fisicoquímica del sistema refractario-clínker en los hornos de cemento

FRANCISCO SORIA SANTAMARIA

Licenciado en Ciencias, Jefe de la Sección de Fabricación de Cemento del I.E.T. c.c

Conferencia pronunciada en Barcelona, el pasado mes de noviembre, con motivo de la II Reunión Técnica de la Sección de Refractarios de la Sociedad Española de Cerámica.

Introducción

La industria del cemento, como todas aquellas que su producto base se obtiene a altas temperaturas, dedica un interés especial al sistema de cocción.

La conservación de los hornos tiene una gran importancia, desde el punto de vista económico, por el elevado coste de su instalación, exigiendo mucha atención por dos razones: su gran tonelaje y las elevadas temperaturas creadas en su interior.

Como ya saben, para preservar su cubierta metálica, se revisten interiormente de un forro refractario, cuya misión principal es encauzar el fuego—evitando pérdidas caloríficas notables y elevando, en consecuencia, el rendimiento térmico—y dar origen, en segundo término, a las reacciones del crudo de cemento que, como sabemos, sólo tienen lugar a altas temperaturas.

En los últimos años han crecido las exigencias de trabajo de los materiales refractarios con aparición de los supercementos, materiales más altos en cal y que exigen, en consecuencia, mayores temperaturas para llegar a su sinterización perfecta.

Por este motivo, siendo ya un concepto de valor apreciable el considerar el coste de fabricación, los fabricantes de cemento, como usuarios de los materiales refractarios, están interesados en estudiar y conocer las condiciones que acortan la vida de estos materiales; conocidas éstas, podrán deducirse los complejos factores que orientarán en la fabricación de refractarios específicos para cada función en esta industria. Es muy posible que ciertas exigencias sean difíciles de lograr, pero ello representaría nuevos problemas que motivarían una vez más la necesidad de la investigación.

Dentro de la tecnología del cemento, en el campo de los refractarios existen las más variadas opiniones en cuanto a las propiedades o condiciones que deben reunir estos materiales para conseguir resultados afortunados, lo cual es explicable si consideramos la variedad de circunstancias, variables en cada caso, que concurren en el proceso de cocción.

En líneas generales, aun cuando en todo el horno—centrándonos ya en el rotatorio—existen problemas de refractario, donde las condiciones son más severas y los problemas más complejos es en la zona de sinterización. En esta zona, las materias primas en proceso de cocción permanecen de 15 a 20 minutos a 1.400-1.450° C y forman el clínker que desde ese momento empieza su período de enfriamiento.

La zona de sinterización se forra, normalmente, con refractarios extra-aluminosos o con refractarios básicos; la naturaleza del clínker de cemento (2/3 de cal y 20-30 % de fase líquida) obliga a este carácter básico del refractario por su menor reactividad.

En la marcha normal del horno el material a cocer provoca, normalmente, un pegamento al forro refractario formando una costra de clinker de varios centímetros de espesor y de cuya formación y permanencia depende, en gran parte, como veremos más adelante, la vida del revestimiento.

Destrucción química del ladrillo refractario

Como ya hemos dicho, la importancia técnico-económica del comportamiento de los refractarios en la zona de cocción de los hornos rotatorios de cemento es tal que, en los últimos años, se han publicado gran número de trabajos de técnicos e investigadores, tratando de destacar las propiedades más importantes del ladrillo. Todos ellos fijan una serie de ellas, generalmente las mismas, que en el estado actual de la técnica es poco menos que imposible reunir las dentro de un mismo material.

Entre ellas presenta un interés especial, y a ello vamos a dedicar nuestra atención, el comportamiento físico-químico del crudo en reacción frente al revestimiento. Como materiales de distinta naturaleza químico-mineralógica, una vez enfrentados a la temperatura de trabajo del horno, constituirán un sistema en evolución, cuyo final será la destrucción del refractario con pérdida de sus propiedades esenciales.

La corrosión química del ladrillo podemos decir que es la causa más general, importante y continuada del desgaste del revestimiento refractario. Su desarrollo dependerá de varios factores, entre otros los siguientes:

1.º **Naturaleza de los materiales** (ladrillo y agente agresivo).—Como regla general, ambos serán lo más análogos posible considerados desde el punto de vista químico, aunque esta regla pueda sufrir excepciones al poseer el ladrillo otras propiedades de tipo físico que atenúen el fenómeno de corrosión química.

2.º **Temperatura**.—Ya sabemos que la velocidad de reacción aumenta según una ley exponencial al crecer la temperatura, tal como enseñan las leyes de la Mecánica Química. Un aumento de temperatura, por otra parte, hace aparecer fases líquidas que favorecen considerablemente el ataque, al ser éste un medio más propicio a la reacción que el estado sólido e, incluso, formar parte en dicha reacción. Este es un peligro general en todos los ladrillos, pero, sobre todo, en aquellos que por su composición presenten eutécticos que proporcionan líquidos poco viscosos a temperaturas relativamente bajas.

3.º **Estructura física del ladrillo**.—Sabemos que los poros y fisuras son vías naturales de penetración de los agentes agresivos; la compacidad, por lo tanto, es un medio del que disponemos para luchar contra la corrosión.

La fase vítrea es siempre más débil que la cristalina frente al calor; esto debe considerarse al preparar la pieza refractaria.

4.º **Heterogeneidad físico-química del ladrillo**.—Esta es siempre perjudicial; este factor tiene importancia al considerar el aglomerante del ladrillo y los materiales para juntas.

