



Desarrollo de un refractario MgO-CaZrO_3 dopado con MgAl_2O_4 para la industria cementera

EDÉN RODRÍGUEZ*, G. ALAN CASTILLO*, JOSÉ CONTRERAS*, J. A. AGUILAR MARTÍNEZ**, YADIRA GONZÁLEZ*, ANA MARÍA GUZMÁN*, L. GARCÍA ORTIZ*

Recientemente la sustitución de combustibles fósiles por combustible secundario y desperdicios industriales (llantas usadas, cenizas de carbón y lodos), asociado con la modernización y el mejoramiento del horno rotatorio, ha afectado drásticamente el tiempo de vida y el desempeño de los ladrillos refractarios usados en los hornos rotatorios. Estos cambios han provocado que la industria refractaria se enfoque a la creación y desarrollo de nuevos y mejores revestimientos refractarios.

De acuerdo con las nuevas tendencias refractarias, las investigaciones realizadas para el mejoramiento de propiedades en refractarios se relacionan con la optimización de la matriz refractaria mediante un cuidadoso diseño de combinación de fases y características microestructurales. No hay duda, una de las principales características microestructurales que debe tomarse en consideración para contribuir al desarrollo de una adecuada matriz refractaria es el enlace microestructural. Este enlace influye ampliamente en el desempeño del revestimiento refractario. Al incrementar la resistencia del enlace microestructural, mejorará la resistencia de muchos tipos de esfuerzos durante el servicio y el desconchamiento estructural. Además, con frecuencia una resis-

cia elevada del ladrillo se relaciona con una matriz rígida; sin embargo, los hornos rotatorios para cemento requieren ladrillos con suficiente flexibilidad estructural, y absorción de esfuerzos para prevenir grietas y el desmoronamiento de la cara caliente del ladrillo.

Durante los últimos 65 años, las excelentes propiedades refractarias de la periclasa (MgO), como alto punto de fusión (2800°C), fuertes características químicas básicas y, sin ser tóxica, la han hecho un importante material refractario usado en la industria del cemento. Sin embargo, en el pasado, los refractarios basados en magnesia encontraron aplicaciones limitadas en los hornos rotatorios productores para cemento, debido a su pobre comportamiento termo-mecánico (baja resistencia al choque térmico). Años más tarde, la industria refractaria ha encontrado que la adición de la fase espinela (MgAl_2O_4) redonda en un significativo mejoramiento del comportamiento termo-mecánico de los ladrillos basados en magnesia. Este espinel posee una inusual combinación de propiedades (alto punto de fusión, 2135°C , excelentes propiedades, como alta resis-

* Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL.

** Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. (CIMAV); Alianza Norte No. 202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Nueva Carretera a Aeropuerto km. 10 C.P. 66600

tencia mecánica a elevadas temperaturas, choque térmico y resistencia química), que lo han convertido un material refractario usado en muchas aplicaciones.

La razón de ese mejoramiento de la matriz de MgO , mediante la adición de la fase espinela, se relaciona con la gran diferencia en el coeficiente de expansión térmica entre el MgO y el espinel, generándose muchos esfuerzos de tensión alrededor de las partículas de espinel que causan la creación de muchas microgrietas. Esto conduce a mayores resistencias contra el daño causado por choque térmico.

Por otra parte, hoy en día los materiales basados en $MgO-CaZrO_3$ son bien conocidos por ser altamente resistentes en ambientes básicos agresivos y atmósferas con alto contenido de álcalis hasta temperaturas de $1400^\circ C$.¹⁶ En este tipo de matriz refractaria, la formación de un pseudoenlace elástico directo entre el MgO y el $CaZrO_3$, aunado a la alta refractariedad del $CaZrO_3$ ($2340^\circ C$), permiten alcanzar una alta resistencia mecánica en caliente, y excelente resistencia a la corrosión en contra de álcalis, óxidos de tierras alcalinas y escoria básica.⁷⁻⁸ Kozuka *et al.*, en Japón, han estudiado el comportamiento de ladrillos refractarios de magnesia-circonato de calcio en hornos rotatorios para cemento. Las conclusiones de estos estudios probaron que los ladrillos muestran más resistencia a la corrosión y buena adherencia de costra de *clinker*, pero se desmoronan fácilmente en áreas de altos esfuerzos.⁹

