

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DE LA SINTESIS DE FASES CIRCONATO
DE CALCIO Y MAGNESIA PARA SU USO EN
PRESENCIA DE ALCALIS A ALTA TEMPERATURA

POR

JOSE MARTIN HERNANDEZ RAMIREZ

T E S I S

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DEL 2002



1020148168



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



ESTUDIO DE LA SINTESIS DE FASES CIRCONATO
DE CALCIO Y MAGNESIA PARA SU USO EN
PRESENCIA DE ALCALIS A ALTA TEMPERATURA

UANL

POR

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

JOSE MARTIN HERNANDEZ RAMIREZ

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
T E S I S

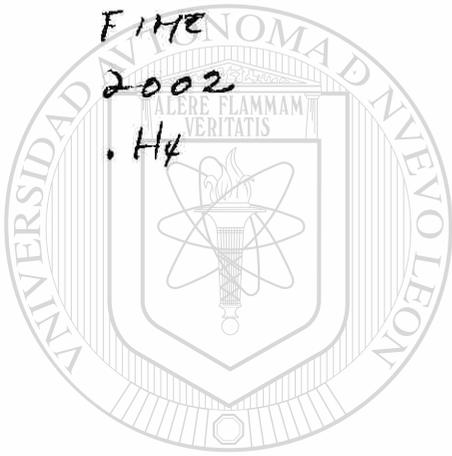
EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS DE LA INGENIERIA MECANICA
CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DEL 2002

977601

TH
25853
.H2
FIME
2002
.H4



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

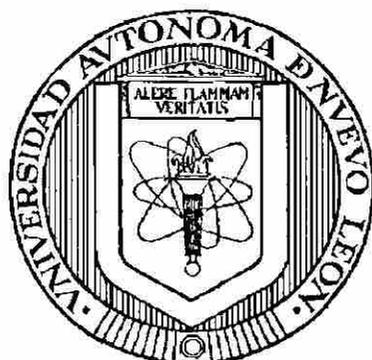


FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE FASES CIRCONATO DE CALCIO
Y MAGNESIA PARA SU USO EN PRESENCIA DE ÁLCALIS A
ALTA TEMPERATURA.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
POR

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
JOSÉ MARTÍN HERNÁNDEZ RAMÍREZ

T E S I S

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

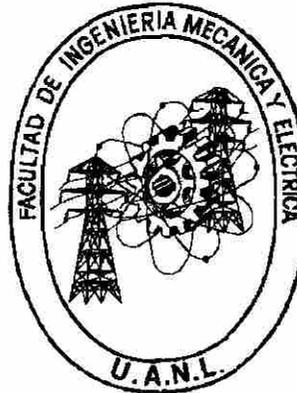
CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DEL 2002

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO



**ESTUDIO DE LA SÍNTESIS DE FASES CIRCONATO DE CALCIO
Y MAGNESIA PARA SU USO EN PRESENCIA DE ÁLCALIS A
ALTA TEMPERATURA.**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

POR

JOSÉ MARTÍN HERNÁNDEZ RAMÍREZ

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

T E S I S

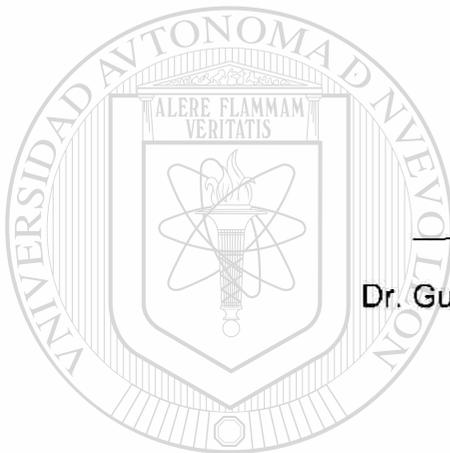
**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS DE LA
INGENIERÍA MECÁNICA CON ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

CD. UNIVERSITARIA

AGOSTO DEL 2002

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "Estudio de la síntesis de fases circonato de calcio y magnesia para su uso en presencia de álcalis a alta temperatura", realizada por el alumno José Martín Hernández Ramírez, matrícula 077741, sea aceptada para su defensa como opción al grado de maestro en ciencias de la ingeniería Mecánica con especialidad en materiales.



El Comité de Tesis

Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Coasesor

Dr. Tushar Kanti Das Roy

Coasesor

Dr. Carlos J. Lizcano Zulaica

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

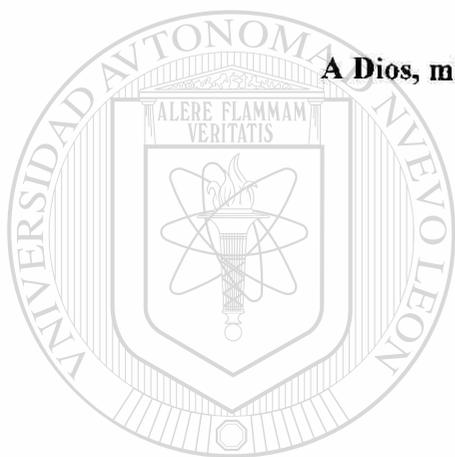
Vo.Bo

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Post Grado

San Nicolás de los Garza, N.L. Junio de 2002

DEDICATORIA

A Dios, mi Familia, mis amigos y a mis maestros



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

AGRADECIMIENTOS

A la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la U.A.N.L. y al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo en mis estudios de maestría.

Al Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez por el apoyo brindado a este trabajo y compartir sus conocimientos y tiempo.

A los revisores del presente trabajo Dr. Tushar Kanti Das Roy y el Dr. Carlos Lizcano Zulaica por sus valiosos comentarios en la redacción del presente trabajo.

A el apoyo de la Facultad de Ciencias Químicas a Hugo Fonseca y a Miguel Meléndez

A la empresa Dolorey del Grupo Peñoles por el apoyo técnico en la elaboración de las probetas.

A todos y cada uno de los Doctores que conforman el cuerpo docente del Programa Doctoral en Ingeniería en Materiales por compartir sus conocimientos, su tiempo y su particular forma de ver la vida.

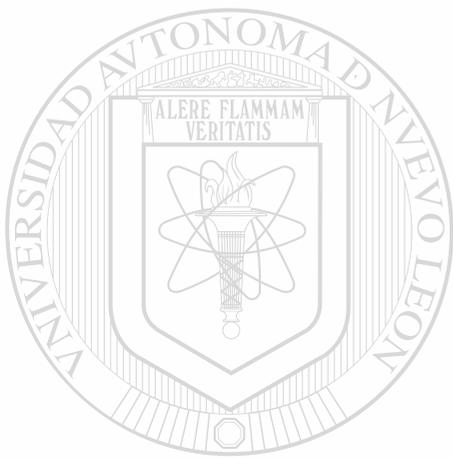
A mis compañeros de estudio por compartir su amistad y sus conocimientos.

A mi familia quien siempre me apoyo en este proyecto, en especial a mi Padre y a mi Madre.

Índice

Prefacio	
Capítulo 1. Resumen	1
Capítulo 2. Introducción	2
Capítulo 3. Objetivo	4
Capítulo 4. Hipótesis	5
Capítulo 5. Antecedentes	6
5.1. clasificación de refractario	6
5.2. Materias primas para refractarios	8
5.2.1. La Magnesita	8
5.2.2. La Circonita	13
5.2.3. La Calcia	14
5.2.4. El Circonato de Calcio	15
Capítulo 6. Análisis de refractarios en hornos rotatorios para la fabricación de cemento	17
6.1. Refractarios actuales y sus características	17
6.2. Condiciones de aplicación	18
6.3. Caracterización de refractarios actuales de las zonas de alta temperaturas	23
Capítulo 7. Desarrollo experimental	28
7.1. Caracterización de materias primas	28
7.2. Caracterización de harina de clinker	38
7.3. Diseño de Experimentos	3
Capítulo 8. Resultados y Discusión	49
8.1. Análisis de probetas sinterizadas	49

Capítulo 9. Conclusiones y recomendación	65
Capítulo 10. bibliografía	67
Resumen Curricular	69



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

PREFACIO

En los principios de este tercer milenio, aún no nos dejamos de sorprender por la rapidez de los avances tecnológicos. Quizá en algunas áreas sean mas espectaculares que en otros, pero todos contribuyen al progreso de la humanidad para su beneficio.

Los altos índices de producción y la competitividad mundial, han alimentado la carrera por encontrar o mejorar a los materiales ingenieriles. Una de estas familias es la de los “materiales refractarios”. Estos imprescindibles materiales se encuentran en la producción de aceros y metales, vidrio, procesos termicos y en la fabricación de cemento. Es en esta última rama industrial donde se enfoca el presente trabajo. La producción de cemento es una de las industrias de mayor importancia en Monterrey. Su impulso social y económico es considerable. La participación del cemento mexicano en los mercados internacionales es cada día más notable.

No es sorprendente observar los grandes esfuerzos de la industria del cemento en desarrollar mejores productos y procesos.

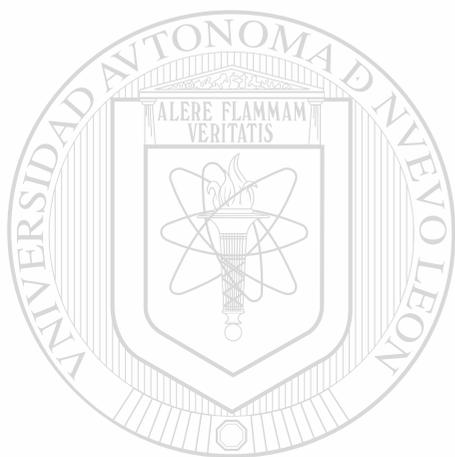
El desarrollo de nuevos y mejores refractarios ha sido una gran motivación para el presente trabajo. Una completamente nueva formulación basada en calcia (CaO) y circonia (ZrO_2) para producir materia refractaria es propuesta en el presente trabajo. Las relaciones de mezclas con la factibilidad para producir refractarios con aplicación en los hornos industriales ha sido determinada. Una de estas aplicaciones es en hornos para la producción de clinker para cemento. Donde los ladrillos refractarios en las zonas de alta temperatura sufren de altos niveles de deterioro a causa del contacto con compuestos alcalinos. El desarrollo de los refractarios aquí propuestos resuelven estos problemas.

Sin duda, los resultados obtenidos en este trabajo abren varias posibilidades para líneas de investigación que permitiría desarrollar tecnología a corto alcance. Es un placer observar el entusiasmo de jóvenes investigadores dedicados a la investigación científica y al desarrollo industrial, entusiasmo que ha quedado plasmado en el presente trabajo.

Alberto Pérez

Ciudad Universitaria

Julio 2002



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

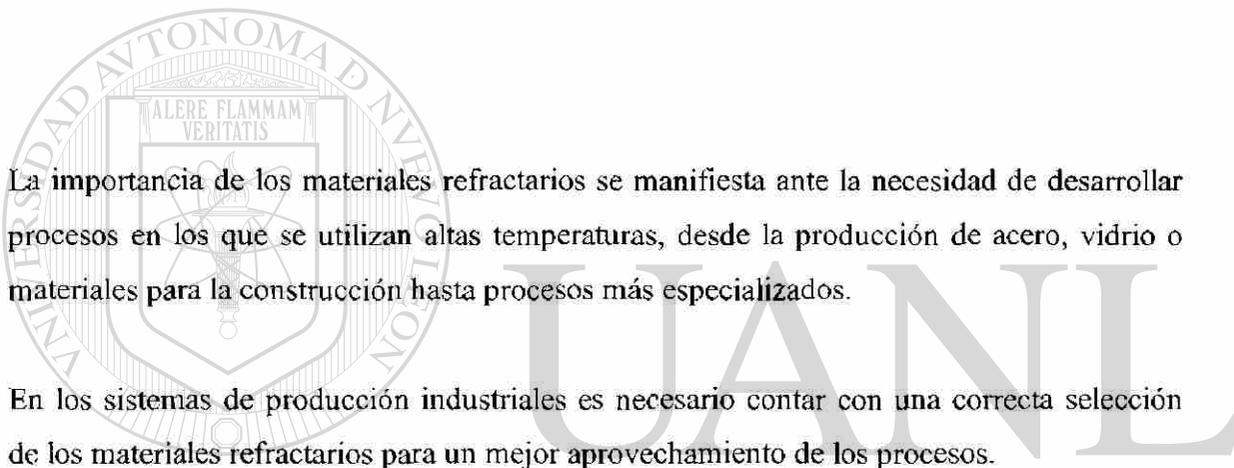
Capítulo 1

RESUMEN

Las agresivas condiciones de operación de los hornos rotatorios para producción de clinker para cemento en las zonas de alta temperatura, exigen el desarrollo de nuevos productos refractarios que mejoren la vida útil de los usados actualmente en dicha zona. En este trabajo se desarrollaron formulaciones con óxidos refractarios, con la finalidad de obtener fases refractarias con propiedades adecuadas para ser usadas en los hornos rotatorios para la producción de clinker. Se usaron materias primas de Calcia (CaO), Circonia (ZrO₂) y Magnesia (MgO) de alta pureza (99%). Se diseñó una matriz de experimentos en el que se varía la relación ZrO₂/CaO con la finalidad de sintetizar la fase Circonato de Calcio (CaZrO₃) a distintas concentraciones, a la vez que se variaba la concentración de MgO. Probetas fueron sinterizadas en un horno túnel industrial a 1650 °C durante 72 horas. Posteriormente, muestras de cada formulación fueron atacadas con materia prima para la producción de clinker, conocida como harina para clinker, a 1300 °C durante 4 horas. Las muestras finales con ataque y sin ataque fueron analizadas mediante DTA, TGA, DR-X y SEM. Con los resultados se concluye que composiciones con una relación $1 < \text{ZrO}_2 / \text{CaO} \leq 2.33$ presentan factibilidad técnica para desarrollar una nueva tecnología de productos refractarios, ya que esta formulación presentó mejor estabilidad química y térmica que aquellas con una relación ≤ 1 . Las formulaciones con una relación $\text{ZrO}_2 / \text{CaO} > 2.33$ presentan buena factibilidad técnica, pero su alto contenido de Circonia elevaría demasiado los costos de producción. La variación de MgO en las formulaciones no alteró los resultados obtenidos en las pruebas realizadas.

Capítulo 2

INTRODUCCIÓN



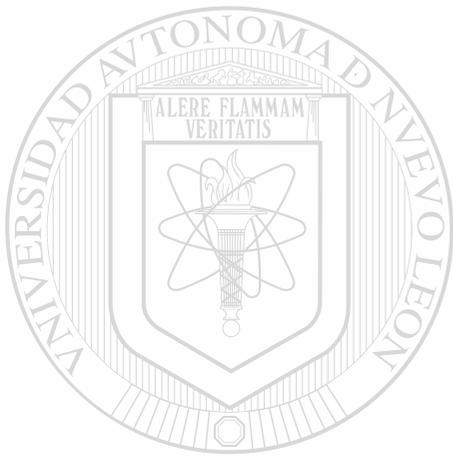
La importancia de los materiales refractarios se manifiesta ante la necesidad de desarrollar procesos en los que se utilizan altas temperaturas, desde la producción de acero, vidrio o materiales para la construcción hasta procesos más especializados.

En los sistemas de producción industriales es necesario contar con una correcta selección de los materiales refractarios para un mejor aprovechamiento de los procesos.

En la producción de materiales para la construcción, principalmente el cemento, es necesario utilizar algunos tipos de hornos sometidos a esfuerzo mecánico de manera constante, tal es el caso de los hornos rotatorios, en los cuales los refractarios no sólo se ven sometidos a esfuerzos de fatiga sino que también son atacados por abrasión de la materia prima y soportar el ataque químico de los álcalis de la misma.

El desarrollo tecnológico en los hornos rotatorios para la producción de clinker para cemento a impulsado a realizar una investigación sobre los ladrillos refractarios para mejorar las propiedades de éstos y así favorecer a la industria mejorando la producción de cemento.

Los principales adelantos realizados en este respecto, se han enfocado en los ladrillos de la zona de alta temperatura (1450°C); la abrasión, el ataque de álcalis, los esfuerzos mecánicos y termo mecánicos, son algunos ejemplos de las condiciones a las que se ven sometidos los ladrillos, en este trabajo se estudia el sistema MgO-CaZrO₃ para obtener fases refractarias, que presenten propiedades adecuadas para su aplicación en las zonas de alta temperatura de los hornos rotatorios para producción de clinker para cemento.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

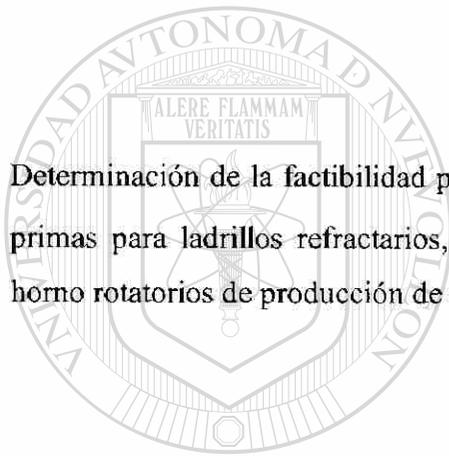


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 3

OBJETIVO

Determinación de la factibilidad para usar fases del sistema $\text{MgO} - \text{CaZrO}_3$ como materias primas para ladrillos refractarios, que se apliquen en la zona de alta temperatura de los horno rotatorios de producción de clinker para cemento.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

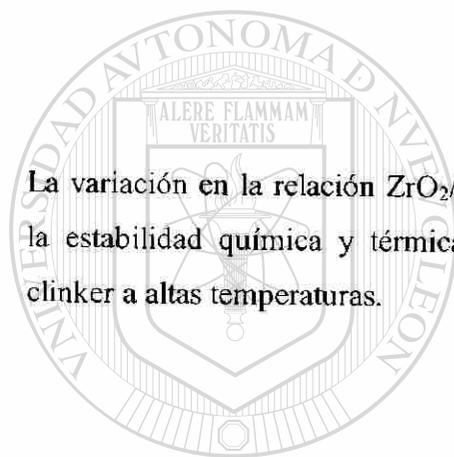
®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 4

HIPÓTESIS

La variación en la relación ZrO_2/CaO y de MgO en el sistema $MgO-CaZrO_3$ influye sobre la estabilidad química y térmica de un producto refractario, durante la producción de clinker a altas temperaturas.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 5

ANTECEDENTES

5.1. Clasificación de Refractarios

Los materiales refractarios son materiales inorgánicos no metálicos resistentes al calor, que proveen estructura o revestimiento para equipo térmico. Además de la resistencia a los esfuerzos térmicos y otros fenómenos físicos inducidos por calor, los refractarios son usualmente requeridos para resistir el desgaste físico y la corrosión por agentes químicos.

Los refractarios se utilizan en la mayoría de los procesos en los cuales un material debe de estar sometido a un trabajo térmico, o para realizar su fusión o la obtención de alguna materia prima. Por citarse algún ejemplo se puede decir que la producción de acero, la del cemento, es indispensable la participación de los refractarios en los hornos. Por lo tanto el estudio de los refractarios es de importancia preponderante pues sin ellos sería imposible la realización o la obtención de los materiales necesarios para cualquier proceso.

Se ha encontrado que combinaciones de materiales básicos con anfóteros resultan en productos con propiedades refractarias altas.

En la tabla 5.1 se presenta una clasificación general de los refractarios, en esta clasificación podemos observar que los materiales refractarios Básicos tienen en todos sus casos algún contenido de Mg.

Tabla 5.1. Clasificación general de Refractarios [13]

Básicos	Cinco grupos a partir de su composición
	<ul style="list-style-type: none"> - Magnesita - Magnesita con Cromo - Magnesita con Espinel - Magnesita con Carbono - Productos Dolomíticos - Los que utilizan magnesita fundida.
Alta Alúmina	Conteniendo > 47.5% Al_2O_3 , Clasificado por el contenido de alúmina.
	<ul style="list-style-type: none"> - 50%, 60%, 70%, 80% Al_2O_3 (Todos con +/- 2.5%) - 85%, 90% Al_2O_3, (+/- 2%) - 99% Al_2O_3 (>97%) <p>Incluyendo Otros tipos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mullita - Alúmina - Cromo - Alúmina - Carbono
Arcillosos	Esencialmente Silicatos de Aluminio Hidratado
	<ul style="list-style-type: none"> - Súper desempeño (40 - 44% Al_2O_3) - Alto desempeño - Desempeño medio - Bajo desempeño - Semi-silica (18 - 25% Al_2O_3, 72 - 80% SiO_2)
Silicosos	$Al_2O_3 < 1.5\%$, $TiO_2 < 0.2\%$, $Fe_2O_3 < 2.5\%$, $CaO < 4\%$
	<ul style="list-style-type: none"> - Tipo A - Factor de flujo 0.5 o menor - Tipo B - Factor de flujo mayor a 0.5
Especializados	
	<ul style="list-style-type: none"> - Grafito / Carbono - Carburo de silicio - Circón y Circonia - Sílica fundida - Refractarios fundidos
Aislantes	Más comúnmente silicio y arcillosos.

5.2. Materias Primas para Refractarios

5.2.1. La Magnesita.

Las propiedades del MgO sinterizado o periclasa han sido explotadas por la industria como principales constituyentes de los ladrillos refractarios básicos, el punto de fusión de 2800°C le da una gran refractariedad, además de su resistencia mecánica y su estabilidad química lo hace una materia prima necesaria para el desarrollo de un ladrillo refractario. Pero este óxido es mezclado con otros compuestos produciendo materiales con distintas propiedades.

La magnesita se obtiene por cuatro métodos principalmente el proceso de obtención natural a partir de la Magnesita, el proceso de obtención a partir de la Salmuera, el proceso de obtención a partir de agua de mar y la obtención de magnesita natural quemada directamente.

En el proceso de obtención de MgO por flotación [15], la magnesita obtenida de las minas, la cual tiene un tamaño menor a 5mm, es alimentada a un circuito cerrado de trituración (molino de rodillos, un molino de bolas y un clasificador). El material es transferido a un acondicionador en donde se le añaden agentes de flotación, colectores y espumantes.

Los colectores son sustancias orgánicas con largas cadenas de hidrocarburos, un extremo de este es polar y tiene afinidad química con ciertos minerales definidos y su parte no polar es hidrofóbica, la cual hace contacto con el aire. Los espumadores son usados para hacer la espuma estable y capaz de retener la ganga del mineral que ha flotado en la superficie.

Cuando los materiales ya mezclados con los distintos agentes son agitados rompen las burbujas de aire y flotan a la superficie con la espuma. La espuma es separada mientras que la magnesita se mantiene en la pulpa con un contenido de humedad del 75%. Esta pulpa es asentada obteniéndose un flujo inferior con un contenido de humedad de 40 a 50%. Este flujo inferior es filtrado en filtros de disco reduciendo el contenido de humedad en 20%.

La humedad del concentrado es removida por la vaporización del agua en un secador rotatorio. Después el concentrado es calcinado en un horno de hogares múltiples y transportado a la prensa para el briqueteado. Estas briquetas son quemadas en un horno de lanza para la producción de magnesia calcinada. Este proceso se ilustra en el diagrama de la figura 5.1.