Estudio de fases

Si queremos dar una interpretación físico-química al fenómeno de la corrosión, es obligado recurrir a los diagramas de equilibrio a altas temperaturas, basados en las reglas de las fases.

Estos diagramas, como sabemos, refiérense sólo a situaciones ideales—sustancias puras, atmósfera de reacción inerte, equilibrio según las leyes de la Mecánica Química, etc.—que, aunque distanciadas más o menos de la realidad, permiten, en principio, hacerse una idea de cómo acontecerá un fenómeno aún cuando sólo sea en su aspecto cualitativo. Con esto disponemos de una base muy útil para resolver, en primera aproximación, muchos problemas de corrosión a altas temperaturas, que la experiencia confirmará en último término.

La mayor parte de los procesos cerámicos y similares—el mismo cemento, por ejemplo—se encuentran en este caso; sus reacciones son incompletas y el resultado dependerá de las temperaturas alcanzadas y del tiempo de reacción principalmente.

Por eso, al aplicar estos diagramas a cualquiera de estos procesos, debemos considerar detenidamente las posibles diferencias entre las condiciones ideales y las reales. Por ejemplo, si nosotros consideramos un cuerpo cualquiera formado, para simplificar, a partir de materias primas que en su constitución presentan sólo tres óxidos, al calentar suficientemente la mezcla e, incluso, llegando a la fusión parcial, podremos dar la composición resultante haciendo uso de los diagramas. Es casi seguro que las fases observadas no corresponden cuantitativamente ni, a veces, cualitativamente, con los constituyentes encontrados microscópicamente en un producto comercial de la misma composición.

Vemos que, por desgracia, nos faltan resortes en la interpretación y éstos son los factores dinámicos de las múltiples reacciones que determinan el producto final. Los diagramas de equilibrio no hablan del camino recorrido para conseguirlo y, por lo tanto, no dan ninguna información acerca de velocidades de reacción tan difíciles de pre-

ver en conglomerados heterogéneos y en estados de agregación que oscilan del sólido cristalino al líquido fluido e, incluso, hasta el gaseoso. Si a ello sumamos otros factores, tales como viscosidad de los componentes líquidos, velocidad de disolución de sólidos y difusión de los materiales en su conjunto, comprenderemos que el final es difícil de predecir, el equilibrio difícil de lograr e, incluso, la homogeneidad del material dudosa de ser perfecta.

Por esto, insistimos que al hacer aplicación de los diagramas deben cuidarse mucho la relación entre las condiciones actuales y las ideales: temperaturas alcanzadas, tiempo de tratamiento, naturaleza de las impurezas, etc.

El sistema base de todos los estudios sobre refractarios y sus relaciones con las materias primas del clínker de cemento, en fase de reacción variable, es el de cinco componentes:

S-A-F-C-M,

el que, a su vez, lógicamente lleva consigo el conocimiento de otros más sencillos.

El diagrama S-C-A-F, de aplicación a refractarios aluminosos, está muy estudiado por los investigadores de cemento. Por otro lado, Rait y sus colaboradores han hecho estudios sobre aquellos diagramas que comprenden los refractarios básicos de magnesita, cromita, dolomita y forsterita.

Un punto importante en la observación de diagramas, es la temperatura a la que se forma el primer líquido fundido—que en la práctica suele ser un poco inferior al no considerar nuevos componentes que son las impurezas y que casi siempre rebajan el punto de fusión—y las cantidades desarrolladas en función de la temperatura; no deben de olvidarse las características de estos líquidos en lo que se refiere a viscosidad, composición, etc., y así, por ejemplo, los que proceden de ladrillos básicos son muy fluidos en relación con los que resultan en los materiales silíceos.

Esta fase líquida permite una mayor aproximación a las condiciones de equilibrio. Los refractarios se suelen fabricar a temperaturas por debajo de la completa fusión y son sólo sinterizados, es decir, calentados a temperaturas en las que sólo una pequeña porción de la masa se encuentra en estado líquido. Sin embargo, hay casos, como los ladrillos básicos, en que muchos autores suponen que su constitución puede deducirse de los datos de equilibrio.

En el ladrillo acabado, la fase vítrea—función del porcentaje de líquido en la sinterización—resiste menos la corrosión química que la fase cristalina y, en general, el mecanismo de ciertas propiedades físicas y de los fenómenos mecánico-destructivos se encuentran ligados con el estado de los componentes mineralógicos.

Sobre el clínker, como ya hemos dicho, se han hecho ya estudios muy completos sobre las fases presentes en las condiciones industriales de desequilibrio parcial en el sistema S-C-A-F.

Las relaciones ladrillo-clínker, interpretadas según los diagramas de fases, han sido estudiadas, teórica y prácticamente, por varios autores.

Lerch, por ejemplo, considerando los diagramas ternarios S-C-A y S-C-M, observó la superioridad química del forro de magnesita frente a los materiales silicoaluminosos; esta superioridad se refiere, fundamentalmente, a las temperaturas en que aparecen fases líquidas, atravesando zonas ternarias con eutécticos próximos de puntos de fusión bajos, en el caso de los materiales aluminosos. La escala en que se evidencia esto en la realidad, lo ponen de manifiesto los estudios microscópicos y roentgenográficos determinando los minerales formados en la zona de contacto ladrillo-clínker, como veremos más adelante.

Observamos en el diagrama de la figura 1 que los ladrillos aluminosos se encuentran en un desequilibrio peligroso frente al clínker y su corrosión sería brusca y continuada si no fuese por otras circunstancias que lo impiden—formación de costra, por ejemplo—.