Los objetivos de la presente investigación son el desarrollo y evaluación de las propiedades mecánicas, termomecánicas y químicas, así como las características microestructurales de un innovador ladrillo refractario libre de cromo, con base en una matriz de magnesia-circonato de calcio electrofundido ($MgO-CaZrO_3$) y magnesia sinterizada (MgO), con pequeñas adiciones de la fase espinela magnesia alúmina ($MgAl_2O_4$).

Por otro lado, se experimentó la influencia de variar la cantidad de la fase espinel en la matriz refractaria, y adicionalmente se realizaron ensa-

yos de resistencia al ataque químico estático y dinámico por harina cruda de *clinker*.

Metodología experimental

Materia prima

En el presente estudio, la composición de las materias primas de grado industrial utilizadas para el desarrollo de este trabajo se presenta en la tabla I. Para la magnesia sinterizada se utilizó una amplia distribución de tamaño de la partícula (granos gruesos, intermedios y finos), para la magnesia-circonato de calcio electrofundido solamente se usaron tamaños de partículas gruesos e intermedios; y partículas de tamaño fino ($45 \mu m$) para la fase espinela ($MgAl_2O_4$) y la fase circonia (ZrO_2). La adición de un tamaño de partícula fina de las fases espinel y circonia se debe a la bien conocida alta fuerza de reacción con la matriz.

Tabla I. Composición química de la materia prima.

Materia prima	Composición (% en peso)					
	MgO	ZrO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	SiO ₂
MgO	98.91	-	0.85	0.08	0.05	0.11
Sinterizado						
MgO/CaZrO ₃	50.00	36.43	13.57	-	-	-
Electrofundido						
MgAl ₂ O ₄	34.00	-	0.20	64.0	1.0	0.40
ZrO ₂	-	97.72	-	-	-	2.10

Las fases cristalinas identificadas por análisis de difracción de rayos-X (DR-X) para la materia prima fueron: MgO (periclase MgO), $MgO-CaZrO_3$ (periclase MgO , circonato de calcio $CaZrO_3$, y circonato de calcio no estequiométrico $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$), $MgAl_2O_4$ (periclase MgO , espinel $MgAl_2O_4$) y ZrO_2 (circonia ZrO_2).

Composición de la matriz refractaria

Con el objetivo de evaluar la influencia del espinel magnesio-aluminio sobre la matriz basada en $MgO-CaZrO_3$ electrofundido y MgO sinterizado,

se estudiaron cinco formulaciones refractarias en la presente investigación. La primera sin adición de espinel (formulación 1) y el resto con variaciones en la adición de espinel (referidas en este artículo como formulaciones 2S, 3S, 4S y 5S). Las composiciones químicas para cada formulación refractaria se muestran en la tabla II. La adición de una cantidad pequeña de partículas de circonia en todas las formulaciones se realiza para evitar que quede cal libre en la matriz refractaria y promueva la formación de la fase circonato de calcio *in situ* (caracterizada por un elevado punto de fusión y porque forma microgrietas).

Tabla II. Composición para las formulaciones.

Formulación	Composición (% en peso)			
	MgO	CaZrO ₃	MgAl ₂ O ₄	ZrO ₂
1	85.5	14.0	-	0.5
2S	83.0	14.0	2.5	0.5
3S	81.9	14.0	3.6	0.5
4S	80.7	14.0	4.8	0.5
5S	79.5	14.0	6.0	0.5

