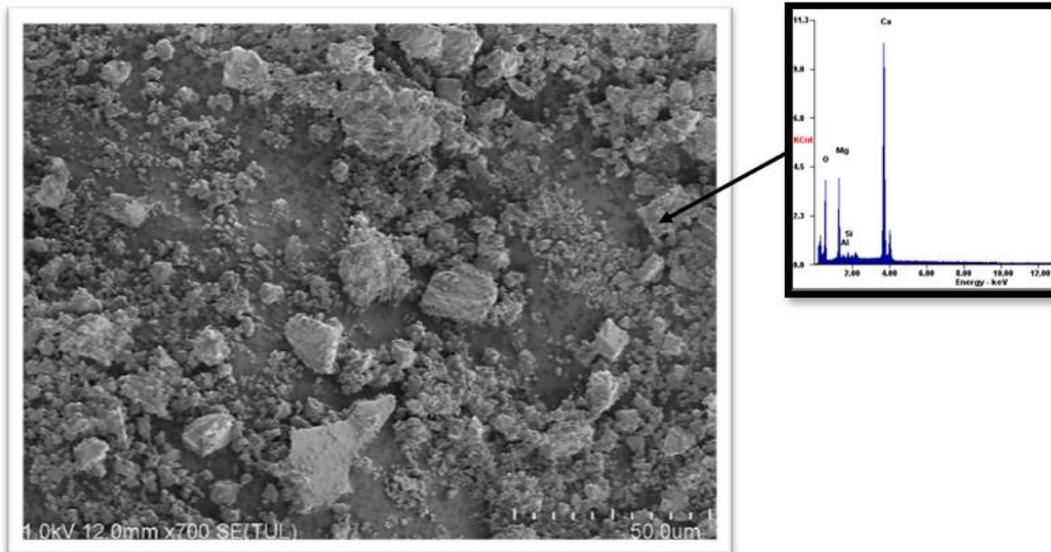


Figura 38. Microestructura y EDS de la muestra de la Dolomita.

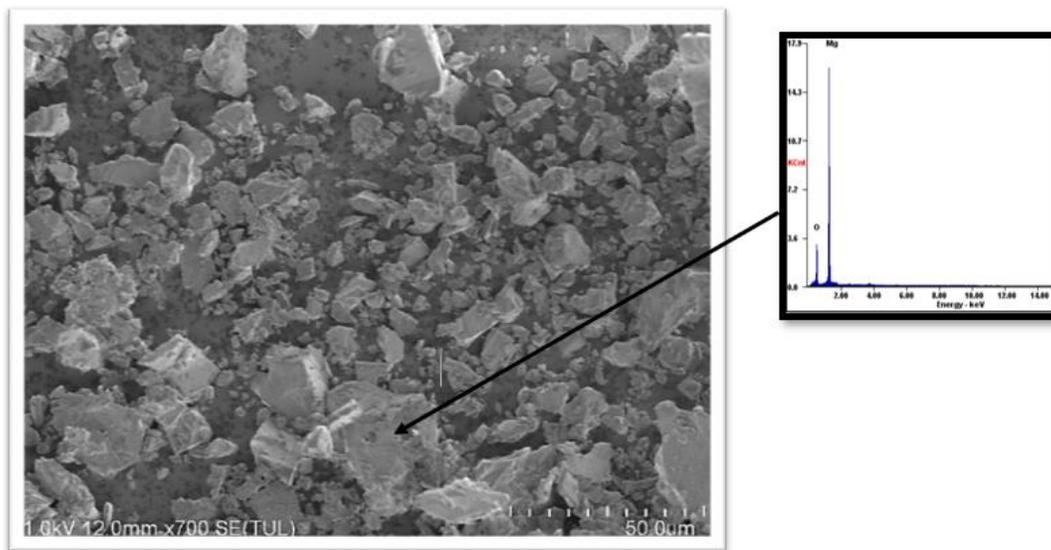


Figura 39. Microestructura y EDS de la muestra del MgO.

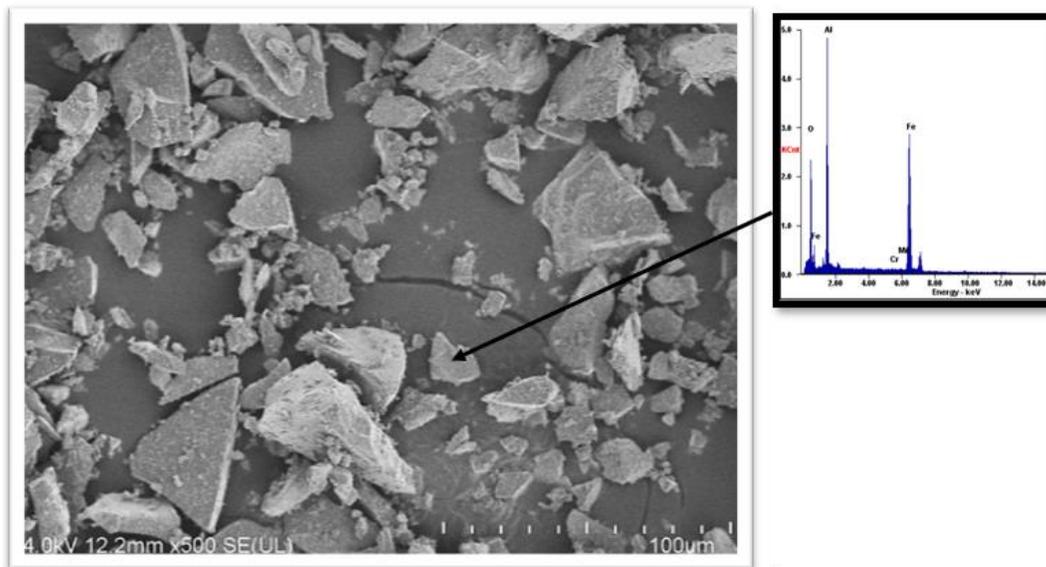


Figura 40. Microestructura y EDS de la muestra de Hercinita.

5.5 Caracterización de los polvos finos de orden nanométricos de hercinita.

5.5.1 Difracción de rayos-X.

En la figura 41 se observan los patrones de difracción característicos de las cinco muestras de hercinita que se extrajeron a tiempos de molienda mecánica de 0h, 2h, 4h y 8 h, esto con el objetivo de identificar las fases presentes en el material. Se puede apreciar que no hay formación de fases secundarias, aunque se debe tomar en cuenta la presencia de contaminación de hierro debido a la acción de la molienda, la alta energía y temperaturas. Por otro lado, se aprecia un decrecimiento y pequeño ensanchamiento de los picos característicos de la hercinita, directamente atribuido a un estado más amorfo. Este comportamiento se debe a la disminución del tamaño de grano.

Con el fin de demostrar el ensanchamiento de los picos de hercinita a medida que aumentó el tiempo de molienda mecánica, se realizó un refinamiento multipicos en una sesión del difractograma utilizando el software Origin Pro-8. En la figura 42 se muestra el procedimiento, en el cual se eligieron 5 picos del espectro con una buena intensidad, correspondientes a los planos hkl indexados en la figura.

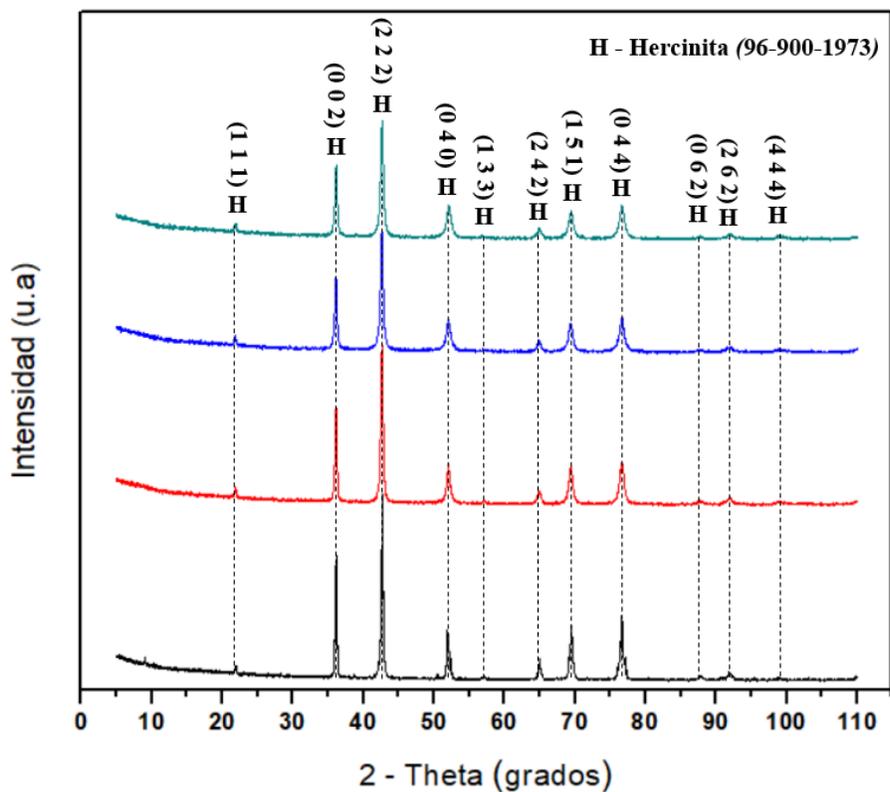


Figura 41. Patrón de difracción de la hercinita a diferentes tiempos de molienda.

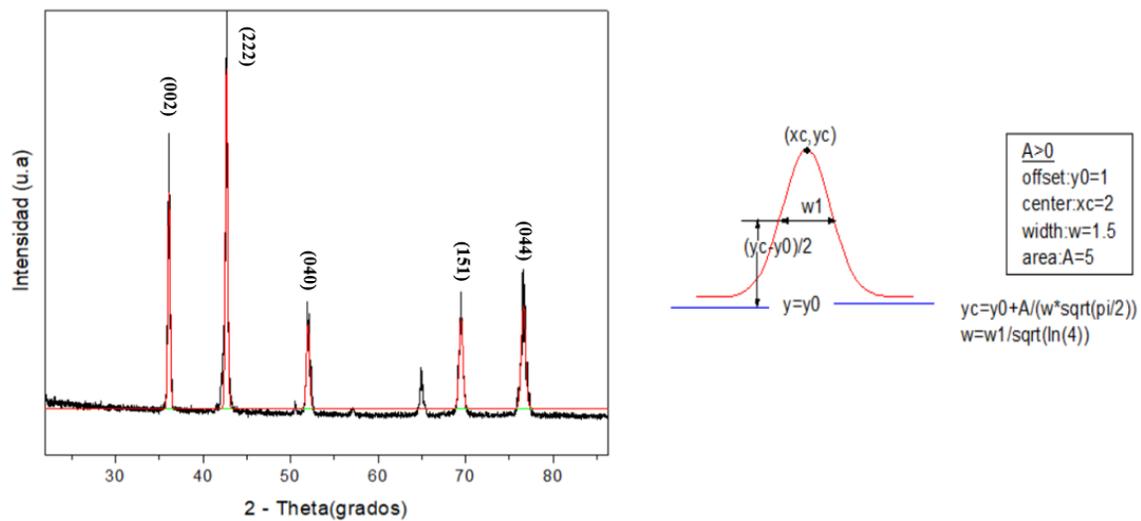


Figura 42. Análisis del refinamiento multipicos en una sesión del difractograma.

Capítulo 5

Este refinamiento se les realizó a los espectros de los cuatro tiempos de molienda (0h, 2h, 4h, 8h) y el resultado de la medición según el parámetro w_1 se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Anchos de picos a diferentes tiempos de molienda.

Planos (hkl)	(0h) Ancho de pico (radianes)	(2h) Ancho de pico (radianes)	(4h) Ancho de pico (radianes)	(8h) Ancho de pico (radianes)
(002)	0.26661	0.29829	0.34557	0.35724
(222)	0.27638	0.35891	0.43389	0.44524
(040)	0.35596	0.50173	0.62329	0.63023
(151)	0.43028	0.51936	0.53456	0.58258
(044)	0.49222	0.59369	0.66106	0.67743

Como se puede observar, en todos los casos hubo un aumento en el ancho de los picos, estos aumentos varían entre el 30% y el 77%, lo cual como se hizo mención anteriormente, esto se debe a una disminución del tamaño de partícula.

Por otro lado, la figura 43 muestra la intensidad de los picos a medida que se incrementa el tiempo de molienda en la posición del plano (242). Como se observa podemos detectar una disminución perceptible de la intensidad máxima del patrón de difracción cuando la hercinita se muele durante un período de tiempo más largo. Esto también es consecuencia de una disminución del tamaño de partícula.

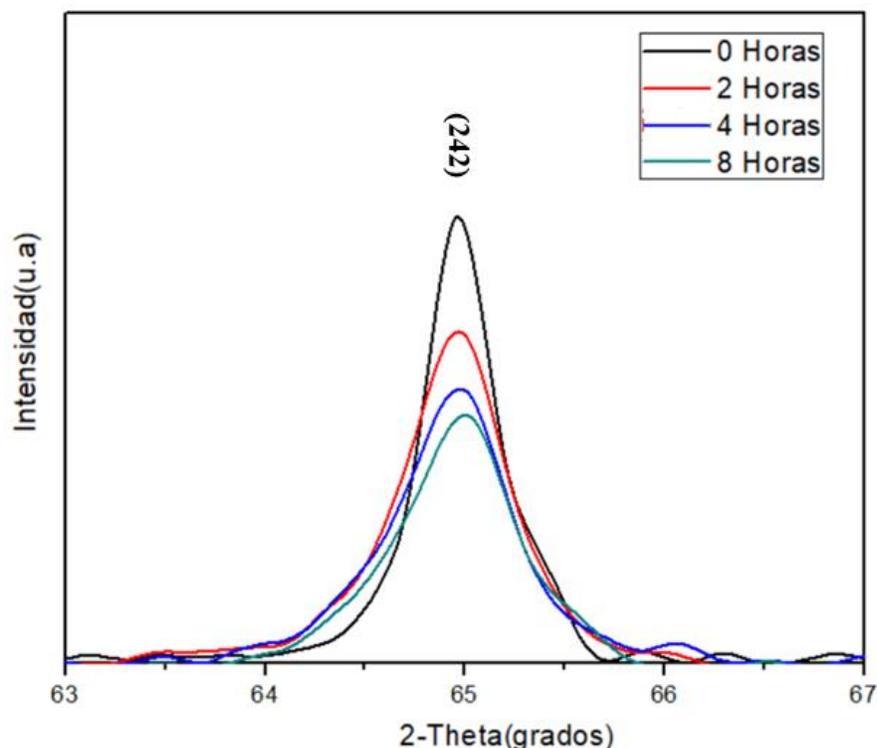


Figura 43. Patrón de difracción que muestra una disminución de intensidades en el pico (242) de Hercinita a 0, 2, 4 y 8 horas de molienda.

5.5.2 Análisis de contaminación durante la molienda mecánica

En la Tabla 6 se muestra el grado de contaminación en los polvos de hercinita antes y después de la molienda. Este experimento se llevó a cabo utilizando un equipo de fluorescencia de rayos-X. Nótese que la mayor variación del contenido de los elementos ocurre en el Fe, Al, Si, Co y Cr, todos estos elementos son constituyentes de la aleación de acero del cual está compuesta el vial y las bolas del molino.

Es muy común que durante la molienda mecánica exista aportación y fusión de material debido a la alta interacción, tiempos y altas temperaturas. Sin embargo, en este caso la variación no fue significativa, lo cual se les atribuye a las ventajas de la utilización del método de molienda húmeda. El aporte de hierro más significativo estuvo en los polvos molidos a 8 horas, en donde el porcentaje de aumento fue solamente de un 6.6% con respecto a la materia prima sin procesar. Lo anterior está muy lejos de los valores de 15 % que establecen una contaminación en las muestras durante la molienda mecánica.

Tabla 6. Composición química de los polvos finos de orden nanométrico.

Materias Primas	Composición química (% en peso)												
	Fe	Al	Si	Mn	Co	Cu	Cr	Zr	Ti	S	P	Zn	Mo
FeAl ₂ O ₄ (0H)	87.51	9.08	1.33	0.81	0.30	0.21	0.21	0.16	0.13	0.11	0.09	0.03	0.02
FeAl ₂ O ₄ (2H)	90.18	5.75	1.76	0.79	0.35	0.21	-	0.14	0.12	-	-	-	0.03
FeAl ₂ O ₄ (4H)	90.65	5.17	0.63	0.81	0.35	0.20	1.90	0.12	0.11	-	-	-	0.01
FeAl ₂ O ₄ (8H)	92.58	3.41	0.53	0.57	0.36	0.20	1.96	0.13	0.11	-	0.05	-	0.03

5.5.3 Análisis de la morfología de los polvos de orden nanométrico de hercinita.

La figura 44 muestra la microestructura de los polvos de hercinita que se obtuvieron para a) 2 horas, b) 4 horas, y c) 8 horas de molienda después de ser sometidos a un proceso de dispersión en alcohol isopropílico, esto último con el objetivo de dispersar los polvos lo más posible para lograr observarlos de manera individual. Durante el proceso se confirma que, a medida que se refina el compuesto, la distribución se vuelve menos heterogénea y los tamaños de grano se reducen. También puede apreciarse que la morfología de los granos se comporta de forma irregular y desordenada con geometría bidimensional y tridimensional, estableciendo hipotéticamente, la presencia de cristalización, la cual es clásica en este método de molienda mecánica.

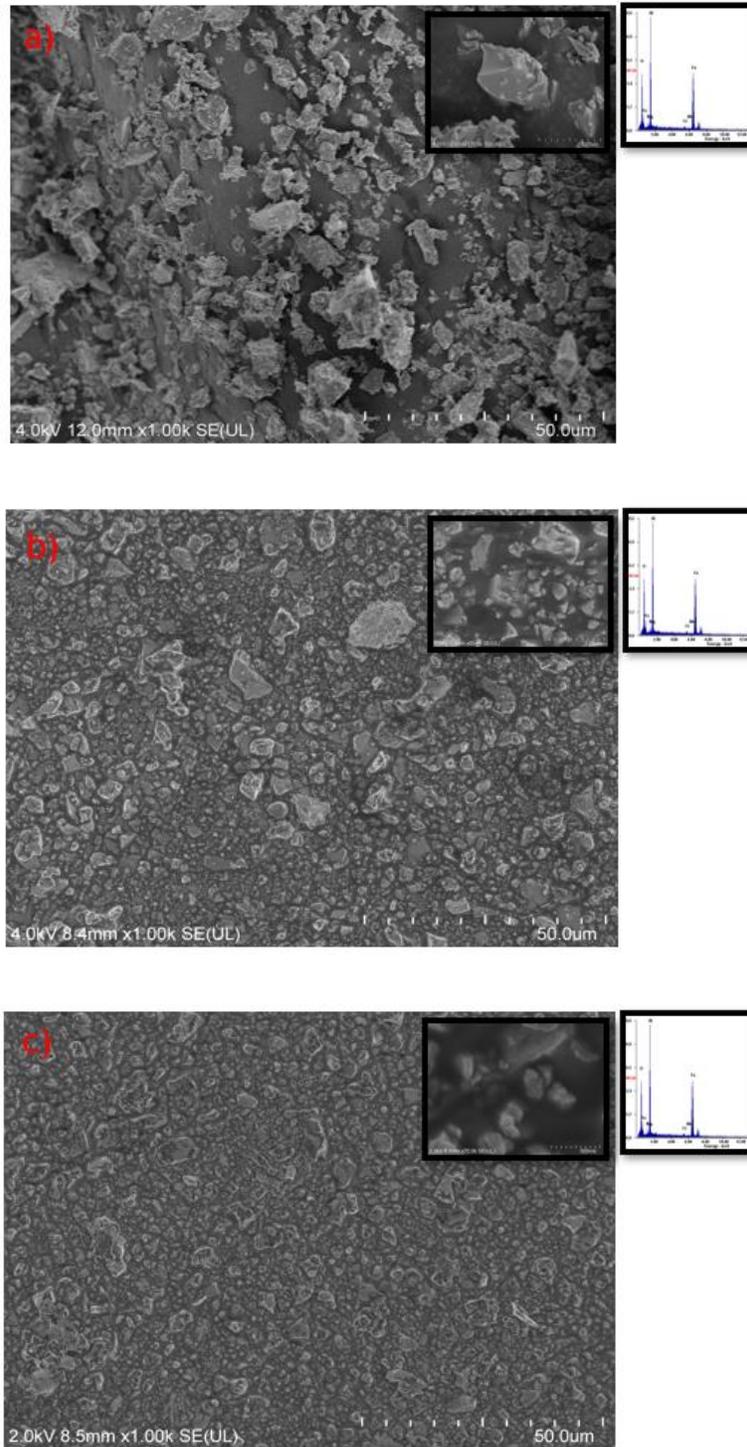


Figura 44. Microestructura de los polvos finos de orden nanométrico de hercinita a) 2 horas, b) 4 horas y c) 8 horas de molienda por microscopia electrónica de barrido.