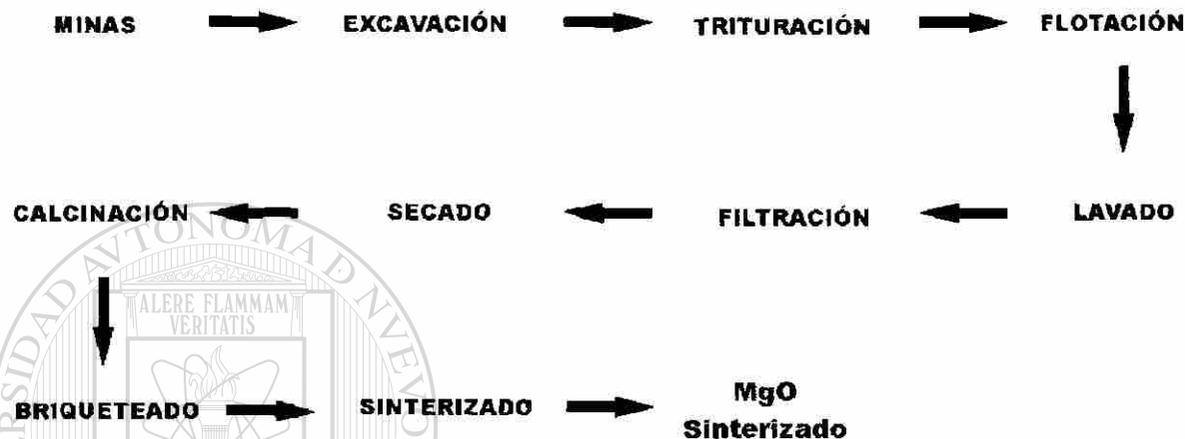


Fig. 5.1.- Diagrama de la obtención del MgO periclasa a partir de la Magnesita

En el proceso a partir de Salmuera [15] ($MgSO_4 + 2NaCl$) requiere la adición de dolomita ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$), que es calcinada para producir un material reactivo el cual presenta el hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2$ y el hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

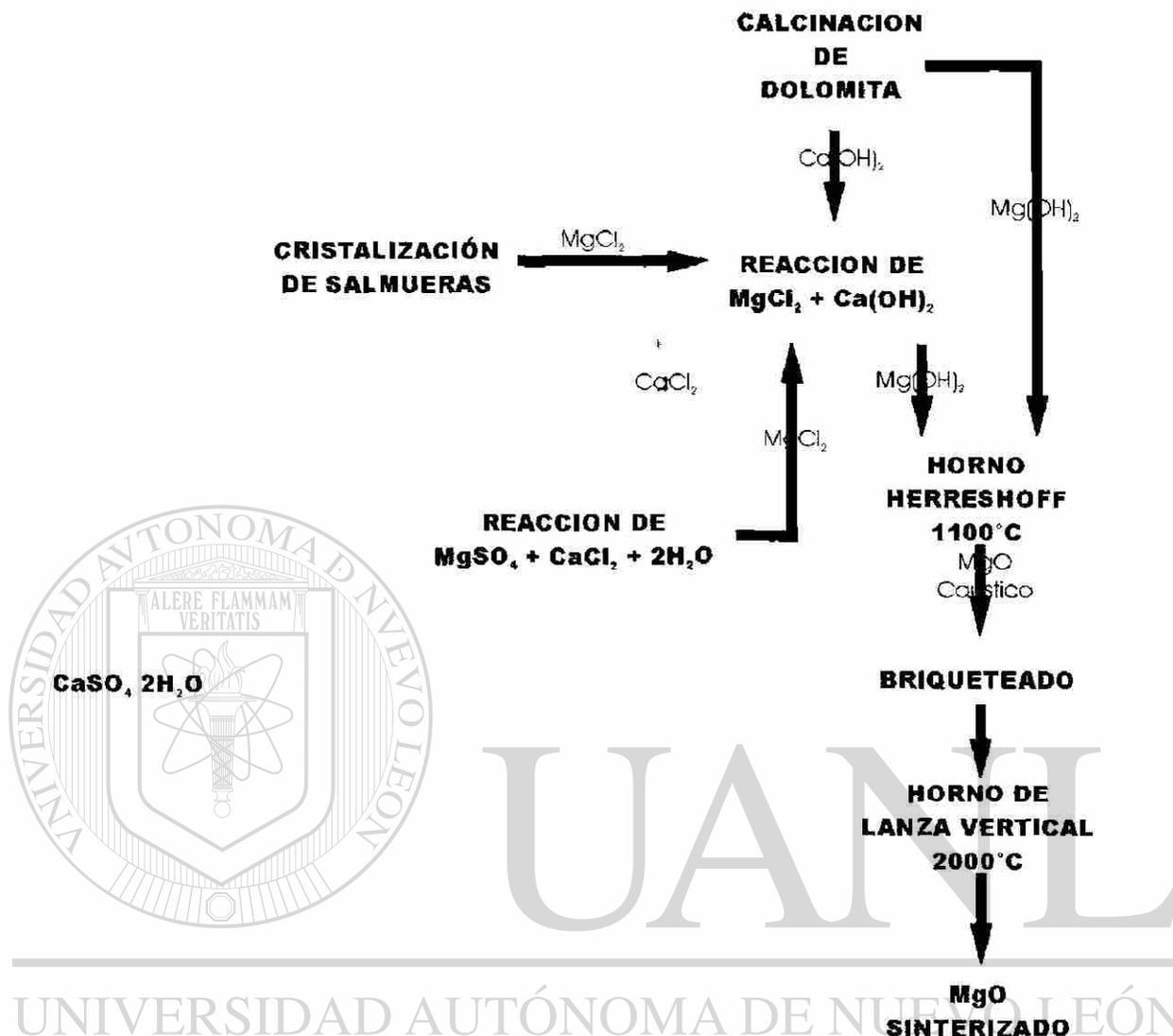
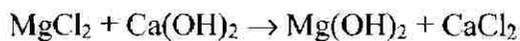


Fig. 5.2.- Diagrama de la obtención de MgO a partir de Salmuera natural con adición de Dolomita

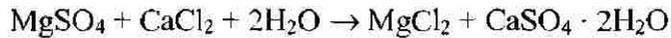
A partir de la cristalización de la Salmuera se obtiene el Cloruro de Magnesio ($MgCl_2$).



El Cloruro de Magnesio se hace reaccionar con el Hidróxido de Calcio obtenido de la dolomita, produciendo una fase sólida de $Mg(OH)_2$



El Cloruro de Calcio obtenido es tratado con salmuera agotada para obtener más Cloruro de Magnesio.



El cual es tratado con hidróxido de calcio para obtener mas hidróxido de Magnesio.

El hidróxido de Magnesio es quemado en un horno Herreshoff a una temperatura aproximada de 1100°C para obtener el MgO el cual es briqueteado y calcinado a una temperatura superior a los 1800°C en un horno rotatorio.

En la figura 5.2. se ilustra el proceso de extracción de MgO desde salmueras naturales y dolomita.

En el proceso en donde el MgO es obtenido a partir del agua de mar y piedras calizas [15], las piedras calizas son calcinadas en hornos rotatorios para obtener CaO el cual es apagado con licor obtenido de de tanques lavadores de hidróxido de magnesio, obteniendo hidróxido de calcio.

Por otra parte el agua de mar es tratada con ácido sulfúrico (H₂SO₄) para separar el CO₂ y evitar la formación de carbonatos, esta agua obtenida se hace reaccionar con la suspensión de hidróxido de calcio de donde por precipitación se obtiene el hidróxido de magnesio. El producto resultante es purificado por medio de tres lavadores retro alimentados donde se obtiene Mg(OH)₂ puro por asentamiento. Tras pasarlo por mallas de 25 micras se alimenta a un filtro rotatorio en donde el material filtrado es vuelto a introducir en los lavadores y el material retenido en los filtros puesto en un horno Herreshoff en donde se quema a 1100 °C para obtener MgO. Por último es briqueteado y quemado a muerte a 1800 °C en hornos rotatorios. En la figura 5.3 se ilustra este proceso.

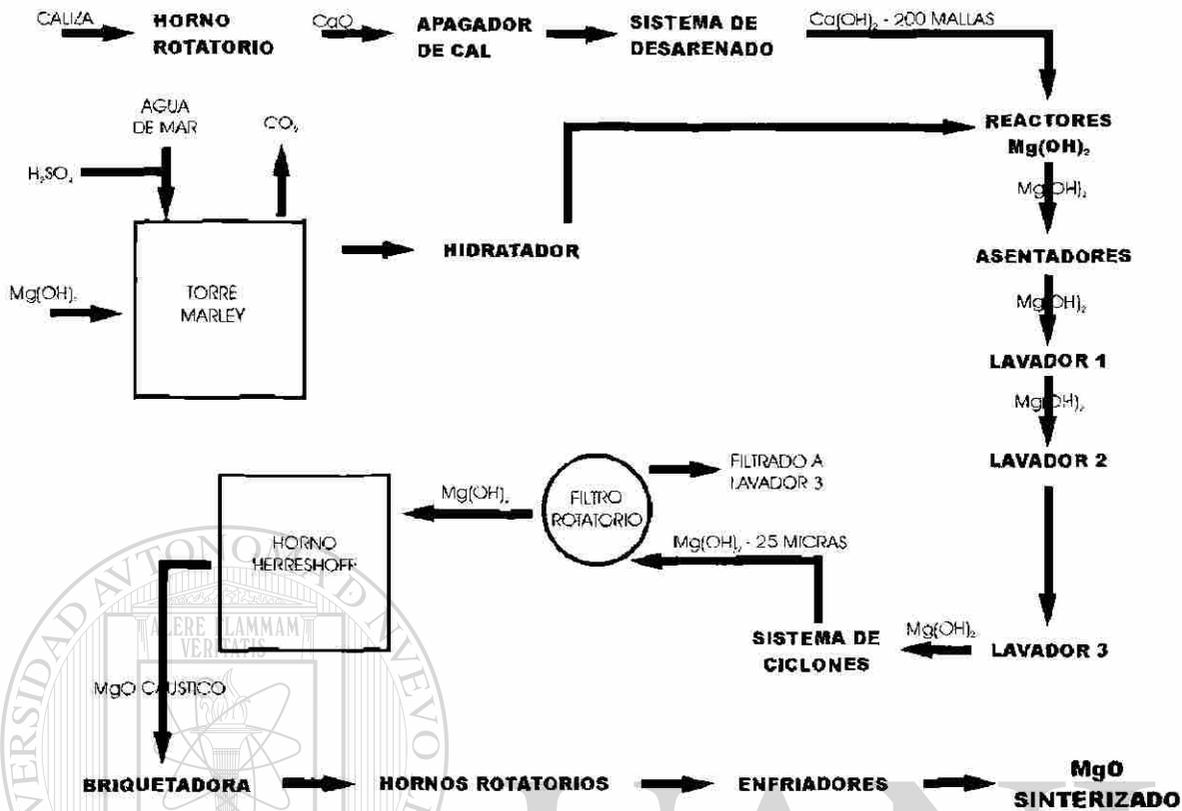


Fig. 5.3.- Diagrama de la obtención de MgO sinterizado a partir de agua de mar y piedra caliza.

En el proceso en donde el MgO es obtenida del quemado directo, el MgO natural es extraído directamente de la mina y pasada por un proceso de selección en donde se separa el MgO de las impurezas, una vez separado el MgO es triturado cribado e introducido en un hornos rotatorio o vertical en donde es quemado a temperaturas entre los 1700°C a 1800°C. En la figura 5.4 se ilustra el proceso.



Fig. 5.4.- Diagrama de la obtención de MgO sinterizado por el proceso de quemado directamente.

5.2.2.- La Circonia.

La Circonia (ZrO_2) es un material que cuenta con altas propiedades refractarias (Tiene un punto de fusión de $2680^\circ C$) y con una resistencia muy alta a la abrasión, al desgaste a la corrosión, etc. Lo cual lo pone en la mira como materia prima principal para el desarrollo de ladrillos refractarios. Su estructura cristalina es polimórfica, cambia a diferentes temperaturas de la siguiente manera:

Monoclónica <- ($1170^\circ C$)> **Tetragonal** <- ($2370^\circ C$)> **Cúbica**

Cúbica <- ($2680^\circ C$)> **Líquido**

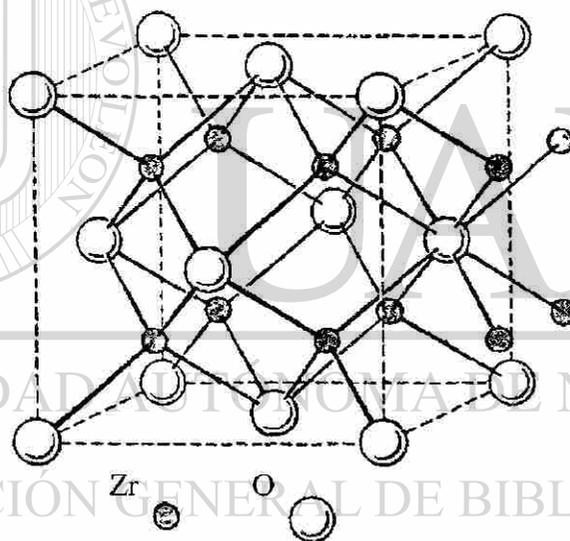


Fig. 5.5.- Estructura tipo fluorita de la Circonia [8]

Lo cual presenta un problema en su cambio de estructura de Tetragonal a Monoclónica, pues hay un cambio de volumen del 15%.

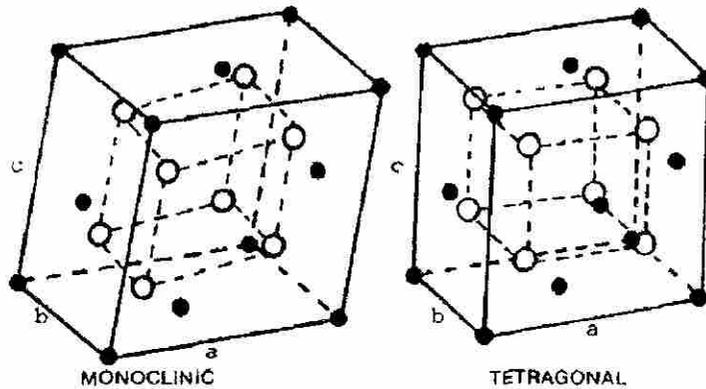


Fig. 5.6.- Cambio de estructura de Monoclínica a Tetragonal con un cambio en su volumen [8].

Para disminuir los efectos de este problema, a la Circonia se le agrega CaO , MgO , Y_2O_3 u otro óxido de tierras raras las cuales bajan las temperaturas de transición de la estructura Monoclínica y Tetragonal-Cúbica.

El conocimiento de la relación de fases en el sistema de circonia es de fundamental importancia para el conocimiento de la química y física de este óxido, pero es difícil de obtener debido a que a temperaturas menores de 1400°C , la reacción en el sistema circonia es lenta debido a la lenta difusión, precipitación y procesos de ordenamientos lentos por tanto es difícil de registrar, también los esfuerzos coherentes entre diferentes fases pueden influenciar la extensión de fases de campo y la fase meta-estable puede ser retenida a baja temperatura, por último a muy alta temperatura, la presencia de impurezas o la no estequiometría pueden influenciar el equilibrio [2].

5.2.3.- La Calcia (CaO)

La Cal es un material cerámico que tiene una temperatura de fusión de 2580°C como se puede ver en el diagrama de fases ilustrado en la figura 5.8, siendo la cal uno de los materiales cerámicos con tan alto punto de fusión sería visto como materia prima para la elaboración de refractarios, pero el CaO también cuenta con la característica de que no sinteriza.

Su estructura cristalina es del tipo estructura de roca de sal cúbica como se muestra en la figura 5.7.

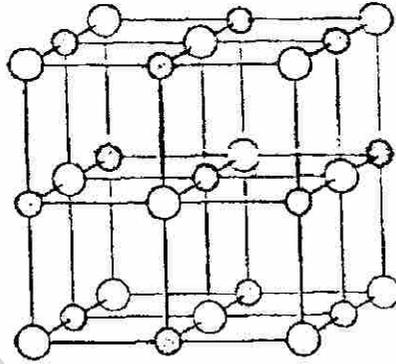


Fig. 5.7.- Estructura de roca de sal cúbica para el CaO y el MgO [2]

La Cal es altamente higroscópica, lo cual presenta un problema para la estabilidad física de un ladrillo sinterizado con contenido de Cal libre en su interior, pues la humedad atmosférica hidrata su contenido de cal provocando el desmoronamiento del ladrillo.

5.2.4.- El Circonato de Calcio (CaZrO_3)

En el diagrama de fases del sistema $\text{CaO} - \text{ZrO}_2$ se observa que a una relación de composición aproximadamente de 30% CaO , 70% ZrO_2 se forma la fase CaZrO_3 ; en la Figura 5.6 se presenta el diagrama de fase $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ en donde se identifica el área de formación del Circonato de Calcio. Esta fase no presenta el problema de polimorfismo al ser su estructura tipo Perovskita ortorrómbica (Figura 5.9).

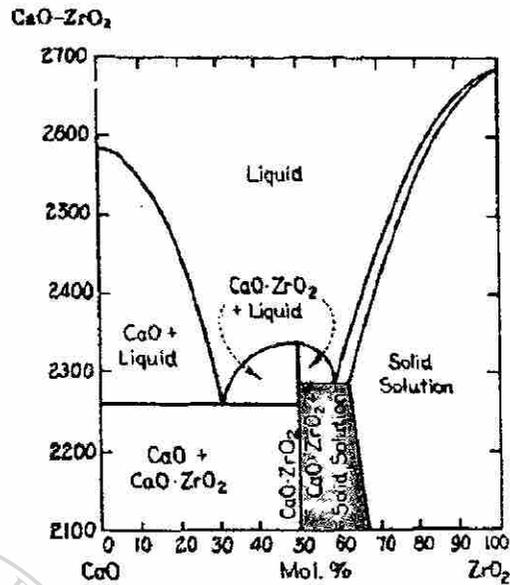


Fig. 5.8.- Diagrama de fases ZrO_2/CaO con el área de formación del $CaZrO_3$ señalada en azul [2]

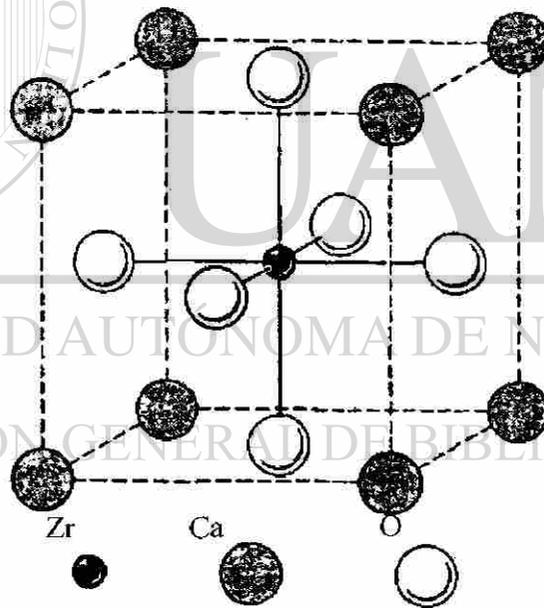


Fig. 5.9.- Estructura tipo Perovskita ortorrómbica del Circonato de Calcio [8].

Esta fase tiene un punto de fusión de $2300^{\circ}C$ además de tener buenas propiedades de resistencia a la abrasión. Este compuesto resulta ser un refractario ideal por sus propiedades refractarias así como su estabilidad química ante el ataque de los posibles productos álcalis que podrían infiltrarse en el cuerpo de un ladrillo refractario formado por este compuesto.

Capítulo 6

ANÁLISIS DE REFRACTARIOS EN HORNOS ROTATORIOS PARA LA FABRICACIÓN DE CEMENTO.

6.1 Refractarios Actuales y sus Características.

Uno de los más importantes ladrillos que se utilizaron en las zonas de alta temperatura para los hornos rotatorios para la producción de clinker para cemento fue el ladrillo Magnesita-Cromita, este ladrillo fue usado ampliamente en la industria del cemento debido a su resistencia mecánica, a su estabilidad volumétrica a altas temperaturas y a su alta resistencia a la corrosión por escorias básicas. Posteriormente se retiró de su uso industrial debido a problemas ecológicos que presentaba la Cromita por su toxicidad de lo cual se desprendió el uso del ladrillo Espinel ($MgAl_2O_4$), el cual mantiene propiedades atractivas para la aplicación.

El Espinel es un compuesto que obedece a la fórmula AB_2O_4 , en el caso de la producción de cemento el más usado es el aluminato de magnesio, $MgAl_2O_4$ cuyo punto de fusión es de $2100\text{ }^\circ\text{C}$. Sobre los ladrillos refractarios a base de espinel se ha llevado a

cabo mucha investigación para mejorar sus propiedades físicas, como la elasticidad, la resistencia mecánica y la porosidad.

Como se refirió en la introducción los ladrillos refractarios básicos han sido mayormente usados en la aplicación de recubrimiento para hornos rotatorios para cemento en su zona de alta temperatura.

Aún así es necesario continuar con la investigación de nuevas materias primas que mejoren las características del ladrillo refractario, tanto en sus resistencias mecánicas, como térmicas y químicas.

6.2 Condiciones de Aplicación

Los ladrillos cerámicos utilizados en el revestimiento de los hornos rotatorios están sujetos a diferentes factores que afectan la vida útil de estos mismos. Entre los esfuerzos mecánicos está la deformación del horno rotatorio por su propio peso ya que es un horno cilíndrico largo el cual está colocado con una ligera pendiente (Figura 6.1) por lo tanto al rotar el horno por su mismo peso y al peso de los materiales agregados éste sufre cierta deformación, provocando esfuerzos mecánicos en el ladrillo refractario del revestimiento interior.

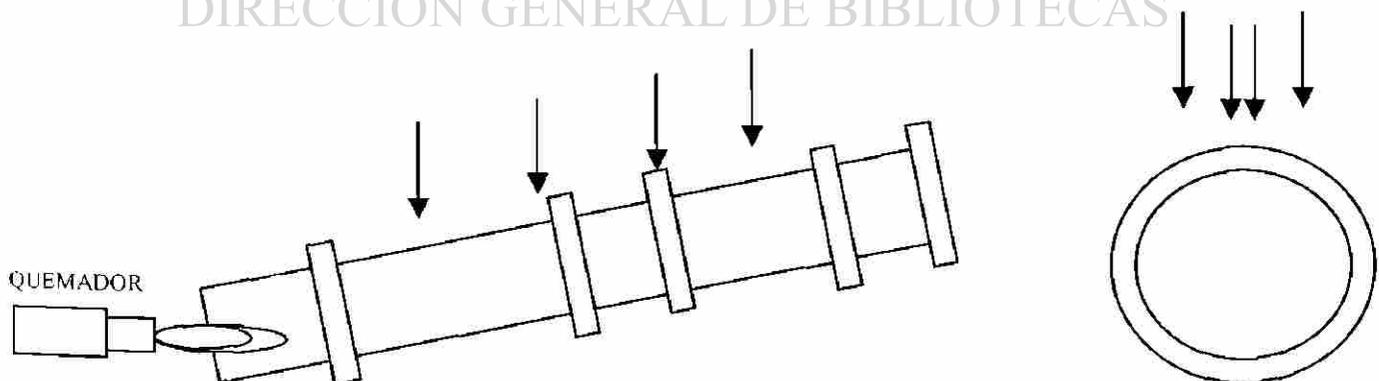


Fig. 6.1.- Esquema de inclinación y carga por su propio peso en el horno rotatorio.