Preparación de las muestras y caracterización

Se prepararon las mezclas con composiciones señaladas en la tabla II, con adición de dextrina líquida para proporcionar buena resistencia en verde. El prensado se realizó uniaxialmente y se obtuvieron ladrillos con dimensiones de 228 x 114 x 76 mm. Después de la etapa de prensado, los ladrillos fueron sinterizados a una temperatura óptima de 1650°C, durante siete horas, en un horno túnel industrial. Las propiedades físicas y mecánicas, como porosidad aparente, densidad de bulo, resistencia a la compresión en frío, módulo de ruptura en frío, módulo de ruptura en caliente (a 1260°C) y el V módulo fueron evaluadas bajo normas ASTM, y registró un valor promedio de cinco especímenes para cada ensayo. El análisis de fases de los ladrillos sinterizados se llevó a cabo por medio de difracción de rayos X (Philips X'pert) con radiación Cu-K α en el rango

de difracción de 5 a 90°. La microestructura de los ladrillos sinterizados fue examinada con un microscopio electrónico de barrido (JSM-6490, Jeol) con un dispositivo de espectroscopía de dispersión de energía para microanálisis cualitativo y semicuantitativo.

Los ladrillos refractarios de matriz MgO-CaZrO₃ libres de fase espinel (MgAl₂O₄) y aquellos con adiciones de espinel en su matriz se sometieron a interacciones químicas al contacto con harina cruda para *clinker* de cemento (tabla III), mediante pruebas de ataque químico estático y dinámico para evaluar la resistencia a la corrosión y la adherencia de costra de *clinker*.

En el ataque químico estático, probetas refractarias (114 x 114 x 76 mm) son maquinadas haciéndoles un orificio en el centro con dimensiones de 50x50 mm, el cual se llena con harina cruda para *clinker* de cemento. Posteriormente, las probetas se calientan en un horno de gas-aire durante cuatro horas a 1450°C. Finalmente, la adherencia del *clinker* sobre el ladrillo refractario se determina bajo el siguiente criterio: adherencia nula (el *pellet* de *clinker* se remueve al invertir la muestra hacia abajo), adherencia moderada (el *pellet* de *clinker* se remueve mediante un ligero golpeo) y adherencia fuerte (el *pellet* de *clinker* está prácticamente fusionado con el refractario).

Durante el ensayo de ataque dinámico se utilizó un horno rotatorio a escala laboratorio (figura 1), el cual fue revestido con ladrillos refractarios a evaluar. Estos ladrillos se expusieron al incremento gradual de temperatura, hasta alcanzar un rango de 1450 a 1500°C, mediante la ayuda de un quemador de aire/O₂. Harina cruda para *clinker* de cemento (cantidad de 3-5Kg) fue alimentada continuamente durante cuatro horas, con una velocidad de rotación del horno de 1 r.p.m. Finalizado el ensayo, el grado de penetración y los cambios microestructurales del refractario se evaluaron por microscopía electrónica de barrido sobre una sección transversal pulida de la probeta.

Tabla III. Composición química de la harina cruda para *clinker*.

Composición (% en peso)						
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
44.79	11.86	3.03	1.60	0.88	0.47	0.24

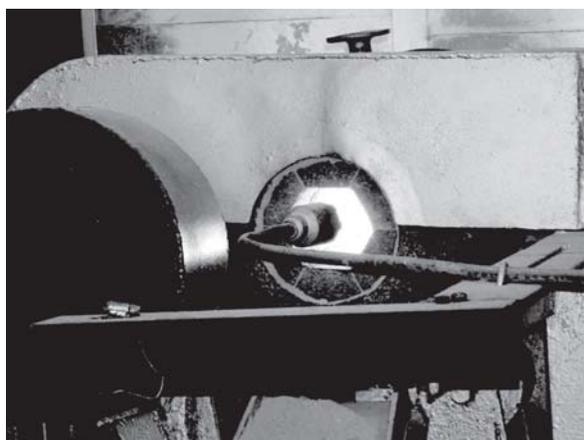


Fig. 1. Horno rotatorio usado para el método de ataque dinámico.