5.5.4 Análisis del tamaño de partícula de los polvos finos de orden nanométricos de hercinita.

Al momento de realizar la molienda de la hercinita con los parámetros anteriormente mencionados, se fueron extrayendo muestras en los tiempos señalados (0, 2, 4 y 8 horas) para posteriormente analizar los tamaños de partículas. Como ya se explicó en capítulos anteriores, el análisis de tamaño de partículas se realizará utilizando el software Image J, este software se basa en el análisis de imágenes, mediante conteo de tamaños de partículas que se hacen manualmente, por lo que la toma de imágenes con alta calidad se hace imprescindible en este proceso.

Se realizaron 200 mediciones por imagen tratando de considerar todas las partículas medibles en el espectro. Enseguida, la información de este estudio se tabula mediante un análisis diferencial obteniéndose una distribución del tamaño de partículas, el cual es comúnmente representados con histogramas de frecuencias. En las figuras 45a, b, c y d se muestran las imágenes de MEB utilizadas, así como las distribuciones de tamaños de partículas obtenidas para los respectivos tiempos de molienda.

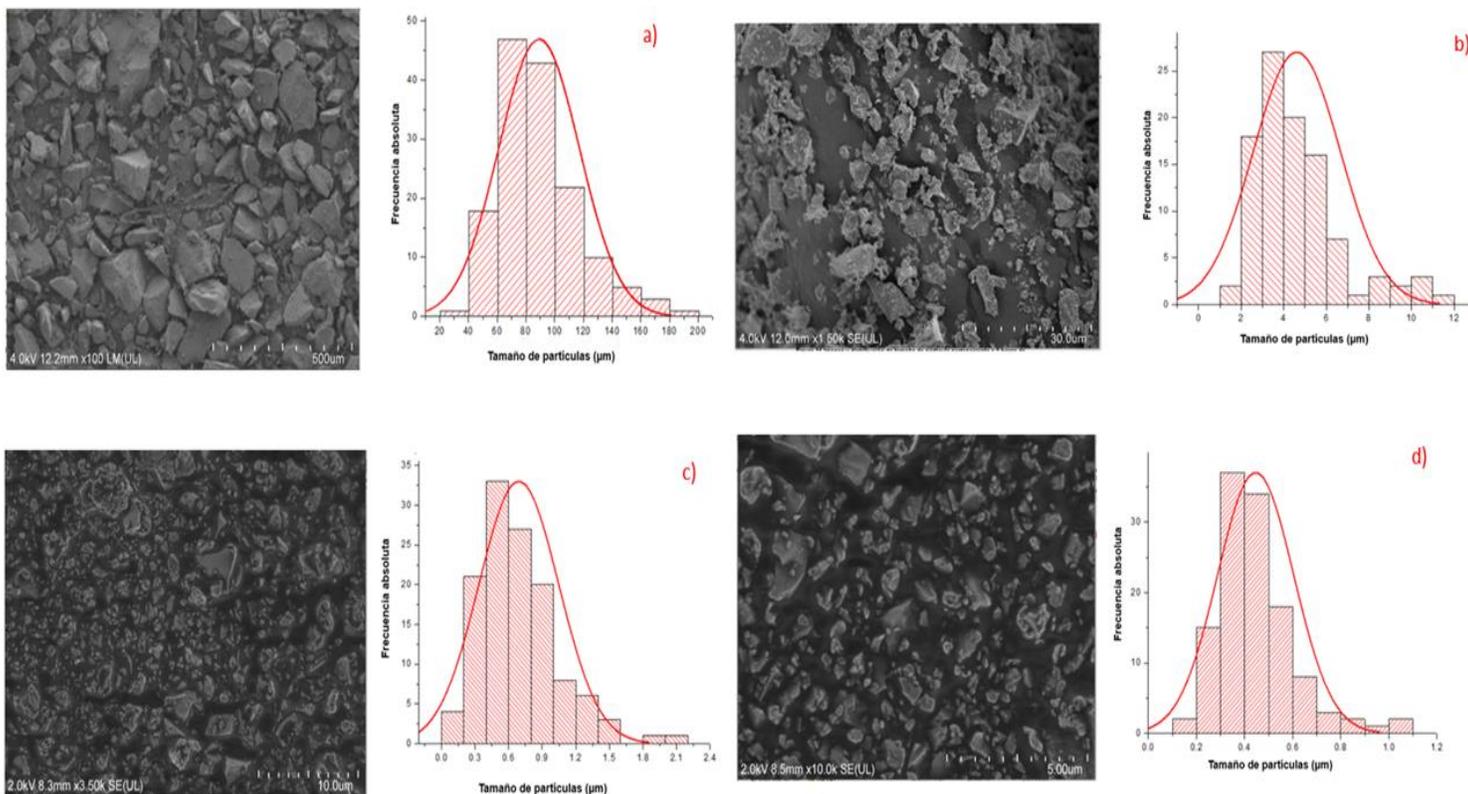


Figura 45. Imágenes de MEB y distribución de tamaños de partículas perteneciente a: a) 0 h, b) 2h, c) 4h, y d) 8h de molienda.

Analizando las imágenes correspondientes a la distribución del tamaño de partícula, podemos percatarnos que a medida que aumenta el tiempo de molienda disminuye el tamaño de partícula. Lo anterior se confirma a través del análisis de la distribución de 0 horas de molienda, en donde la mayor cantidad de partículas son encontradas entre los 60 y 80 μm . A las dos horas de molienda, las partículas se redujeron en su mayoría entre 3 y 4 μm . Mientras que con 4 horas de molienda, el valor modal de tamaño de partículas se encontraba entre 500 y 600 nm. Una vez finalizada la molienda a 8 horas, el valor de tamaño de partículas de la hercinita más frecuente estaba entre los 300 y 400 nm. Esta reducción en el tamaño de partícula se suscita, ya que a medida que pasa el tiempo de molienda, las colisiones ocurren con mayor frecuencia, permitiendo a la carga abrasiva fragmentar las partículas de hercinita. Sin embargo, a medida que se van haciendo más pequeñas las partículas más difíciles de disminuir su tamaño. Este fenómeno se debe a que los ángulos de impacto se vuelven menores, por lo cual se traduce a una disminución del contacto bolas de molienda-polvo limitando la reducción del tamaño de partícula. Posteriormente, se ajustó cada distribución con el fin de obtener los valores estadísticos más exactos posibles. Se estimó cada análisis con una línea de regresión de distribución normal (color rojo). En la figura 46a, b, c y d pueden observarse las distribuciones ajustadas; así como los parámetros y valores estadísticos obtenidos pertenecientes a cada tiempo de molienda

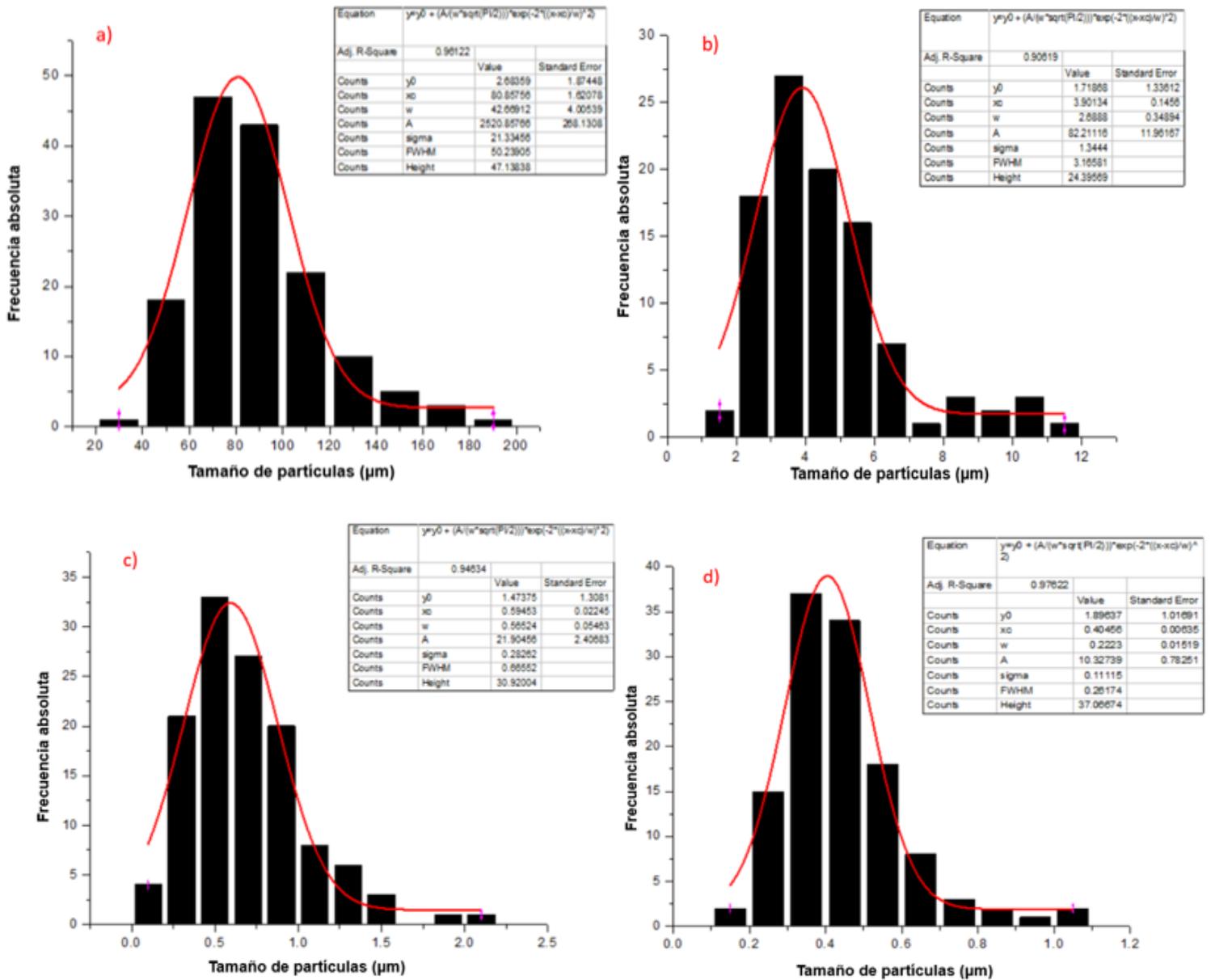


Figura 46. Ajuste a distribución normal de tamaños de partículas perteneciente a: a) 0 h, b) 2h, c) 4h, y d) 8h de molienda.

En la tabla 7 se muestran los valores estadísticos más relevantes pertenecientes a cada distribución normal con sus respectivos tiempos de molienda.

Tabla 7. Valores estadísticos pertenecientes a cada distribución de tamaño de partículas.

	<i>0 horas</i>	<i>2 horas</i>	<i>4 horas</i>	<i>8 horas</i>
<i>R² Ajustado</i>	0.96122	0.90619	0.94634	0.97622
<i>Media</i>	80.85756	3.90134	0.59453	0.40456
<i>Desviación estándar</i>	2.133456	1.3444	0.28262	0.11115
<i>Error estándar(media)</i>	1.62078	0.1456	0.02245	0.00635

Podemos apreciar como el coeficiente R^2 ajustado varía entre 0.90619 y 0.97622 para los diferentes modelos, mostrando una buena correlación entre el porcentaje de la cantidad de partículas y el tamaño de éstas, pudiendo confirmar que el ajuste realizado al modelo tiene un acercamiento latente a una distribución normal. Los valores de las medias obtenidas confirman que a medida que fue aumentando el tiempo de molienda fueron disminuyendo notablemente las dimensiones de las partículas de hercinita. Las mediciones promedias de las distribuciones oscilaron entre 80.85756 micras hasta los 404.56 nanómetros. El error estándar de la media fue disminuyendo notablemente, y este se mantuvo con valores bien bajos desde 1.62078 hasta 0.00635 dándonos una medida de una buena dispersión y relación entre los valores medidos y los ajustados. La desviación estándar nos dice cuan dispersos estuvieron los valores de medición en torno a los valores medios, ésta se comportó de una manera aceptable con resultados desde 1.3444 hasta 0.11115. El valor más crítico de dispersión fue a las 0 horas de molienda 2.133456, este valor tan alto se atribuye a la heterogeneidad de la procedencia de la materia prima, ya que anteriormente no había sido sometida a un proceso de molienda con parámetros controlados. Por lo tanto, las partículas de hercinita eran muy heterogéneas y variables en cuanto a morfología y tamaño.

Capítulo 6

Discusión y análisis de resultados

6.1 Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de las pruebas físicas de resistencia a la hidratación, densidad, porosidad aparente y contracción lineal, junto con una descripción detallada de las características microestructurales de cada espécimen sinterizado a 1600°C mediante microscopía electrónica de barrido. También se tratan los resultados de los ensayos mecánicos realizados para determinar la microdureza y la resistencia a la compresión, así como las características químicas de adherencia en presencia de clínker de cemento y formación de fases en contacto con éste. Cada prueba se realizó a especímenes experimentales de todas las formulaciones propuestas en este trabajo de investigación; es decir la influencia de la hercinita en la matriz magnesia-dolomita a dosificaciones de porcentaje en peso de 0.5, 1, 3, 5 y 8 % en peso.

6.1 Fases mineralógicas de los especímenes refractarios

En la figura 47 se muestra un análisis comparativo de difracción de rayos-X en polvos de las muestras refractarias sinterizadas. Para las muestras de control (muestras MD1 y MD2), picos característicos reflejados en los ángulos 2θ de 50.52° , 43.16° , 73.83° , 89.55° y 94.72° pertenecen a la periclasa (MgO). Los picos reflejados en los ángulos 2θ de 37.62° , 43.71° , 63.54° , 76.25° y 80.31° corresponden a la fase cal (CaO). Mientras que reflexiones características en los ángulos 2θ de 21.05° , 40.11° , 55.46° y 59.89° corresponden a la fase portlandita Ca(OH)_2 .

La magnesia fue la fase principal detectada, ya que se encuentra en mayor proporción (marcada como 1), y como fases secundarias se identificaron la cal (CaO) y la portlandita Ca(OH)_2 (marcadas como 2 y 3, respectivamente). Como se plantea en literatura, la mayoría de los refractarios que se comercializan a base de magnesia-dolomita están constituidos por 58–67 % en peso de magnesia y 30–40 % en peso de cal [1]. La cal y la portlandita están

presentes en la dolomita y éstas quedan expuestas (vivas o libres) posterior al proceso de sinterización. La formación de cal se debe a la descarbonatación de la dolomita a altas temperaturas.

Por su parte, la formación de portlandita se debe a la reacción de la cal con la humedad del medio ambiente. Se pudo constatar que no hay una interacción entre el MgO, el CaO y el Ca(OH)₂ durante la sinterización, ya que no se formó ninguna fase secundaria relacionando a éstas fases. Para las muestras refractarias con adiciones de hercinita (FeAl₂O₄), se detectó periclasa como fase cristalina principal. A bajas adiciones de hercinita (0.5 – 3% en peso), es posible identificar las fases cal (CaO) y portlandita Ca(OH)₂ en mayor cuantía. Sin embargo, la identificación de hercinita en la matriz refractaria no fue posible. Este fenómeno se puede atribuir a: 1) una reacción principalmente entre las fases hercinita y cal; hercinita y portlandita, dando lugar a la formación de brownmillerita (Ca₈Fe_{4.36}Al_{3.64}O₂). Esto significa, que una gran cantidad de cal y portlandita reaccionan químicamente con la hercinita, formando brownmillerita (marcada como 4). A partir del 3% en peso de adición de hercinita, comienza a detectarse la brownmillerita, y por consecuencia hay una disminución de cal y portlandita en el sistema. 2) No se pudo identificar hercinita libre, es decir aquella sin reaccionar, posiblemente debido a la baja concentración en la matriz. Esta baja concentración limita el nivel de detección del equipo de DRX.

Esta brownmillerita no estequiométrica, es una fase frágil y dura. A menudo se forma en el cemento Portland y en otros tipos de cementos aluminosos (~ 5–15% en peso) durante el proceso de sinterización. La brownmillerita se representa comúnmente como C₄AF (C₂(A, F)₂O₅), aunque debido a su complejidad siempre se presenta en forma no estequiométrica [72]. Algunos autores han reportado estructuras de brownmillerita con composición Ca₂Fe_{1.41}Al_{0.59}O₅ similares a las obtenidas en este estudio [73]. Yeprem y colaboradores reportaron la formación habitual de C₄AF (brownmillerita) cuando se añade óxido de hierro a la dolomita. En esta condición, la brownmillerita se comporta como una fase líquida a altas temperaturas [6]. La fase brownmillerita tiene un punto de fusión de 1450°C, una densidad calculada aproximada de 3.76 g/cm³ y un coeficiente de expansión térmica de ~11.3-13.6 × 10⁻⁶ °C⁻¹ [34–36]. Estudios previos de diagramas de fase, particularmente en el sistema de fase CaO–SiO₂–Al₂O₃–Fe₂O₃–SO₃, concluyeron que la creación de brownmillerita durante

Figura 47. Análisis de fase DRX comparativo entre las muestras de control (MD1 y MD2) y las composiciones experimentales con adición de hercinita (MDH0.5 a MDH8).