Para que el ladrillo soporte la carga que este “Ovalamiento” le produce, es necesario que éste tenga buena resistencia mecánica y una buena elasticidad.

Al girar el horno provoca que la materia prima pase por la superficie de los ladrillos produciendo una abrasión que desgasta al mismo ladrillo, gracias a la costra que forma el mismo clinker sobre la superficie del ladrillo éste se protege de ese factor mecánico, pero para que se adhiera adecuadamente la costra al ladrillo éste debe de tener un porcentaje de porosidad adecuado, en la Figura 6.2 se puede apreciar el desgaste que se ve sometido el ladrillo refractario por la abrasión del clinker.

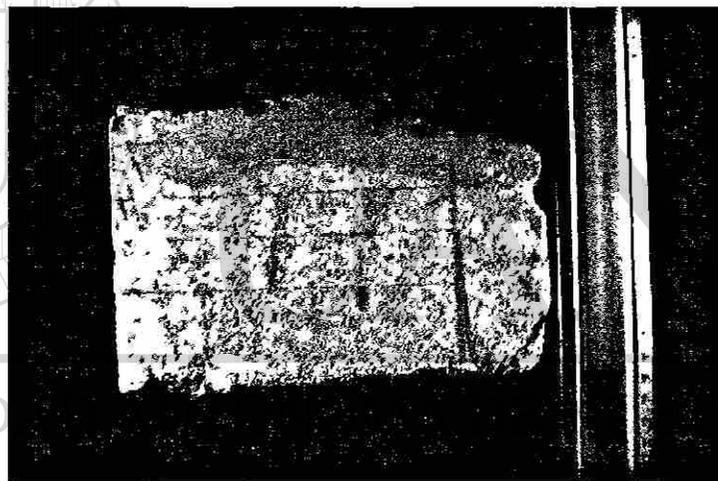


Fig. 6.2.- Ladrillo Espinel usado en horno rotatorio.

Entre las cargas termomecánicas se producen los esfuerzos debido a los cambios de temperatura que ocurren durante el ciclo de operación. Otra de las cargas termomecánicas surge cuando la costra que forma el mismo clinker en las paredes interiores del horno rotatorio se desprende, el ladrillo refractario que anteriormente estuviera protegido se ve expuesto a la llama directa del horno y provoca un esfuerzo en el ladrillo por el cambio brusco de temperatura.

La temperatura de trabajo en la zona de alta temperatura es extrema (1400°C), la cual provoca también esfuerzos térmicos, por ejemplo cuando la temperatura del proceso excede la temperatura de trabajo de nuestro ladrillo; en un sobrecalentamiento, el refractario comienza a perder sus propiedades mecánicas al acercarse al punto de ablandamiento del material que está sometido a cargas. Al desarrollar un ladrillo el parámetro a trabajar para evitar este problema es la refractariedad de las materias primas que se utilizan para conformar al ladrillo. Por otro lado en el horno rotatorio es más probable encontrar choque térmico en las zonas donde no se puede desarrollar un revestimiento estable, las principales propiedades que le ayudan al ladrillo a soportar un choque térmico es la resistencia mecánica, la elasticidad y en menor grado es la conductividad térmica y expansión térmica.

$$\Delta T_{\max} = \frac{S(1 - \mu)}{E\alpha}$$

ΔT_{\max} = Diferencia de temperatura máxima que un material puede resistir antes de que se fracture.

S = Esfuerzo de ruptura.

μ = Razón de Poisson.

E = Módulo de Young.

α = Coeficiente de expansión lineal.

En el proceso de fabricación del cemento se meten a un horno rotatorio una mezcla de Caliza y Barro en donde se suceden diversas reacciones. La Tabla 6.2 muestra la forma en que las fases del clinker van apareciendo y observamos la fijación del CaO al silicato dicálcico como la reacción que se efectúa en la zona de alta temperatura; pero la materia prima cuenta con impurezas que afectan al ladrillo, ya que entre los componentes

mineralógicos de la harina de clinker se pueden encontrar álcalis en bajas proporciones como se observa en la Tabla 6.1 en donde aparecen tanto los álcalis como el anhídrido sulfúrico.

Tabla 6.1.- Componentes de clinker para cemento

<u>Componentes Principales</u>	% Medio	Fórmula
Cal (Óxido de Calcio)	62.5	CaO
Sílice (Anhídrido Silíceo)	20.0	SiO ₂
Alúmina (Óxido de Aluminio)	6.5	Al ₂ O ₃
Óxido Férrico	2.0	Fe ₂ O ₃
<u>Componentes Secundarios</u>		
Magnesia (Óxido de magnesio)	2.0	MgO
Anhídrido Sulfúrico	2.0	SO ₃
Cal libre (Óxido de calcio no combinado)	1.0	Ca
Álcalis (Óxido de sodio y potasio)	0.5	Na ₂ O, K ₂ O
Pérdida de ignición	2.0	P.F.
Residuo Insoluble	1.0	R.I.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 6.2 .- Reacción de Barros y Calizas dentro del horno rotatorio

Temperatura °C	Proceso	Transformación Química
< 200	Eliminación del agua libre	
100 - 400	Eliminación del agua absorbida	
400 - 900	Descomposición de la arcilla con formación de óxidos reactivos, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , etc.	$Al_4(OH)_8Si_4O_{10} \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2) + 4H_2O$
900 - 1000	Descomposición de calizas con formación de silicatos y aluminatos de calcio	$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ $3 CaO + 2SiO_2 + Al_2O_3 \rightarrow 2(CaO \cdot SiO_2) + CaO \cdot Al_2O_3$
1000 - 1300	Fijación de CaO por silicatos y aluminatos de calcio con formación de silicato dicálcico, aluminato tricálcico y ferroluminato tetracálcico	$CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO \cdot SiO_2$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 2CaO \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3$ $CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaO + Fe_2O_3 \rightarrow 4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
1300 - 1450	Nueva fijación de CaO por silicato dicálcico para dar silicato tricálcico	$2CaO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow 3CaO \cdot SiO_2$

El clinker obtenido se compone de las siguientes cuatro fases:

Silicato Tricálcico o fase Alita	$(3\text{CaO}.\text{SiO}_2)$
Silicato Dicálcico o fase Belita	$(2\text{CaO}.\text{SiO}_2)$
Aluminato Tricálcico	$(3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3)$
Ferroaluminato Tetracálcico o Fase Ferrita	$(4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3)$

Las sales alcalinas que contiene la misma materia prima además de los gases de la combustión, el clinker fundido y la escoria se infiltran en el ladrillo provocando agrietamiento en la estructura; para evitar este problema se reduce la porosidad y así evitar que penetre en el ladrillo.

El proceso más común de ataque químico es la de reducción-oxidación, para evitar este problema sólo hay que hacer una buena selección del material del ladrillo.

6.3 Caracterización de Refractarios Actuales de las Zonas de Alta Temperaturas

Actualmente en la industria cementera los hornos rotatorios para la producción de clinker para cemento en su zona de alta temperatura utiliza ladrillos a base de MgO-Espinel, estos ladrillos tienen buenas propiedades refractarias, para poder obtener las características reales de los ladrillos en general se realizó un estudio a un ladrillo MgO-Espinel utilizado para los hornos rotatorios.

La porosidad en todos los ladrillos refractarios determina en gran medida muchos de los aspectos útiles en el proceso de producción, pues si tenemos baja porosidad en nuestro ladrillo mejoramos en gran medida la resistencia mecánica y su resistencia a la infiltración, pero esta baja porosidad también provocara en nuestro ladrillo fallas por choque térmico, debido a que los mismos poros detienen la propagación de grietas, es por esto que hay que tomar en cuenta cuales serán las condiciones de trabajo para

evaluar cual es el mejor porcentaje de poros en los refractarios que vamos a utilizar y así poder optimizar su vida útil.

Con la finalidad de establecer características importantes en los ladrillos reales y tener un punto de referencia en la selección de la materia prima y sus características se determinó la porosidad de una muestra de ladrillo (muestra 1), la cual fue obtenida de un ladrillo MgO-Espinel ($MgAl_2O_4$) de uso industrial para las zonas de alta temperatura en los hornos rotatorios para la producción de cemento.

Para realizar la prueba de porosidad utilizamos un porosímetro de mercurio marca CARLO ERBA de procedencia italiana modelo 2000, con capacidad de 2000 bars, lo cual según el fabricante puede detectar poros de hasta 37 Å, así mismo utilizamos la unidad macroporo 120 con la cual se realiza el vacío y llenado de mercurio de los dilímetros (porta muestras), que funciona bajo el principio de inclusión de mercurio.

Del ladrillo de muestra 1 se obtuvieron fragmentos de alrededor de 4 mm a 5 mm de diámetro, la muestra tiene un peso de 2.01 gr estos fragmentos se colocaron en la máquina la cual inundo las muestras con mercurio y se les aplicó una presión de 2000 bars, y se graficaron los datos obtenidos de presión contra volumen.

- Promedio de radio de poro.- **41.14 Amstrongs**
- Densidad.- **3.46**
- % de Porosidad de la muestra.- **12.46%**

Estos resultados nos indican que la porosidad del ladrillo se encuentra cerca del 12% lo cual es un valor excelente ya que es suficiente para facilitar la adhesión de la costra de clinker a la pared del ladrillo, al mismo tiempo que dificulta la infiltración por álcalis (Tanto de la materia prima como de los gases de la combustión) al interior del ladrillo.

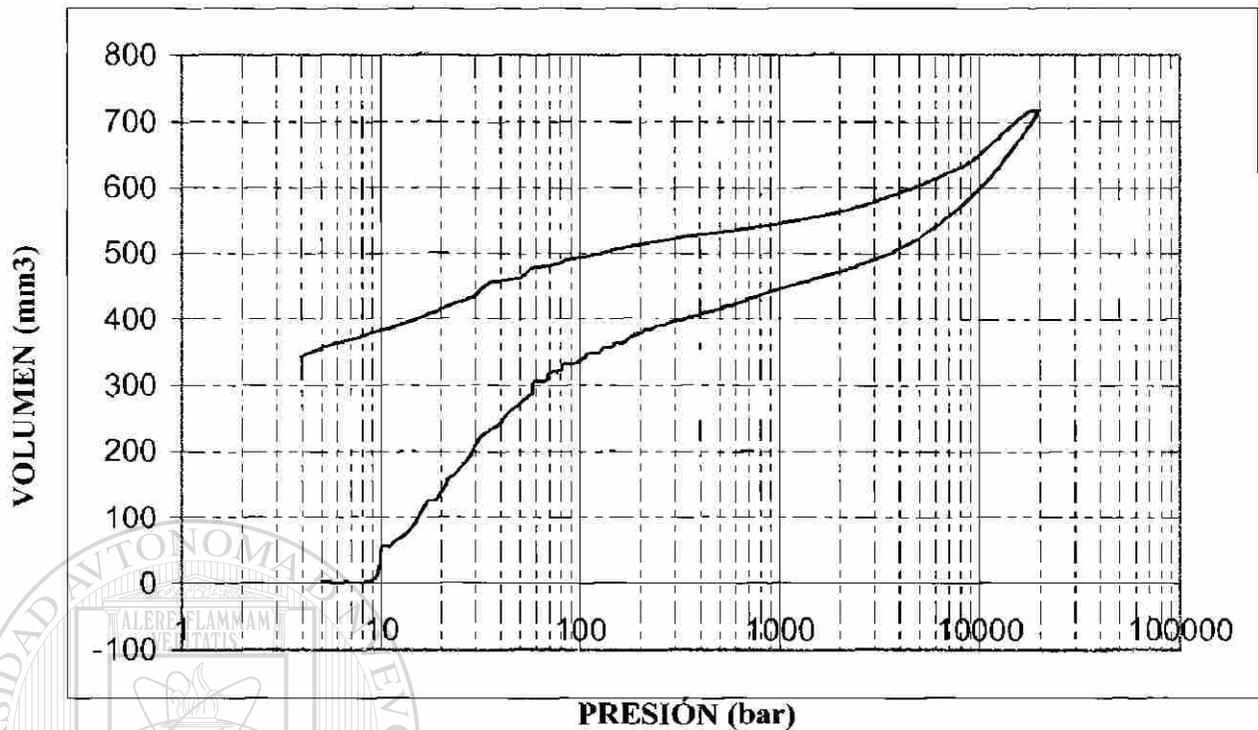


Fig. 6.3.- Gráfica de presión contra volumen del análisis de porosimetría.

La gráfica que se obtuvo del porosímetro (Figura 6.3) nos indica, según literatura del mismo, que la forma promedio de los poros es cilíndrica. La forma del poro afecta a la resistencia a la infiltración de álcalis al ladrillo y también la capacidad de adherencia entre la pared del ladrillo y la “costra” que forma el mismo clinker sobre las paredes del horno.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) obtenidas del ladrillo refractario MgO-Espinel ($MgAl_3O_4$) se pudo apreciar la distribución de granos en el cuerpo del ladrillo la partícula señalada como 1 en la figura 6.4 es una partícula de MgO como lo demuestra la espectrometría por rayos X de la figura 6.5. La matriz señalada como 2 esta formada por Espinel ($MgOAl_3O_4$) como lo demuestra la espectrometría por rayos X de la figura 6.6.

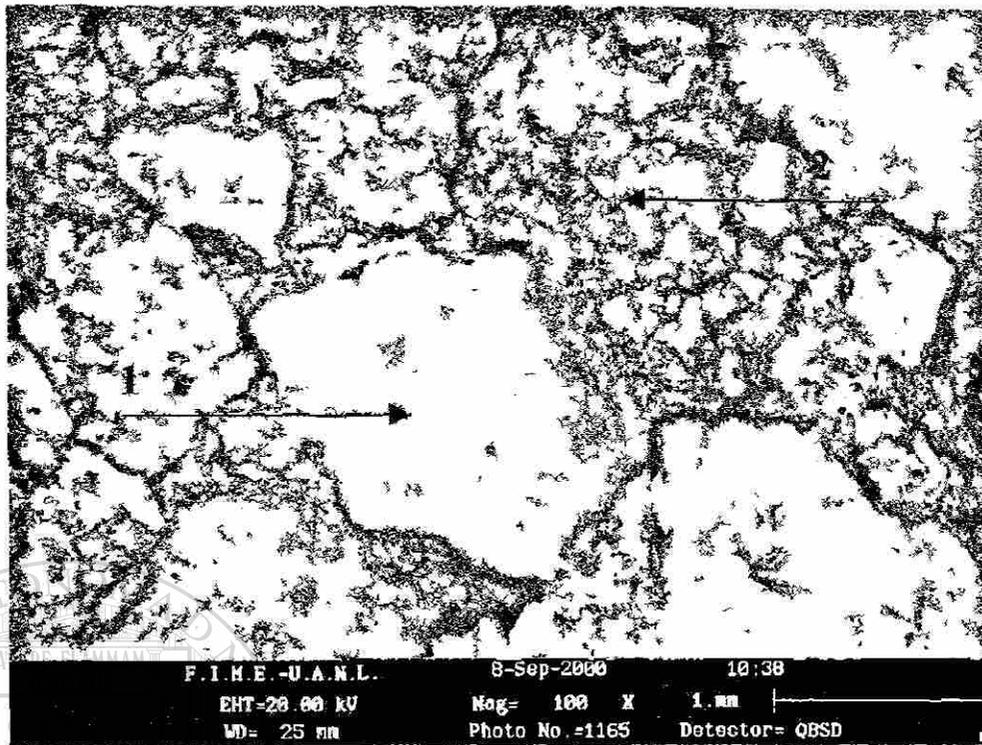


Fig. 6.4.- Micrografía de un ladrillo MgO-Espinel ($MgAl_2O_4$), donde la partícula 1 está formada de MgO y la partícula 2 es Espinel ($MgAl_2O_4$).

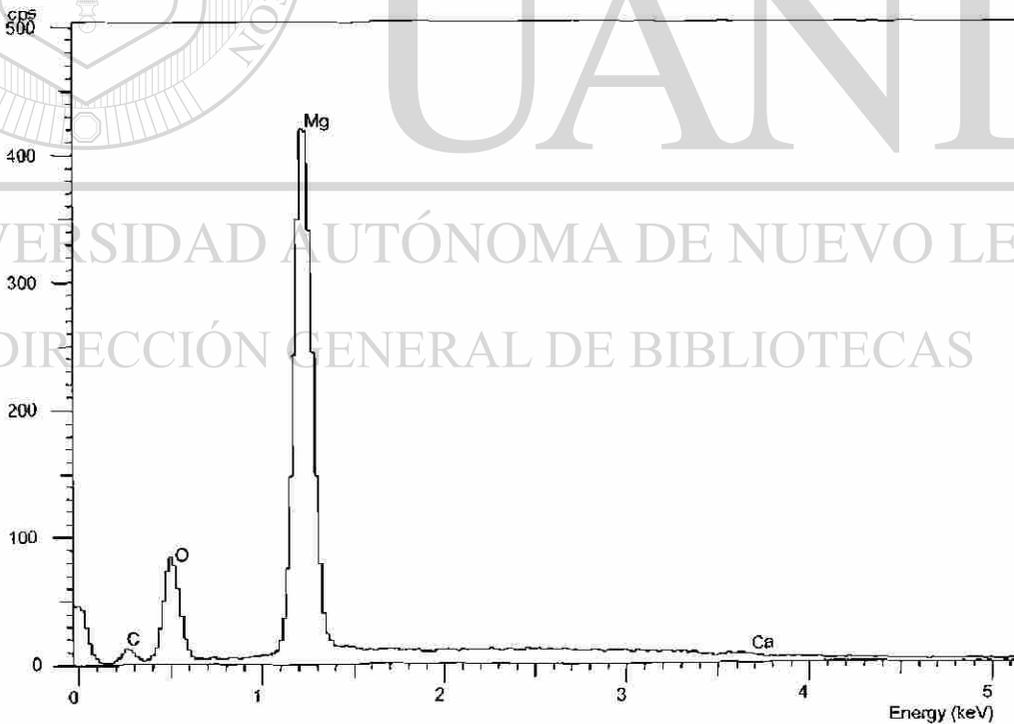


Fig. 6.5.- Espectrometría por rayos X de la partícula 1 de la figura 6.4, se aprecia que esta formada por MgO

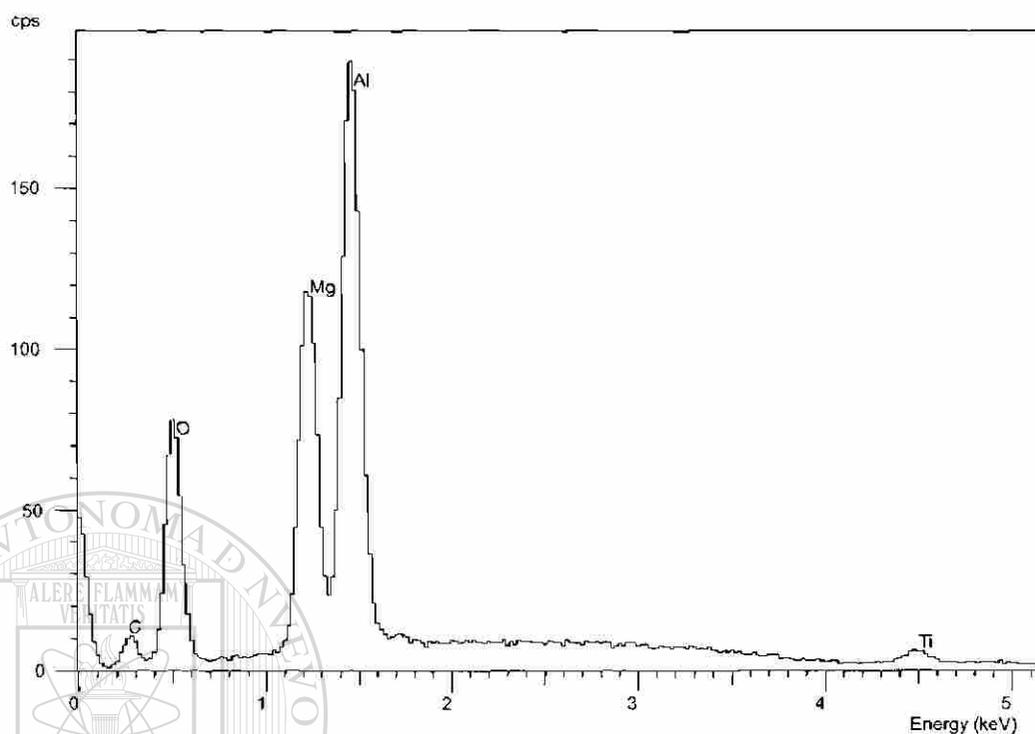


Fig. 6.6.- Espectrometría por rayos X de la matriz 2 de la figura 6.4, se aprecia que esta formada por Espinel ($MgAl_2O_4$)

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 7

DESARROLLO EXPERIMENTAL

7.1 Caracterización de Materias Primas

Se hizo un estudio bibliográfico sobre las materias primas a utilizar para saber cuales serían las mejores opciones para elaboración de mezclas y para su sinterización; se escogieron el CaO, el MgO y el ZrO₂ como materias primas, ya que los tres presentan propiedades refractarias y estabilidad química apropiada para la aplicación que se busca. El CaO fue proporcionado por el Grupo Calhidra, el ZrO₂ por el Grupo Veitsch Radex y el MgO por el grupo Peñoles.

Mediante imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron algunas mediciones de tamaño de partícula de las materias primas. En la Figura 7.1 se presenta una imagen de SEM del CaO a 500x; como puede apreciarse las partículas más grandes no son mayores en tamaño a 75 μm. En la misma imagen, las partículas claras son de CaO como lo demuestra la espectrometría de rayos X, de la Figura 7.2, el cual se realizó sobre la partícula 1 identificada en la Figura 7.1. En la misma imagen de la Figura 7.1, las partículas oscuras como la identificada por el número 2, son impurezas de SiO₂ (Figura 7.3).

Para determinar la cantidad de contaminación en la muestra de CaO se presenta una imagen de SEM a 100x de la misma muestra (Figura 7.4) para analizar un área mayor. Se

encontraron concentraciones de Si en la muestra como lo demuestra la espectrometría de rayos X de la Figura 7.5, de un análisis semicuantitativo de óxidos se desprendió que la contaminación de SiO₂ de la muestra es del orden del 1.92% como se muestra en el análisis que se presenta en la Tabla 7.1.