Los ladrillos de magnesita, sin embargo (fig. 2), parecen muy estables teóricamente frente a los efectos de la fase vítrea del clínker, pero en la práctica no son tan inactivos como parece a primera vista; esta fase vítrea penetra en el ladrillo a través de los poros, y aunque no puede reaccionar químicamente en gran escala con la periclase (ni quizás con el ferrito magnésico en ella disuelto), sí puede hacerlo con la sustancia de fondo o intersticial, donde se encuentran las impurezas que no hemos considerado en el diagrama anterior.

Como ven, es difícil saber, en cada caso, hasta qué límites pueden aplicarse los diagramas de fases.

En todo caso, el tiempo necesario para llegar al equilibrio dependerá de varios factores; entre otros:

- a) Superficie de contacto entre los componentes del sistema.
- b) Medida en que se separan los productos de reacción una vez formados, dependiendo de la velocidad de difusión que, lógicamente, será mayor si el producto es fluido.

Fig. 3

- c) Energía de activación de los productos reaccionantes.
- d) Energía de combinación (con sus posibles influencias en la temperatura).
- e) Posible disociación del producto formado y extensión en que ocurre a la temperatura de trabajo.

Finalmente, siempre nos queda un consuelo: la formación de costra, de la que hablaremos después, y el gradual enfriamiento de la zona de contacto que frena esta velocidad de reacción, la cual, posiblemente, continuará, pero mucho más lentamente.

Mecanismo del ataque químico

Vista la posibilidad de la corrosión, vamos a extendernos un poco en el posible mecanismo del ataque.

La fase líquida del clínker se absorbe en los poros del refractario y, entonces, puede reaccionar con las fases constituyentes del mismo, siendo lógicamente la más susceptible la fase vítrea o líquida. Al ponerse en contacto los dos líquidos se mezclan por difusión, la velocidad de la cual crece exponencialmente con la temperatura y disminuirá al aumentar la viscosidad.

La fase líquida del clínker es, normalmente, más fluida que la fase vítrea del refractario, la cual, por lógica, debe ser viscosa para que el ladrillo tenga la resistencia mecánica requerida a altas temperaturas. Si esta fase líquida se diluye con la del clínker, la viscosidad total disminuirá y, eventualmente, el ladrillo caerá, o, si se trata de un horno rotatorio, la porción afectada será arrastrada. La fase cristalina se atacará más lentamente, en parte porque está rodeada de fase vítrea y, en parte, por ser más refractaria.

Supuesto este, el mecanismo del ataque, a igualdad de otras condiciones, las posibilidades de corrosión crecerán con la porosidad, pero ésta tiene limitada su reducción si tenemos en cuenta la necesidad de la resistencia al choque térmico con la que debe mantener un compromiso dicha porosidad. La selección de materias primas y las técnicas de fabricación de ladrillos tienen la palabra para aquilatar al máximo en este compromiso.

Refractarios sílico-aluminosos

Supongamos dos materiales con contenidos de alúmina del 35 y del 50 %, respectivamente (fig. 3). Si los cocemos para conseguir un estado similar de resistencia mecánica en frío y porosidad, a igualdad de otras circunstancias, habremos conseguido la formación de cantidades similares de fase líquida. Para lograr esto en el material más aluminoso, necesitaremos una temperatura T_1 superior a la T_2 para el otro material. En el equilibrio, las cantidades de líquido vendrán dadas por las relaciones $BC:AC$ e $YZ:XZ$.

A una temperatura de trabajo del ladrillo inferior a T_1 o T_2 , el aglomerante vítreo del ladrillo más aluminoso estará más superenfriado que el del menos aluminoso, y su punto de reblandecimiento será más elevado y, en consecuencia, más resistente a la carga a las altas temperaturas.

El caso sería el mismo para dos materiales de igual contenido en alúmina, pero con diferente tipo o cantidad de impurezas (álcalis, cal, óxidos de hierro, etc.): la fase líquida del ladrillo preparado con materiales menos puros tendrá una temperatura de reblandecimiento menor.

Ahora bien, como en el enfriamiento la fase vítrea puede desvitrificarse, en parte, un ladrillo frío puede dar una idea muy inexacta de sus condiciones a las temperaturas de trabajo; al elevar su temperatura de nuevo, las fases que han cristalizado se redisolven.

A una temperatura de trabajo T_1 , el ladrillo de 35 % de alúmina volverá a adquirir su relación líquido/sólido original de YZ/XY , pero en el de 50 % la relación será sólo de WZ/XW . Si existen impurezas, a una temperatura dada, la proporción de líquido será mayor en el ladrillo menos puro.

En resumen, los refractarios con mayor contenido de alúmina o con menor contenido de impurezas tendrán, normalmente, un aglomerante vítreo en menor proporción o con un punto de reblandecimiento más elevado, al someterlos a una temperatura de trabajo dada.

Hasta aquí hemos hecho un esquema simplificado aplicado sólo al ladrillo. Ahora bien, si tomamos en lugar del diagrama binario S-A, el ternario S-A-C, en el que con cierta aproximación pueden representarse simultáneamente el clinker de cemento y el refractario silicoaluminoso, comprenderemos todavía mejor la importancia de la fase líquida.

En la figura 4, la zona A representa la composición del cemento, y la B, un ladrillo de 60 % de alúmina con una pequeña cantidad de cal como impureza. Como en planta estos diagramas representan composiciones, es una técnica muy usada, como ya hemos dicho, trazar una línea que una las dos composiciones y anotar las isotermas de solidificación por las que atraviesa.