La Tabla 8 muestra los resultados de la cuantificación de fases obtenidos mediante el estudio de DRX. A través de los resultados, puede observarse que a medida que incrementa el porcentaje de adición de hercinita, hay un aumento progresivo en la concentración de la fase cristalina de magnesia y brownmillerita, mientras que simultáneamente se registra una disminución de la fase de cal y portlandita. Se monitorearon los valores de bondad de ajuste (χ^2) y perfil ponderado (Rwp) para garantizar ajustes precisos entre los datos observados y calculados. Según los estudios revisados éstos oscilaron entre 1–4.7 y 7.1–9.5, respectivamente. Nuestro modelo fue ajustado con valores de refinamiento de Rwp = 7.17% y $\chi^2 = 2.21$.

Tabla 8. Análisis de cuantificación de fase de magnesia-dolomita (especímenes MD1 y MD2) y magnesia-dolomita con adición de hercinita (especímenes MDH0.5 a MDH8).

Composición	Cuantificación de Fases (%)			
	Magnesia	Cal	Portlandita	Brownmillerita
MD1	87	10	3	-
MD2	87	9	4	-
MDH0.5	87	9	4	-
MDH1	90	7	3	-
MDH3	88	4	2	5
MDH5	91	3	-	6
MDH8	91	1	-	8

6.2 Análisis microestructural de los especímenes refractarios

La figura 48 a-b muestra la microestructura correspondiente a las muestras de control (MD1 y MD2) con un aumento de 500X. Se observa la presencia de dos fases (una gris oscuro y

Capítulo 6

una blanca clara) en la microestructura, además de porosidad intergranular, la cual se presenta de forma esferoidal y no conectada (marcada como P). La fase gris oscuro (marcada como M) fue identificada por microanálisis EDS como magnesia, que es el componente principal de la matriz refractaria.

Por otro lado, la fase de color blanco claro (marcada como C) fue identificada por microanálisis EDS como cal libre. Los granos de cal son de forma irregular, como se observa en la microestructura. También se observaron microfisuras durante el análisis microestructural. Estas microfisuras se originan a partir de la formación de portlandita (marcada como H), lo que implica un proceso expansivo de hidratación.

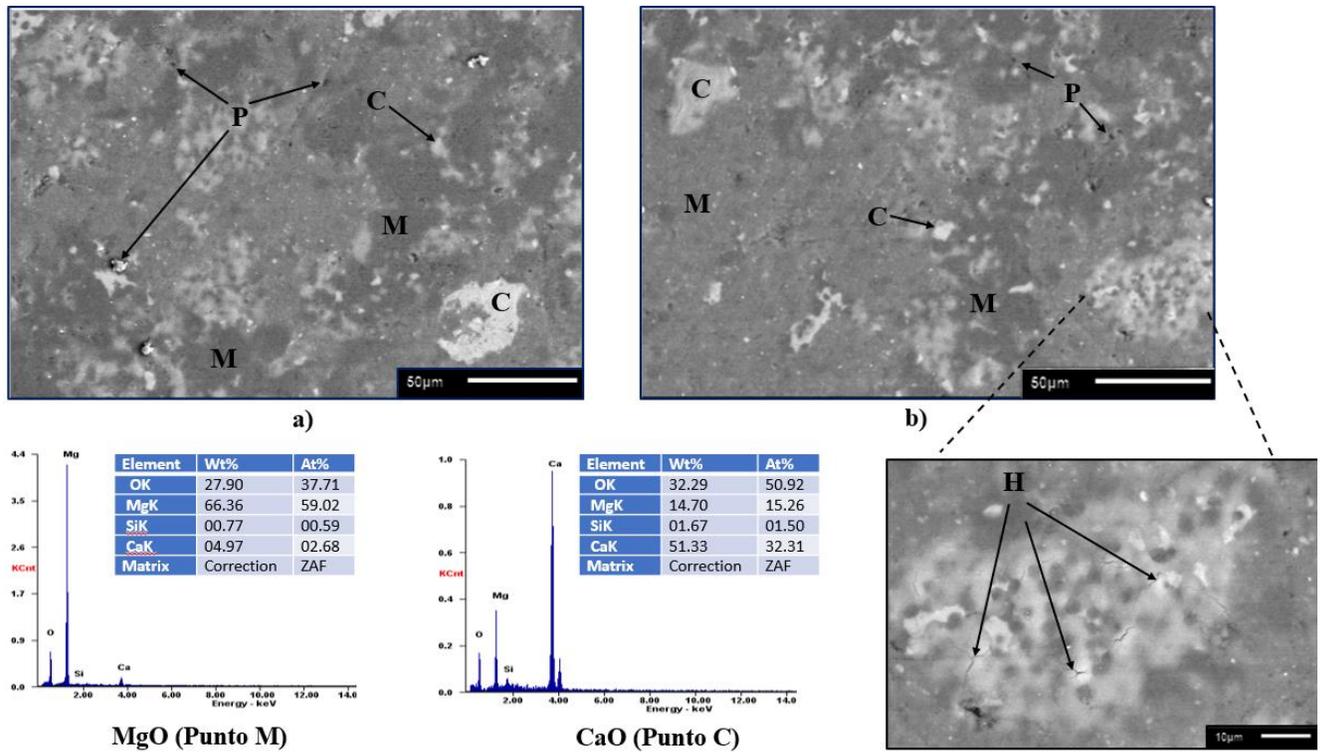
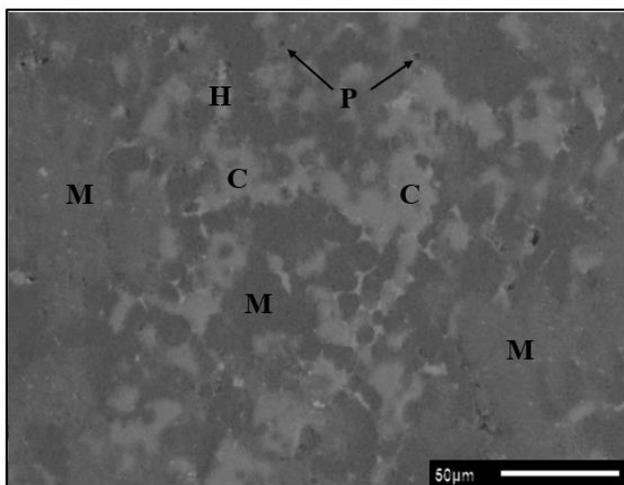
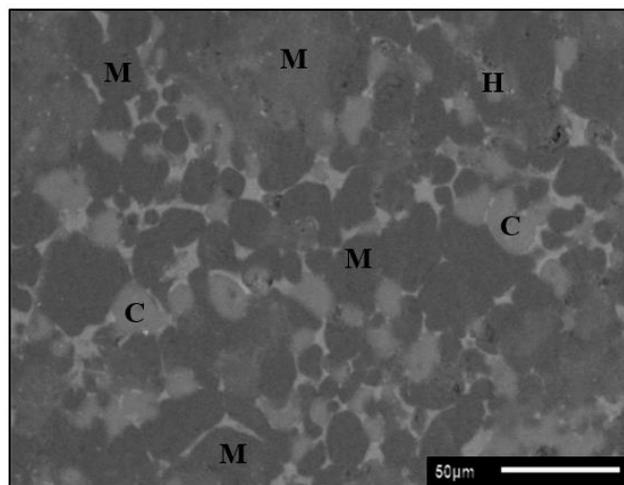


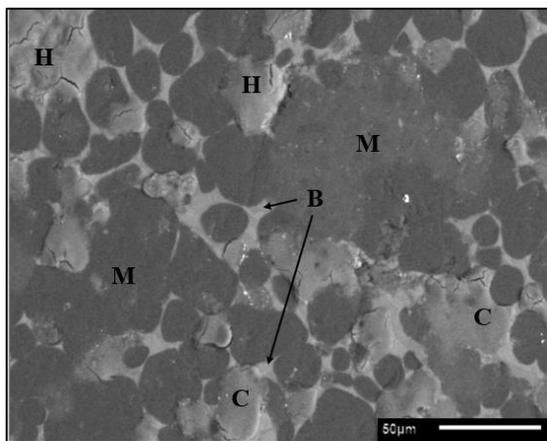
Figura 48. Imagen de MEB de la microestructura sinterizada correspondiente a las muestras bases. a) Muestra MD1 y b) muestra MD2. EDS corresponden a los puntos M y C, respectivamente. M = MgO (magnesia), C = CaO (cal) y H = Ca(OH)₂ (portlandita).



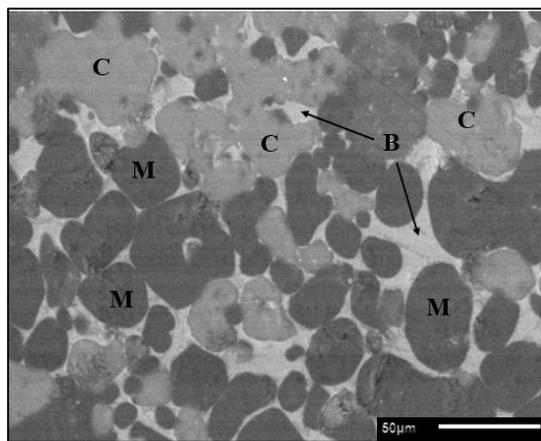
a)



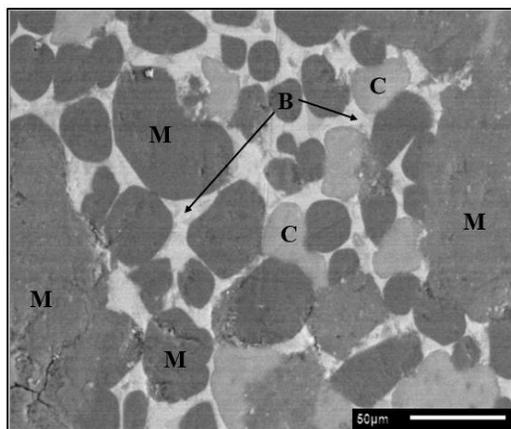
b)



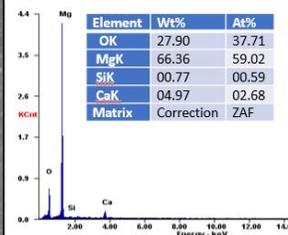
c)



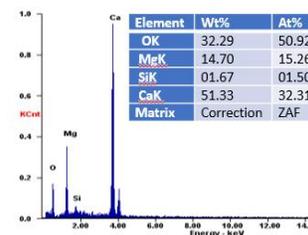
d)



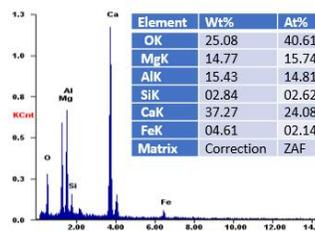
e)



MgO (Punto M)



CaO (Punto C)



Ca₈Fe_{4.36}Al_{3.64}O₂ (Punto B)

Figura 49. Imagen de MEB de la microestructura sinterizada correspondiente a las probetas que contienen hercinita. Especímenes MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 correspondientes a a–e, respectivamente. M = MgO (Magnesia), C = CaO (Cal), H = Ca (OH)₂ (Portlandita) y 4 = Ca₈Fe_{4.36}Al_{3.64}O₂ (Brownmillerita).

La figura 49 a-e muestra la evolución de la microestructura sinterizada correspondiente a las muestras que contienen hercinita. El análisis microestructural reveló la magnesia como fase principal. La magnesia corresponde a la fase gris oscuro en la microestructura. Además, se puede observar una fase de color blanco claro correspondiente a la cal libre y una fase de color blanco brillante identificada por microanálisis EDS como brownmillerita (marcada como B). Esta última fase está constituida por los elementos Al, Fe y Ca. Como se mencionó anteriormente, la brownmillerita es una fase con un punto de fusión de alrededor de 1450°C, lo que indica que a la temperatura de sinterización utilizada en el presente estudio (1600°C), ésta podría existir en estado líquido y ser una fase promotora del sinterizado.

Cuando se presenta una fase líquida en un sistema refractario, esta fase tiende a difundirse a través del límite de grano y los puntos triples. Como resultado, podría formarse una microestructura similar a un collar (red líquida solidificada). Esta característica se observó en la microestructura de las muestras refractarias que contenían hercinita. Esta estructura similar a un collar rodea la magnesia y también puede contener partículas de cal libre. Además, la disposición en forma de collar quizás evite la progresión del proceso expansivo de hidratación en las partículas de portlandita (etiquetadas como H). Por lo tanto, se activa un efecto de recubrimiento o encapsulamiento a través de la formación de brownmillerita. La brownmillerita restringe y ralentiza el efecto de hidratación en las partículas de cal libre y portlandita, respectivamente.

El mecanismo de restricción de la hidratación de la fase de cal libre y portlandita se puede explicar de la siguiente manera: La hercinita reacciona con la cal libre y la portlandita, desarrollando una capa resistente a la hidratación. Esta capa es de brownmillerita y rodea las partículas libres de cal y portlandita. Se ha reportado que esta capa (que tiene su origen en una fase líquida y con una concentración de hierro en su composición) evita o restringe el fenómeno de la hidratación debido a su naturaleza que la hace insensible a la hidratación. Además, la formación de brownmillerita reduce la concentración de CaO y Ca(OH)₂ en la

microestructura. Por lo tanto, este hecho reduce su susceptibilidad a la hidratación. Otro factor a considerar cuando se ha formado esta capa protectora de hidratación, es la reducción del área superficial del grano que mejora la resistencia a la hidratación. Además, en la figura. 49 a–e, se puede observar una microestructura densa a medida que aumenta la concentración de hercinita. La fuerza capilar de la fase líquida elimina la porosidad, reduce el área interfacial y promueve el crecimiento del grano.

Como se sabe, las velocidades de difusión en estado líquido son relativamente altas, lo que da como resultado una unión y una densificación más rápidas [74]. Por otro lado, la reducción de la porosidad que se presenta en las microestructuras cuando se agrega hercinita podría disminuir la exposición de los granos a la humedad, resultando en una mejora de la resistencia a la hidratación [75]. Dado que el grado de hidratación está relacionado con la absorción de agua en la superficie límite del grano, un área de superficie de grano reducida junto con el crecimiento de grano a través de la formación de fase líquida mejoraría la resistencia a la hidratación [74,76].

Es bien sabido que la reacción de hidratación siempre comienza desde los sitios con defectos de cristalización. Por lo tanto, los límites de grano, especialmente los puntos triples, son los sitios de resistencia a la hidratación más débiles [75]. Cuando se añadió hercinita en el refractario de magnesia-dolomita, tuvo lugar la formación de brownmillerita. Posteriormente, la brownmillerita como fase líquida se ubica en los límites de grano y los puntos triples de los granos de CaO , Ca(OH)_2 y MgO , mejorando así la resistencia a la hidratación del refractario.

La figura 50 muestra la micrografía correspondiente a la muestra MDH3 con un aumento de 2500X. Se observa una estructura similar a un collar que rodea las partículas de magnesia y cal.

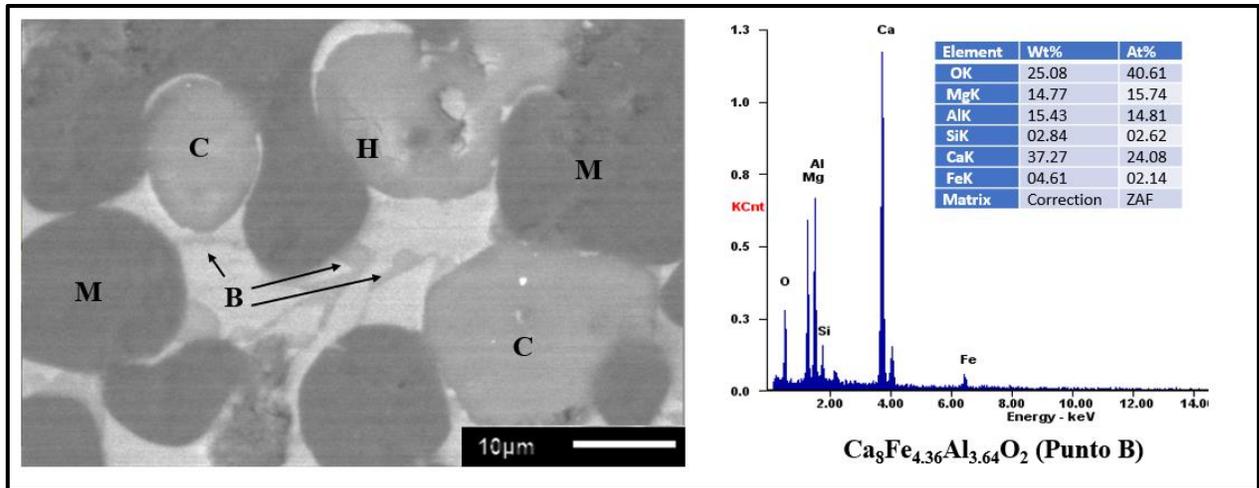


Figura 50. Imagen de MEB de la microestructura del espécimen MDH3. EDS de la brownmillerita (punto B). M = MgO (magnesia), H = Ca(OH)₂ (portlandita) y C = CaO (Cal).

El microanálisis EDS detectó la ubicación de la brownmillerita en los límites de los granos de magnesita debido a que la materia prima adicionada, hercinita, se difunde en los límites de grano y puntos triples debido a su más bajo punto de fusión (~1780°C) en comparación con los puntos de fusión de MgO (~2800°C) y CaO (~2600°C). Además, el tamaño fino de las partículas de esta espinela contribuye a la deposición en estas zonas específicas y conduce al desarrollo de un fuerte enlace cerámico. Se ha reportado en la literatura sobre micropartículas de hercinita que actúan como un enlace cerámico (puente) entre los granos de MgO durante el proceso de sinterización a una temperatura superior a 1500°C [77- 79]. Este hecho mejora las propiedades mecánicas. El análisis de EDS se realizó para corroborar la presencia de brownmillerita en los límites de grano de MgO y CaO. Se puede observar como los principales elementos de la brownmillerita (Al, Fe, Ca y O) se ubican en el límite de grano.

6.3 Propiedades físicas de los especímenes refractarios

6.3.1 Contracción lineal

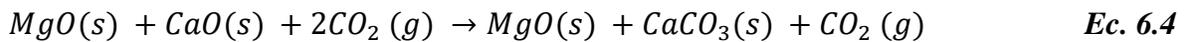
El resultado de la contracción lineal de las piezas sinterizadas a 1600°C y presión de compactación constante de 250 kg/cm² se muestran en la gráfica de la figura 51. Puede observarse que los valores son relativamente altos, oscilando estos entre 12,4% y 18,7% pertenecientes a las muestras MD1 y MDH8 respectivamente. Estos valores altos se deben

Capítulo 6

en gran medida al proceso de descarbonatación de la materia prima dolomita durante la sinterización de las muestras refractarias. La descomposición térmica del mineral de dolomita se produce en dos fases. Cuando la red de dolomita se descompone a 700°C se producen las siguientes reacciones:



A esta temperatura, el CaO(s) es inestable en presencia de CO₂(g), por lo que se forma rápidamente CaCO₃(s):



Hasta 900°C, el carbonato de calcio se descompone en CaO (s) y CO₂ (g).