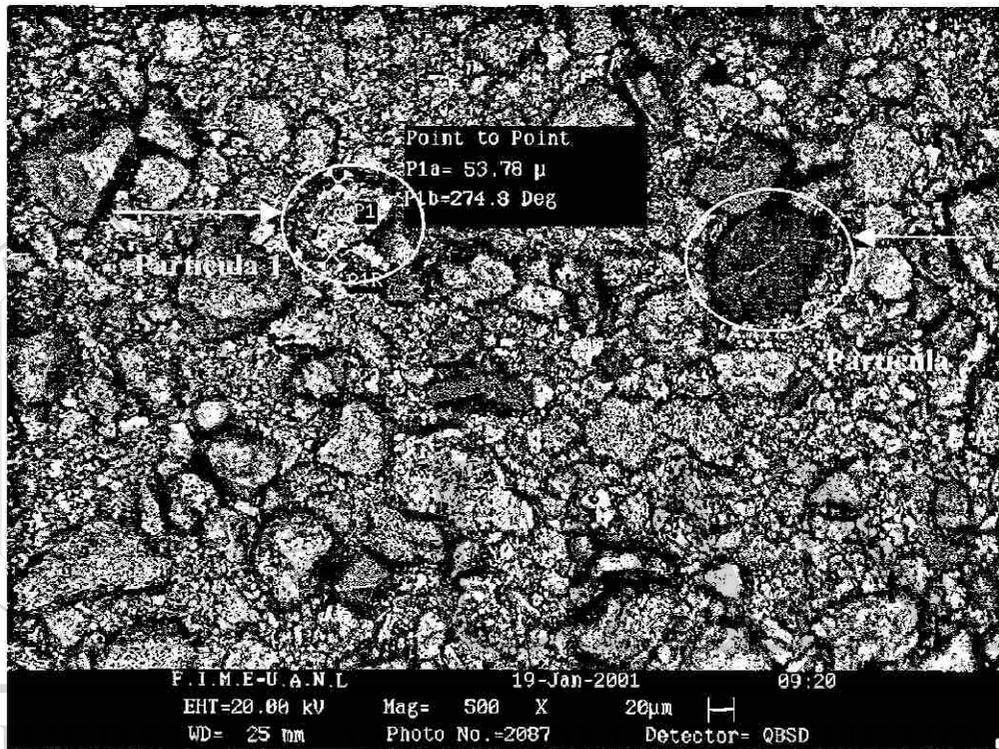


Figura. 7.1.- Micrografía de la muestra de CaO (que se utilizó como materia prima para la elaboración de probetas). 500X

Tabla 7.1.- Análisis semicuantitativo realizado al CaO (figura 7.4)

Elementos	Elementos	Compuestos
	%	%
Si K	0.90	SiO ₂ 1.92
Ca K	70.10	CaO 98.08
O	29.00	
Total	100.00	

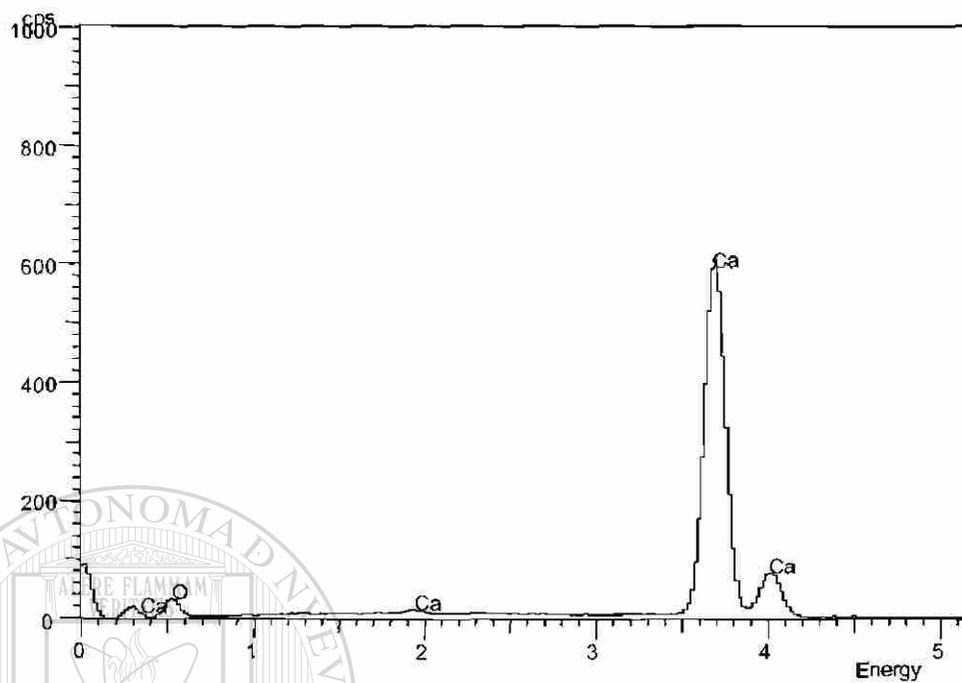


Figura. 7.2.- Espectrometría por rayos X de la partícula 1 de la Figura 7.1, se aprecia que es una partícula de CaO.

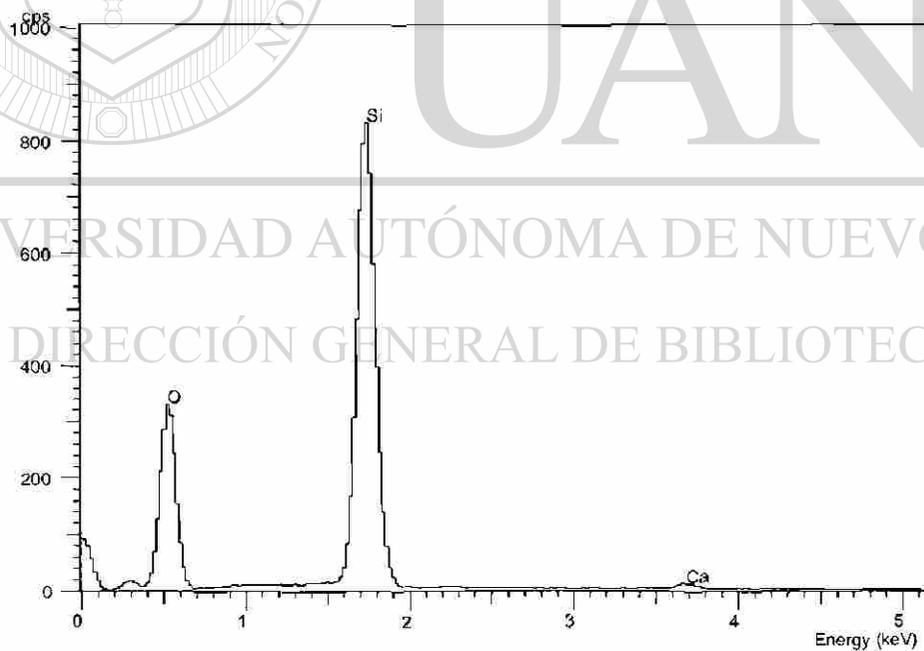


Figura. 7.3.- Espectrometría por rayos X de la partícula 2 de la Figura 7.1 en la cual vemos que es una contaminación de SiO₂

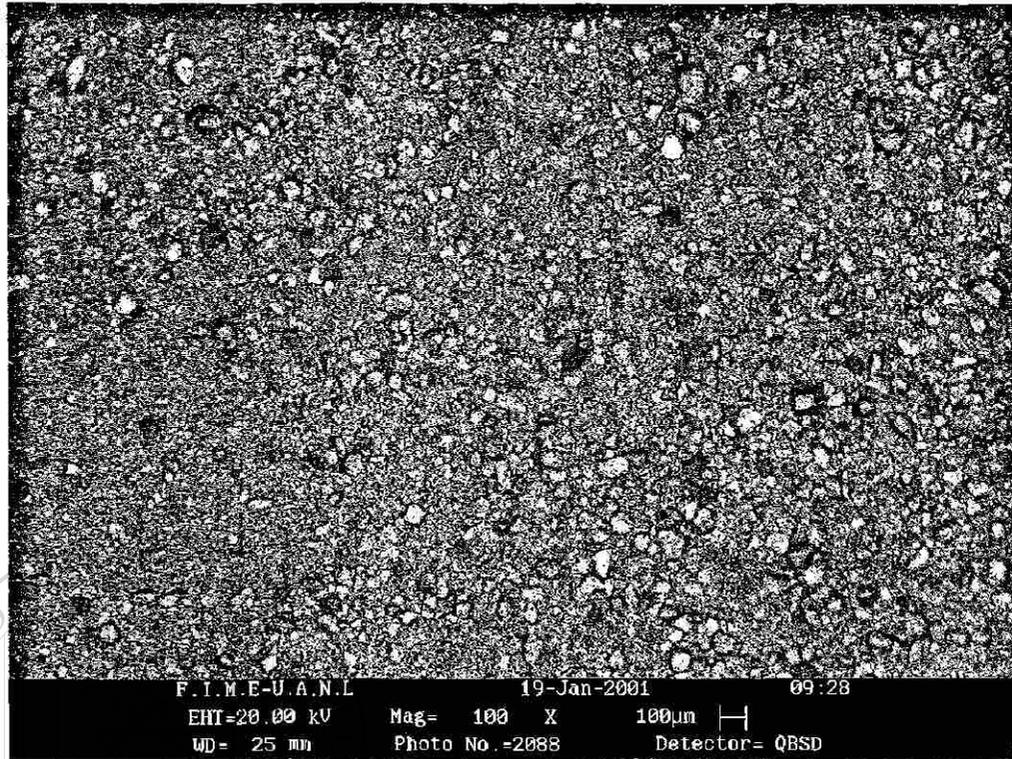


Figura. 7.4.- Micrografía de la muestra de CaO (que se utilizó para la elaboración de probetas). 100X.

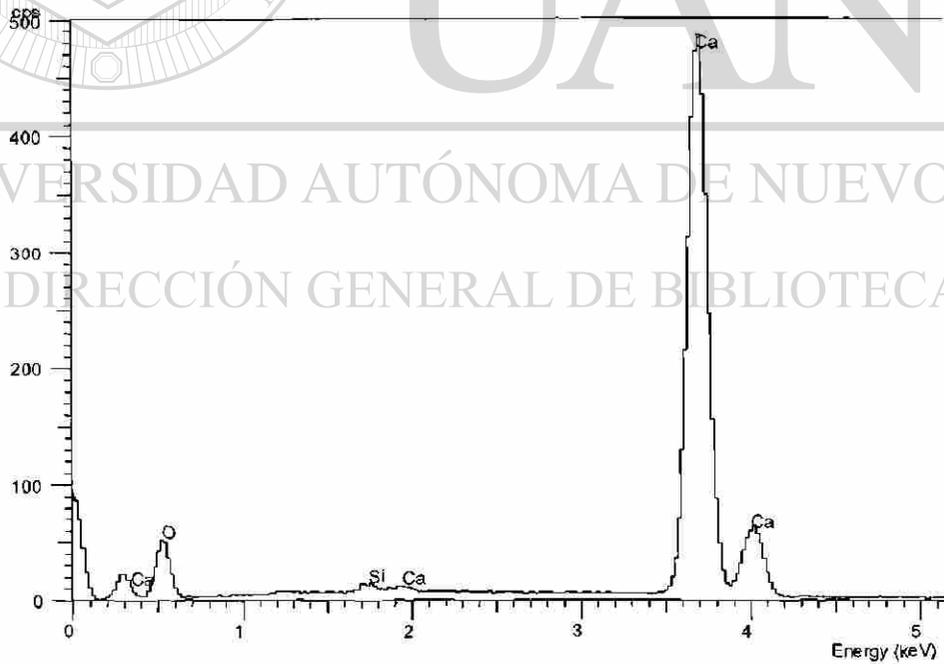


Figura. 7.5.- Espectrometría por rayos X realizado al área determinada por la Figura 7.4 en la cual se observa una concentración muy pequeña de SiO_2 .

En la Figura 7.6 se presenta una imagen de SEM del ZrO_2 a 500x; como puede apreciarse las partículas más grandes no son mayores en tamaño a $50\ \mu m$. En la misma imagen, las partículas claras son de ZrO_2 .

Tabla 7.2.- Análisis semicuantitativo realizado al área de la figura 7.7

Elemento	Elemento	Compuesto	
	%	%	
Si K	0.45	SiO ₂	0.97
Zr L	73.31	ZrO ₂	99.03
O	26.23		
Total	100.00		

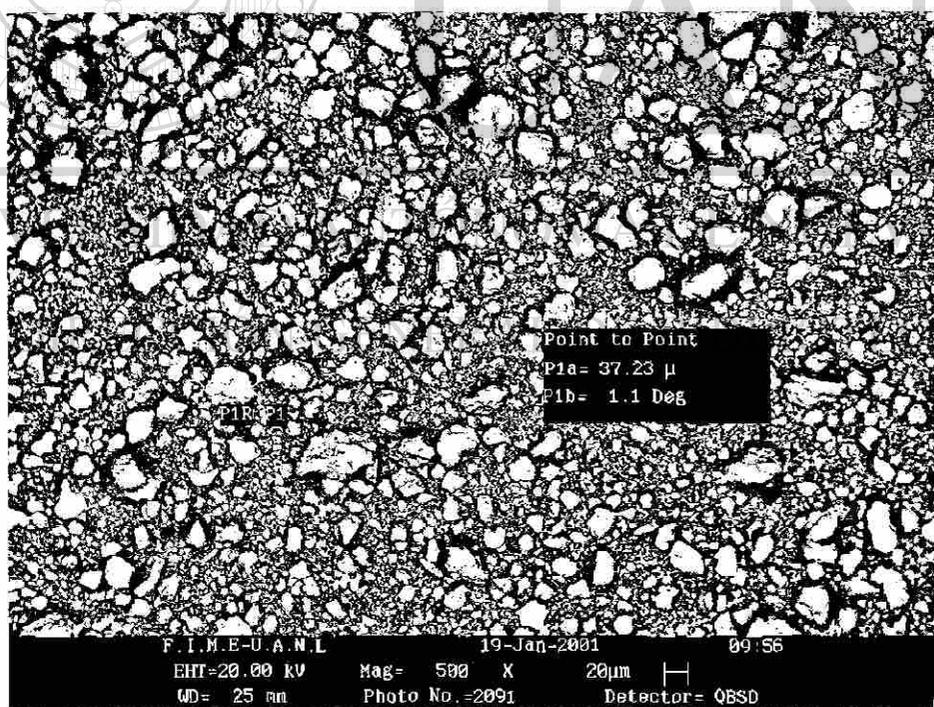


Figura. 7.6.- Micrografía de la muestra de ZrO_2 (que se utilizó como materia prima para la elaboración de probetas). 500X

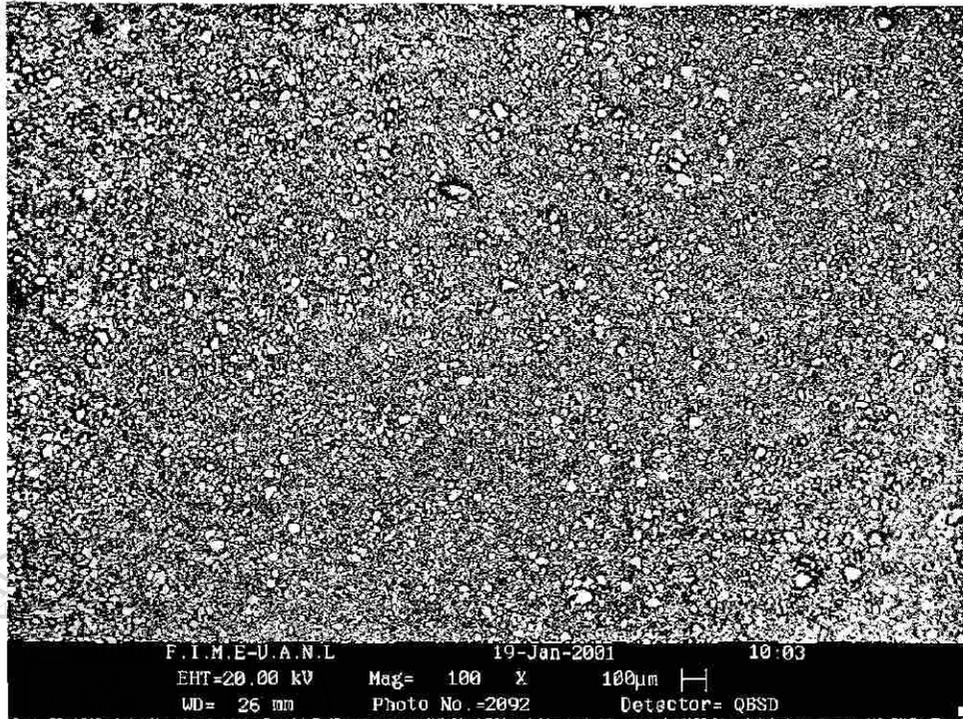


Figura. 7.7.- Micrografía de la muestra de ZrO_2 (que se utilizó para la elaboración de probetas). 100X



Figura. 7.8.- Espectrometría de rayos X realizada al área determinada por la Figura 7.7 en la cual se observa una concentración muy pequeña de SiO_2 .

Para determinar la cantidad de contaminación en la muestra de ZrO_2 se presentó una imagen de SEM a 100x de la misma muestra (Figura 7.7) para analizar un área mayor. Se encontraron cantidades de Si en la muestra como lo demuestra la espectrometría de rayos X de la Figura 7.8, de un análisis semicuantitativo de óxidos se desprendió que la contaminación de SiO_2 de la muestra es del orden del 0.97% como se muestra en el análisis que se presenta en la Tabla 7.2.

En la Figura 7.9 se presenta una imagen de SEM del MgO cáustico a 1000x; como puede apreciarse las partículas más grandes no son mayores en tamaño a $10\ \mu m$. En la misma imagen, las partículas claras son de MgO cáustico. Para determinar la cantidad de contaminación en la muestra de MgO cáustico se presenta una imagen de SEM a 1000x de la misma muestra (Figura 7.9). Se encontraron cantidades de CaO en la muestra como lo demuestra la espectrometría de rayos X de la Figura 7.10, de un análisis semicuantitativo de óxidos se desprendió que la contaminación de CaO de la muestra es del orden del 0.8% como se muestra en el análisis que se presenta en la tabla 7.3.

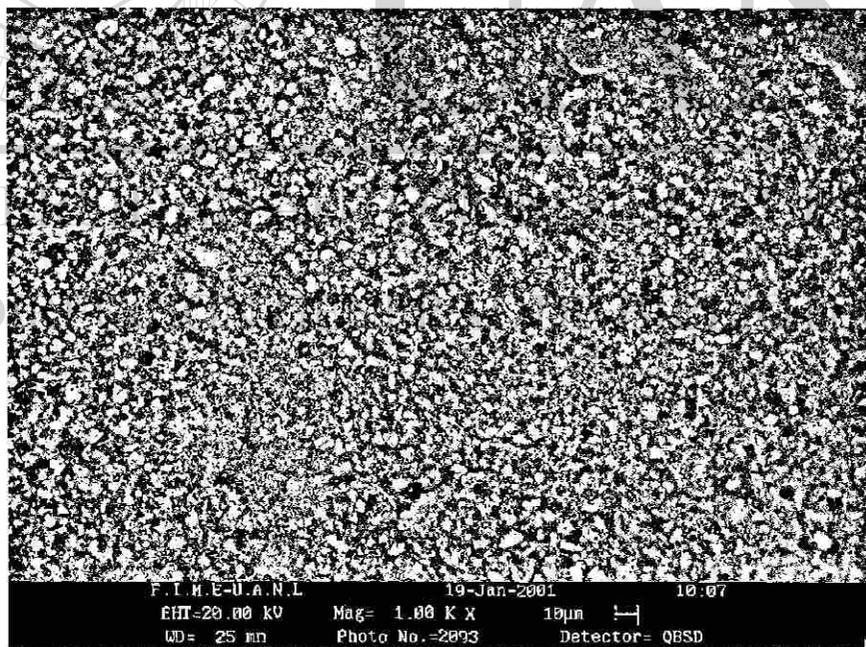


Figura. 7.9 .- Micrografía de la muestra de MgO Cáustico (que se utilizó como materia prima para la elaboración de probetas). 1000X

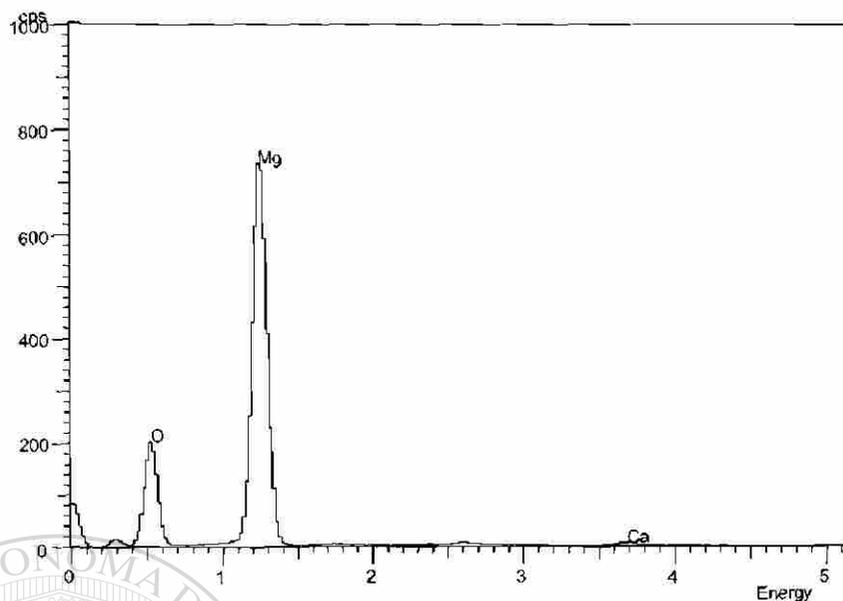


Figura. 7.10 .- Espectrometría de rayos X realizada al área determinada por la Figura 7.9 en la cual se observa una concentración muy pequeña de CaO.

Tabla 7.3.-Análisis semicuantitativo realizado al área de la figura 7.9

Elemento	Elemento	Compuesto
	%	%
Mg K	9.83	MgO 99.20
Ca K	0.57	CaO 0.80
O	39.60	
Total	100.00	

En la figura 7.11 se presenta una imagen de SEM del MgO sinterizado a 500x; como puede apreciarse las partículas más grandes no son mayores en tamaño a 50 μm . En la misma imagen, las partículas opacas son de MgO periclasa.