Para interpretar los hechos es mejor considerar las composiciones de las fases líquidas que entran en juego, supuesto que es muy instructivo considerar que el proceso de reacción ocurre en tres fases:

- 1.ª Penetración de la fase líquida del clinker en los poros del ladrillo.
- 2.ª Mezcla por difusión de este líquido con la fase líquida del ladrillo.
- 3.ª Reacción o solución por el nuevo líquido con las fases sólidas del ladrillo.

Estos procesos ocurrirán simultáneamente en alguna extensión, pero hay evidencia práctica, al menos con ladrillos básicos, de que está justificado este método deductivo.

La composición del líquido del clinker yace en el campo de cristalización primario del silicato tricálcico sobre la isoterma de 1500°C , puesto que de momento ignoramos las impurezas que rebajarían la temperatura de clinkerización.

La composición de la fase líquida del ladrillo puede considerarse en D, resultando un 20 % del ladrillo como fase líquida. Este porcentaje no se afecta muy directamente por el contenido de alúmina, pero sí por la temperatura de cocción, fijada indirectamente por el contenido de alúmina y las impurezas.

Si observamos el diagrama, AB en su porción estrecha a la isoterma 1400°C , pero CD (recta de unión de las dos fases líquidas) atraviesa esta área y pasa muy próxima a la isoterma 1300°C . Cuando el ladrillo absorba el líquido del clinker, la nueva fase líquida tendrá una composición que se encontrará en la zona rayada y señalada con la letra E.

El ladrillo contiene alrededor del 20 % de líquido. Si su porosidad es también del 20 % y los poros se llenan con la fase líquida del clinker, P representará la mezcla líquida resultante. La composición final del ladrillo, más la fase líquida del clinker será Q, intersección de BC y P-A₂S₃; al mezclarse los dos líquidos reaccionarán con la mullita, a la cual suponemos la fase sólida del ladrillo.

Fig. 4

La reacción de la mullita con el líquido P resultará en una mezcla de corindón sólido más un líquido de composición L, en las proporciones de, aproximadamente, 70 % de líquido y 30 % de sólido, al sobrepasar los 1500° C (exactamente 1512° C, punto de fusión del eutéctico L).

En la práctica, por la presencia de impurezas, se reducen las temperaturas de los puntos invariantes del sistema ternario.

De este modo, la «solubilidad» final del ladrillo es muy grande y la corrosión acentuada.

Refractarios básicos

Para estos ladrillos es más difícil hacer uso de los diagramas de fases. La característica más importante del sistema S-C-A-M es que gran parte del tetraedro está ocupado por el volumen de la fase primaria periclase, y los correspondientes planos isotermos marchan bastante paralelos hacia el punto que representa la fase líquida del clinker. Por otro lado, se ha encontrado experimentalmente que la solubilidad de la magnesia en la fase líquida del clinker es sólo del 5-6 % a 1400-1450° C.

Este efecto se demuestra ya incluso en el diagrama triangular S-C-M, donde el área de la periclase es grande y próxima al área de las composiciones del clinker.

La fase líquida en los ladrillos de magnesia se encuentra aproximadamente en la línea que une el silicato bicálcico con la forsterita, encontrándose el punto de solidificación más bajo en las proximidades de la monticelita (véase fig. 2).

En los ladrillos de cromo-magnesita la situación es más compleja, puesto que su representación adecuada requeriría un diagrama de cinco o seis componentes.

Estudio experimental del fenómeno de la corrosión química

Varios autores se han ocupado de estudiar los fenómenos que tienen lugar en la superficie del revestimiento refractario, después de usado en un horno rotatorio de cemento.

Las técnicas empleadas generalmente han sido la observación macro- y microscópica y el estudio roentgenográfico. En ladrillos de 40-45 % de alúmina, la zona de soldadura ladrillo-costra dio como fases resultantes el silicato bicálcico, la ghelenita y la anortita. En los del tipo 75 % de alúmina, resultaban abundantes cristales de ghelenita y masa vítrea.

Como se puede observar, esto está de acuerdo con las interpretaciones dadas con los diagramas de fases.

Mencionemos ahora dos casos, corrientes en la realidad de la práctica, en los que parece encontrarse resultados paradójicos si interpretamos los hechos con la base teórica desarrollada hasta el momento.

El primero hace referencia a dos refractarios aluminosos empleados en análogas circunstancias, el más bajo en alúmina de los cuales resistió más tiempo en uso que el alto que presentaba textura homogénea.

La explicación que da el autor de esa publicación es que en el primer caso el clínker provoca rápidamente un producto de reacción que penetra entre los gránulos de chamota en forma sinuosa, favoreciendo la adherencia al refractario no sólo del producto de reacción, sino también de la costra de clínker, rebajando la temperatura en la zona de contacto e implicando que la corrosión progrese velozmente. No ocurre lo mismo con el refractario de textura homogénea, en los que entre la costra y el refractario existe un estrato mucho más regular y uniforme que el anterior.

El autor de estas experiencias (doctor Gorla) atribuye mayor adherencia al hecho de que las líneas de isocomposición son sinuosas y no coinciden con las líneas isotermas y que, naturalmente, cuanto más diferentes sean estas líneas, la adherencia será más fuerte y el proceso de corrosión más lento.

Este autor, en sus estudios experimentales de fases ha observado una absorción preferencial de la magnesia respecto a la cal del clínker y ha individualizado la formación de una solución sólida ghelenita-akermanita y notable masa vítrea de idéntica composición.