La dolomita calcinada (CaO-MgO) a temperaturas superiores a 900°C es el tipo de material más inerte, denso y estable que puede encontrarse y esta se conoce como doloma. La reducción de la porosidad del 50% al 5% demuestra este hecho; sin embargo, su peso también se ve influenciado por la pérdida de todo el carbono en forma de CO₂. Esta calcinación puede variar según la pureza de la materia prima entre el 28.31% y el 53.21% reduciendo mucho la masa y las dimensiones de las probetas refractarias. El otro factor que influye también en la contracción lineal de las probetas es la adición de la espinela hercinita, debido a su bajo tamaño de partículas, la hercinita reacciona con las partículas de CaO formando una fase de más bajo punto de fusión, la cual actúa como una liga cerámica rodeando las partículas de CaO y MgO estableciendo una mayor tasa de difusión y transporte de masa entre los granos de la matriz. Esto da como resultado que durante la sinterización, esta fase líquida (brownmillerita) se deposite en los puntos triples, poros y microfisuras inhibiendo el crecimiento anómalo de los granos, permitiendo una mejor cohesión química entre las fases; por lo tanto, promoviendo una mejor densificación del refractario.

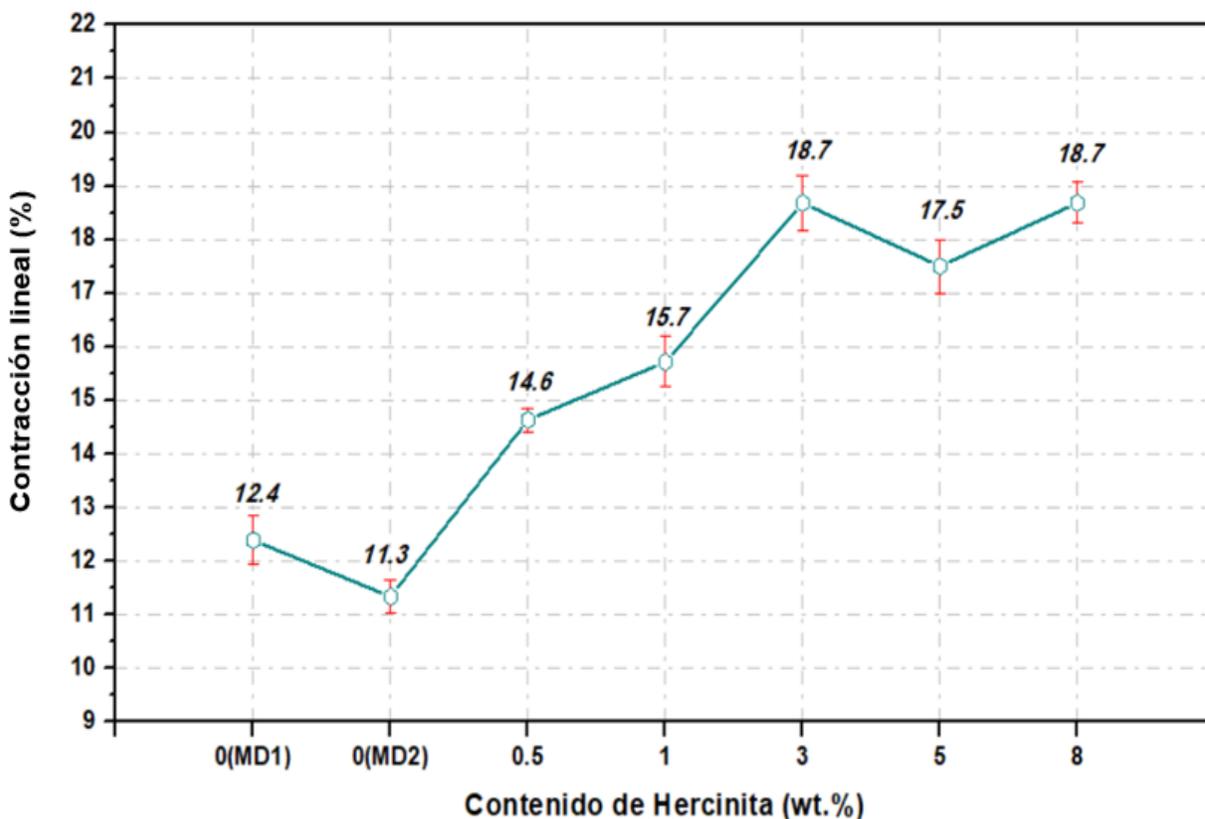


Figura 51. Variación de la contracción lineal de las muestras refractarias frente al contenido de hercinita.

6.3.2 Densidad en bulto y porosidad aparente

Algunos criterios importantes para los cuerpos cerámicos son la densidad en bulto y la porosidad aparente; por supuesto, los materiales refractarios no son una excepción a esta regla. Según informes publicados, la porosidad aparente máxima de los materiales refractarios destinados a revestimientos de hornos en la industria cementera es del 18%.

La densidad en bulto y el porcentaje de porosidad aparente de los especímenes experimentales sinterizados son mostrados en la figura 52. La muestra refractaria MDH3 alcanzó la densidad máxima con un valor de 3.10 g/cm^3 , correspondiente al 3.0% en peso de la adición de hercinita. Este valor representa una mejora de alrededor del 13.87 % en comparación con la muestra MD1 (2.67 g/cm^3) y del 13.54 % en comparación con la muestra MD2 (2.68 g/cm^3). El valor de densidad más bajo fue de 2.67 g/cm^3 , correspondiente a la muestra MD1 (base sin adición de hercinita). Para todas las muestras refractarias que

Capítulo 6

contienen hercinita, los valores registrados de densidad aparente son más altos que los de los especímenes refractarios de control. La porosidad aparente se comporta consistentemente de acuerdo con la tendencia de la densidad en bulto (ver figura 52). Los valores más altos de porosidad corresponden a los especímenes de control MD1 y MD2 (17.54% y 17.63%, respectivamente), lo que se atribuye a la descarbonatación de la dolomita aunada a la formación de portlandita. Por otro lado, la porosidad aparente mostró un comportamiento consistente, para todas las probetas refractarias que contenían hercinita. La mejora en la porosidad aparente alcanzada por las muestras refractarias que contienen hercinita podría estar relacionada con la formación de fase líquida durante la sinterización, que penetra en los poros, y microfisuras induciendo la disminución de la porosidad. El valor de porosidad aparente más bajo reportado corresponde al espécimen MDH3 (2.99%). En general, la importante diferencia de porosidades entre las formulaciones de hercinita y las formulaciones bases se deben a la formación de fases modificadoras con el punto de fusión más bajo en comparación con los demás constituyentes refractarios (Brownmillerita), que actúan como fase líquida; de este modo, el transporte de masa es más eficiente, eliminando imperfecciones, rellenando poros y densificando así la matriz refractaria.

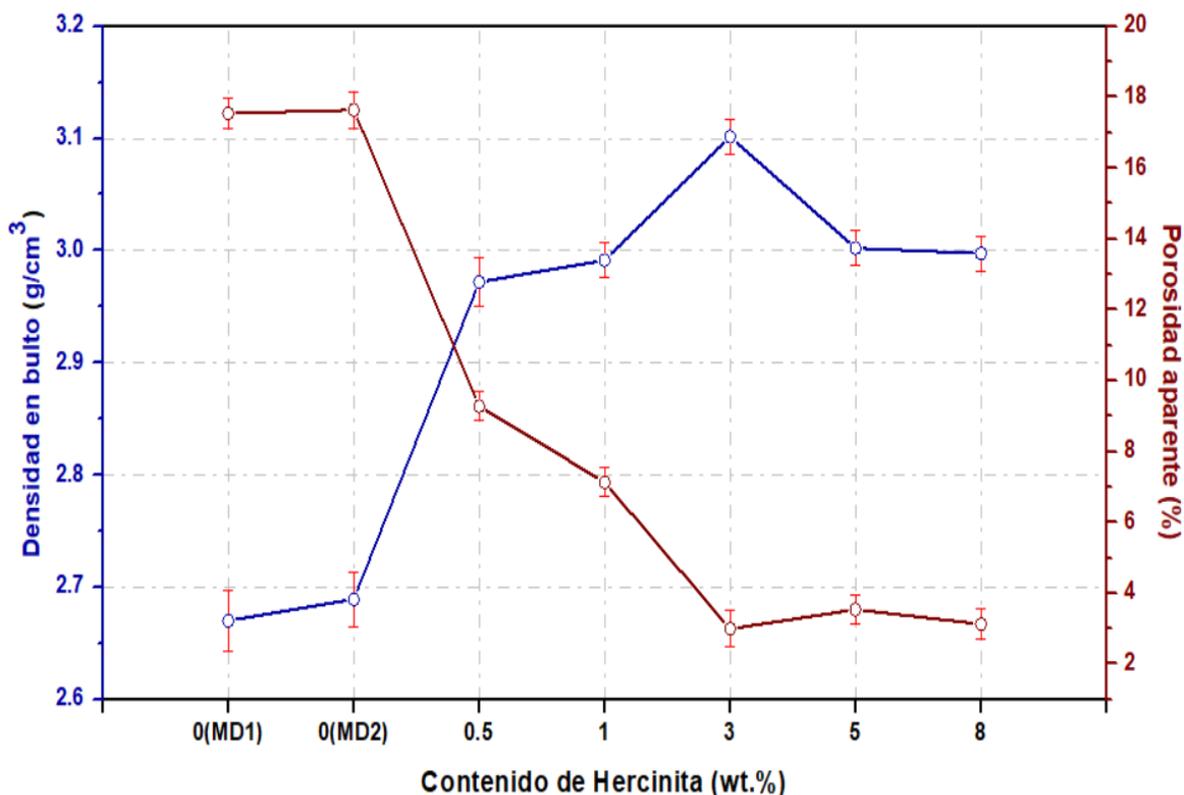


Figura 52. Efecto de la adición de hercinita sobre la densidad en bulto y la porosidad aparente de los especímenes experimentales sinterizados.

6.3.3 Resistencia a la hidratación.

Como ya se mencionó, en el sistema refractario magnesia-dolomita, la cal libre reacciona vertiginosamente con la humedad de la atmósfera debido a las débiles interacciones existentes entre los elementos Ca y O. Esta reacción conduce a la formación de Ca(OH)_2 , produciendo una expansión volumétrica de hasta un 15-20%, destruyendo el cuerpo refractario [68].

En la figura 53 se pueden observar posterior a 24 días, los resultados de la exposición a la humedad de las muestras refractarias, nótese como las probetas bases (MD1 y MD2) sin contenido de hercinita, son las que se ven afectadas por el fenómeno de hidratación.

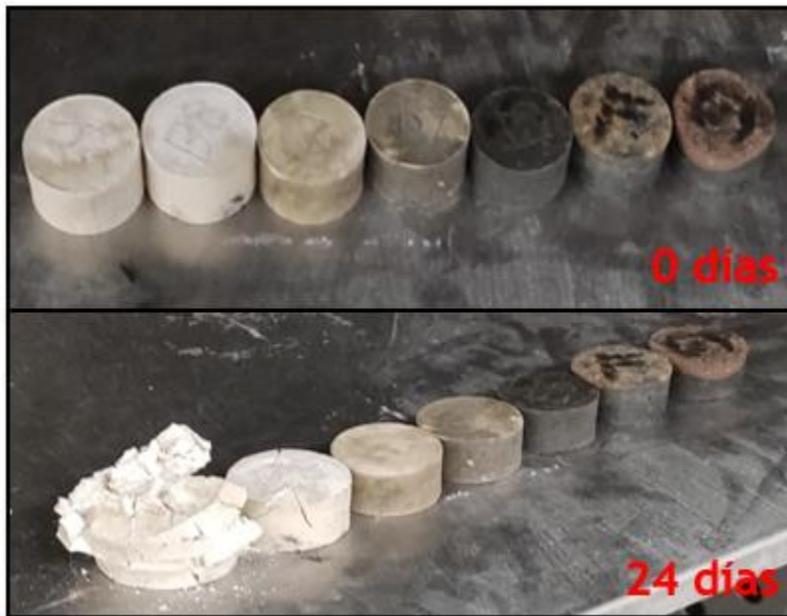


Figura 53. Hidratación expansiva en el tiempo de las probetas refractarias.

Los resultados del experimento de resistencia a la hidratación para todas las formulaciones estudiadas se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Valores promedios de resistencia a la hidratación.

Formulaciones	% Hidratación (máxima)
MD 1	2.52473
MD 2	2.20084
MDH 0.5	1.58712
MDH 1	0.9865
MDH 3	0.02037
MDH 5	0.01361
MDH 8	0.00869

La figura 54 representa el aumento de peso en las muestras refractarias después de la prueba de resistencia a la hidratación. Como se observó, existe una diferencia significativa entre el aumento de peso de las muestras de control (MD1 y MD2), las muestras con bajo contenido de hercinita (MD0.5 y MD1) y las muestras refractarias que contienen medios y altos contenidos de hercinita (MD3, MD5 y MD8). Al final de los 24 días, el aumento de peso de las muestras de control y de bajo contenido de hercinita estuvo entre un 1.5- 2.5%. La muestra base MD1 exhibió mayor hidratación (2.52%) que la MD2 (2.20%) porque había más dolomita presente. Por lo tanto, en la composición química de la muestra base MD1, hay más cal libre disponible que puede reaccionar con la humedad dentro de la cámara. Estos valores obtenidos en el ensayo de resistencia a la hidratación podrían poner en riesgo la estabilidad estructural del refractario.

Las muestras de bajo porcentaje de hercinita, MDH0.5 y MDH1, exhibieron una resistencia a la hidratación mayor que las bases, 1.58% y 0.98%, respectivamente, evidenciando una mejora de esta propiedad física cuando hay un aumento del contenido de hercinita. Por otra parte, los valores de aumento de peso de las probetas refractarias que contenían medios y altos contenidos de hercinita son muy pequeños 0.02%, 0.01% y 0.008%, respectivamente.

Este hecho indica un aumento considerable en la resistencia a la hidratación. Como se muestra en la figura 50, los granos de magnesia y cal están rodeados por una capa protectora de la fase brownmillerita, lo que limita su exposición a la humedad y, en consecuencia, muestra una notable reducción de la porosidad. Incluso si la brownmillerita ralentiza el proceso de hidratación de los granos de cal libre, no puede detenerlo en absoluto [69]. Existe una relación muy fuerte entre el aumento de la resistencia a la hidratación y el aumento del contenido de hercinita, el valor óptimo se encuentra en las muestras MDH8 con un aumento de peso del 0.008%. La mejora de la resistencia a la hidratación en las probetas refractarias que contienen hercinita se puede atribuir a los siguientes factores:

- I. Una reducción de la porosidad debido a la formación de una fase líquida durante el proceso de sinterización.
- II. La formación de brownmillerita, que provoca una disminución en la concentración de cal libre en la microestructura, mejorando las propiedades físicas.
- III. El mecanismo de recubrimiento de los granos de magnesia y cal libre, encapsulados por la fase brownmillerita, la cual restringe la exposición de la superficie del grano a la humedad ambiental.

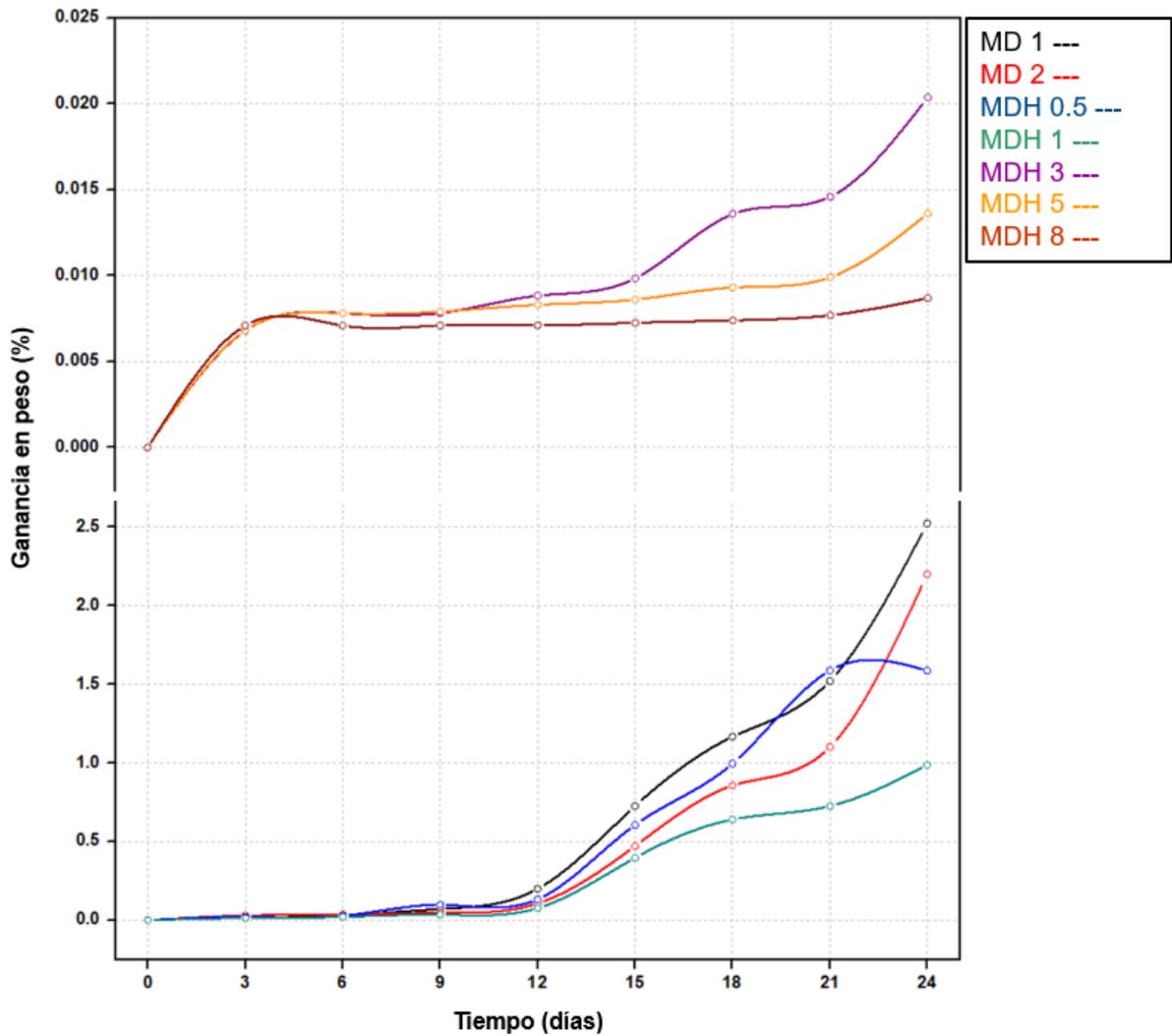


Figura 54. Gráfico de relación entre la ganancia en peso y el tiempo de hidratación.