Resultados y discusión

Propiedades físicas

Las propiedades físicas y mecánicas para cada formulación refractaria son proporcionadas en la tabla IV. En ésta los resultados exhiben que la magnitud promedio de porosidad aparente en los ladrillos refractarios se encuentra en el rango de 17 a 18%. Es bien sabido que la porosidad de los ladrillos refractarios se relaciona con los diferentes niveles de adhesión de costra de *clinker*, tomando esto en consideración, en este caso particular, las magnitudes promedio de porosidad alcanzadas durante el desarrollo de este estudio son adecuadas y permiten una deseable adherencia de costra, en consecuencia, previenen que las sobrecargas térmicas afecten agresivamente a la cara caliente del ladrillo refractario.

Los resultados obtenidos para la resistencia a la compresión muestran una tendencia al incremento en magnitud con la adición de la fase es-

pinela. Asimismo, se observa que la máxima resistencia a la compresión en frío corresponde a la formulación 3S. Este comportamiento se explica en términos de porosidad, es decir, de acuerdo a los valores obtenidos, la formulación 3S registra el mínimo valor de porosidad, por lo cual es preciso recordar que a niveles más altos de porosidad tendremos una microestructura frágil, lo que se traduce en bajas resistencias mecánicas y, en sentido contrario, a más bajos contenidos de porosidad las propiedades mecánicas son mejoradas.

En forma general, se observa un incremento en las magnitudes del módulo de ruptura en frío y en caliente, debido a la adición del espinel. Además, se encontró que el contenido de espinel más favorable al alcanzar los valores máximos, tanto para el módulo de ruptura en frío como para el módulo de ruptura en caliente, fue el de la formulación 2S (2.5 % en peso de espinel).

En la tabla IV se señala que con la adición del espinel, el V módulo (la flexibilidad) aumenta. La formulación 2S resultó nuevamente la más favorecida de todas las formulaciones evaluadas en la presente investigación.

Tabla IV. Propiedades físicas de las formulaciones refractarias.

Tipo de formulación	1	2S	3S	4S	5S
Gravedad específica	3.6	3.6	3.6	3.6	3.65
Porosidad aparente (%)	3	4	4	4	
Densidad de Bulto (g/cm ³)	18.	17.	17.	18.	18.6
Resistencia a la compresión (Mpa)	4	2	1	1	
Módulo de ruptura en frío (Mpa)	2.9	3.0	3.0	2.9	2.97
Módulo de ruptura en caliente a 1260°C (Kg/cm ²)	4	1	2	8	
V módulo (Gpa)	39.	54.	56.	47.	49.3
	6	2	5	2	
	9.6	12.	11.	8.7	9.5
		7	6		
	59	144	126	116	121
	4.9	10.	9.2	5.3	5.5
		2			

Difracción de rayos-X

El estudio de difracción de rayos-X obtenido de cada formulación refractaria revela la presencia de las mismas fases antes de ser sinterizadas, esto implica que no hubo formación de nuevas fases. En el patrón de difracción de rayos-X de la formulación 2S no es posible detectar las reflexiones hkl correspondientes a la fase espinela, debido a la pequeña cantidad de espinel adicionada; sin embargo, mediante los análisis químicos se puede confirmar la presencia de ésta. La figura 2 muestra una comparación entre los patrones de difracción de las formulaciones sinterizadas, donde pueden ser apreciados los picos de intensidad del CaZrO_3 y el $\text{CaO}_{0.15}\text{ZrO}_{0.85}\text{O}_{1.85}$.

Análisis microestructural

La figura 3 muestra una micrografía por microscopía electrónica de barrido (MEB) de la microestructura de la formulación sin adición de espinel. Se observa una matriz homogénea formada por dos fases bien distribuidas. Por medio del microanálisis por EDS se identificaron magnesia (granos oscuros) y circonato de calcio (granos claros). A mayor aumento, se observó un excelente enlace entre el MgO y el CaZrO_3 .