El segundo caso, mencionado por otro autor italiano (doctor A. Cocco), relata el comportamiento de dos refractarios de composición química muy análoga, empleados en dos hornos contiguos en marcha normal y cociendo el mismo clínker. Su composición química era la siguiente:

Composición	Refractario A %	Refractario B %
SiO ₂	29,3	28,3
Al ₂ O ₃	67,9	66,9
TiO ₂	0,9	1,4
Fe ₂ O ₃ +FeO	1,75	3,2

El refractario A, en su estructura, presenta alrededor de un 50 % de un material, procedente probablemente de caolinita enriquecida en aluminio y una masa de fondo procedente de un material bauxítico muy rico en alúmina. En el empleo da un buen resultado y presenta una zona alterada de unos dos centímetros de espesor diversamente coloreada, cuyo estudio en el laboratorio dio los siguientes resultados:

Refractario no alterado.	Estructura normal.
	Estructura más homogénea.
	Gránulos de chamota (Corindón).
	Vidrio.
Zona de paso.	Corindón-Hexaaluminato cálcico.
	Masa amorfa y probable ghelenita.
	Anortita.
	Ghelenita.
	Ghelenita-C ₂ S—, fases no individualizadas.

Zona marrón:
 Silicato bicálcico.
 Fase no individualizada.
 Ghelenita.

Zona rosa:
 Silicato bicálcico (abundante).
 Material poco reflector, en general gelatinoso.

Zona verde:
 Silicato bicálcico.
 Material poco reflector gelatinoso.

Costra de clinker.

En la tabla siguiente se encuentran los análisis químicos de los tres estratos coloreados de la zona alterada:

COMPOSICION	% EN PESO		
	MARRON	ROSA	VERDE
SiO ₂	26,5	30,3	30,4
Al ₂ O ₃ com.	27	11	5
Fe ₂ O ₃	0,3	0,35	0,8
FeO	0,7	0,25	0,6
CaO	37,5	51,8	57
MgO	2,5	1,6	1,1
Alcalis	5	3	3

Es interesante observar microscópicamente la zona de paso entre el refractario alterado y el no alterado; el complejo presenta alrededor de siete componentes, de los cuales el más abundante es la ghelenita. La mayor parte de ellos no respetan las condiciones de equilibrio e, incluso, no pueden coexistir en equilibrio entre sí. Si recuece el material seis horas a 1400° C, el conjunto se reduce a dos fases: ghelenita (abundante) y masa vítrea.

El refractario B ha dado un resultado desastroso en su empleo. Al cabo de veinticuatro horas ha quedado casi destruido por el clinker, y hacia la zona caliente presenta una zona oscura de espesor no superior a 1 ó 2 mm.

En su estructura original se distinguen tres zonas: una primera, de gránulos de bauxita calcinada; otra, de gránulos de material silicoaluminoso, y la tercera, de una masa aglomerante de naturaleza silicoaluminosa también.

La estructura del refractario alterado se encuentra en la siguiente tabla:

Refractario no alterado.	Zona A.	Corindón.
	Zonas B y C.	Mullita y vidrio.
Zona alterada.	En el límite con el refractario.	Corindón-Mullita-Vidrio (más abundante que en el refractario no alterado).
		Corindón-Vidrio y pequeña cantidad de anortita.
	Hacia el exterior.	Ghelenita-Vidrio.
		Corindón. Ghelenita-Anortita.

Es interesante observar que en la zona de paso la fase vítrea aumenta a medida que nos acercamos al borde.

Fig. 5

Explicamos un poco este segundo caso sobre un diagrama ternario, S-C-A (fig. 5), donde representamos, de una parte, el cemento, y de la otra, la masa total del refractario (D) y la masa total del refractario excluido el corindón (B). De la observación experimental (véase cuadro anterior) resulta claro que no todos los componentes del ladrillo reaccionan simultánea y totalmente con el clínker.

Es evidente, que la composición del refractario que ha reaccionado para formar la zona del vidrio en el límite con la costra está comprendida entre las relaciones S/A de la masa total del refractario y la de esta masa excluida del corindón. Esto se confirma con dos hechos experimentales: de una parte, la falta de mullita nos dice que la parte del refractario compuesta de mullita y vidrio ha reaccionado, y de la otra, la presencia de corindón indica que la masa reaccionante no ha alcanzado todavía la relación S/A de la masa total del refractario. La misma consideración puede hacerse con la segunda capa, donde, además de ghlenita y vidrio, sigue existiendo corindón.

Este es, ciertamente, el último en reaccionar, y puede asegurarse que no llega a reaccionar del todo, como lo demuestran los gránulos de corindón encontrados en la costra, parcialmente arrastrados por la acción corrosiva del clínker sobre el refractario.

Veamos ahora las conclusiones a que se llegan para explicar el comportamiento tan distinto de estos dos refractarios.

Dadas las circunstancias tan iguales en la marcha de los dos hornos, debemos suponer que la causa está en el propio refractario. Una confirmación de esto son las pruebas realizadas en el laboratorio, que demuestran que el ladrillo B resiste más la acción corrosiva del cemento.

Para centrar el problema, comparemos la estructura de los dos refractarios. El **primero** está constituido por chamota de material arcilloso y bauxita calcinada como material aglomerante; el **segundo**, bauxita calcinada como material granular y material arcilloso como aglutinante. En otras palabras, tenemos dos refractarios en los que se han invertido el papel de los materiales empleados. A esto atribuye el autor del trabajo el mal comportamiento del refractario B.

En efecto, para el primer refractario podemos decir que el corindón, por su estado de división elevado, ha reaccionado rápida y totalmente, junto con el resto de la masa refractaria, al ponerse en contacto con el clinker. Esto ha conducido a una variación de la composición química de la superficie reaccionante a lo largo del segmento que une la relación S/A de la masa total del refractario con la composición del clinker.