6.4 Propiedades mecánicas de los especímenes refractarios.

6.4.1 Resistencia a la compresión en frío.

La figura 55 muestra el efecto de la adición de hercinita en la resistencia a la compresión en del sistema refractario de magnesia-dolomita. Como se puede observar, la resistencia mecánica aumenta a medida que aumenta la concentración de hercinita. Se logró una notable mejora de la resistencia mecánica mediante la adición de hercinita en comparación con las muestras de control. El valor más alto de resistencia a la compresión lo alcanzó la probeta MDH3 (230.08 MPa). Eso representa un incremento de alrededor de 43 y 38%, considerando

el valor de resistencia mecánica obtenido por los especímenes de control MD1 y MD2 (130.93 y 141.45 MPa, respectivamente). La mejora en la resistencia mecánica se debe a una microestructura compacta y densa desarrollada durante el proceso de sinterización. Se formaron defectos mínimos gracias a la formación de la fase líquida y su efecto de recubrimiento protector. Además, pudiera haber hercinita remanente en pequeñas concentraciones que podría estar actuando como un fuerte enlace en los límites de grano entre los granos de magnesia y cal, produciendo la mejora mecánica. Las propiedades mecánicas más favorables se alcanzaron con una adición media de hercinita, donde el módulo de elasticidad es bajo, lo que permite una mayor deformación estructural [80,81]. Además, se observa una ligera disminución de la resistencia mecánica para las probetas MDH5 y MDH8, con mayor contenido de hercinita; sin embargo, la resistencia mecánica sigue siendo superior a la alcanzada por las probetas de control. Este comportamiento se puede atribuir a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica existentes entre las fases cristalinas del refractario que conducen a la formación de microfisuras que afectan la resistencia mecánica. Es importante señalar que el tener un cierto porcentaje de porosidad (no excesivo) da como resultado una mayor flexibilidad microestructural, lo que conduce a un cuerpo cerámico menos rígido. Un cierto porcentaje de porosidad podría ayudar a desviar la propagación de grietas. Por lo tanto, se puede lograr una mejora de la resistencia mecánica. Sin embargo, si la porosidad es excesiva, se puede encontrar un efecto perjudicial sobre la resistencia mecánica ya que se concentrarían esfuerzos, lo cual llevaría al fallo del material. Sin duda, existe una fuerte relación entre las características microestructurales y las propiedades mecánicas de esta matriz refractaria.

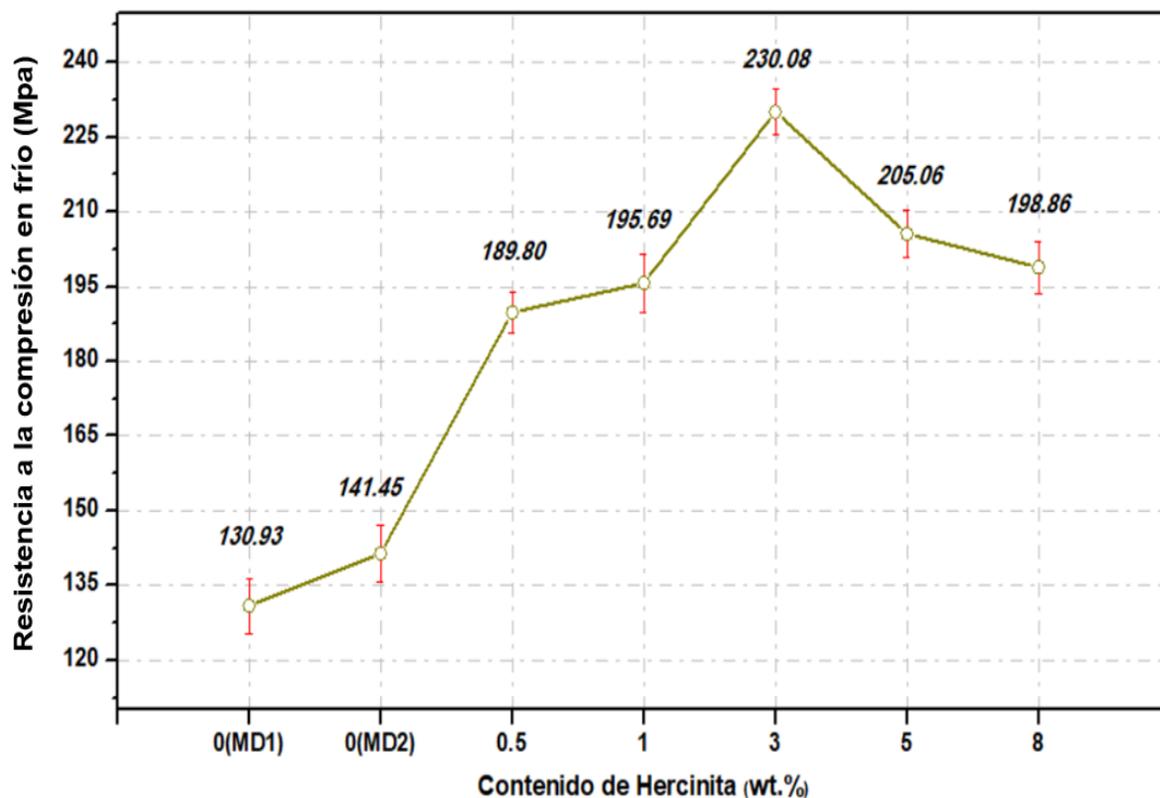
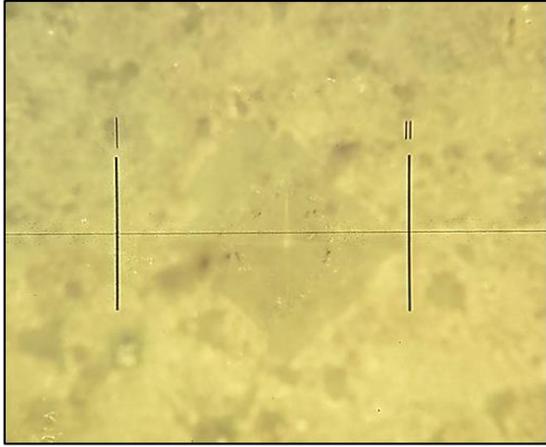


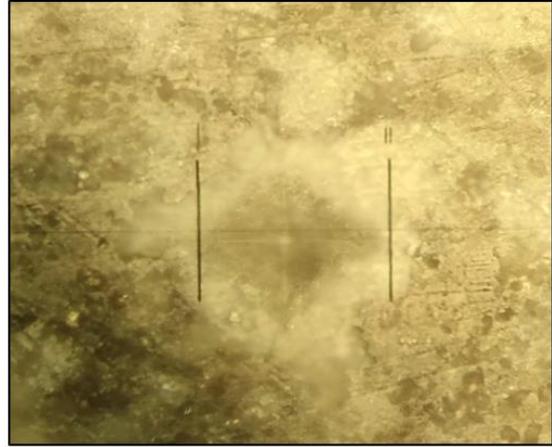
Figura 55. Efecto de la adición de hercinita en la resistencia a la compresión de especímenes de magnesia-dolomita.

6.4.2 Microdureza.

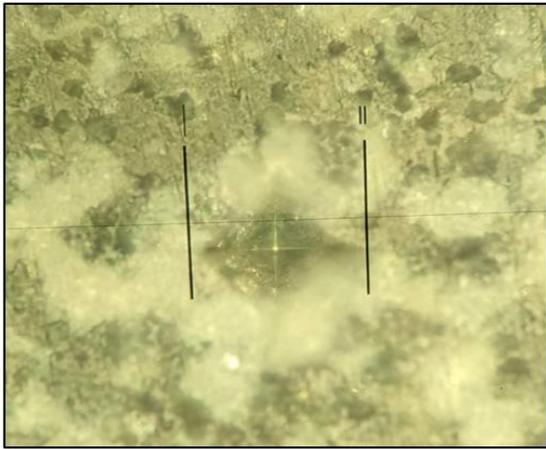
La prueba de microdureza se realizó tomando los resultados promedio de 15 indentaciones realizadas a cada probeta refractaria para cada formulación experimental. En la figura 56 se muestran las imágenes tomadas con un microscopio óptico, donde se pueden ver las huellas piramidales características de este método en cada una de las formulaciones refractarias.



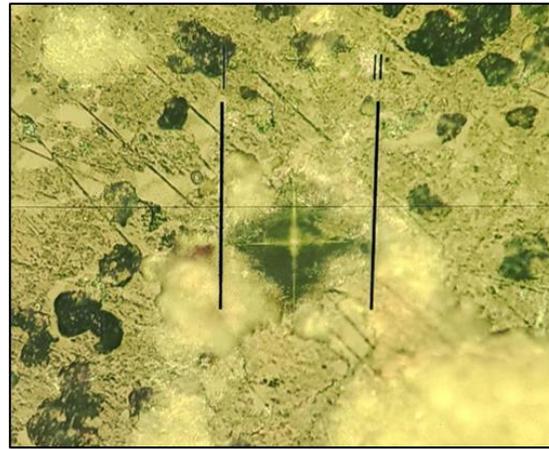
a)



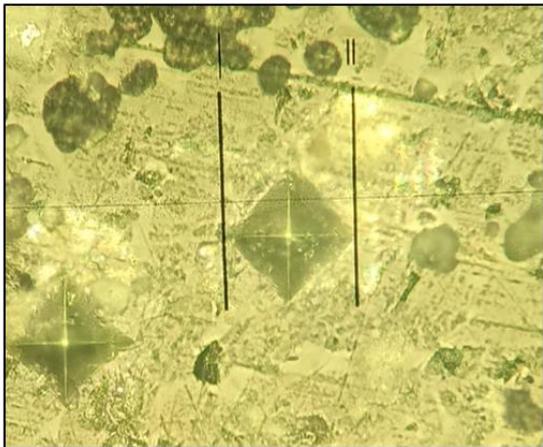
b)



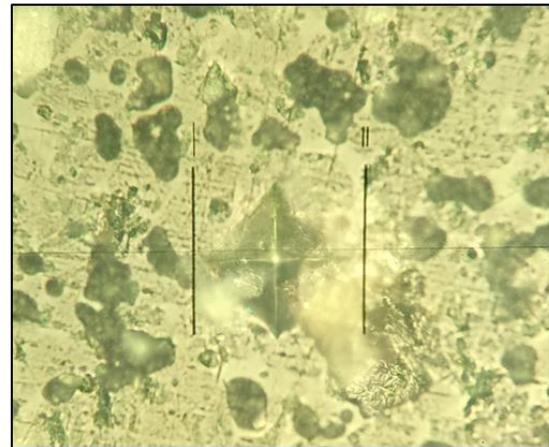
c)



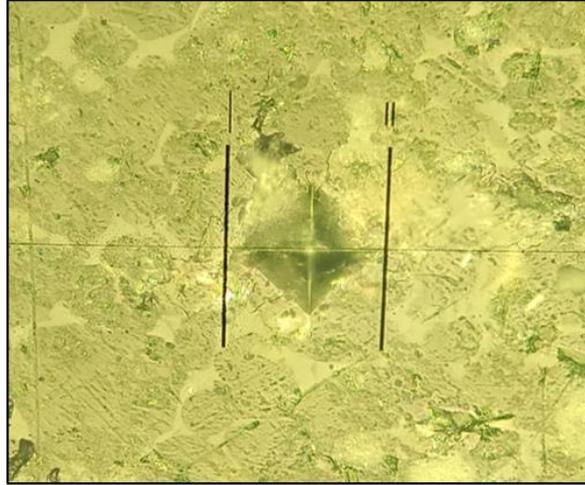
d)



e)



f)



g)

Figura 56. Imágenes de microscopía óptica de las huellas características en forma de pirámide correspondiente al método de microdureza Vickers. Especímenes MD1, MD2, MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 pertenecientes a–g, respectivamente.

La figura 57 muestra los resultados de la prueba de microdureza donde se establece el efecto de la adición de hercinita sobre la microdureza del sistema magnesia-dolomita. La microdureza aumenta a medida que aumenta el contenido de hercinita. El valor de microdureza más alto (682 HV) corresponde a la muestra MDH5 (5% en peso de adición de hercinita). Este valor representa una mejora de alrededor del 60 y el 62 % en comparación con las muestras de control MD1 y MD2 (271 HV y 259 HV respectivamente). Sin embargo, se observa una disminución de la microdureza para la muestra refractaria con mayor contenido de hercinita (MDH8). Este comportamiento también se puede atribuir a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica existentes entre las fases que componen el sistema refractario, como se mencionó anteriormente, lo que lleva a la formación de microfisuras en la matriz refractaria. Es fundamental destacar la mejora de la microdureza de las probetas refractarias que contienen hercinita. Esta propiedad es especialmente crucial para probar la resistencia mecánica de las cerámicas cuando están profundamente afectadas por el desgaste.

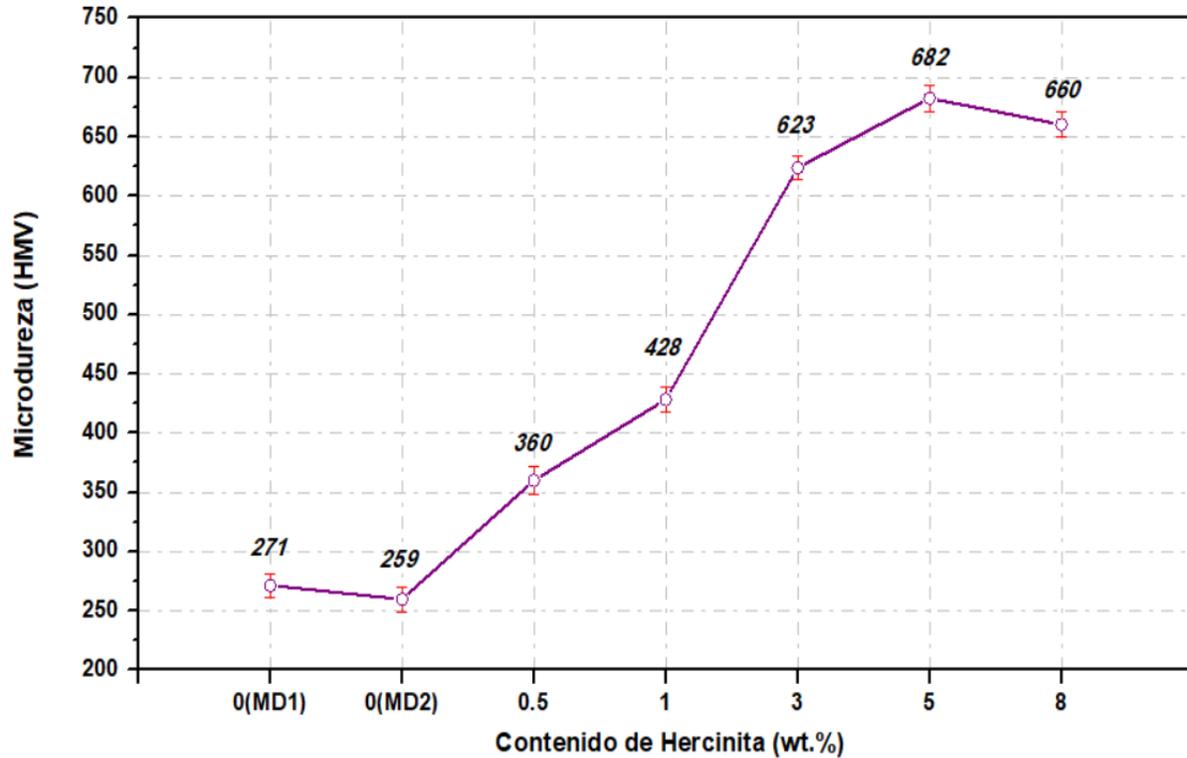


Figura 57. Efecto de la adición de hercinita sobre la microdureza del sistema magnesia-dolomita.

6.5 Relación entre la resistencia a la compresión en frío (prueba mecánica) y la porosidad aparente (prueba física).

La figura 58 muestra la relación entre la resistencia a compresión en frío (CCS por sus siglas en inglés) y porosidad aparente de las muestras refractarias. Anteriormente, se pudo ver en la figura 54, como se obtiene una resistencia mecánica adecuada debido al desarrollo de una microestructura compacta y a una temperatura de sinterización relativamente alta (1600°C). Generalmente, se considera que el CCS de los ladrillos refractarios dependen principalmente de su densidad, porosidad y distribución del tamaño de los poros [70]. En este caso el CCS aumentó a medida que su porosidad fue disminuyendo, los valores se pudieron correlacionar perfectamente con una tendencia lineal negativa debido a que el valor de su coeficiente R^2 ajustado fue de 0.978, por lo que podemos tener en cuenta que la porosidad aparente tiene un efecto significativo en la resistencia a la compresión en frío de las muestras refractarias. Por lo cual, podemos aplicar la siguiente ecuación para relacionar ambas propiedades.

$$CCS \text{ (MPa)} = -5.138P(\%) + 230.021$$

Ec. 6.6

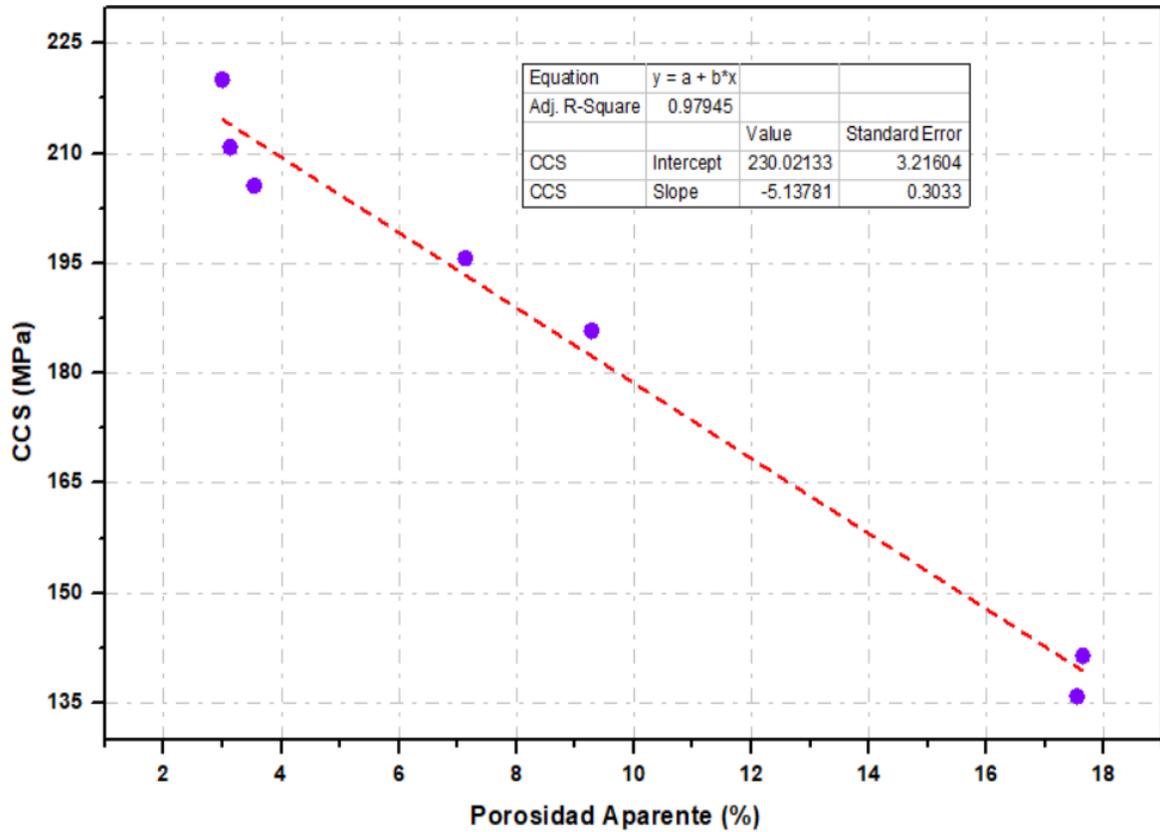


Figura 58. Relación entre la resistencia a la compresión en frío y la porosidad aparente.