Los resultados por análisis de MEB de las formulaciones con adiciones de espinel (2S, 3S, 4S y 5S) revelan, en la formulación 1, la presencia en la microestructura de granos bien distribuidos de magnesia y circonato de calcio como fases principales. El espinel magnesia-alúmina no fue identificado a bajos aumentos; sin embargo, a más alto aumento fue revelado que el espinel se ubica en los límites de grano entre las partículas de MgO y CaZrO_3 actuando como liga cerámica entre dichas fases (figura 4). El espinel fue localizado por difusión en esas zonas específicas de la microestructura, debido a que su temperatura de fusión es más baja que la de la magnesia y del circonato de calcio. Aunado a esto, un mecanismo que ayuda a la ubicación específica del espinel puede ser

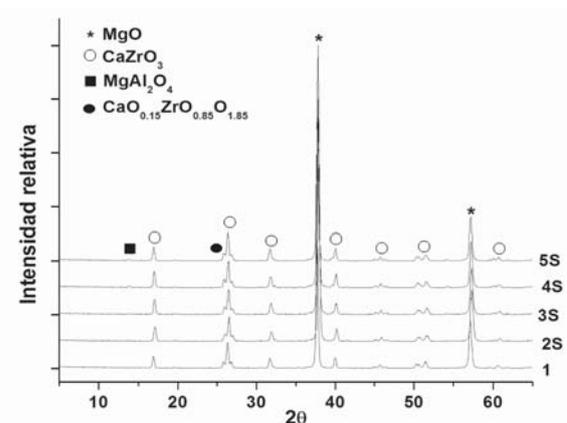


Fig. 2. Patrón de difracción de rayos-X de las formulaciones refractarias sinterizadas a 1650°C por siete horas.

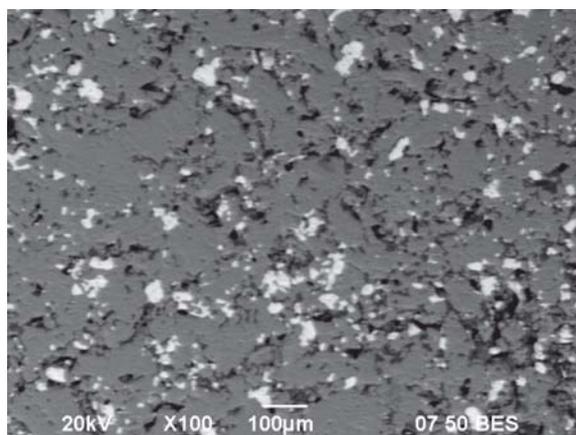


Fig. 3. Micrografía de la microestructura sinterizada de la formulación 1.

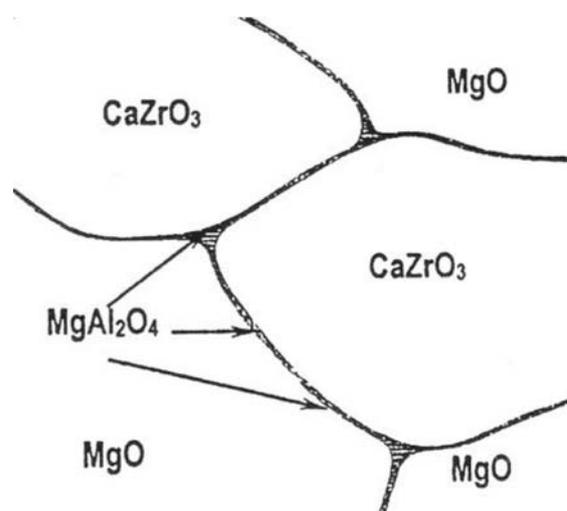


Fig. 4. Ilustración esquemática de la ubicación del espinel en los límites de grano entre las partículas de MgO y CaZrO_3 .