En el segundo, las cosas ocurren de un modo muy distinto. Aquí, el corindón, al encontrarse formado por gránulos compactos, ha permanecido en gran parte como tal. De esto resulta que la composición de la masa reaccionante no se ha movido a lo largo del segmento que une la relación S/A del refractario con la composición del clinker, sino que se ha situado a lo largo de un segmento que une la composición del clinker con la relación S/A comprendida entre la de la masa total del refractario y la de esta masa excluido el corindón.

La consecuencia de todo esto puede deducirse de las observaciones experimentales y del examen del diagrama ternario S-C-A. En efecto, en el caso del primer ladrillo el segmento en que se sitúa la zona alterada pasa próximo al punto de composición de la ghelenita. Por lo tanto, se forma un porcentaje elevado de este compuesto, acompañado de una cantidad no muy elevada de fase fundida. En el segundo caso, el segmento que une las composiciones medias de las masas reaccionantes pasa próximo al eutéctico ghelenita-anortita (punto C).

Es evidente que en estas condiciones el porcentaje de fase fundida en las condiciones de trabajo es, lógicamente, elevada, como confirman las observaciones experimentales. Este vidrio dificulta la adherencia y, en consecuencia, el ladrillo permanece desnudo y se corroe rápidamente.

Formación de costra protectora del ladrillo refractario

Un aspecto importante en el buen funcionamiento de los hornos y en la estabilidad del revestimiento es la tendencia del clinker a adherirse al refractario, singularmente en la zona de sinterización.

Es casi general la opinión de que la formación de esta adherencia en la puesta en marcha de un horno es la base para la durabilidad y estabilidad de cualquier revestimiento, en tanto no se esté en condiciones de fabricar refractarios más perfectos y resistentes a las altas temperaturas y, sobre todo, a los procesos que tienen lugar durante el funcionamiento. Es decir, al forro refractario se le reserva la misión de soporte y la costra hace las veces de un verdadero revestimiento.

Sobre el mecanismo de formación de esta costra hay diversas opiniones, pero que pueden resumirse en dos procesos fundamentales: adherencia física y reacción química.

Unos autores (Heuenschild, por ejemplo) ven la causa de formación y renovación de la adherencia en un ciclo de solidificación y fusión del clinker con la oscilación periódica de la temperatura. Esta teoría se ve apoyada por el siguiente hecho: los ladrillos de magnesita ensayados con un clinker de laboratorio no se atacan, quedando aquél como una masa sinterizada en el fondo de la oquedad previamente preparada; sin embargo, en la realidad casi siempre se produce adherencia, lo que demuestra que la carga de clinker por sí sola desarrolla un poder aglomerante tal que se adhiere al ladrillo, aunque sólo sea por un fenómeno físico.

Spangenberg atribuye el fenómeno a una reacción química de la fase vítrea del clinker con el refractario. En los forros de chamota o extraaluminosos esto se da sin más, pero en los de magnesia es posible que sólo ocurra esto en ciertas composiciones favorables de crudo.

Según Mussnug, el factor decisivo para crear un revestimiento protector es la propia composición química del crudo, atribuyendo especial importancia a las relaciones S/A y A/F, deducidas del análisis del clinker. Al óxido manganeso se le considera englobado con los óxidos de hierro y no considera más componentes, aunque algunos, como álcalis y sulfatos, puedan perjudicar al forro si no hay suficiente costra formada.

Considera que los valores óptimos de estos índices son los siguientes:

Relación S/A de 2,5 a 3,5

Relación A/F de 1,8 a 2,3

La costra se altera en el sentido:

S/A costra crece 2,5-3,5 costra disminuye

A/F costra crece 1,8-2,3 costra disminuye

Si se mantiene el módulo silíceo, la costra crece al disminuir el módulo de alúmina, el cual tiene siempre una influencia más marcada que aquél.

Fig. 6

Más tarde, la tesis de Mussnug ha sufrido ampliaciones con los estudios de Konopicky, quien relaciona el estado físico del clínker en fase de sinterización con la composición químicomineralógica del mismo. De sus conocimientos en la investigación de sistemas distintos a los del cemento en movimiento rotatorio, y por analogía, deduce que sólo la «viscosidad» del crudo en fase de sinterización es causa de la formación de adherencias para una determinada zona de porcentajes de fase líquida, excluyendo las teorías de solidificación y adhesión química sobre el forro.

Con esta base y sus investigaciones en clínkeres comerciales deduce, gráficamente (fig. 6), los límites permisibles de fase líquida en cada caso, la cual es máxima para clínkeres ricos en silicato tricálcico (alrededor del 30 %), disminuyendo al crecer el porcentaje de silicato bicálcico. Es decir, los clínkeres ricos en bicálcico requieren menos fase líquida, obrando aquél como parte integrante de la misma, lo que se atribuye a su elevada tendencia a la recristalización por debajo del punto de fusión. Al crecer el contenido en óxido de hierro, disminuye la porción necesaria de fase líquida, explicable por provocar un descenso en la viscosidad de ésta.

Con todo, podemos decir que la formación de adherencia y sus características son función de la composición químico-mineralógica, tanto del crudo como del refractario y de su comportamiento con la temperatura, responsables ambos de la formación de fase líquida y de las características de la misma. En otras palabras, a cada composición de crudos—a igualdad de refractario—corresponde una temperatura determinada para que la incrustación se forme y otra para que desaparezca.