6.6 Resistencia a la corrosión (ataque químico estático).

6.6.1 Análisis de adherencia.

Como se mencionó anteriormente (sección 3.12), las probetas de las formulaciones establecidas fueron sometidas al ataque químico estático con harina cruda para clínker de cemento. Luego del proceso de sinterización se determinó de forma manual la adherencia del clínker formado en las caras internas de las muestras, tomando en cuenta el criterio ya antes mencionado.

Capítulo 6

Los resultados de esta experimentación se muestran a continuación en la Tabla 10. Cabe mencionar que no fue posible medir la distancia de penetración del clínker en la matriz, ya que los orificios abiertos fueron una limitante por su tamaño pequeño.

Tabla 10. Prueba de adherencia de clínker en las probetas refractarias.

Formulaciones	Tipo de adherencia
MD1	Adherencia débil
MD2	Adherencia débil
MDH0.5	Adherencia moderada
MDH1	Adherencia moderada
MDH3	Adherencia moderada
MDH5	Adherencia fuerte
MDH8	Adherencia fuerte

La figura 59 muestra el corte transversal realizado a cada probeta luego de retirar las pastillas de clínker y concluida la prueba de adherencia, tanto en las probetas bases (MD1 y MD2) como en las probetas con bajo contenido de hercinita, hubo una adherencia débil y moderada respectivamente. Presumiblemente, esto se halla atribuido a la disminución de la temperatura en la interfaz clínker-refractario debido a un aumento de la costra adherida y esta unión o enlace será rápidamente roto por sus diferentes rangos de expansión térmica [71]. Nótese la adherencia tan fuerte presentada por las probetas f y g (MDH5 y MDH8), en el caso de MDH5 se quebró durante la prueba debido a la gran cantidad de fuerza que hubo que aplicar, y en el caso de MDH8 no fue posible separar la pastilla de clínker de la matriz refractaria. Esto se atribuye a la posible formación de nuevas fases líquidas que con la ya existente (brownmillerita) pueden haber reaccionado sobre la superficie de contacto clínker-refractario, aumentando la velocidad de infiltración y por consiguiente la adherencia. Este

Capítulo 6

aumento de cantidad de fases líquidas no será para nada beneficioso en el sistema, ya que podrá haber un decaimiento tanto en las propiedades mecánicas como en la refractariedad.



a)



b)



c)



d)



e)



f)



g)

Figura 59. Corte transversal de las muestras atacadas con harina cruda de cemento a 1450° C por 4 h. Especímenes MD1, MD2, MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 pertenecientes a–g, respectivamente.

6.6.2 Análisis de fases de los especímenes refractarios atacados con harina cruda de cemento.

La figura 60 muestra el análisis comparativo de difracción de rayos-X en polvos de las muestras preparadas con un 75% del material refractario y un 25% de la harina cruda de cemento, esto con el objetivo de conocer la interacción y posible formación de fases durante el ataque químico. La primera fase identificada fue la periclasa (MgO) cuyos picos característicos se reflejaron en los ángulos 2θ de 36.9° , 42.9° , 62.2° , 74.6° , 78.6° en este caso la magnesia se comportó como una fase estable pudiendo coexistir con las fases formadas por la interacción entre el clinker de cemento y el cuerpo refractario. Cabe mencionar, que en ningún momento la magnesia reaccionó, pero bajas concentraciones sí pudieron haberse disuelto en alguna fase líquida de $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, la mayor parte de la microestructura se mantuvo estable. Las otras fases identificadas fueron la cal (CaO) en los ángulos 2θ de 32.24° , 37.45° , 53.92° , 64.24° , 67.46° y la fase portlandita Ca(OH)_2 en la posición 2θ de 18.1° , 28.73° , 47.25° , 50.91° , ambas fases pertenecientes a la materia prima dolomita. Y las últimas dos fases relacionadas a la presencia en el sistema de hercinita y clinker de cemento fueron, brownmillerita ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{1.41}\text{Al}_{0.59}\text{O}_5$) en las posiciones 2θ de 12.2° , 17.08° , 24.54° , 29.60° , 32.32° , 33.87° , 44.23° , 47.19° , 52.91° , 53.90° , 59.15° y la fase alita (C_3S) reflejada en los picos característicos en las posiciones 2θ de 14.89° , 23.01° , 29.41° , 30.04° , 32.5° , 33.19° , 34.35° , 41.29° , 45.82° , 51.70° , 56.38° , 60.90° . Éstas dos últimas se

comportaron como fases de bajo punto de fusión penetrando en los poros, fisuras y límites de grano de magnesia y cal, estableciendo una conexión fuerte entre ellos y simulando un proceso de sinterización en presencia de fase líquida. No se encontraron fases como la belita (C_2S) o celita (C_3A), ya que solo hubo interacción entre la cal y los silicatos para formar una gran cantidad de alita (C_3S) en el sistema. Por otra parte, el aluminio y el hierro tanto de la harina como de la espinela también interactuaron con la cal y provocaron formación de brownmillerita ($Ca_2Fe_{1.41}Al_{0.59}O_5$), la cual es una fase muy similar a la felita (C_4AF).

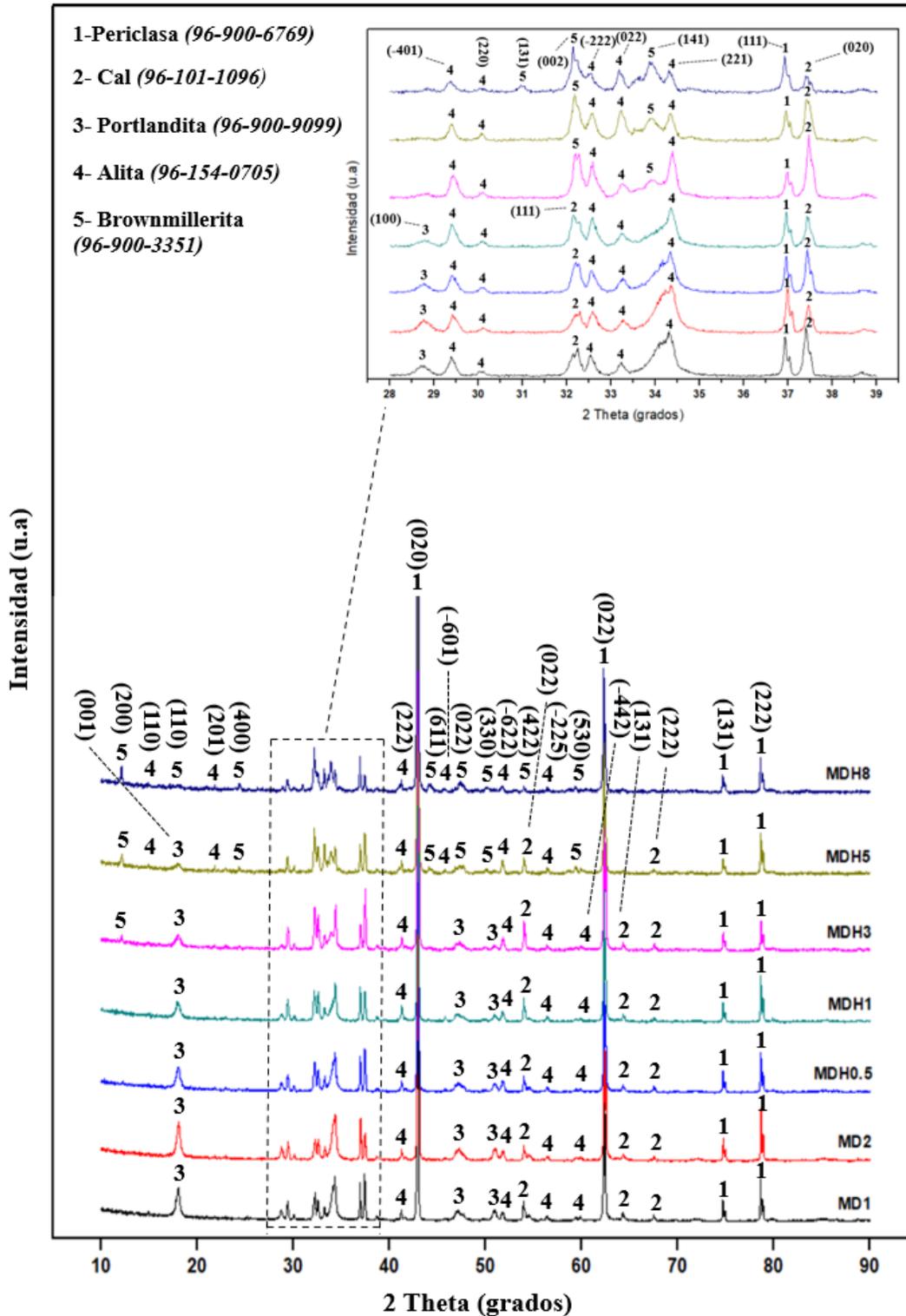


Figura 60. Análisis de fase DRX comparativo entre las muestras bases (MD1 y MD2) y las composiciones experimentales con adición de hercinita (MDH0.5 a MDH8) atacadas químicamente con harina cruda de cemento.

Capítulo 6

En la Tabla 11 se muestra los resultados de cuantificación de las fases obtenidas luego de realizar el estudio de DRX. El modelo de refinamiento fue ajustado con valores de (perfil ponderado) $R_{wp} = 6.2\%$ y (valores de bondad de ajuste) $\chi^2 = 1.8$.

Lo más interesante en este análisis, es ver como continúan disminuyendo las fases CaO y Ca(OH)₂ a medida que se aumentó el porcentaje en peso de hercinita, ya que toda la cal libre reacciona con los elementos Fe, Al y Si para formar las fases de bajo punto de fusión, alita y brownmillerita. En este caso, los porcentajes de fase líquida más altos fueron 24%, 27% y 21% para los especímenes refractarios MDH3, MDH5 y MDH8, respectivamente; influyendo en una mayor infiltración, adherencia y permeabilidad de la costra formada. Sin embargo, esto también pudiera deteriorar la refractariedad del ladrillo en servicio, además de sus propiedades mecánicas.

Tabla 11. Análisis de cuantificación de fase de magnesia-dolomita (especímenes MD1 y MD2) y magnesia-dolomita con adición de hercinita (especímenes MH0.5 a MDH8) atacadas químicamente con harina cruda de cemento.

Composición	Cuantificación de Fases (%)				
	Magnesia	Cal	Portlandita	Brownmillerita	Alita
MD1	70	5	5	-	20
MD2	70	5	6	-	19
MDH0.5	73	4	5	-	18
MDH1	73	5	4	-	18
MDH3	69	4	3	12	12
MDH5	72	1	-	14	13
MDH8	79	-	-	15	6

La figura 61 plasma la gráfica de la resistencia a la compresión en frío de los especímenes con 75% refractario y 25% harina cruda de cemento. Si se comparan los resultados obtenidos con los de la figura 39, pertenecientes a las muestras refractarias mezcladas con (Dolomita, Magnesita y Hercinita) podemos ver una gran diferencia entre los valores de resistencia mecánica. Éstos muestran entre un 25% y 30% de disminución. Esto debido a una mayor cantidad de fases líquidas en el sistema que aumentan la cantidad de enlaces entre la matriz y el clinker infiltrado estas uniones formadas suelen ser bien débiles y a crear interfases llenas de poros y de microfisuras, creando fragilidad en el sistema.

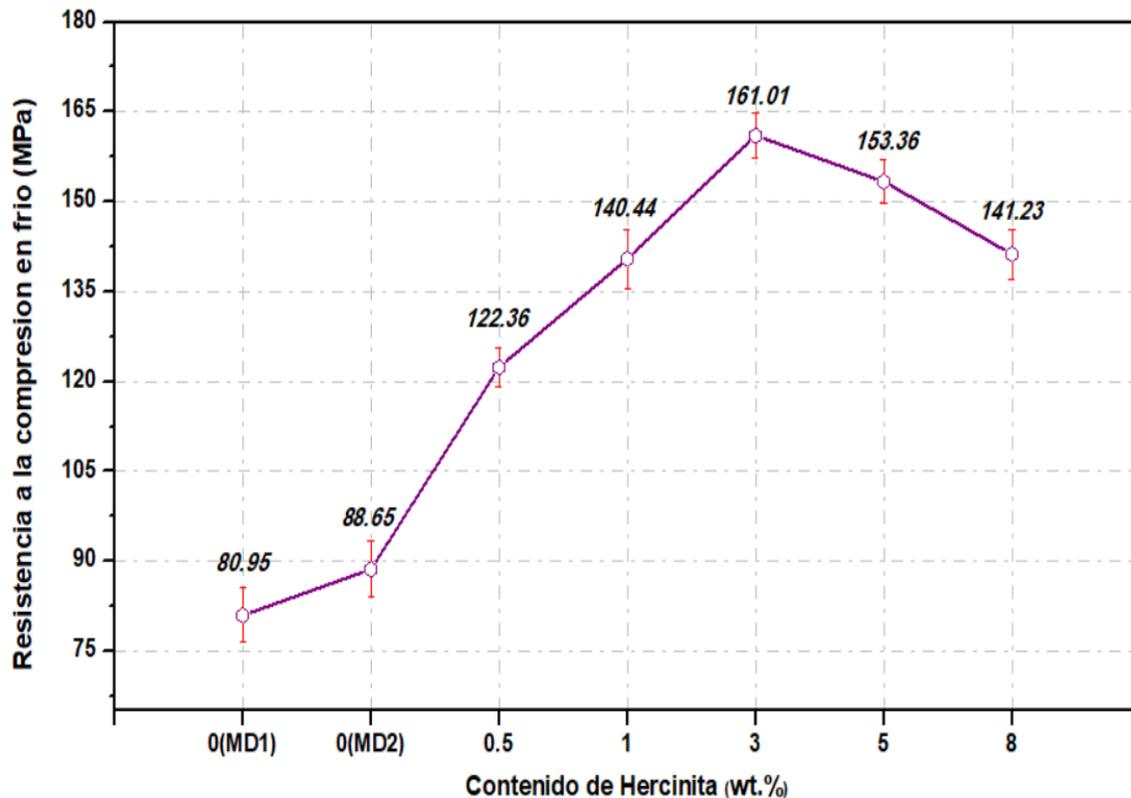


Figura 61 Resistencia a la compresión en frío de los especímenes 75% refractario y 25% harina cruda de cemento.

6.6.3 Análisis microestructural de los especímenes refractarios atacados con harina cruda para clínker de cemento.

La figura 62 muestra el patrón que se repitió en la microestructura de todas las formulaciones atacadas químicamente con harina cruda para clínker de cemento. Claramente se puede

observar la adherencia de la costra del clínker de cemento en toda el área superficial de la matriz refractaria. En estos casos es favorable este resultado, ya que la costra se adhiere a la muestra, y esta se va a comportar como un aislante térmico cuando el ladrillo se encuentre en operación.

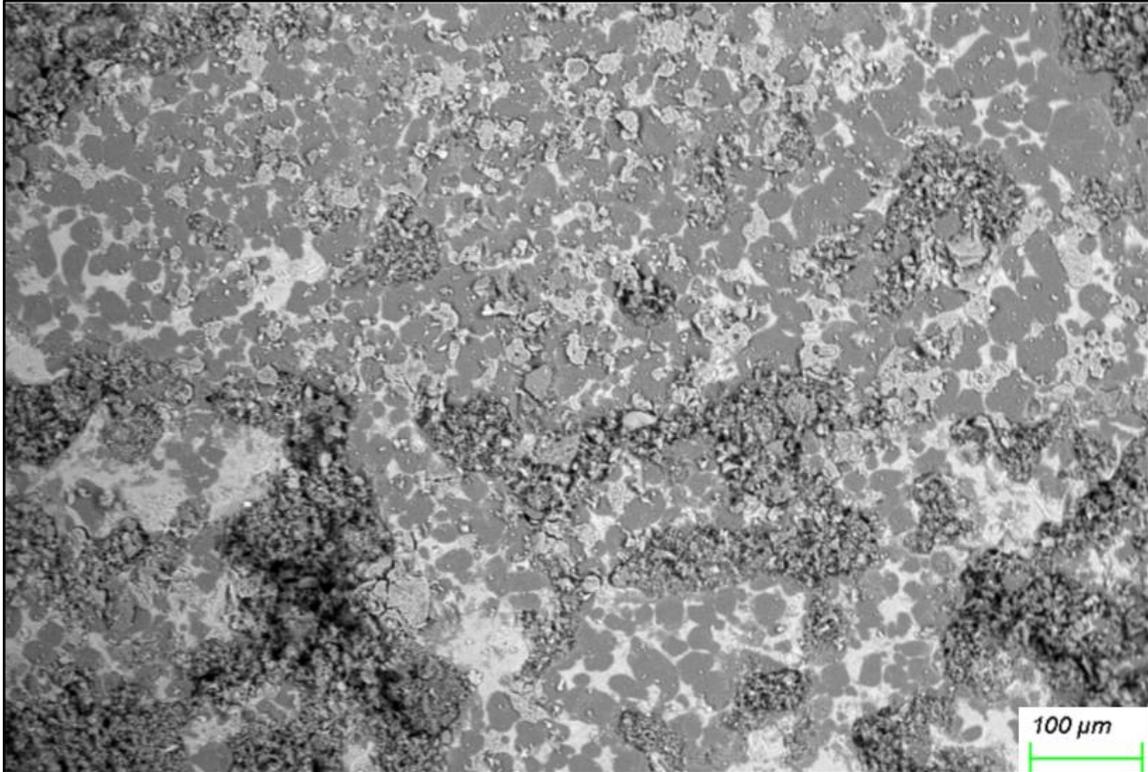


Figura 62 Micrografía que evidencia la erosión y la adherencia de la costra del clínker de cemento en la superficie de las muestras atacadas.

La figura 63 a y b muestra las micrografías correspondientes a los especímenes refractarios bases (MD1 y MD2), respectivamente, los cuales fueron mezclados con un 25% de harina cruda para clínker de cemento. Mediante el estudio se puede observar que en ambas secciones analizadas hubo un contacto visible y corrosión por clínker de cemento. Se observa la presencia de varias fases. Con la letra M se identificó en la imagen la fase magnesia, la cual se presenta como granos de una tonalidad color oscuro. La letra C corresponde a la fase cal y se aprecia como granos blancos claros (aunque también puede presentarse en forma de portlandita en pequeñas cantidades). La letra F corresponde a las zonas más atacadas por el clínker de cemento durante la sinterización. Haciendo un análisis detenidamente se observa

Capítulo 6

que esta zona presenta la fase alita (C_3S), anteriormente identificada mediante la técnica de DRX, la cual penetró en el refractario debido a su composición ácida y forma una especie de collar o anillo alrededor de los granos de cal y magnesia. A pesar de que se observan zonas con rasgo de erosión, se detecta una porosidad bastante aceptable, ya que esta fase líquida ayuda a rellenar huecos y fisuras internas. Se establece que solo una pequeña concentración de cal se disuelve en la fase de clínker- C_3S . Sin embargo, la mayor cantidad de las fases se mantienen estables y no reaccionan, lo cual es atribuido a los fuertes enlaces presentes entre los granos de la matriz refractaria.