Para determinar la cantidad de contaminación en la muestra de MgO calcinado se presentó una imagen de SEM a 100x de la misma muestra (Figura 7.12). Se encontraron cantidades

de Ca y Si en la muestra como lo demuestra el espectrometría por rayos X de la figura 7.13, de un análisis semicuantitativo de óxidos se desprendió que la contaminación de CaO de la muestra es del orden del 0.83% y del SiO₂ en un 0.59% como se muestra en el análisis que se presenta en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4.- Análisis semicuantitativo realizado al área de la figura 7.12

Elemento	Elemento	Compuesto	
	%		%
Mg K	59.46	MgO	98.59
Si K	0.27	SiO ₂	0.59
Ca K	0.59	CaO	0.83
O	39.68		
Total	100.00		

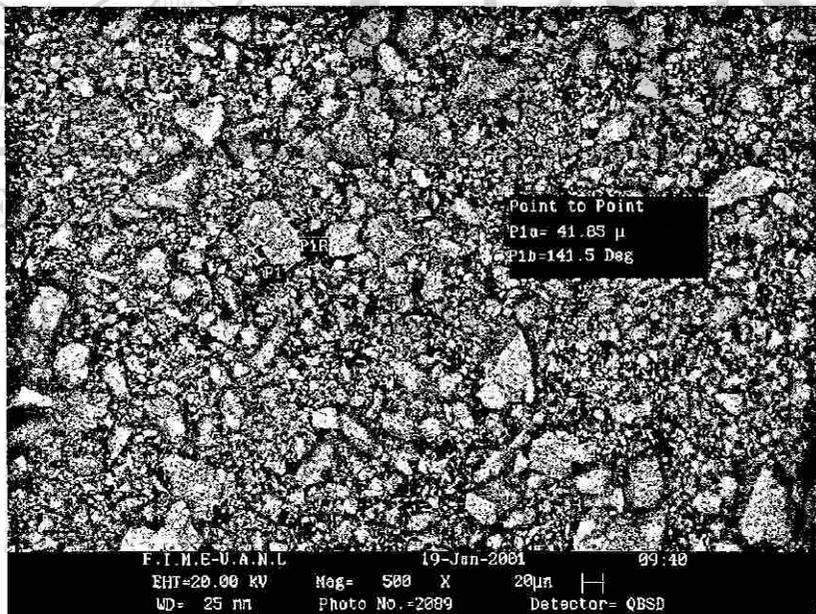


Figura. 7.11.- Micrografía de la muestra de MgO periclase (que se utilizó como materia prima para la elaboración de probetas). 500X.

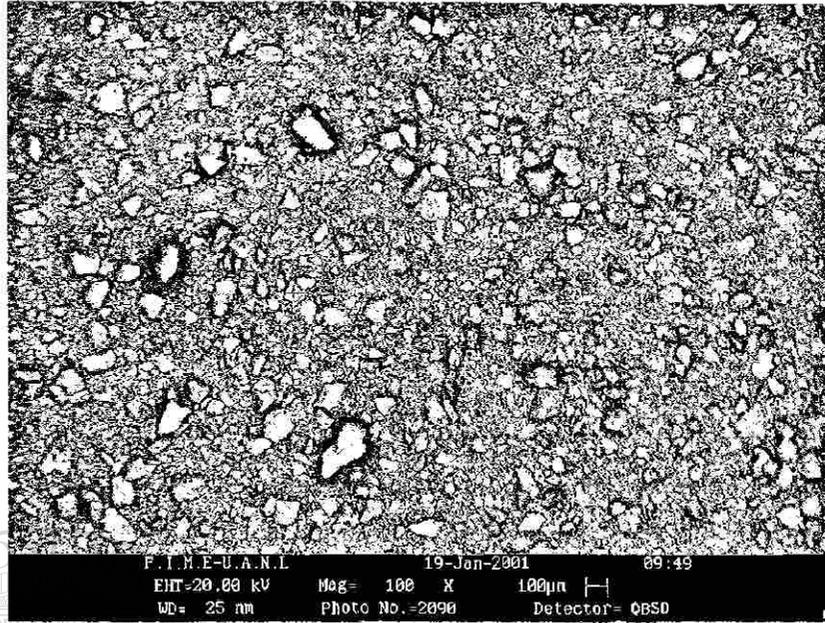


Figura. 7.12 .- Micrografía de la muestra de MgO periclasa (que se utilizó para la elaboración de probetas). 100X.

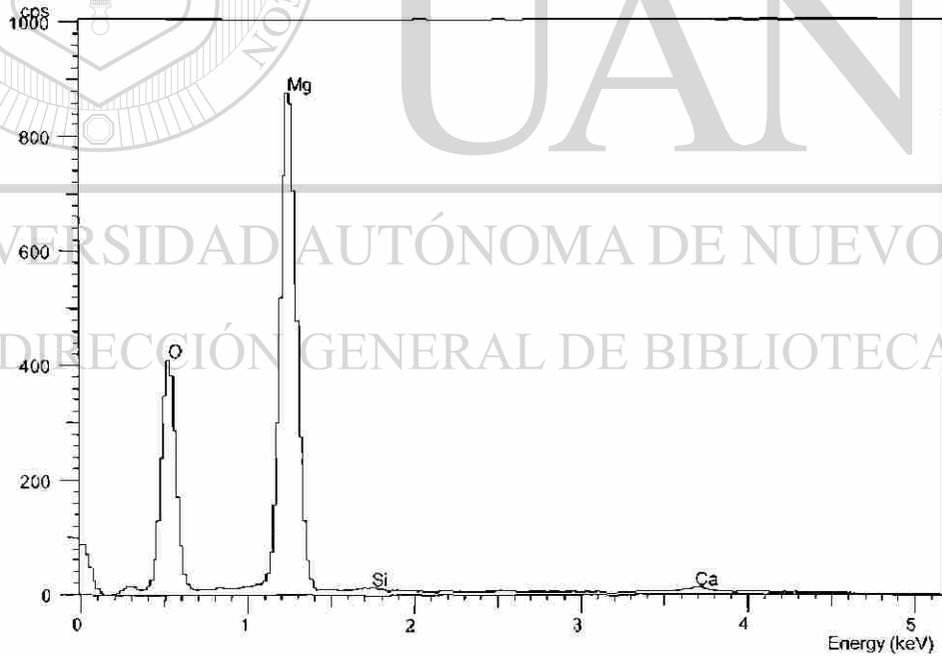


Figura. 7.13.- Espectrometría de rayos X realizado al área determinada por la Figura 7.12 en la cual se observa una concentración muy pequeña de SiO₂ y CaO.

7.2 Caracterización de harina de clinker

Análisis de harina de clinker

El material que se utilizó para el ataque químico es harina de clinker, se escogió por ser la materia prima para la producción de clinker y además de obtener resultados comparativos estos podrán estar lo mas posible apegados a la realidad de la aplicación. Aunque se debe mencionar que a pesar de que el ataque químico fue realizado con la harina de clinker, este carece de los productos de la combustión que provocan un alto deterioro al ladrillo refractario por álcalis como azufre, potasio y sodio. Las diferentes fases que se encuentran en el cemento son Silicato dicálcico ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Silicato tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), Aluminato Tricálcico ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) y Ferro Aluminato Tetracálcico ($4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$); elementos principales de estas fases fueron encontradas en las espectrometrías de rayos X realizados a la harina de clinker.

A partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) se hicieron algunas mediciones de tamaño de partícula de la harina de clinker. En la Figura 7.14 se presenta una imagen de SEM de la Harina de Clinker a 200x; como puede apreciarse las partículas más grandes no son mayores en tamaño a $200\ \mu\text{m}$. En la misma imagen, las partículas claras son de calizas, barros y carbonatos como lo demuestra la espectrometría de rayos X, Figura 7.16; de la partícula 1 identificada en la Figura 7.14. se puede observar la existencia de Mg como impureza que no forma parte de los elementos necesarios para la formación de las fases del clinker. En la espectrometría de rayos X mostrado en la Figura 7.17, se observan contaminantes de Mg y K, los cuales fueron encontrados en la partícula 2 de la imagen en la Figura 7.14. En la espectrometría de rayos X, Figura 7.18, de la partícula 3 señalada en la Figura 7.14 se encontraron nuevamente las impurezas de Mg y K. En la espectrometría de rayos X, Figura 7.19, del área señalada en la Figura 7.14 se observa la existencia de Mg y Na como impureza.

Un análisis de espectrometría de rayos X sobre un área mayor como la imagen mostrada en la Figura 7.15, no revela la presencia de las impurezas encontradas en los análisis

puntuales, lo que puede indicar que su concentración es inferior al 2% por lo cual no se detecta en la espectrometría de la Figura 7.20. El origen de los contaminantes de K y Na provienen seguramente de los feldespatos contenidos en las impurezas de la arcilla (Microclina $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ o Albita $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$)

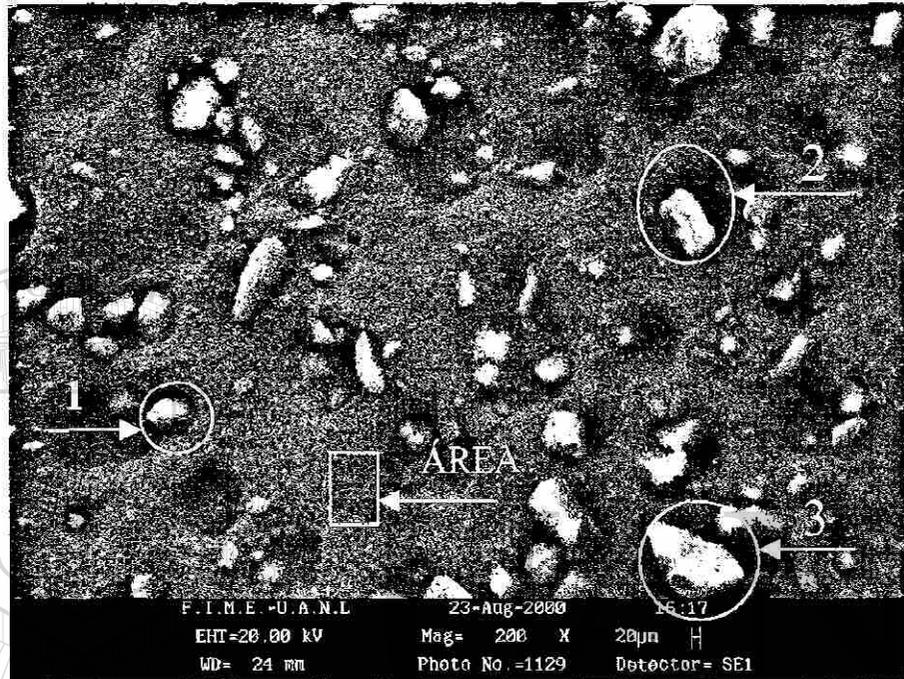


Fig. 7.14.- Micrografía de la muestra de Harina de clinker. Identificando tres partículas analizadas puntualmente donde se encontraron elementos comunes de las fases principales del clinker además del análisis de un área. 200X

7.3 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Se tomó en cuenta como variable la composición de la muestra a partir del diagrama de fases $ZrO_2 - CaO$ para poder obtener la fase $CaZrO_3$ que se está buscando, es por esto que se escogieron tres porcentajes relacionando el ZrO_2 con el CaO , como se muestra en la figura 7.21. Tomando en cuenta que la relación $CaO - ZrO_2$ está calculada para obtener la fase Circonato de Calcio en las tres composiciones establecidas, se adicionó MgO periclusa a cada una de las composiciones de Circonato de Calcio en tres porcentajes en mol

diferentes (40%, 50%, 60%). Se escogieron los tres puntos para evaluar la factibilidad técnica con opción a mediar costos en un futuro.

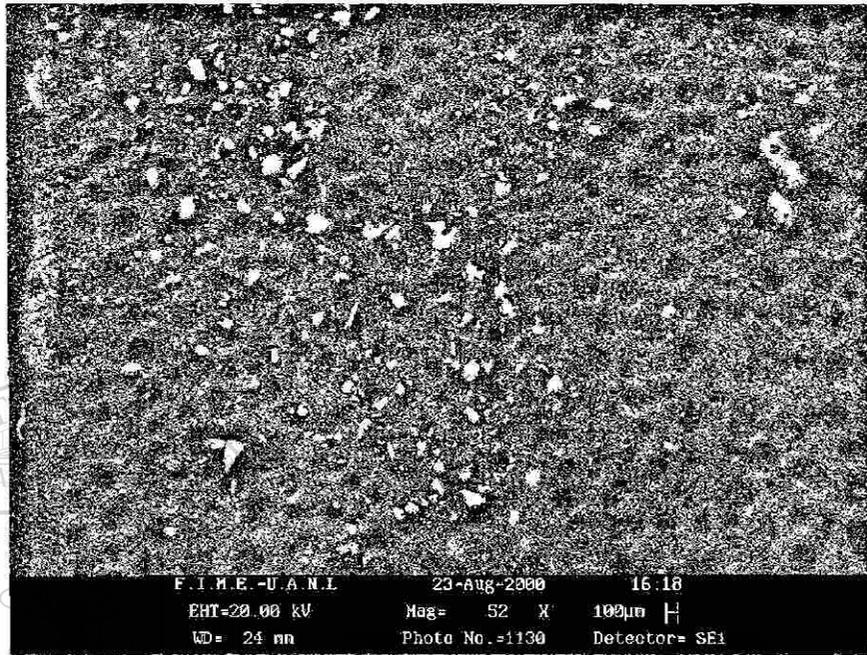


Fig. 7.15.- Micrografía de la muestra de harina de clinker, identifica el área general analizada. 100X.



Fig. 7.16.- Espectrometría de rayos X de la partícula 1 de la imagen 7.14 en donde se encuentran los elementos para la formación de las fases del clinker y una impureza de Mg.

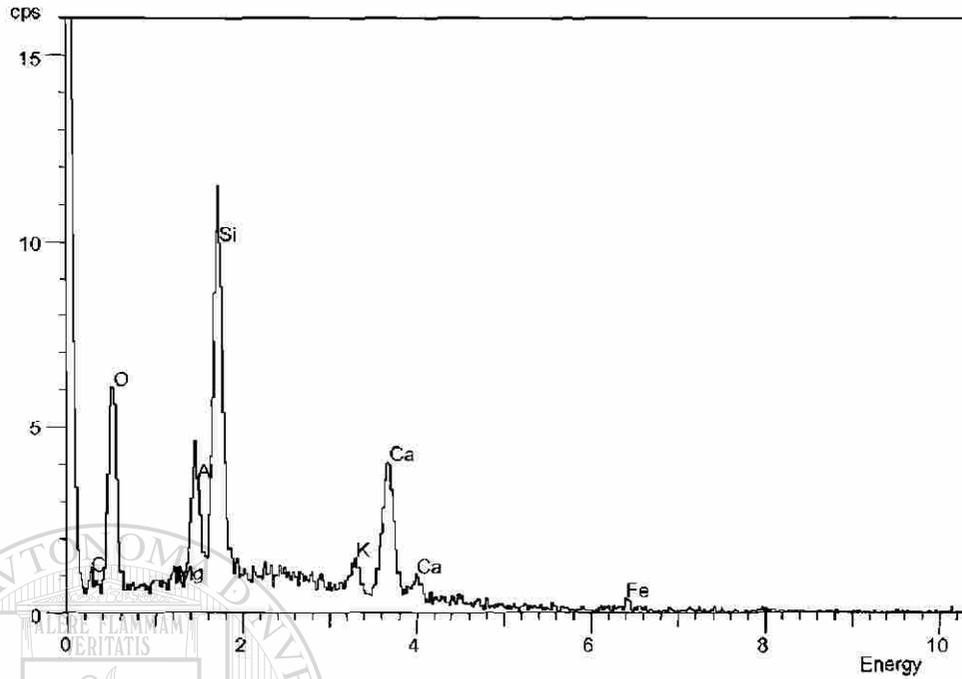


Fig. 7.17.- Espectrometría de rayos X del punto 2 de la figura 7.14 entre los elementos de las fases del clinker se encuentra Mg y K como impurezas.



Fig. 7.18.- Espectrometría de rayos X del punto 3 de la figura 7.14 nuevamente se encuentran impurezas de K y Mg entre los elementos que conforman las fases del clinker.

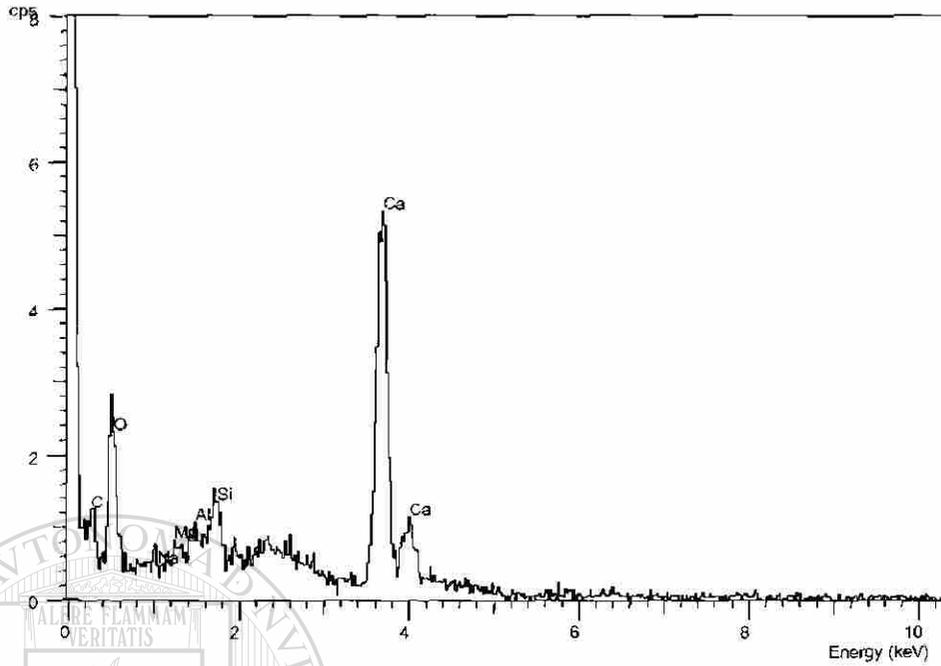


Fig. 7.19.- Espectrometría de rayos X del área señalada en la figura 7.14, en esta área se encuentra el Na y el Mg como impurezas entre los elementos que forman las fases del clinker.

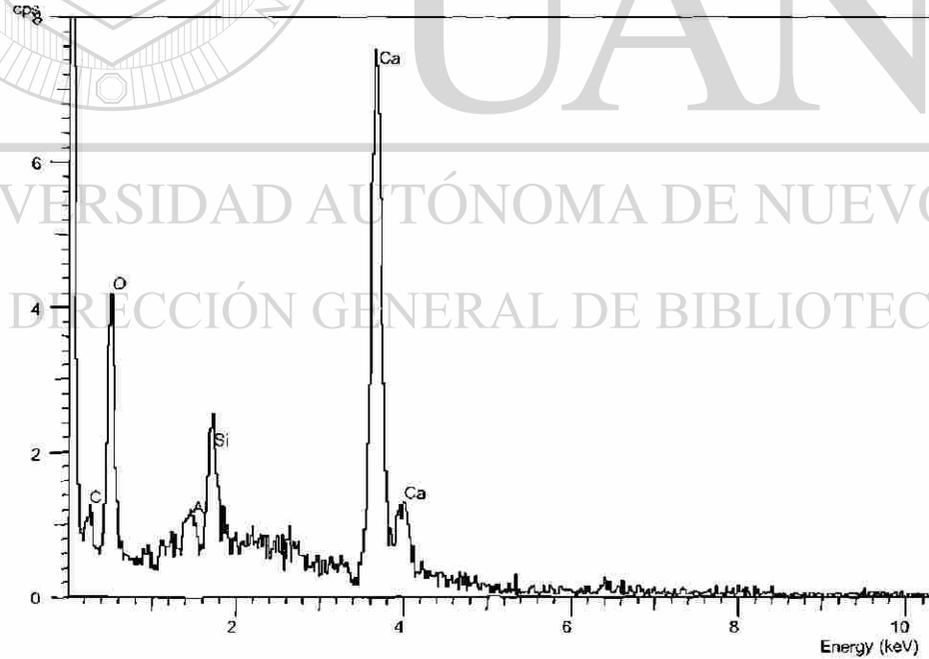


Fig. 7.20.- Espectrometría de rayos X del área determinada por la figura 7.15, en donde se observa que no aparecen las impurezas encontradas en los análisis puntuales.

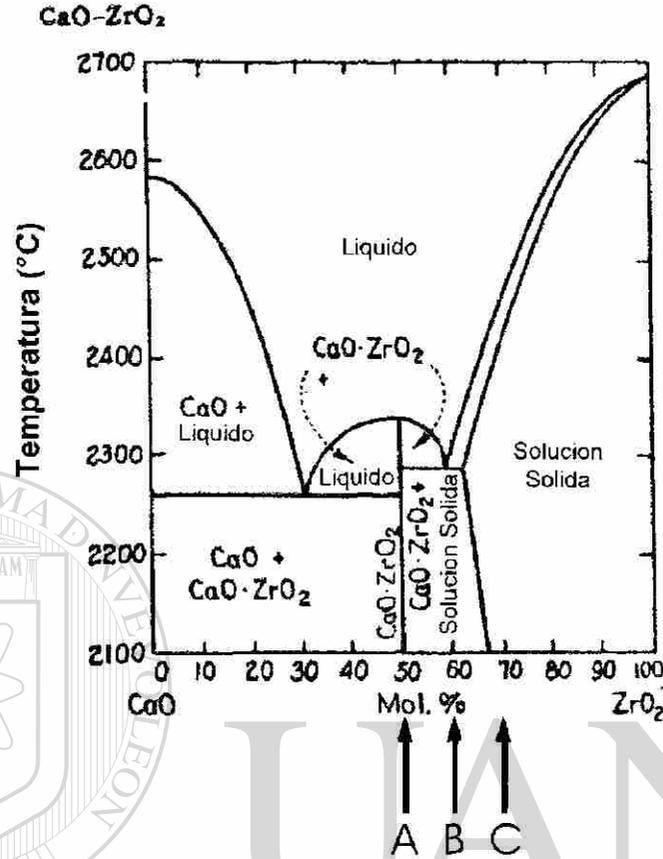


Figura 7.21.- Distribución de mezclas en diagrama de fase de CaO – ZrO₂ en % en Mol

En el porcentaje definido por el punto A en la figura 7.21 sabemos que se forma la fase CaZrO₃ pero con un riesgo muy alto de tener CaO libre el cual por su característica higroscópica es dañino para la estabilidad física de las probetas. En cambio en el punto C de la figura 7.21 sabemos que no hay CaO libre pero tenemos probabilidades de obtener ZrO₂ libre el cual además de tener cambios volumétricos a altas temperaturas aumenta los costos finales.

En los diagramas trifásicos (Figura 7.22 y Figura 7.23) se observa que las mezclas que se seleccionaron se encuentran dentro del área del diagrama en donde se forma el Circonato de Calcio y aparece la Magnesia libre, se seleccionó esta zona para evitar la aparición de CaO libre el cual provocaría problemas de hidratación de la mezcla. Tomando estas referencias se construyó el diseño de experimentos que es mostrado en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5.- Matriz de experimentos con oxido de CaO, ZrO₂ y MgO (Periclasa y Cáustica) en % en Peso.