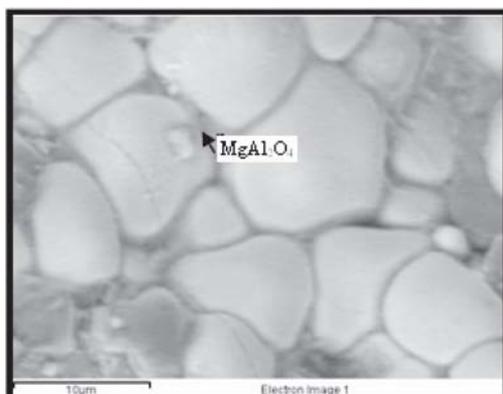
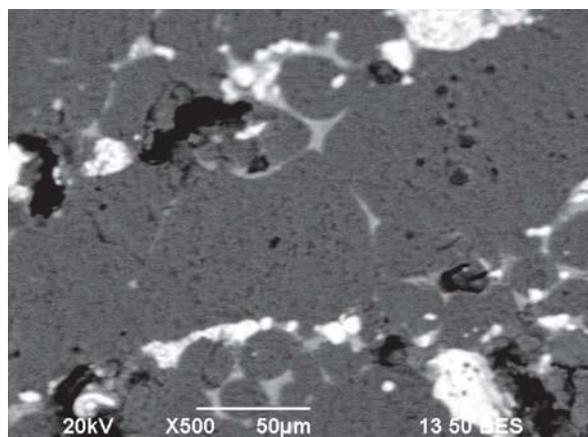


Fig. 5. Micrografía de la formulación 5S.

Fig. 6. Micrografía de la microestructura general ensayada con harina cruda para *clinker* de cemento a 1450°C durante cuatro horas.

atribuido al acomodamiento en esas zonas causado por el pequeño tamaño de partícula.

La figura 6 es una micrografía por MEB a gran aumento para la formulación 5S, en la cual la fase espinel se localizó en los límites de grano entre las partículas de la magnesia y el circonato de calcio, esto se corroboró por EDS.

Resistencia a la corrosión y adherencia de la costra

Los resultados obtenidos por las pruebas de ataque estático y dinámico para determinar la adherencia de costra en los ladrillos refractarios se presentan en la tabla V.

Tabla V. Ensayo de adherencia con harina cruda para *clinker* de cemento.

Formulación	Ensayo estático		Ensayo dinámico
	Distancia desde la cara caliente (mm)	Adherencia	Adherencia
1	9.0	Fuerte	moderado
2S	6.4	Fuerte	moderado
3S	5.6	Fuerte	moderado
4S	5.7	Fuerte	moderado
5S	5.7	Fuerte	moderado

En general, en todas las formulaciones estudiadas por la presente investigación, la cara caliente del ladrillo refractario no fue corroída por fases líquidas de *clinker*; sin embargo, una infiltración de color café penetró a una profundidad en el rango de 6 a 9 mm. Como se puede observar, con el aumento del contenido de la fase espinel la adhesión de costra disminuyó. Este comportamiento fue atribuido a la falta de adherencia de costra que tiene la fase de espinel. Además, secciones transversales de cada formulación provenientes del ensayo dinámico y estático fueron analizadas por MEB. De acuerdo a los resultados, se observó una despreciable densificación en la cara caliente sin evidencia de corrosión, esto a causa de la penetración de *clinker* líquido que llena algunos poros existentes en la microestructura. La figura 5 revela una densificación pequeña de la microestructura general que se presenta en todas las formulaciones, debido a la penetración de *clinker* líquido, pero no hay alteración del enlace $MgO-CaZrO_3$.

Conclusiones

Este estudio demostró que la adición de espinel magnesia-alúmina a la matriz de $MgO-CaZrO_3$ electrofundido/ MgO sinterizado mejora sus propiedades termo-mecánicas. Los análisis microestructurales revelan que el espinel fue ubicado en

los límites de grano entre las partículas de MgO y CaZrO₃, actuando como liga cerámica en dichas fases. La adhesión de costra fue moderada y una microestructura con despreciable densificación en la cara caliente resultó del ataque químico por harina cruda para *clinker*. Es de suma importancia aclarar que el enlace microestructural de MgO-CaZrO₃ permaneció inalterado. Este desarrollo resultó en un innovador ladrillo refractario básico con propiedades comparables a los productos comercialmente disponibles.