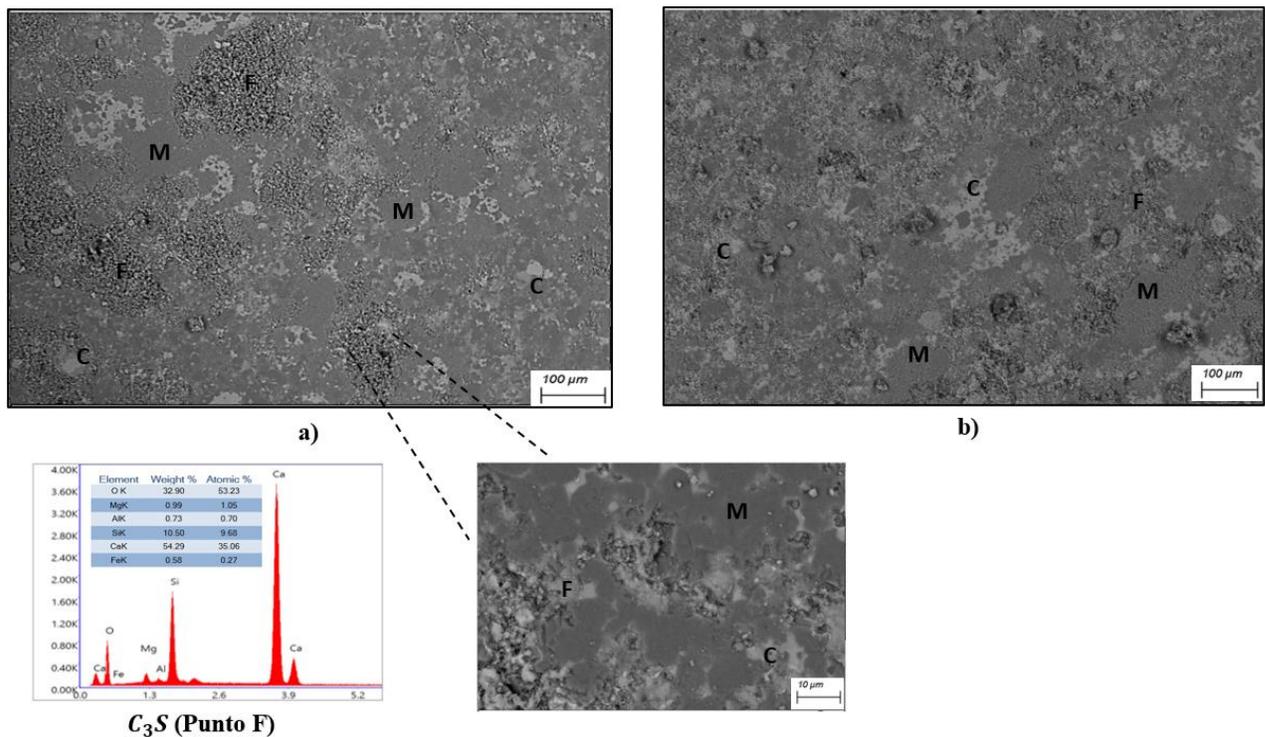


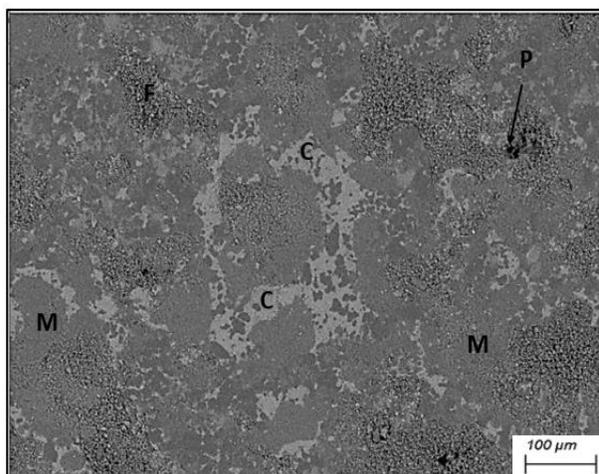
Figura 63. Micrografía de las muestras refractarias mezcladas 25% harina cruda de cemento 75% refractario. a) Muestra MD1 y b) muestra MD2. EDS corresponde al punto F= C_3S (alita).

La figura 64 a–e muestra las micrografías correspondientes a los especímenes refractarios con adiciones de la espinela hercinita (MHD0.5, MHD1, MHD3, MHD5, MHD8), los cuales fueron mezclados con un 25% de harina cruda para clínker de cemento. Durante el análisis se confirma la presencia de la fase identificadas con letra M (magnesia), así como la cal identificada con letra C, pudiéndose encontrar algunos productos hidratados en la forma de portlandita. En la zona o zonas más afectadas por el clínker, se identificó la fases de alita

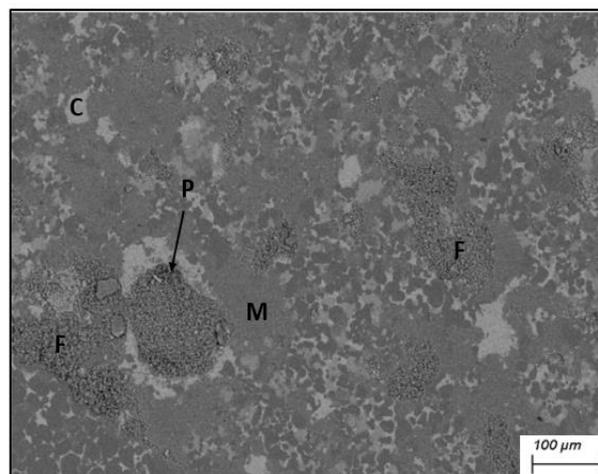
Capítulo 6

con la letra F. A medida que aumento el porcentaje en peso de hercinita, se pudo apreciar una disolución de granos finos de hercinita en la matriz de cal, lo cual llevó a la formación de soluciones sólidas, en este caso la fase brownmillerita denominada con la letra B. Debido a esta formación de brownmillerita, la fase cal y la poca portlandita presente van disminuyendo considerablemente a medida que aumentamos la cantidad de hercinita en el sistema refractario. En este caso la brownmillerita se comportó como una fase líquida, ubicándose preferencialmente entre los granos de magnesia y los pocos granos de cal remanentes, formando una capa protectora densa y estable.

Por otro lado, la fase de clinker- C_3S también reacciona con la hercinita y ésta comienza a disolverse en la fase $Ca_2Fe_{1.41}Al_{0.59}O_5$ -brownmillerita debido a la similitud química que hay entre estas fases. El contenido de alita disminuye considerablemente a medida que aumentamos el porcentaje en peso de hercinita. El contenido de fase líquida con origen en la alita, acelera las reacciones entre los polvos finos de orden nanométricos de espinela y el clínker creando zonas de interfase en la matriz y con esto contribuyendo a una alta adherencia en las formulaciones refractarias [82].



a)



b)

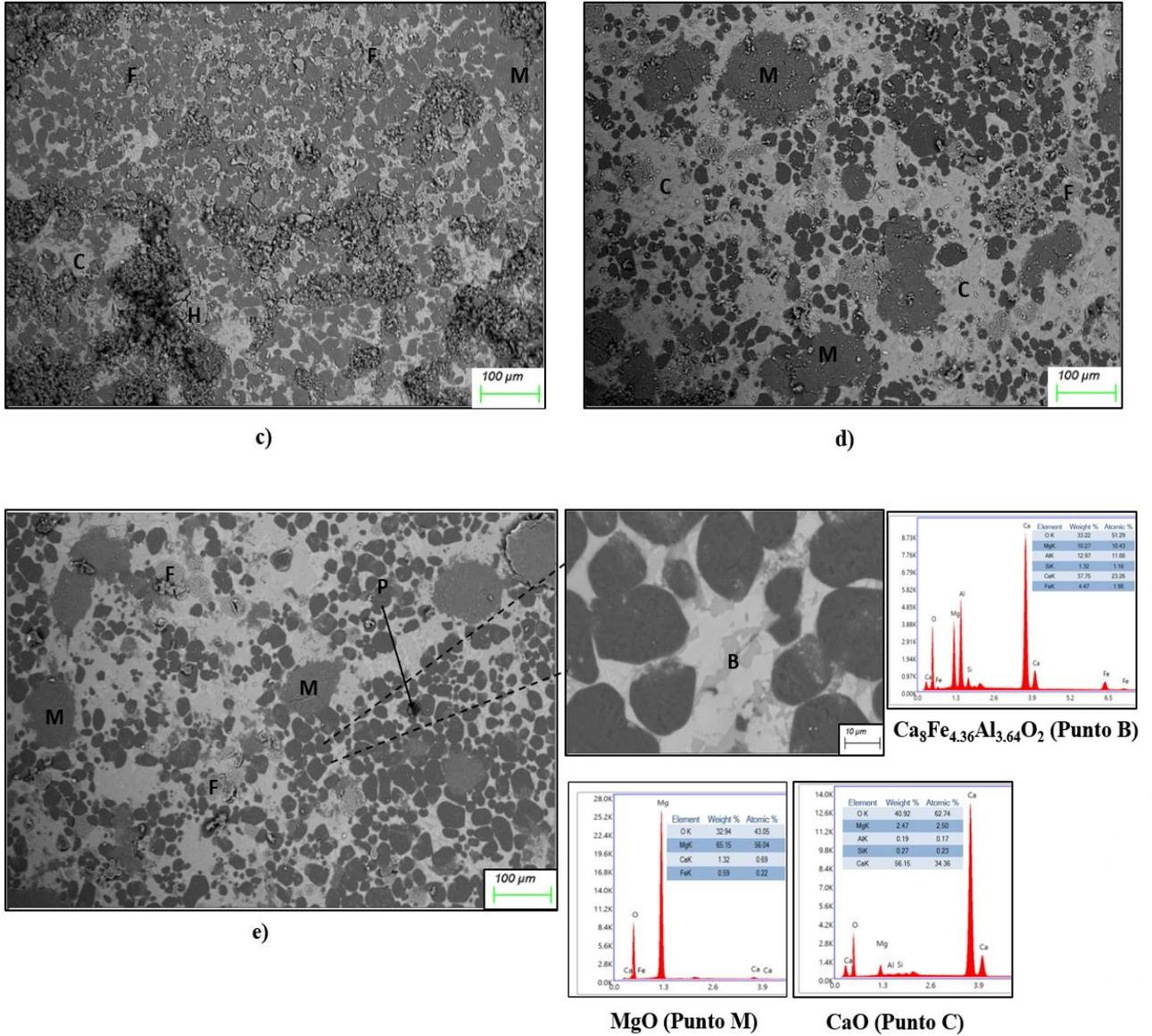


Figura 64. Micrografía de las muestras refractarias mezcladas 25% harina cruda de cemento 75% refractario. Especímenes MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 correspondientes a–e, respectivamente. M = MgO (Magnesia), C = CaO (Cal), P = Poros, F= C_3S (Alita) y B = $\text{Ca}_8\text{Fe}_{4.36}\text{Al}_{3.64}\text{O}_2$ (Brownmillerita).

Capítulo 7

Conclusiones

- Fue posible obtener polvos finos de orden nanométrico de hercinita en cantidad suficiente, para posteriormente ser utilizados como dopantes en matrices refractarias de magnesia–dolomita.
- No hubo formación de fases secundarias durante la molienda mecánica, solo disminución y ensanchamiento de los picos característicos de los polvos finos de orden nanométrico de hercinita, esto debido a la disminución del tamaño de partícula.
- El máximo aporte del elemento hierro se registró a las 8 horas de molienda, y fue apenas del 6.6 %, estuvo muy por debajo del 15% que establece una contaminación en las muestras durante la molienda mecánica, esto indica la efectividad del proceso de molienda en húmedo realizado.
- La morfología de los granos de hercinita se comporta de manera irregular y desordenada con geometría bidimensional y tridimensional, suponiendo la presencia de cristalización, lo cual es clásico en este método de molienda mecánica.
- El valor medio más pequeño del tamaño de partículas fue de 404 nm y esto se observó después de 8 horas de molienda, la desviación estándar arroja un valor de 0.1111 con un error estándar medio de 0.006.
- La adición de polvos finos de orden nanométrico de hercinita en la matriz refractaria magnesia–dolomita produce un aumento en la estabilidad y densificación de las probetas a la temperatura de sinterización de 1600°C, debido a la formación de la fase de bajo punto de fusión $\text{Ca}_8\text{Fe}_{4.36}\text{Al}_{3.64}\text{O}_2$ –brownmillerita.

- En base a lo analizado en el estudio de microscopía electrónica de barrido, la brownmillerita se comporta como una fase promotora del sinterizado en el sistema refractario, esta fase tiende a difundirse a través del límite de grano y los puntos triples.
- Las muestras refractarias que contenían mayor porcentaje en peso de hercinita presentaron una microestructura similar a un collar (red líquida solidificada), esta estructura rodea la magnesia y las partículas de cal libre remanentes. La disposición en forma de collar de la fase líquida brownmillerita evita la progresión del proceso de hidratación expansiva en las partículas de portlandita. La brownmillerita restringe y ralentiza el efecto de hidratación en las partículas de cal libre.
- El valor de porosidad aparente más bajo (2.99 %) y el de densidad más alto (3.10 g/cm³) reportado corresponden al espécimen MDH3. En general, la gran diferencia de porosidad entre las formulaciones que contienen hercinita y las formulaciones base se debe a la formación de la fase promotora de la sinterización (brownmillerita), que actúa como fase líquida; de este modo, el transporte de masa se realiza de forma más eficiente, eliminando imperfecciones, rellenando poros y densificando la matriz refractaria.
- Existe una relación muy fuerte entre el aumento de la resistencia a la hidratación y el aumento del contenido de hercinita. El valor óptimo se encuentra en las muestras MDH8 con un aumento de peso del 0.008%.
- La mejora de la resistencia a la hidratación en las probetas refractarias que contienen hercinita se puede atribuir a los siguientes factores:
 - 1- Una reducción de la porosidad debido a la formación de una fase promotora del sinterizado.
 - 2- La formación de brownmillerita, que provoca una disminución en la concentración de cal libre en la microestructura, mejorando las propiedades físicas.

- 3- El mecanismo de recubrimiento de los granos de magnesia y cal libre, encapsulados por la fase brownmillerita, la cual restringe la exposición de la superficie del grano a la humedad ambiental.
- La influencia de la espinela hercinita en la matriz refractaria de magnesia–dolomita sobre las propiedades mecánicas evaluadas (resistencia a la compresión en frío y microdureza) tuvo un efecto favorable, estableciendo una mejora.
 - El valor más alto reportado para la resistencia a la compresión en frío y la microdureza fueron de 230 MPa para la formulación MDH3 y 682 HV para la formulación MDH5, respectivamente. Las concentraciones medias de hercinita en estas formulaciones, donde los módulos de elasticidad son de valores bajos permiten una mayor deformación estructural, también conocida como flexibilidad microestructural.
 - Existe una estrecha relación entre las propiedades físico-microestructurales y mecánicas, esto fue demostrado entre la porosidad aparente y la resistencia a la compresión en frío (CCS). Los valores se pudieron correlacionar perfectamente con una tendencia lineal negativa debido a que el valor de su coeficiente R^2 ajustado fue de 0.978.
 - Las matrices refractarias fueron sometidas a un ataque químico estático con harina cruda para clínker de cemento. La adherencia más fuerte presentada fue por las matrices de las formulaciones MDH5 y MDH8. Esto se atribuye a la formación de la fase líquida alita, que en conjunto con la ya existente brownmillerita reaccionaron sobre la superficie de contacto clínker-refractario, aumentando la velocidad de infiltración y por consiguiente la adherencia.
 - En las matrices refractarias, las cuales fueron mezcladas con un 25% de harina cruda para clínker de cemento se observan las zonas más afectadas por el clínker y donde se encuentran las fases alita. La fase de clínker- C_3S (alita) reacciona con la hercinita y ésta comienza a disolverse en la $Ca_2Fe_{1.41}Al_{0.59}O_5$ -brownmillerita debido a la

similitud química que hay entre estas fases. El contenido de alita disminuye considerablemente a medida que aumentamos el porcentaje en peso de hercinita. Sin embargo, se crean zonas de interfases en la matriz que contribuyen a una alta adherencia en las formulaciones refractarias.

Recomendaciones

A partir de las conclusiones, se formulan las siguientes recomendaciones para complementar los resultados y proponer nuevos estudios en el campo de los materiales cerámicos refractarios.

En este estudio, sólo se pudo analizar la mayoría de las principales propiedades a bajas temperaturas; no obstante, sería interesante

- Realizar el estudio a temperaturas más elevadas para conocer las cualidades del material a temperaturas de trabajo.
- Sería útil realizar un análisis mecánico del módulo de rotura en frío y en caliente.
- Sería crucial analizar el comportamiento de la adición de hercinita en este tipo de materiales a diversas temperaturas de sinterización, como por ejemplo a 1500°C.

Referencias bibliográficas

- [1] Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Ebrahim Karamian, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ahmad Ghasemi-Kahrizsangi, *A review on recent advances on magnesia-dolomite refractories by nanotechnology*, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2 (3) (2017) 206–222.
- [2] Ghasemi-Kahrizsangi S, Shahraki A, Farooghi M. *Effect of Nano-TiO₂ Additions on the Densification and Properties of Magnesite–Dolomite Ceramic Composites*. *Iranian Journal of Science and Technology, Transactions A: Science*. 2016:1-9.
- [3] J. Lee, H. Cole, S. Lee, *Effect of Fe₂O₃ additions on the hydration resistance of CaO*, *J. Ceram. Process. Res.* 13(5)(2012)646–650.
- [4] Aziz Shahraki, Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Ali Nemati, *Performance improvement of MgO–CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃*, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 354–359.
- [5] H. Yin, Y. Ma, J. Yan, *Effect of MgO coating on hydration resistance of MgO–CaO clinkers*, *J. Mater. Sci. Forum* 695 (2011) 324–327.
- [6] Yeprem, *Effect of iron oxide addition on the hydration resistance and bulk density of dolomite*, *J. Eur. Ceram. Soc.* (2007) 1651–1655.
- [7] F. Kashaninia, H. Sarpooolaky, R. Naghizadeh, A.R. Bagheri, M. Zamanipour, *Improving hydration resistance of magnesia-dolomite refractories by iron oxide addition*, *Iran. J. Mater. Sci. Eng.* 8 (2011).
- [8] 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–calcium zirconate dense refractory composite"*. *Journal of the European Ceramic Society* 35 (2015) 2631–2639
- [9] Subrata, B., *Properties of Refractories*, in *Refractories Handbook 2004*, CRC Press. p. 163-175.