Grupo	# de Experimento	CaO	ZrO ₂	MgO(p)	MgO (c)	Relación ZrO ₂ /CaO (%mol)
A	1	18	42	40	0	1
	2	15	35	50	0	
	3	12	28	60	0	
	4	18	42	0	40	
	5	15	35	0	50	
	6	12	28	0	60	
B	1	13.8	46.2	40	0	1.5
	2	11.5	38.5	50	0	
	3	9.2	30.8	60	0	
	4	13.8	46.2	0	40	
	5	11.5	38.5	0	50	
	6	9.2	30.8	0	60	
C	1	9.78	50.16	40	0	2.33
	2	8.15	41.8	50	0	
	3	6.52	33.4	60	0	
	4	9.78	50.16	0	40	
	5	8.15	41.8	0	50	
	6	6.52	33.4	0	60	

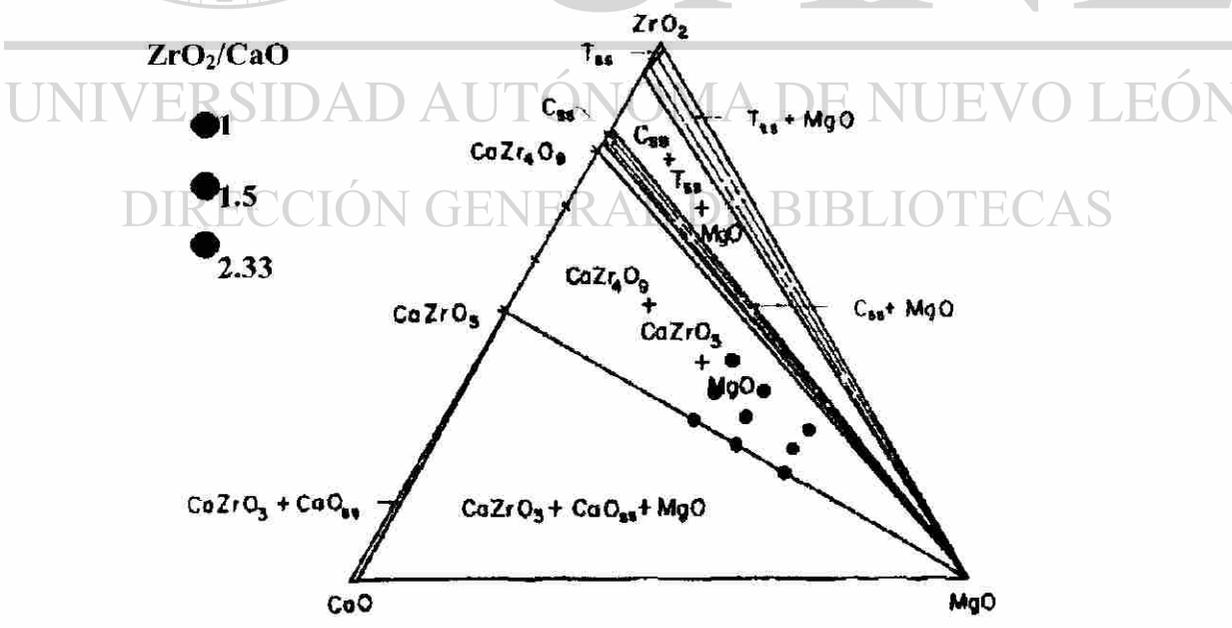


Fig. 7.22.- Diagrama trifásico CaO-ZrO₂-MgO a 1220 °C

ZrO₂/CaO

- 1
- 1.5
- 2.33

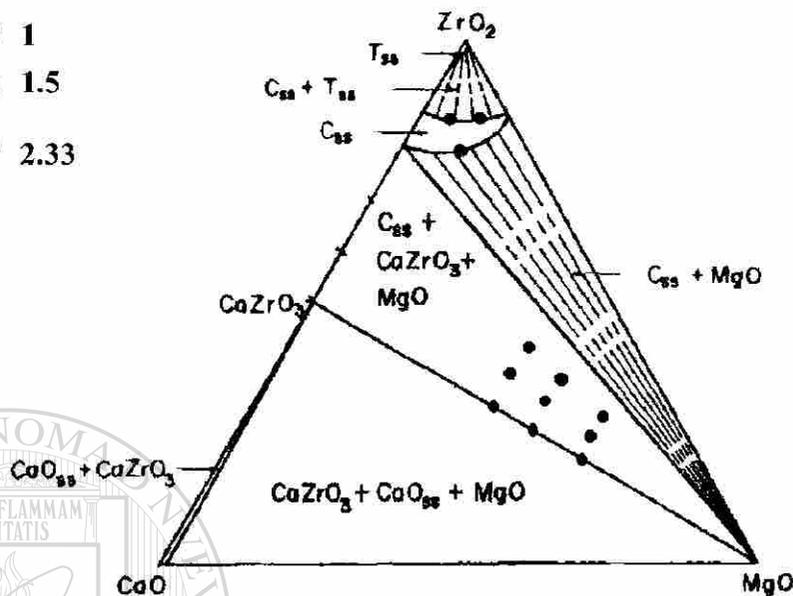


Fig. 7.23.- Diagrama trifásico CaO-ZrO₂-MgO a 1420 °C

En un principio se consideró implementar la variable de MgO Cáustico para ver la factibilidad de su uso en las pruebas de laboratorio, pero en los primeros experimentos se presentaron problemas de compactación debido a su pequeño tamaño de partícula (<10µm), el cual provoca que cuando se aplica la carga se comporta semejante a un líquido y comienza a fluir provocando laminación en las probetas y haciendo que las probetas se quiebren; lo anterior motivó a desistir de usarse este material quedando el diseño de experimentos definitivo, como se muestra en la Tabla 7.6

Se realizó una compactación con estas mezclas con compresión de 4 toneladas de carga para hacer pastillas de 1.1 cm de radio por 1 cm de alto (Figura 7.24), las cuales fueron sinterizadas a una temperatura de 1650 °C. Para la compactación se utilizó un pistón como el mostrado en la Figura 7.25.

Tabla 7.6.- Composiciones del Diseño de Experimentos en % en Mol

Grupo	# de Experimento	CaO	ZrO ₂	MgO(p)	MgO (c)	Relación ZrO ₂ /CaO (%mol)
A	1	18	42	40	0	1
	2	15	35	50	0	
	3	12	28	60	0	
B	1	13.8	46.2	40	0	1.5
	2	11.5	38.5	50	0	
	3	9.2	30.8	60	0	
C	1	9.78	50.16	40	0	2.33
	2	8.15	41.8	50	0	
	3	6.52	33.4	60	0	

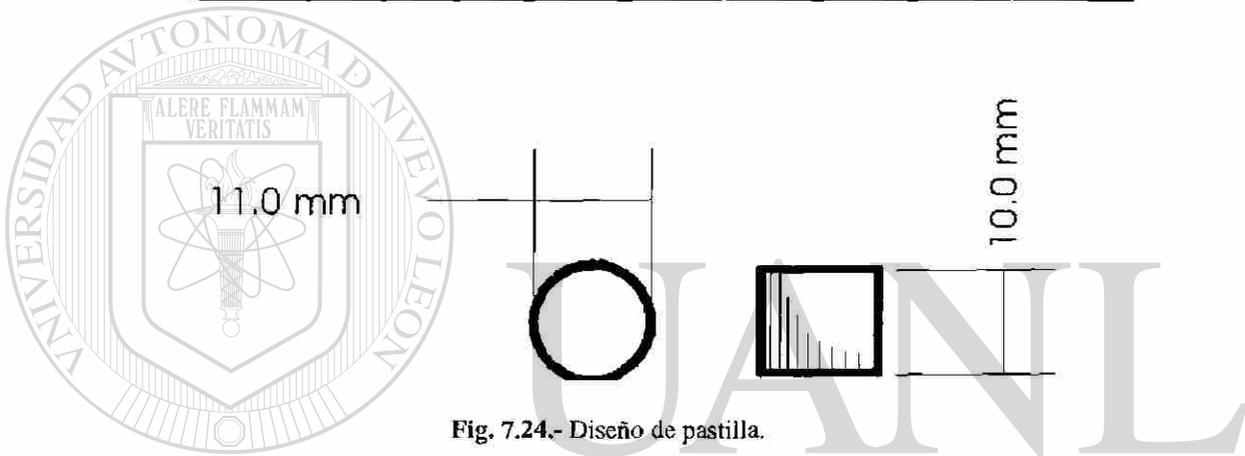


Fig. 7.24.- Diseño de pastilla.

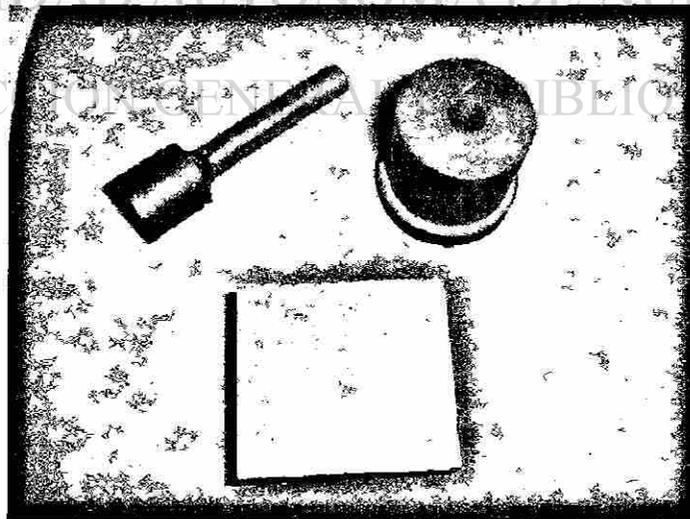


Fig. 7.25.- Pistón utilizado para la elaboración de pastillas.

La sinterización de las muestras se llevó a cabo en un horno túnel industrial a 1650 °C durante 72 horas, en la empresa Dolorey del Grupo Peñoles. Se seleccionaron este tiempo y temperaturas con el fin de aproximar el quemado de las muestras a la fabricación de un ladrillo industrial. En la figura 7.26 se presenta una curva del perfil de temperatura del horno.

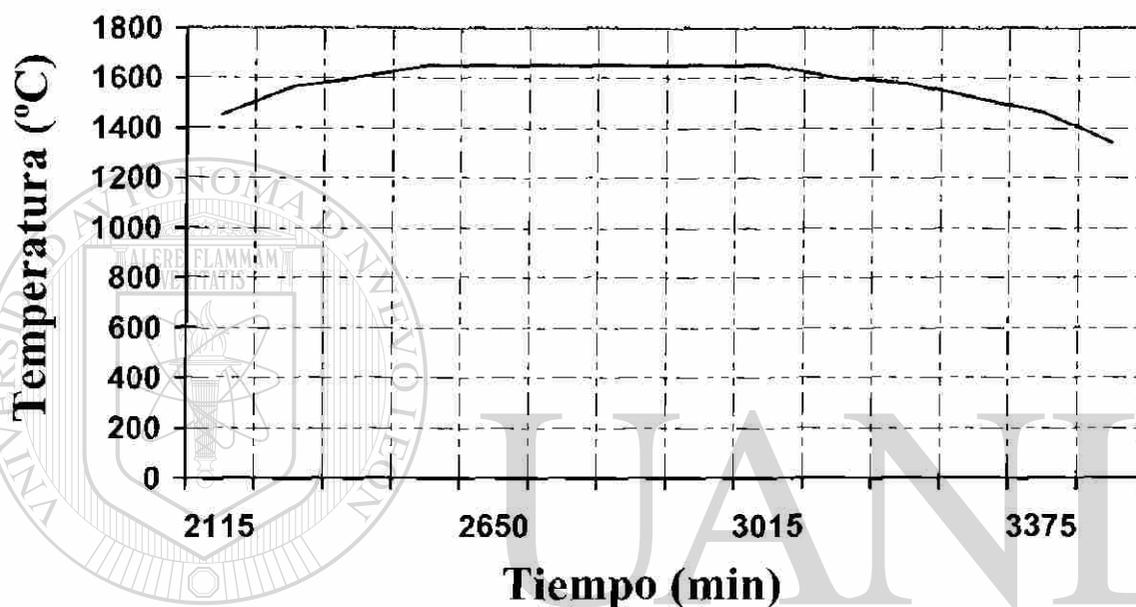


Fig. 7.26.- Gráfica de la curva del perfil de temperatura del horno de la empresa Dolorey en donde se sinterizaron las probetas.

Como puede observarse en los diagramas de fase de CaO y ZrO₂, éstas forman una fase de punto de fusión menor que el de sus componentes (2300°C). De acuerdo a la aplicación práctica la temperatura de sinterización oscila entre 0.5 y 0.95 de la temperatura de fusión de una fase; por lo anterior la temperatura de 1650°C es una temperatura técnicamente viable para que las fases se sintericen, además evidentemente sería rentable para un producto desde el punto de vista energético.

Una vez obtenida la matriz de mezclas se elaboraron dos probetas (Muestra 1 y 2) de cada experimento para llevar a cabo la caracterización de las mezclas sinterizadas. Se realizó un diseño de experimentos (Tabla 7.7) en donde a la muestra 1 de cada experimento se le efectuó un análisis de fases por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y un

estudio de su estabilidad térmica por medio de un análisis térmico diferencial (DTA). La muestra 2 de cada experimento se usó para determinar la estabilidad química de las fases sinterizadas; se atacaron con harina de clinker a 1300 °C para observar la formación de fases entre las fases refractarias y la harina de clinker durante el ataque químico, por medio de un análisis termo gravimétrico, DTA y análisis de fases por SEM.

Tabla 7.7.- Diseño de experimentos.

Grupo	Experimento	Muestra	Estabilidad Química	SEM	Estabilidad Térmica
A	1	1		X	X
A	1	2	X		
A	2	1		X	X
A	2	2	X		
A	3	1		X	X
A	3	2	X		
B	1	1		X	X
B	1	2	X		
B	2	1		X	X
B	2	2	X		
B	3	1		X	X
B	3	2	X		
C	1	1		X	X
C	1	2	X		
C	2	1		X	X
C	2	2	X		
C	3	1		X	X
C	3	2	X		

Capítulo 8

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

8.1 Análisis de Probetas Sinterizadas

Las probetas del grupo A experimentos 1, 2 y 3 presentaron muy pobre estabilidad física degradándose en un período relativamente corto de 1 semana. Este comportamiento señala la existencia de CaO libre en esas probetas después de quemado.

En la formulación del grupo A se escogió la relación 50/50 molar de ZrO_2/CaO con la finalidad de que se formara el $CaZrO_3$ como lo indica el diagrama de fase de la figura 7.21, debido a que en esta formulación es exactamente el punto en donde comienza a aparecer el $CaZrO_3$ y la homogenización perfecta es muy difícil de conseguir en la práctica, no es raro encontrar la existencia de CaO libre.

En las figuras 8.1, se presenta la difracción de rayos X (DR-X) realizada a muestras del grupo A y sus tres experimentos que se desmoronaron, en el análisis de difracción de rayos X no se encuentra la presencia de CaO libre, lo cual se debe a que está en concentración muy baja (< 3%) y es difícil detectarse con el equipo de DR-X, a pesar de que la existencia de CaO libre sea suficiente para desmoronar las probetas.

El mecanismo al que obedece el deterioro de las probetas es a la hidratación del CaO el cual se hidrata a temperatura ambiente formando $\text{Ca}(\text{OH})_2$, este compuesto tiene un incremento en su volumen promoviendo la destrucción de las probetas.

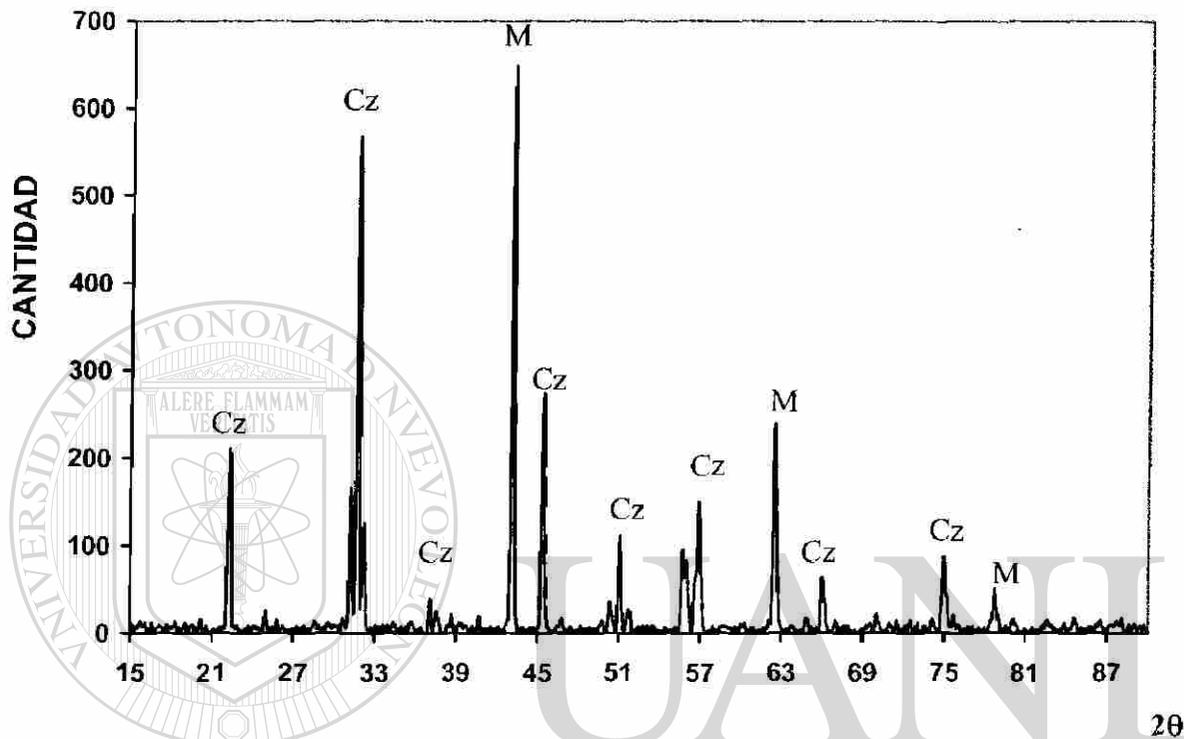


Fig. 8.1.- Difracción de rayos X del experimento A1 (ZrO_2/CaO molar = 1 ; 40% peso MgO), Cz = CaZrO_3 ; M = MgO.

En la figura 8.2 se presenta la difracción de rayos X realizado a muestras del grupo B en el cual se puede apreciar la existencia de Circonia libre en la probeta. El diagrama de fases de la figura 7.21 nos muestra que en el punto de la formulación del grupo B además del Circonato de Calcio también se forma la solución sólida de Circonia y Cal.

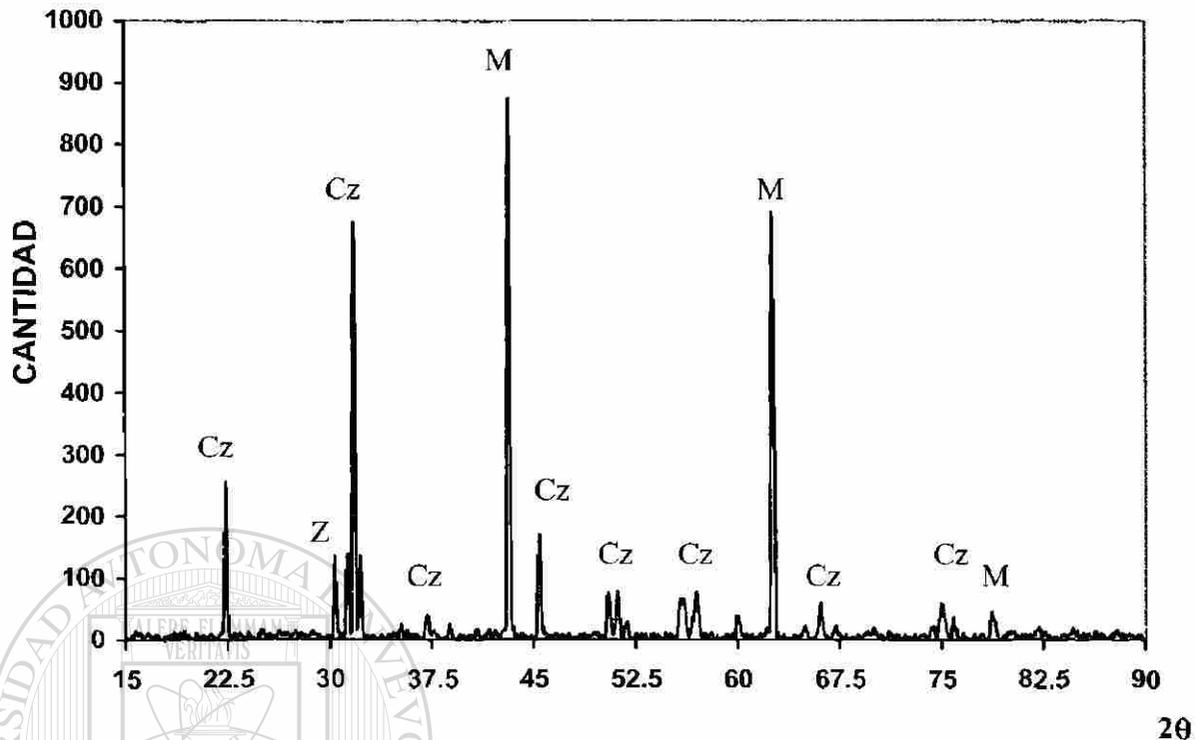


Fig. 8.2.- Difracción de rayos X del experimento B3 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 60% peso MgO , Cz = $CaZrO_3$; M = MgO ; Z = Zr.

Al sinterizarse las probetas a una temperatura de $1650^\circ C$, la Circonia libre que no formó la fase Circonato de Calcio, se convierte en una solución sólida de Circonia y Cal, esta fase nueva presenta una mejor estabilidad volumétrica que la Circonia libre debido a que permanece en su forma tetragonal disminuyendo los cambios en la expansión térmica desde la temperatura ambiente ($25^\circ C$) hasta los $2300^\circ C$. En las zonas de alta temperatura de los hornos rotatorios la temperatura de trabajo promedio se encuentra en los $1500^\circ C$ por lo cual la presencia de ésta solución sólida en nuestro refractario presenta menor riesgo de daños por cambio de volumen..

En la imagen de la Figura 8.3 se presenta una comparación entre los difracciones de rayos X obtenidos de los experimento 1 de los grupos A, B y C en donde se puede observar la existencia de la solución sólida de Circonia y cal en el grupo B y la forma en que la cantidad de esta solución afecta la cantidad de Circonato de calcio que se esperaría se formara en el grupo C. En la imagen de la Figura 8.4 se compara la Difracción de Rayos X

entre los experimentos 1 de los Grupos A y B, en esta comparación se puede apreciar la aparición de la solución sólida que no aparece en el experimento A1 y sólo se presenta en el experimento B1, esto se debe a que la relación molar de ZrO_2/CaO del grupo B es de 1.5 mientras que en el grupo A es tan sólo de 1. En la imagen de la Figura 8.5 se compara la Difracción de Rayos X entre los experimentos 1 de los Grupos B y C, en esta comparación se puede apreciar el aumento de la solución sólida citada en el experimento C1 al mismo tiempo la disminución de la fase Circonato de Calcio se hace patente, esto se debe a que la relación molar de ZrO_2/CaO del grupo C es de 2.33 mientras que en el grupo B es tan sólo de 1.5, lo cual provoca un exceso de Circonia en la composición, afectando el porcentaje de fases contenidas en las probetas del grupo C.