En ocasiones, estos «reblandecimientos» óptimos coinciden en una zona tan estrecha de temperatura que en la práctica puede no ser alcanzada o rebasarse, alternativamente, dentro de una revolución del horno. En estos casos, por desgracia, los límites de composición fijados por Mussnug y otros autores no siempre pueden manejarse fácilmente en la industria del cemento Portland, limitados a materias primas que se mueven entre índices muy estrechos y disponiendo sólo de variaciones cómodas en el límite de saturación en cal.

El refractario influye en el sentido de modificar los índices de composición óptimos y las temperaturas adecuadas para una buena adherencia, presentando interés, en este aspecto, por el modo en que reblandece con la temperatura y la presión. Es más, es posible que haya una relación tan estrecha entre los puntos típicos del ensayo de

reblandecimiento de refractarios (t_s y t_m) y la temperatura óptima de sinterización del crudo de cemento, que resultaría superfluo y hasta desventajoso emplear ladrillos de refractariedad elevada; hablamos, claro está, en el supuesto de buscar la formación de una adherencia estable.

En cada caso, se considerará como buen punto de referencia la temperatura de fusión más baja para las mezclas refractario-clinker molidos. Tschirky considera ésta de 1.250° C para los ladrillos de chamota (40 % de alúmina) y 1.400° C para los extraaluminosos (70 % de alúmina), ambas temperaturas inferiores a las de cocción de los clínkeres de hoy día. Para los ladrillos de magnesita resultaban temperaturas superiores a los 1.800° C, límite observable en el aparato de ensayo.

Según esto, el hecho de que haya fábricas con resultados satisfactorios empleando ladrillos de chamota se debe a que las condiciones de trabajo son tales que se forma un revestimiento de suficiente espesor y bien adherido, rebajando tanto la temperatura a su través, que la temperatura en el contacto ladrillo-costra es inferior a la temperatura de fusión más baja de las mezclas pulverizadas ladrillo-clinker.

Factores que modifican la adherencia

En primer término, la conducción del horno y el proceso de combustión son del máximo interés en la formación, conservación y destrucción de la costra. En este sentido, la experiencia confirma que la conducción del fuego con llama larga es más sencilla que con llama corta y más asequible para formar un buen revestimiento; esto se debe a que la oscilación de temperatura en un giro del horno dentro de una sección es más pequeña (fig. 7).

Lógicamente, para cada caso habrá un espesor óptimo y un espesor mínimo por debajo del cual siempre hay pérdida de revestimiento. Este fenómeno destructivo, gradual y lento, va unido a la dispersión térmica a través de la chapa del horno, segundo factor de gran importancia.

La transmisión de calor al exterior es pequeña para espesores grandes de refractario, llegando a impedirse la formación de costra por exceso de temperatura en su cara interna. El forro desnudo, expuesto a todas las acciones —llama, crudo, gases, etc.—, fundirá y desgastará rápidamente hasta reducirse a un espesor tal que por radiación exterior enfria en su cabeza y se produzca la soldadura y formación posterior, lo que sólo es posible con un gradiente dado de temperatura a través del revestimiento. La experiencia señala 15 cm como el espesor más ventajoso en el caso de ladrillos de chamota o aluminosos.

Resumiendo, podemos decir que la estabilidad de la costra y su relación con el refractario depende de dos tipos fundamentales de causas:

Unas intrínsecas, independientes de la marcha del horno, que son: los refractarios (calidad, espesor, etc.), los crudos (facilidad de sinterización, composición, etc.) y los combustibles (calidad de las cenizas, tipo de llama, etc.).

Otras accidentales, como son las paradas del horno, las irregularidades de la alimentación del crudo (composición físico-química y cantidades), los defectos en la instalación del revestimiento y los golpes de fuego y enfriamientos durante la marcha.

Como apreciar la corrosión química de un ladrillo refractario en el laboratorio

Como acabamos de ver, el ataque de un material refractario por un agente corrosivo, como es el clinker de cemento Portland en grado de sinterización, es el resultado de la superposición de una serie de fenómenos físicos, químicos y mecánicos, dependientes, a su vez, de otras condiciones exteriores, tales como temperatura, tiempo, atmósfera del horno, etc.

Al ser numerosos los factores que intervienen en el desgaste, al buscar un ensayo de tipo tecnológico trataremos de acercarnos a las condiciones prácticas manejando como variables, o dando más importancia, al grupo de factores que se consideran más influyentes en la marcha del fenómeno corrosivo; es la diferencia con los ensayos de investigación, en los que se tratan de separar estos factores, hacerles variar y sacar conclusiones sobre la teoría del fenómeno.

De un modo general, los factores más importantes en la destrucción química del ladrillo son:

- a) Las características físicas y químicas del refractario y del clinker.
- b) La velocidad de reacción entre el refractario y los componentes del clinker.
- c) La velocidad en la aportación de clinker a la zona de reacción.
- d) La velocidad en la eliminación de los productos de reacción.

TEMPERATURAS DE LA PARED INTERNA EN HORNO ROTATORIOS DE CEMENTO
CON ZONAS DE SINTERIZACION LARGAS Y CORTAS (SEGUN HAUENSCHILD)

Fig. 7

METODOS DE ENSAYO DE LA CORROSION QUIMICA DE REFRACTARIOS

Fig. 8

De acuerdo con esto, existe un primer método de ensayo que trata de destacar sólo las características físico-químicas del sistema clínker-refractario; consiste en preparar mezclas pulverizadas de refractario y crudo de cemento en varias proporciones y determinar el punto de fusión o las características de reblandecimiento de las mismas.

Este método permite, evidentemente, determinar la temperatura mínima a la que el refractario y el clínker forman productos fusibles, pero no da ninguna indicación en cuanto a la influencia de las características físicas del refractario en el fenómeno de la corrosión.