Resumen

Se presenta el desarrollo de un innovador ladrillo básico libre de cromo basado en la tecnología de MgO-CaZrO₃, electrofundido con adiciones de espinel para mejorar sus propiedades. Se determinaron las propiedades microestructurales, físicas, mecánicas y térmicas de la matriz de MgO-CaZrO₃ electrofundido con MgO sinterizado. Se realizaron ensayos de resistencia estáticos y dinámicos mediante ataque químico por harina cruda para *clinker* de cemento. Los resultados muestran que las propiedades termomecánicas de los nuevos ladrillos mejoran significativamente con el incremento de contenido de espinel. Los análisis microestructurales revelan que la fase espinel ayuda a desarrollar un fuerte enlace entre las fases de MgO y CaZrO₃.

Palabras clave: Refractarios, Circonato de calcio, Magnesita, Espinel, Hornos rotatorios.

Abstract

The development of an innovative chrome-free basic brick based on electrofused MgO-CaZrO₃ technology using spinel addition to improve its properties is presented. Microstructural, physical, mechanical, and thermal properties of electrofused MgO-CaZrO₃ matrix and sintered MgO were determined. Static and dynamic resistance tests by chemical attack of cement raw

constituents were carried out. The results showed that thermo-mechanical properties of the new brick significantly improved with increasing spinel content. Microstructural analysis revealed that the spinel phase aided to develop a strong bond between the magnesia and calcium zirconate refractory phases.

Keywords: Refractories, Calcium Zirconate, Magnesia, Spinel, Rotary Kilns.

Referencias

1. Álvaro Obregón, José Luis Rodríguez-Galicia, Jorge López-Cuevas, Pilar Pena, Carmen Baudín. "MgO-CaZrO₃ based refractories for cement kilns". Journal of the European Ceramic Society. 31 (2011):61-64.
2. Min Chen, Caiyun Lu, Jingkun Yu. "Improvement in performance of MgO-CaO refractories by addition of nano-sized ZrO₂". Journal of the European Ceramic Society. 27 (2007):4633-4638.
3. J.L. Rodríguez-Galicia, A.H. de Aza, J.C. Rendón-Angeles, P. Pena. "The Mechanism of corrosion of MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials by cement clinker". Journal of the European Ceramic Society. 27 (2007):79-89.
4. J.L. Rodríguez, Jorge López-Cuevas, C. Baudín, P. Pena. "Relationships between phase constitution and mechanical behaviour in MgO-CaZrO₃-calcium silicate materials". Journal of the European Ceramic Society. 24 (2004):669-679.
5. Sara Serena, María Antonia Sáinz and Ángel Caballero. "Experimental Determination and Thermodynamic Calculation of the Zirconia-Calcia-Magnesia System at 1600°C, 1700°C and 1750°C". J. Am. Ceram. Soc., 87 [12] 2268-2274 (2004).
6. S. Serena, M. A. Sáinz and A. Caballero. "The system Clinker-MgO-CaZrO₃ and its application to the corrosion behavior of CaZrO₃/MgO refractory matrix by clinker".

- Journal of the European Ceramic Society. 29 (2009) 2199-2209.
7. Serena S., Sáinz M.A., Caballero A. "Corrosion behavior of $MgO/CaZrO_3$ refractory matrix by clinker", Journal of the European Ceramic Society. 24 (2004):2399-2406.
 8. Contreras J.E., Castillo G.A, Rodríguez EA. "About the influence of electrofused $FeAl_2O_4$ in a refractory base on $MgO-CaZrO_3$ by sintering on this properties", UNITECR, Osaka, Japan, 2003.
 9. Kozuka H., Kajita Y., Tuchiya Y., Honda T and Ohta. S., "Further improvements of $MgO-CaO-ZrO_2$ refractory bricks", UNITECR, Kyoto, Japan, 1995.

Recibido: 27 de agosto de 2010

Aceptado: 7 de diciembre de 2010