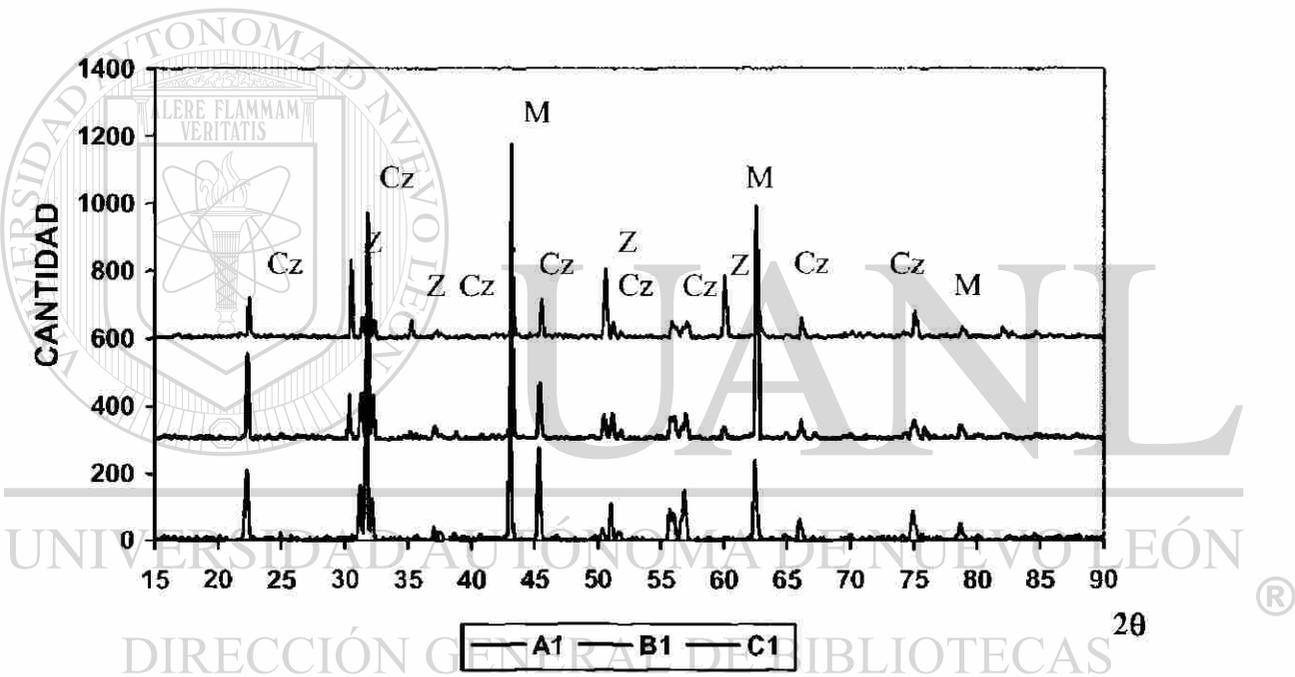


Fig. 8.3.- Difracción de Rayos X comparativa entre las formulaciones A1 (ZrO_2/CaO molar = 1 ; 40% peso MgO), B1 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 40% peso MgO) y C1 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 40% peso MgO).

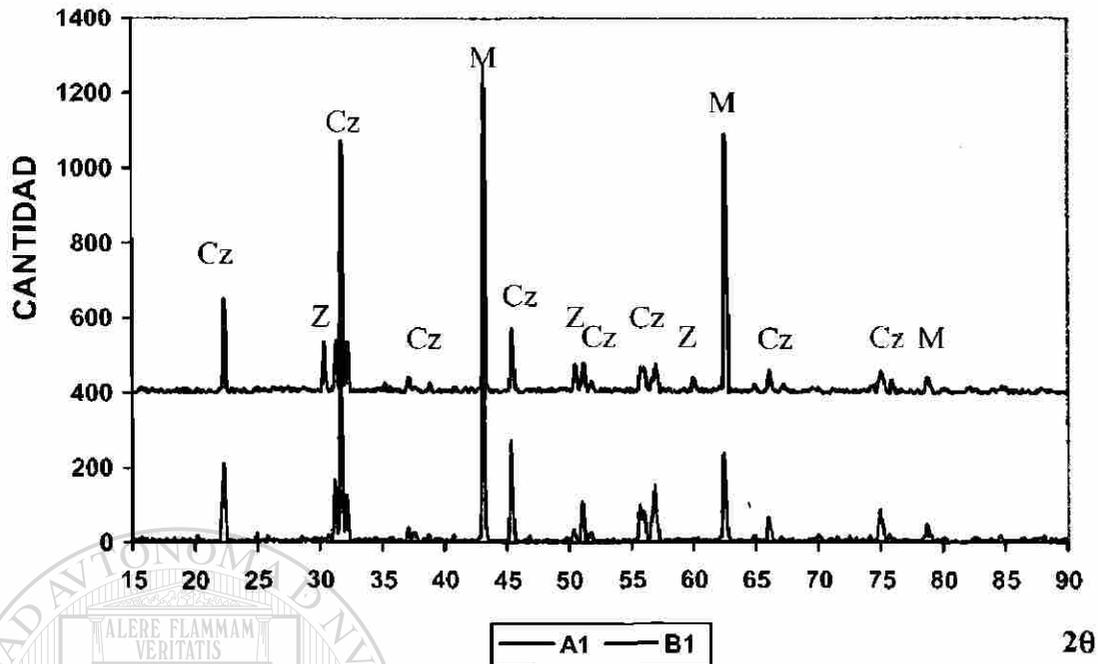


Fig. 8.4.- Difracción de Rayos X comparativa entre las formulaciones A1 (ZrO_2/CaO molar = 1 ; 40% peso MgO) y B1 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 40% peso MgO).

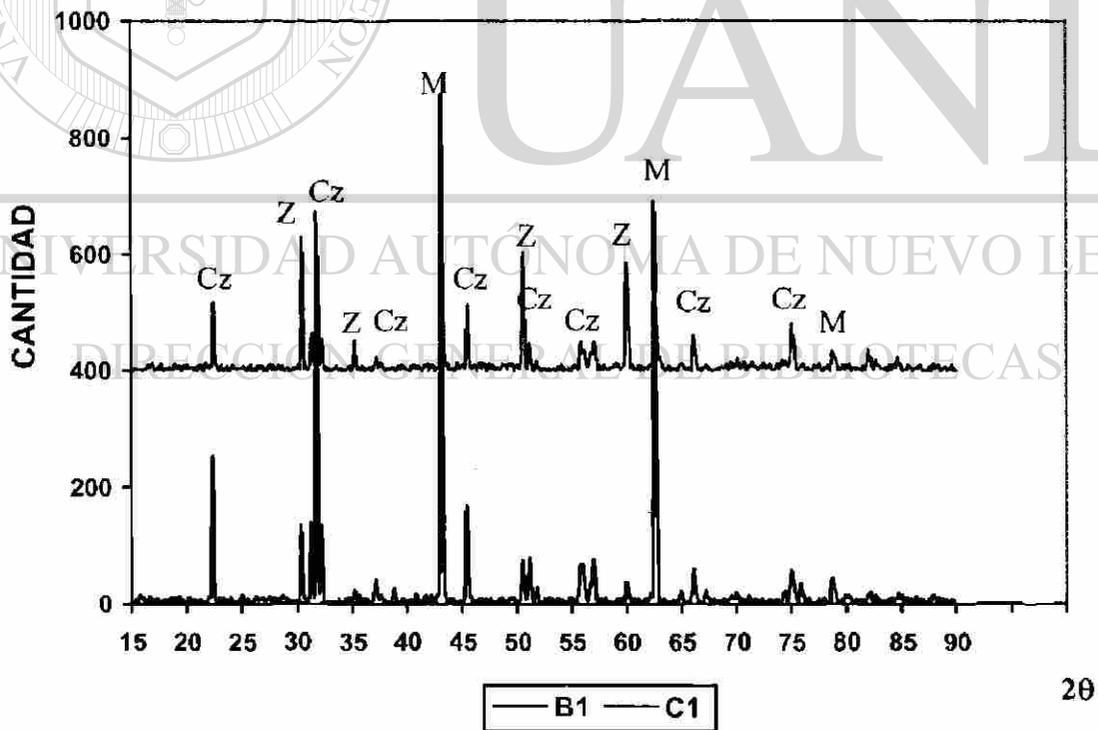


Fig. 8.5.- Difracción de Rayos X comparativa entre las formulaciones B1 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 40% peso MgO) y C1 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 40% peso MgO).

Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se obtuvieron imágenes de las probetas del grupo B, en la figura 8.6 se presenta una micrografía del experimento B1, aquí se puede observar la formación del CaZrO_3 identificada por la técnica de Espectrometría de Difracción de Energía de Rayos X (XEDS) de la figura 8.7 realizado al punto 1 señalado en la figura 8.6; en el espectro de la figura 8.8 se identifica como MgO a la partícula oscura señalada como punto 2 en la figura 8.6, la imagen también muestra los cuellos que se formaron entre las partículas durante la sinterización, la apariencia muestra una coherencia apropiada para un refractario.

En las demás imágenes obtenidas por SEM (Figura 8.9 y 8.10) se aprecia la misma coherencia y el mismo aspecto que la mostrada en la figura 8.6, mediante un análisis puntual también se identificaron las partículas oscuras como MgO y las partículas claras como CaZrO_3 .

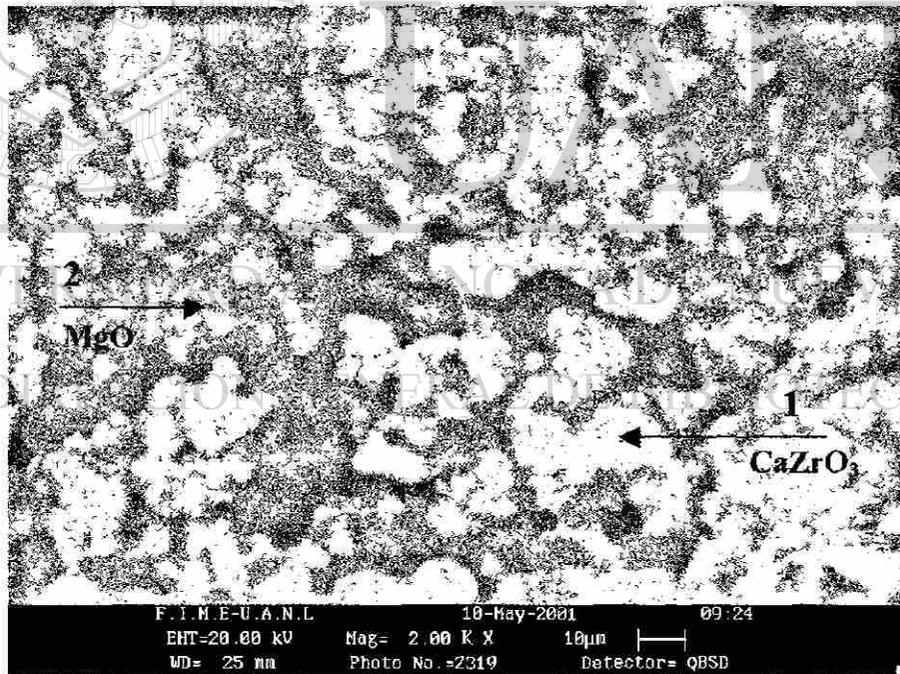


Fig. 8.6.- Micrografía de la probeta sinterizada de la formulación B1 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 40% peso MgO).

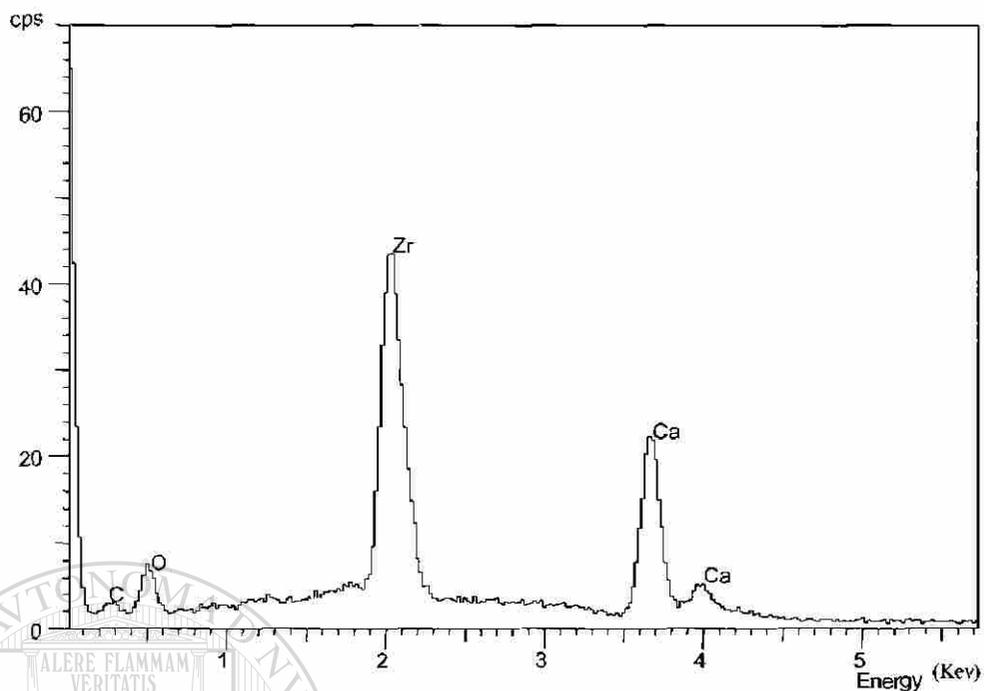


Fig. 8.7.- Espectrometría de rayos X del punto 1 señalado en la figura 8.6 en donde se identifica la partícula como Circonato de Calcio.

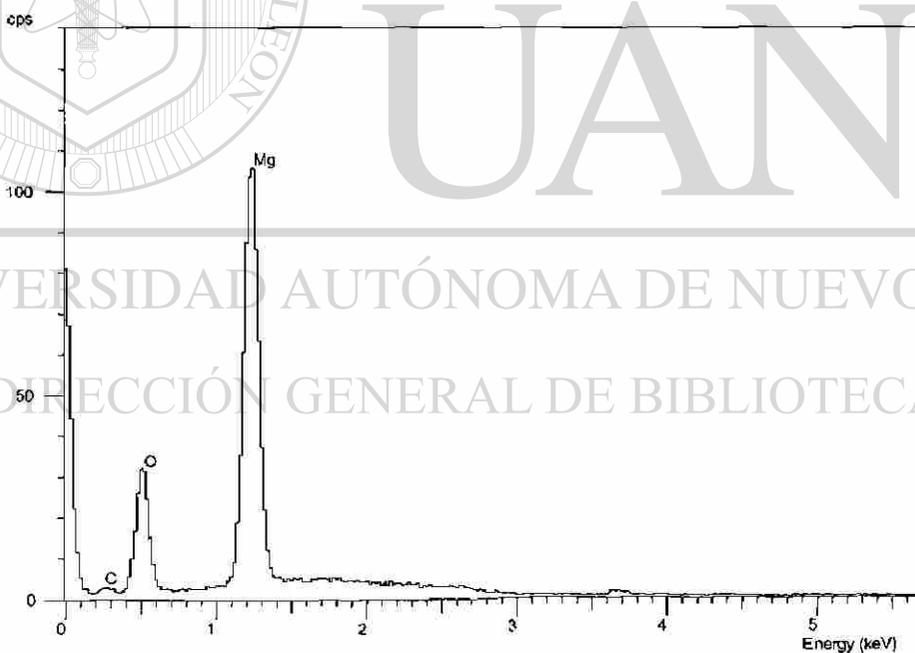


Fig. 8.8.- Espectrometría de rayos X realizado a la partícula 2 señalada en la figura 8.6 en donde se identifica como MgO.

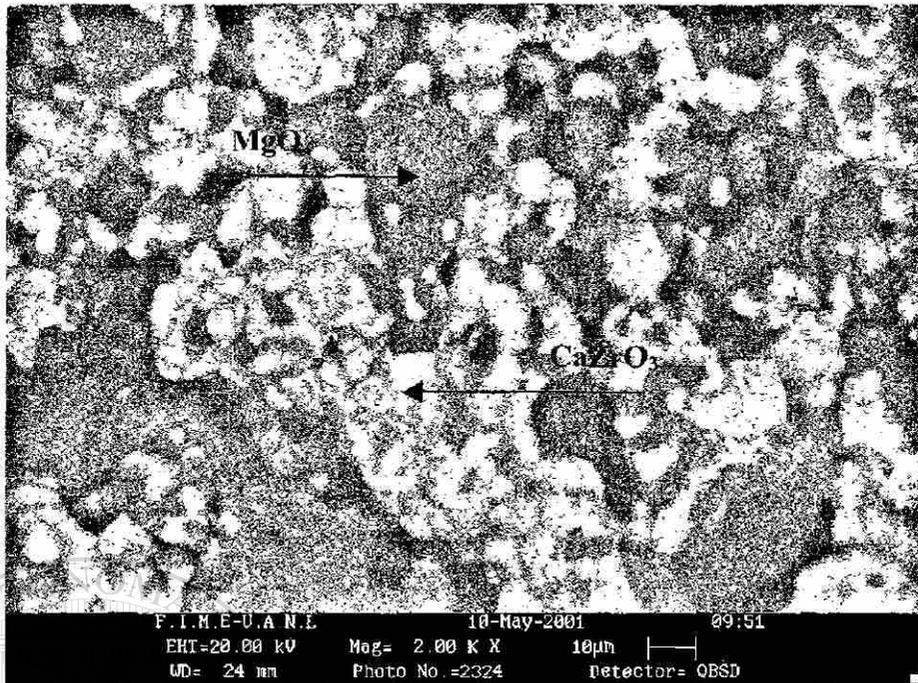


Fig. 8.9.- Micrografía de la formulación B2 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 50% peso MgO)

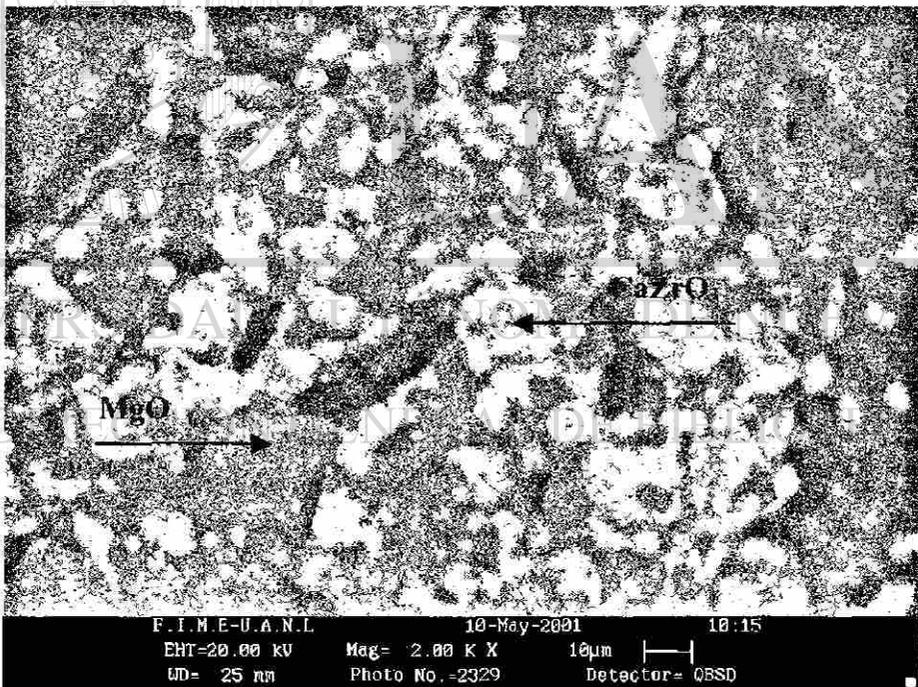


Fig. 8.10.- Micrografía de la formulación B3 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 60% peso MgO).

Mediante SEM se obtuvieron imágenes de las probetas del grupo C, en la figura 8.11 se presenta una micrografía del experimento C1, aquí se puede observar la formación del $CaZrO_3$ identificada por el espectro de la figura 8.12 realizado al punto 1 señalado en la

figura 8.11; en el espectro de la figura 8.13 identifica como MgO a la partícula oscura identificada como punto 2 en la figura 8.11, en el espectro de la figura 8.14 realizada a la partícula señalada como 3 en la figura 8.11 identifica a la fase Circonia estabilizada. La imagen al igual que en el grupo B también presenta una buena coherencia apropiada para un refractario.

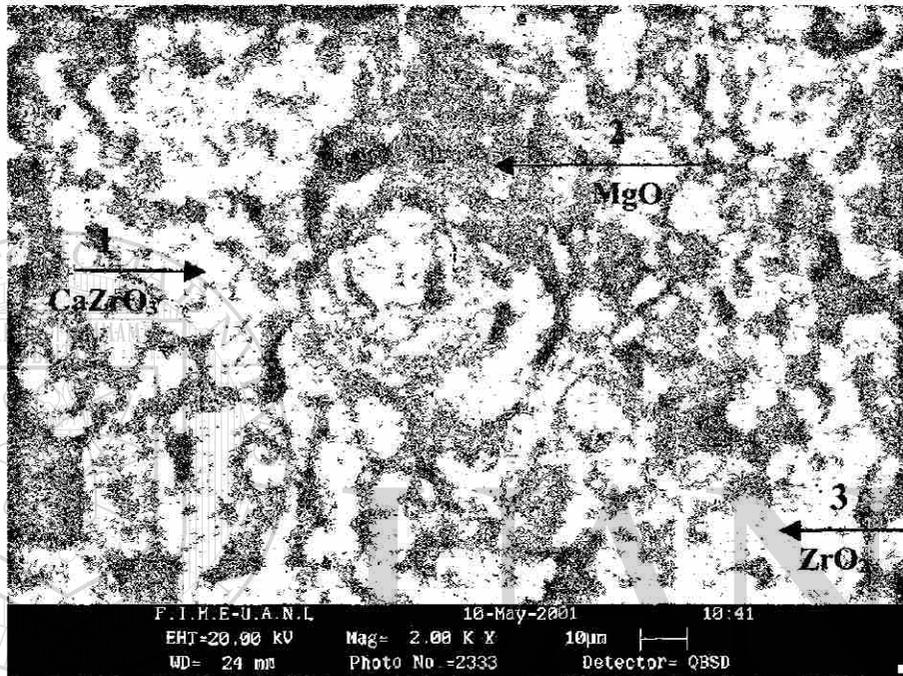


Fig. 8.11.- Micrografía de la probeta sinterizada de la formulación C1 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 40% peso MgO).