Los demás métodos de ensayo conocidos, tratan de medir, para un refractario y un material de ataque dados, el grado de desgaste del material después de un cierto tiempo de tratamiento a una temperatura o temperaturas dadas.

Dentro de estos últimos, un primer grupo de métodos tratan de examinar sólo el fenómeno de la corrosión, sin ocuparse para nada de la acción mecánica ejercida por el movimiento de la sustancia de ataque (en nuestro caso el clínker), es decir, considerando sólo el factor velocidad de reacción refractario-clínker, como resultante de una serie de procesos físicos y químicos. Entre ellos se encuentran el método del crisol y el ensayo de la pastilla, los cuales tienen lugar en defecto de material de ataque y dan una importancia preponderante a la velocidad de absorción de las fases líquidas.

En este mismo grupo de ensayos tenemos el método de inmersión en exceso de escoria fundida, pero suponemos que tiene poco interés en el caso que nos ocupa.

En un segundo grupo de métodos se encuentran aquellos que consideran de un modo especial las velocidades de aportación y eliminación de materiales en la superficie del ladrillo refractario, los cuales son siempre métodos en exceso de escoria; el de inmersión con circulación y el de pared inclinada con insufiamiento de escoria.

En la figura 8 se reúnen esquemáticamente todos los métodos de ensayo citados anteriormente.

De antemano, es difícil fijar cuál es el método más adecuado y menos comparar sus resultados con los que se obtendrían en la práctica industrial; máxime si tenemos en cuenta la variedad de sistemas de hornos existentes, las diferencias de composición químico-mineralógica de las materias primas y su dosificación, las de los combustibles empleados y, finalmente, ese factor que es el hombre, que tanto puede decidir en la buena marcha de la instalación.

Lógicamente parecen interesantes, aunque sólo sea parcialmente, los ensayos del crisol y de la pastilla, junto con el que estudia las mezclas pulverizadas de ladrillo y clínker. Los primeros, para conocer el comportamiento del ladrillo como unidad estructural frente a la invasión (impregnación) y adherencia de los componentes del clínker, y el segundo, como índice de orientación en la formación y estabilidad de la costra protectora.

En último extremo, los resultados deben complementarse con la experiencia del usuario en los distintos materiales y la colaboración de los fabricantes para la preparación de los materiales adecuados a cada caso.

umen

Se mencionan rápidamente las necesidades exigidas por el refractario en un horno de cemento, centrándose, de un modo especial, en la resistencia a la corrosión química y los factores que la afectan.

Más tarde, se hace un breve recordatorio a los diagramas de fases aplicados al sistema refractario-clínker, destacando las precauciones que deben llevarse en su aplicación práctica.

Se expone, más adelante, el posible mecanismo del ataque químico, extendiéndose, principalmente, en los refractarios aluminosos, para los que se mencionan los hechos experimentales observados en distintos casos de la práctica industrial. A todo ello se le da una justificación teórica para confirmar el interés de estos estudios de laboratorio.

Como consecuencia de lo anterior surge la necesidad de una costra protectora, cuyo mecanismo de formación se explica con las más diversas opiniones de tipo físico, químico o físico-químico.

Finalmente, se exponen los métodos de trabajo de laboratorio que nos pueden dar alguna idea, "a priori", del mecanismo de la corrosión química del refractario en los hornos de cemento.

Bibliografía

- S. M. BRISBANE y E. R. SEGNET: "Transactions of the British Ceramic Society", 56, núm. 5, mayo 1957, pág. 237.
- A. COCCO: "Il Cemento", 55, núm. 10, oct. 1958, pág. 15.
- L. DALMAU: "Acero y Energía", números 84 (1957), 86 y 90 (1958), y 100 (1960).
- J. M.^a FERRER: "Cemento-Hormigón", núm. 198, sept. 1950, pág. 266.
- C. GORIA: "L'Industria Italiana del Cemento", XXIII, num. 2, febrero 1953, pág. 31.
- L. HALM: "Silicates Industriels", 17, núm. 3, marzo 1952, pág. 77.
- L. HALM: "Documentation métallurgique de la Société de l'Industrie Minérale", núm. 3, julio-agosto-septiembre, 1951.
- F. P. HALL y H. INSLEY: "Phase Diagrams for Ceramists". American Ceramic Society, 1947, Columbus (Ohio).
- R. HAUENSCHILD: "Zement", 31, 1942, pág. 225.
- L. G. HUGGETT: "Transactions of the British Ceramic Society", 56, núm. 3, marzo 1957, pág. 87.
- J. JAMAIS: "Silicates Industriels", XXVI, núm. 1, enero 1961, pág. 25.
- K. KONOPICKY: "Zement-Kalk-Gips", 4, núm. 9, sept. 1951, pág. 240.
- F. M. LEA y T. W. PARKER: "Building Research Station, Technical Paper", núm. 16, 1935.
- K. LERCH: "Ber. Deut. Keram. Ges.", 25, 1944, pág. 1.
- G. MUSSGÜD: "Materiales, Maquinaria y Métodos para la Construcción", 1, núm. 4, marzo 1957, pág. 3.
- J. A. PASK: Comunicación privada, enero 1961.
- J. R. RAIT: "Basic Refractories", Iliffe and Sons, Ltda., 1950, London.
- F. SORIA: "Informes de la Construcción", núm. 63, agosto-septiembre 1954.
- F. SORIA: Instituto Eduardo Torroja de la Construcción y del Cemento, Monografía núm. 165.
- K. SPANGENBERG: "Zement-Kalk-Gips", 4, diciembre 1951, pág. 317.