- [10] C. Sadik, O. Moudden, A. El Bouari, I.E. El Amrani, *Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite*, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2016) 219–233.
- [11] R. Sadeghbeigi, *Refractory Lining Systems, Fluid Catal. Crack. Handb.* (2012) 197–222.
- [12] L.A. Díaz, R. Torrecillas, F. Simonin, G. Fantozzi, *Room temperature mechanical properties of high alumina refractory castables with spinel, periclase and dolomite additions*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2853–2858.
- [13] A.M. Soltan, H. Pöllmann, R. Kaden, A. König, F. Abd EL-Raoof, M. Eltaher, M. Serry, *Degradation of aluminosilicate refractories: An integrated approach*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 4573–4592.
- [14] L. Verdeja, J. Sancho, A. Ballester, *Materiales refractarios y cerámicos*, Editorial Síntesis, 2008.
- [15] González-Barros, M. R. y M. L. Barceló (1997). "Innovaciones y Avances en el Sector de las Rocas y Minerale Industriales." *Ilustre Colegio Oficial de Geólogos de España*, 78p.
- [16] Elías, X. *Optimización de procesos cerámicos industriales*. 2001; Available from: <http://es.scribd.com/doc/46292533/Ceramicos-MARE>.
- [17] Chesters J.H. (1973) *Refractories: Production and properties*. Published by the iron and steel institute.
- [18] 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.
- [19] Galicia, J. L. R. (2001). *Materiales de magnesia-circonato cálcico obtenidos por sinterización reactiva de mezclas de dolomita-circón*, Universidad Autónoma de Madrid-España.

- [20] Wang YM, Su MZ, Lu YH. *Special cements of Chinese*. Beijing: CBMI Press, 2012.
- [21] www.continentalcement.com – Continental Cement Company, LLC.;
www.osti.gov/bridge/servlets/purl/7893342kSamW/native/789334.pdf y
www.environment.gov.au
- [22] Gómez. S. E. *Influencia del Proceso de Quemado sobre las Propiedades de Los Ladrillos Refractarios Básicos*. *Refractarios Mexicanos*. p. 6-21
- [23] Czernin, W. *Cement Chemistry and Physics for Civil Engineers, 2nd English Edition*, published by Foreign Publications, New York, USA, p.13-30 (1980).
- [24] Guo, Zongqi. (2001). *Coatability of cement clinker on basic refractories*. Montreal University.
- [25] Barthel. H. and Kaltner E. (1987). *The Basic refractory lining of cement Rotary kilos to conform to changed requirements*. *Proceedings of the 2nd International Conference on Refractories*, Nov. 10-13, 1987, Tokyo, Japan, Vol.2, 623-639.
- [26] Ishigaya. Y., Nara. K. and Matsuzuru. M. (1998). *Improvement of Basic brick for burning zone of cement kiln*. *Taikabutsu Overseas*, Vol. 8 (1), 40-4
- [27] Kingery. W. D. (1976). *Introduction to Ceramics, Segunda edición* 1976.
- [28] Salman Ghasemi-Kahrizsangi, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ebrahim Karamian, Mehdi Boroujerdnia, Khoshnaz Payandeh: *Effect of MgAl₂O₄ nanoparticles addition on the densification and properties of MgO-CaO refractories*. *Ceramics International* 43 (2017) 5014–5019.
- [29] 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

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

[31] 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.

[32] C. Sadik, O. Moudden, A. El Bouari, I.E. El Amrani, Review on the elaboration and characterization of ceramics refractories based on magnesite and dolomite, *J. Asian Ceram. Soc.* 4 (2016) 219–233.

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

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

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

[36] 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.

[37] 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.

[38] L. Austin y F. Concha: "Diseño y simulación de circuitos de molienda y clasificación", *Universidad Técnica Federico Santa María Ediciones*, 1ª Ed., Chile 1994, pp. 1-174.

[39] D.L. Huber, *Small* 5 (2005) 482-501.

- [40] L. Li, M. Fan, R.C. Brown, J. (Hans) Van Leeuwen, J. Wang, W. Wang, Y. Song y P. Zhang, *Critical Reviews, Environ. Sci. Technol.* 36 (2006) 405-431.
- [41] B. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addison-Wesley, Reading, Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company (1972).
- [42] D.Basset, P.Matteazzi, and F.Miani, *Mater. Sci. Eng. A* 174, 71 (1994).
- [43] *Materials Science and Technology: Processing of Metals and Alloys. Vol. 15. Ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH, 1991.*
- [44] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials, first ed.*, William Andrew Publishing, Inc, New York, 2001.
- [45] R. Martinez-Sanchez, I. Estrada-Guel, D. Jaramillo-Vigueras, S.D. De la Torre, C. Gaona-Tiburcio, Guerrero-Paz, *J. Mater. Sci. For.* 386_388 (2002) 135.
- [46] C. Suryanarayana, *Mechanical alloying, ASM Handbook, vol. 7, ASM International Publishers, 1998, pp. 80_90.*
- [47] D.E. Smeulders, A.S. Milev, G.S.K. Kannangara, M.A. Wilson, et al., *J. Mater. Sci.* 40 (2005) 655.
- [48] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling, Marcel Dekker, New York, 2004.*
- [49] M.S. El-Eskandarany, J. Saida, A. Inoue, *Acta Mater.* 51 (2003) 1481.
- [50] C.C. Koch, O.B. Cavin, C.G. McKamey, J.O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.* 43 (1983) 1017.
- [51] L. Lu, Y.F. Zhang, *J. Alloys Comp.* 290 (1999) 279.
- [52] C.J. Rocha, R.M. Leal Neto, *Mater. Sci. Forum* 416_418 (2003) 144.
- [53] M.S. El-Eskandarany, K. Aoki, H. Itoh, K. Suzuki, *J. Less-Common Met.* 169 (1991) 235.

[54] *Materials Science and Technology: Processing of Metals and Alloys. Vol. 15. Ed. By R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer. VCH, 1991.*

[55] *Ralph H. Hershberger, Ultrafine and nanophases Powders, Volumen 7, ASM Handbook, 9a edicion, USA, pp 72-79, (1998).*

[56] *J.L. Haringa, B.A. Cook, B.J. Beaudry, J. Mater. Sci. 27 (1992) 801.*

[57] *C.H. Lee, T. Fukunage, U. Mizutani, Mat. Sci. Eng. A134 (1991) 1334.*

[58] *T. Klassen, U. Herr, R.S. Averbach, Acta. Mater. 45 (1997) 2921.*

[59] *C. Suryanarayana, Mechanical alloying, ASM Handbook, vol. 7, ASM International Publishers, 1998, pp. 80_90.*

[60] *Shi, F. (2004). Comparison of grinding media—Cylpebs versus balls. Minerals Engineering, 17(11-12), 1259–1268.*

[61] *Neikov, O. D. (2009). Mechanical Crushing and Grinding. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders, 47–62.*

[62] *Koch, C.; Hershberger, R., ASM Handbook Powder Metal Technologies and Applications, Milling of Brittle and Ductile Materials, volume 7, pp. 53 - 63, editorial Advisory Board, 1998.*

[63] *John B. Watchman, Zwi H. Kalman, Characterization of materials, (1993).*

[64] *L. Lutterotti, R. Ceccato, R. Dal Maschio, E. Pagani, Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method, Material Science Forum. 278–281 (1998) 87–92. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.278-281.87>.*

[65] www.ua.es/es/investigacion/sti/servicios/analisis_instrumental/rayosx/frx.html.

[66] *Image Processing with ImageJ. Jurjen Broeke, Jose Maria Mateos Perez, & Javier Pascau (2015) Packt Publishing, ISBN 978-1-78588-983-7.*

[67] *Evolución Tecnológica de los concretos refractarios Parte 1. Sistema CaO.SiO₂.Al₂O₃.* Jose Luis Mendoza Bedolla. *INFOCERAM Vol. 14 No. 1 de 2003 de la Sociedad Mexicana de Cerámica Zona-Norte.*

[68] H.G. Dehsheikh, S. Ghasemi-Kahrizsang, *The influence of silica nanoparticles addition on the physical, mechanical, thermo-mechanical as well as microstructure of Mag-Dol refractory composites, Ceramics International.* 43 (2017) 16780–16786.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.09.073>.

[69] F. Kashaninia, H. Sarpoolaky, R. Naghizadeh, A.R. Bagheri, M. Zamanipour, *Improving hydration resistance of magnesia-doloma refractories by iron oxide addition, Iranian Journal of Material Science and Engineering.* 8 (2011) 34–40.

[70] L. Aouba, C. Bories, M. Coutand, B. Perrin, H. Lemercier, *Properties of fired clay bricks with incorporated biomasses: cases of olive stone flour and wheat straw residues, Constr.Build. Mater.* 102 (2016) 7–13.

[71] Guo Zongqi, *Coatability of cement of basics refractories, Montreal University.* (2001).

[72] Y.M. Wang, M.Z. Su, Y.H. Lu, *Special cements of Chinese, Beijing CBMI Press.* (2012).

[73] T.F. Newkirk, R.D. Thwaite, *Res Nat Bur Stand, R. P.* 2009. 61 (1958) 233.

[74] A. Shahraki, S. Ghasemi-kahrizsang, A. Nemati, *Performance improvement of MgO-CaO refractories by the addition of nano-sized Al₂O₃, Materials Chemistry and Physics.* 198 (2017) 354–359. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.026>.

[75] N.M. Ghoneim, M.A. Mandour, M.A. Serry, *Sintering of Lime Doped with La₂O₃ and CeO₂, Ceramics International.* 15 (1989) 357–362.
[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(89\)90049-7](https://doi.org/10.1016/0272-8842(89)90049-7).

[76] J. Chen, L. Yu, J. Sun, Y. Li, W. Xue, *Synthesis of hercynite by reaction sintering, Journal of the European Ceramic Society.* 31 (2011) 259–263.

[77] J.E. Contreras, G.A. Castillo, E.A. Rodríguez, *About the influence of electro-fused FeAl₂O₄ in a refractory base on MgO–CaZrO₃ by sintering on this properties*, *Congress ECO Refractory for the Earth Proceeding 8 th Biennial Worldwide Conference on Refractories*. (2003) 651-654.

[78] J.E. Contreras, G.A. Castillo, E.A. Rodríguez, T.K. Das, A.M. Guzmán, *Microstructure and properties of hercynite–magnesia–calcium zirconate refractory mixtures*, *Materials Characterization*. 54 (2005) 354–359.

<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2004.12.005>.

[79] E.A. Rodríguez, G.A. Castillo, J.E. Contreras, R. Puente-Ornelas, J.A. Aguilar-Martínez, L. García, C. Gómez, *Hercynite and magnesium aluminate spinels acting as a ceramic bonding in an electrofused MgO–CaZrO₃ refractory brick for the cement industry*, *Ceramics International* 38 (2012) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.071>.

[80] L.N. Padhi, P. Sahu, N. Sahoo, S.K. Singh, J.K. Tripathy, *A Novel Process for Synthesis of Iron-Alumina Spinel and Its Application in Refractory for Cement Rotary Kiln*, *Transactions of the Indian Ceramic Society*. 76 (2017) 196–201.

<https://doi.org/10.1080/0371750X.2017.1334597>.

[81] M. Geith, S. Jörg, R. Krischanitz, *Influence of flexibilisers on basic cement rotary kiln brick properties*, *Unified International Technical Conference on Refractories (UNITECR 2017)* (2017) 4.

[82] Wu, G.; Yan, W.; Schafföner, S.; Lin, X.; Ma, S.; Zhai, Y.; Liu, X.; Xu, L. *Effect of magnesium aluminate spinel content of porous aggregates on cement clinker corrosion and adherence properties of lightweight periclase-spinel refractories*. *Constr. Build. Mater.* 185 (2018) 102–109.

Índice de figuras

Figura 1. Hornos verticales para la producción de clínker de cemento. -----	14
Figura 2. Hornos rotatorios de cemento. -----	16
Figura 3. Nódulos de clínker de cemento. -----	18
Figura 4. Estructura cristalina hexagonal dolomítica. -----	23
Figura 5. Estructura cristalina de la magnesia. -----	26
Figura 6. Estructura cristalina de la hercinita. -----	27
Figura 7. Molturación mecánica y disminución del tamaño de grano. -----	29
Figura 8. Representación esquemática de los factores que influyen en la molienda mecánica. -----	31
Figura 9. Vista frontal de la acción de las fuerzas de impacto. -----	37
Figura 10. Molino horizontal modelo SWZX-0.5-A. -----	37
Figura 11. Molino vibratorio modelo Fritsch Pulverisette 0. -----	38
Figura 12. Molino planetario Retsch PM 100 CM. -----	39
Figura 13. Molino de impacto de palas Pulverisett. -----	40
Figura 14. Variedad de viales de disímiles composiciones químicas. -----	41
Figura 15. Cylpebs fundidos con alto contenido de cromo. -----	42
Figura 16. Bolas para molienda mecánica de distintas composiciones químicas. -----	43
Figura 17. Equipo de difracción de rayos-X. -----	46
Figura 18. Equipo de microscopía electrónica de barrido. -----	47
Figura 19. Espectrómetro secuencial de rayos-X. -----	48
Figura 20. Empleo del software Image J en una imagen por MEB. -----	49
Figura 21. Cámara de vacío a utilizar para la obtención de porosidad y densidad. -----	51
Figura 22. a) Mediciones del peso seco y peso húmedo, b) mediciones del peso suspendido. -----	51

Figura 24. Prensa utilizada para obtener los valores de CCS.-----	54
Figura 25. Microindentador a utilizar para medir microdureza Vickers. -----	55
Figura 26. Microestructura y EDS de la muestra de la harina cruda de cemento. -----	56
Figura 27. Probetas refractarias perforadas con harina de clínker de cemento en su interior. -----	57
Figura 28. a) Trituradora de mandíbulas, b) Molino de bolas. -----	59
Figura 29. a) Molino planetario Restch PM100 b) vial y bolas. -----	60
Figura 30. Polvos finos de orden nanométrico de hercinita en solución de alcohol isopropílico. -----	60
Figura 31. a) Polvos finos de orden nanométrico de hercinita adheridos al vaso b) Polvos finos de orden nanométrico de hercinita en mortero de ágata.-----	61
Figura 32. a) Prensa Dogo Tulls utilizada, b) Molde utilizado para conformar probetas cilíndricas. -----	63
Figura 34. Diagrama de temperatura vs tiempo del proceso de sinterización. -----	64
Figura 35. Difractograma característico de la magnesita. -----	67
Figura 36 Difractograma característico de la dolomita.-----	68
Figura 37. Difractograma característico de la hercinita. -----	69
Figura 38. Microestructura y EDS de la muestra de la Dolomita. -----	70
Figura 39. Microestructura y EDS de la muestra del MgO. -----	70
Figura 40. Microestructura y EDS de la muestra de Hercinita. -----	71
Figura 41. Patrón de difracción de la hercinita a diferentes tiempos de molienda.-----	72
Figura 42. Análisis del refinamiento multipicos en una sesión del difractograma.-----	72
Figura 44. Microestructura de los polvos finos de orden nanométrico de hercinita a) 2 horas, b) 4 horas y c) 8 horas de molienda por microscopia electrónica de barrido.-----	76
Figura 45. Imágenes de MEB y distribución de tamaños de partículas perteneciente a: a) 0 h, b) 2h, c) 4h, y d) 8h de molienda. -----	78

- Figura 46.** Ajuste a distribución normal de tamaños de partículas perteneciente a: a) 0 h, b) 2h, c) 4h, y d) 8h de molienda.-----79
- Figura 47.** Análisis de fase DRX comparativo entre las muestras de control (MD1 y MD2) y las composiciones experimentales con adición de hercinita (MDH0.5 a MDH8).----- 84
- Figura 48.** Imagen de MEB de la microestructura sinterizada correspondiente a las muestras bases. a) Muestra MD1 y b) muestra MD2. EDS corresponden a los puntos M y C, respectivamente. M = MgO (magnesia), C = CaO (cal) y H = Ca(OH)₂ (portlandita). ---- 85
- Figura 49.** Imagen de MEB de la microestructura sinterizada correspondiente a las probetas que contienen hercinita. Especímenes MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 correspondientes a a–e, respectivamente. M = MgO (Magnesia), C = CaO (Cal), H = Ca(OH)₂ (Portlandita) y 4 = Ca₈Fe_{4.36}Al_{3.64}O₂ (Brownmillerita).----- 87
- Figura 50.** Imagen de MEB de la microestructura del espécimen MDH3. EDS de la brownmillerita (punto B). M = MgO (magnesia), H = Ca(OH)₂ (portlandita) y C = CaO (Cal).
----- 89
- Figura 51.** Variación de la contracción lineal de las muestras refractarias frente al contenido de hercinita.----- 91
- Figura 52.** Efecto de la adición de hercinita sobre la densidad en bulto y la porosidad aparente de los especímenes experimentales sinterizados.----- 93
- Figura 53.** Hidratación expansiva en el tiempo de las probetas refractarias. ----- 93
- Figura 54.** Gráfico de relación entre la ganancia en peso y el tiempo de hidratación. ----- 96
- Figura 55.** Efecto de la adición de hercinita en la resistencia a la compresión de **especímenes** de magnesia-dolomita. ----- 98
- Figura 56.** Imágenes de microscopía óptica de las huellas características en forma de pirámide correspondiente al método de microdureza Vickers. Especímenes MD1, MD2, MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 pertenecientes a–g, respectivamente. ----- 100
- Figura 57.** Efecto de la adición de hercinita sobre la microdureza del sistema magnesia-dolomita. ----- 101
- Figura 58.** Relación entre la resistencia a la compresión en frío y la porosidad aparente. 102

Figura 59. Corte transversal de las muestras atacadas con harina cruda de cemento a 1450° C por 4 h. Especímenes MD1, MD2, MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 pertenecientes a–g, respectivamente.----- **105**

Figura 61. Resistencia a la compresión en frío de los especímenes 75% refractario y 25% harina cruda de cemento. ----- **109**

Figura 62. Micrografía que evidencia la erosión y la adherencia de la costra del clinker de cemento en la superficie de las muestras atacadas.----- **110**

Figura 63. Micrografía de las muestras refractarias mezcladas 25% harina cruda de cemento 75% refractario. a) Muestra MD1 y b) muestra MD2. EDS corresponde al punto F= C₃S (alita). ----- **111**

Figura 64. Micrografía de las muestras refractarias mezcladas 25% harina cruda de cemento 75% refractario. Especímenes MDH0.5, MDH1, MDH3, MDH5 y MDH8 correspondientes a–e, respectivamente. M = MgO (Magnesia), C = CaO (Cal), P = Poros, F= C₃S (Alita) y B = Ca₈Fe_{4.36}Al_{3.64}O₂ (Brownmillerita).----- **113**

Índice de tablas

Tabla 1. Análisis químico de la harina cruda de cemento -----	56
Tabla 2. Parámetros de molienda mecánica de la Hercinita -----	59
Tabla 3. Composición del porcentaje en peso de las formulaciones estudiadas -----	61
Tabla 4. Composición química elemental de las materias primas -----	66
Tabla 5. Anchos de picos a diferentes tiempos de molienda -----	73
Tabla 6. Composición química de los polvos finos de orden nanométrico -----	75
Tabla 7. Valores estadísticos pertenecientes a cada distribución de tamaño de partículas	80
Tabla 8. Análisis de cuantificación de fase de magnesia-dolomita (especímenes MD1 y MD2) y magnesia-dolomita con adición de hercinita (especímenes MH0.5 a MDH8) ----	84
Tabla 9. Valores promedios de resistencia a la hidratación -----	94
Tabla 10. Prueba de adherencia de clinker en las probetas refractarias -----	103
Tabla 11. Análisis de cuantificación de fase de magnesia-dolomita (especímenes MD1 y MD2) y magnesia-dolomita con adición de hercinita (especímenes MH0.5 a MDH8) atacadas químicamente con harina cruda de cemento. -----	108