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

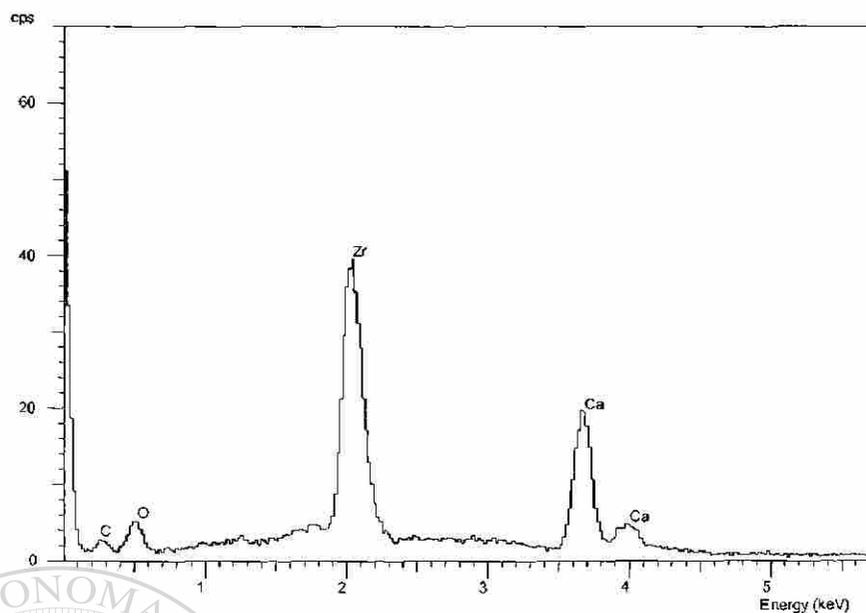


Fig. 8.12.- Espectrometría de rayos X de la partícula 1 de la figura 8.11 en donde se identifica como Circonato de Calcio.

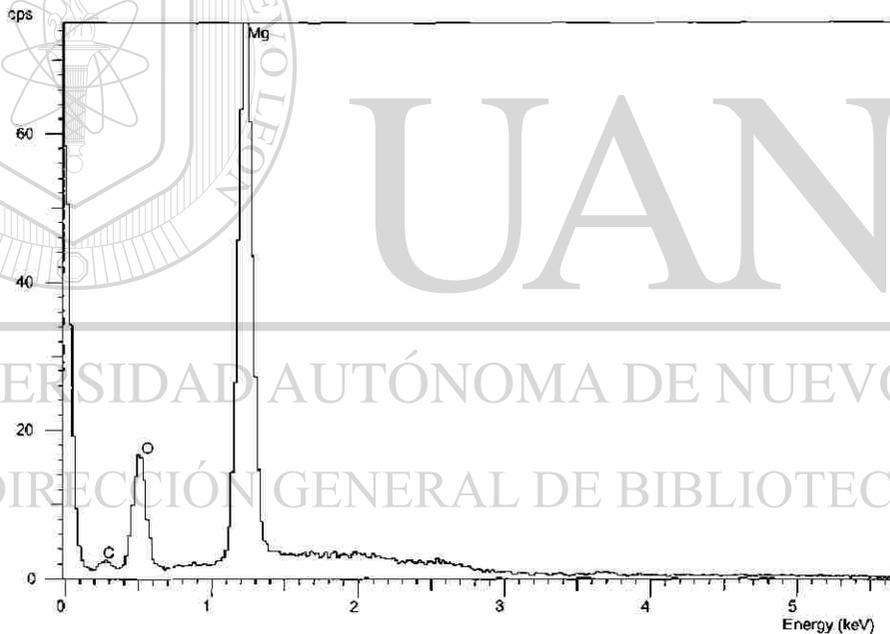


Fig. 8.13.- Espectrometría de rayos X de la partícula 2 de la figura 8.14 en donde se identifica como MgO

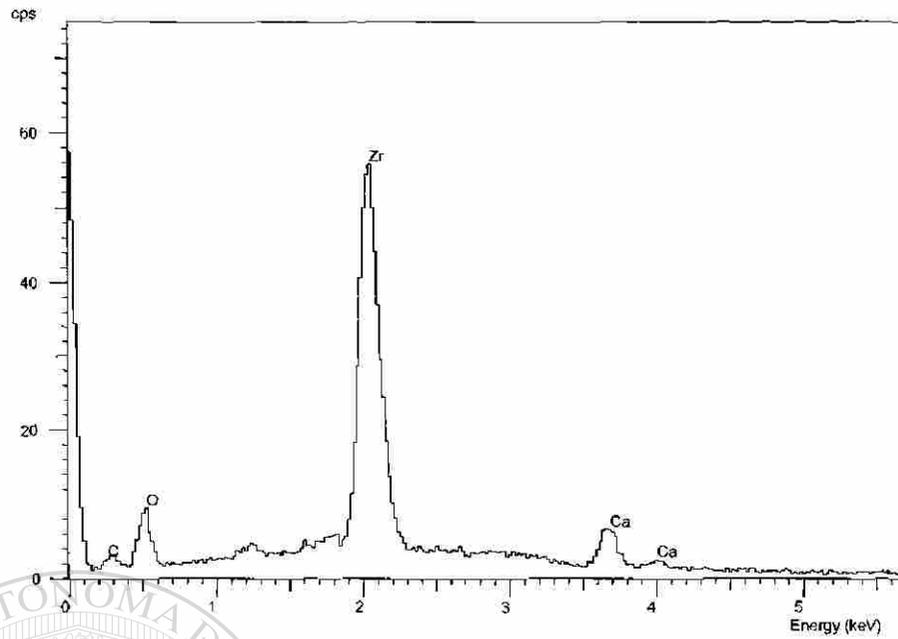


Fig. 8.14.- Espectrometría de rayos X de la partícula 3 de la figura 8.14 en donde se identifica como ZrO_2 estabilizada con Ca.

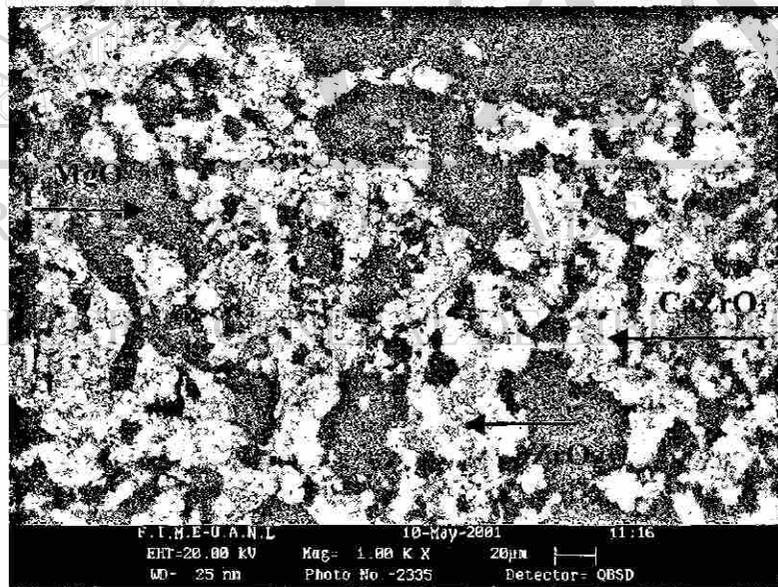


Figura 8.15.- Micrografía de la probeta sinterizada de la formulación C2 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 50% peso MgO).

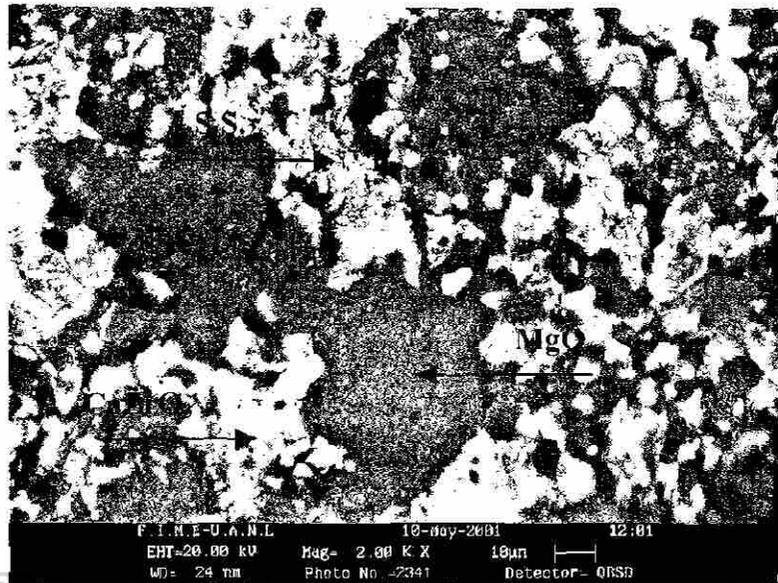


Figura 8.16.- Micrografía de la probeta sinterizada de la formulación C3 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 60% peso MgO).

En las imágenes de las figuras 8.15 y 8.16 se presentan las probetas sinterizadas del grupo C experimento 2 y 3 respectivamente, en estas imágenes se puede identificar las tres fases principales que conforman las probetas, identificadas anteriormente como Circonato de Calcio, Magnesia y solución sólida de Circonia y Calcio.

Por medio de un análisis semi-cuantitativo de los grupos B y C se estableció el porcentaje de fases en las probetas; como se puede apreciar en la tabla 8.1, es en la formulación del grupo C donde la cantidad de solución sólida es lo suficientemente abundante para poder identificarse como una fase independiente.

Tabla 8.1.- Por ciento de Fases después del Sinterizado.

Mezcla	MgO % peso	CaZrO ₃ % peso	ZrO ₂ % peso	CaO % peso
B1	62.23	37.76	0	0
B2	51.4	48	0	0
B3	66.15	33.84	0	0
C1	43.8	43.42	14.14	0
C2	48	29.21	22.79	0
C3	60.1	22.56	17.34	0

La solución sólida de Circonia y Calcia presenta mejores propiedades para la aplicación en los hornos rotatorios para la producción de clinker para cemento, pero como ya se mencionó aumentan los costos en la elaboración de posibles productos.

Las probetas del grupo A, como anteriormente se discutió, presentaron una degradación física por el contenido de CaO libre que no sinterizó durante el quemado de las probetas de este grupo. Además, los resultados obtenidos durante el análisis térmico diferencial (DTA) y al análisis termo gravimétrico (TGA) al experimento A3 mostrados en la Figura 8.17 muestran que los productos obtenidos del grupo A presentan una inestabilidad térmica debido a la presencia de CaO libre en las probetas, esta inestabilidad resulta indeseable para un ladrillo refractario. Por lo anterior se decidió no realizar el análisis de estabilidad química por medio de ataque químico por harina de clinker a las probetas del grupo A.

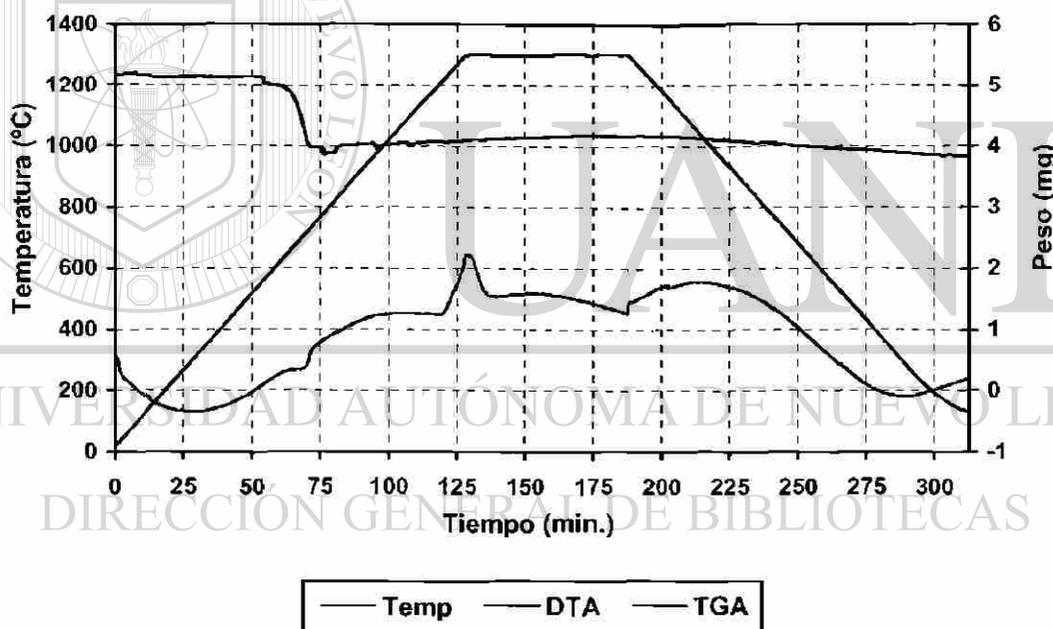


Fig. 8.17.- Grafica de calentamiento TGA y DTA de la probeta A3 (ZrO_2/CaO molar = 1 ; 60% peso MgO) . Se aprecia la inestabilidad de las fases obtenidas debido a la presencia de CaO libre.

En la grafica mostrada en la Figura 8.18 se muestran los resultados del análisis de DTA y TGA realizados al experimento B3, en el se puede apreciar la estabilidad térmica de las fases obtenidas en este grupo. En la gráfica mostrada en la Figura 8.19 se muestran los resultados del análisis de DTA y TGA realizados al experimento B3 atacado químicamente

por harina de clinker, en estos resultados se puede apreciar que las fases obtenidas en el grupo B no reaccionan con la harina de clinker durante el calentamiento, las únicas variaciones que se registran pertenecen a los cambios por sinterización de la misma harina de clinker.

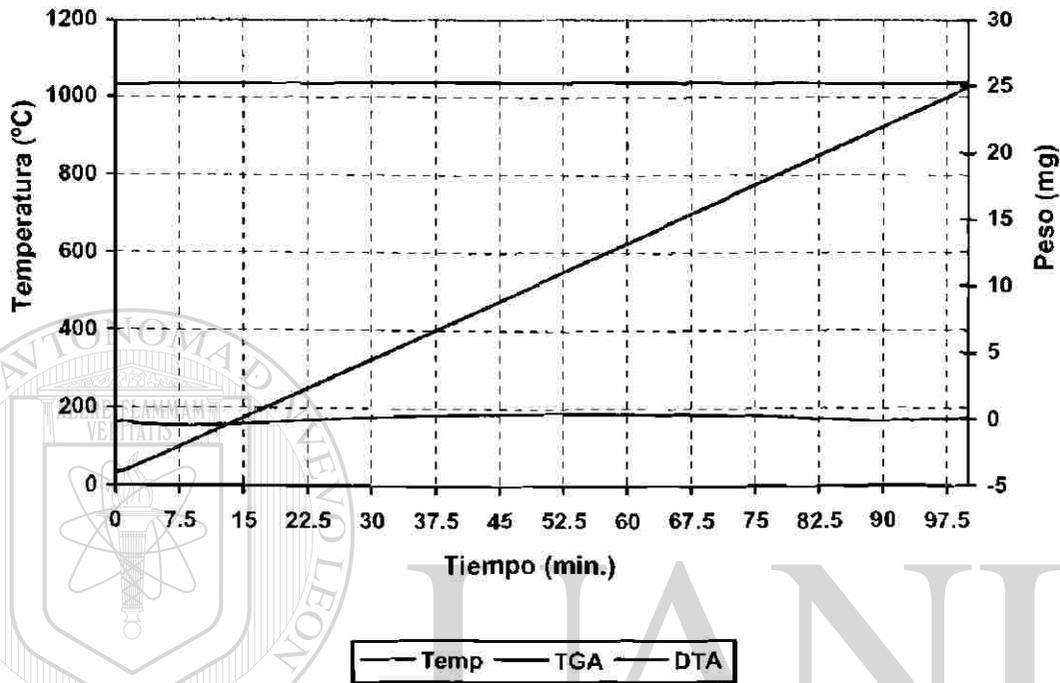
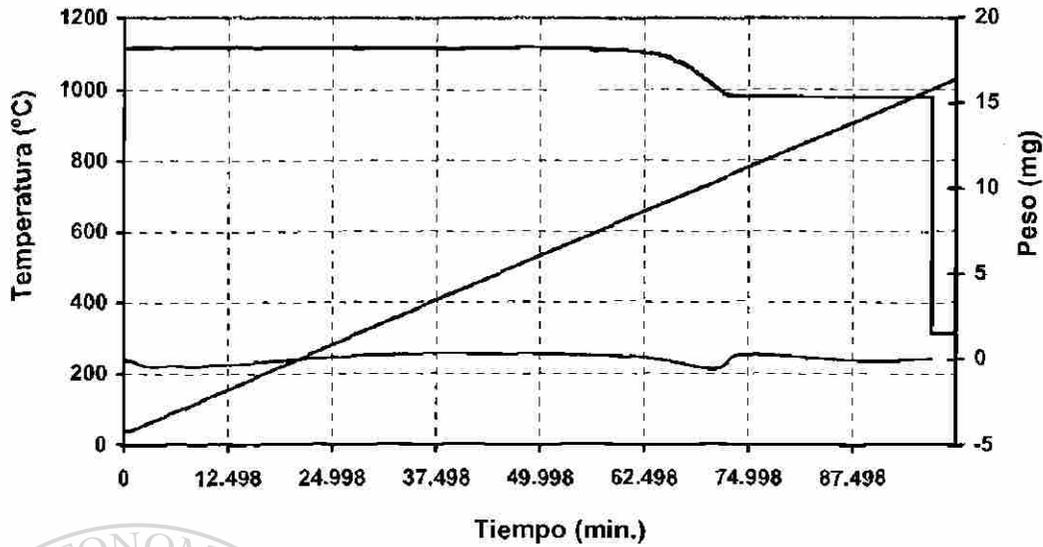


Fig. 8.18.- Grafica de calentamiento TGA y DTA de la probeta B3 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 60% peso MgO) . Se aprecia la estabilidad térmicas de las fases obtenidas.

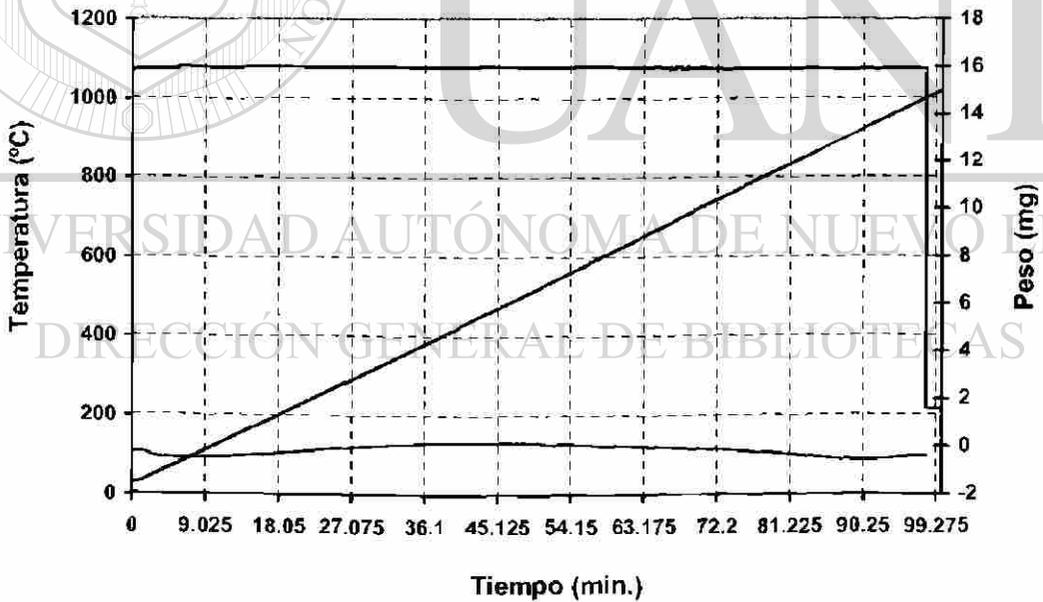
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

En la gráfica mostrada en la Figura 8.20 se muestran los resultados del análisis de DTA y TGA realizados al experimento C1, en el se puede apreciar la estabilidad térmica de las fases obtenidas en este grupo. En la grafica mostrada en la Figura 8.21 se muestran los resultados del análisis de DTA y TGA realizados al experimento C1 atacado químicamente por harina de clinker, en estos resultados se puede apreciar que las fases obtenidas en el grupo C no reaccionan con la harina de clinker durante el calentamiento, las únicas variaciones que se registran pertenecen a los cambios por sinterización de la misma harina de clinker.



— Temp — TGA — DTA

Fig. 8.19.- Gráfica de calentamiento TGA y DTA de la probeta B3 (ZrO_2/CaO molar = 1.5 ; 60% peso MgO) con ataque de harina para clinker. Se aprecia la estabilidad química de las fases obtenidas.



— Temp — TGA — DTA

Fig. 8.20.- Gráfica de calentamiento TGA y DTA de la probeta C1 (ZrO_2/CaO molar = 2.33 ; 40% peso MgO). Se aprecia la estabilidad térmica de las fases obtenidas.

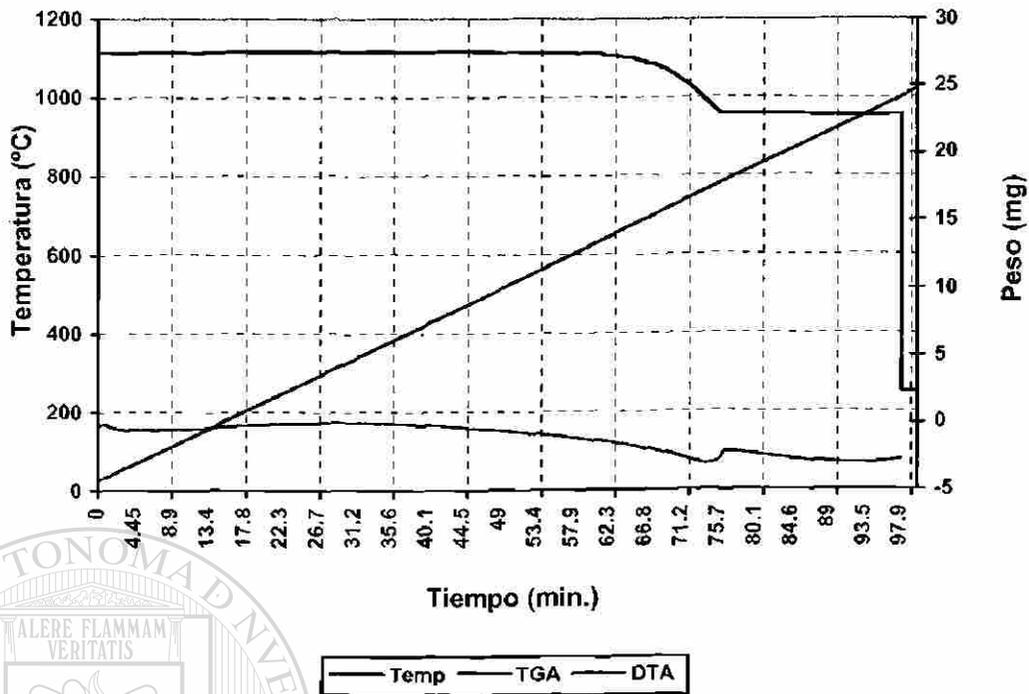


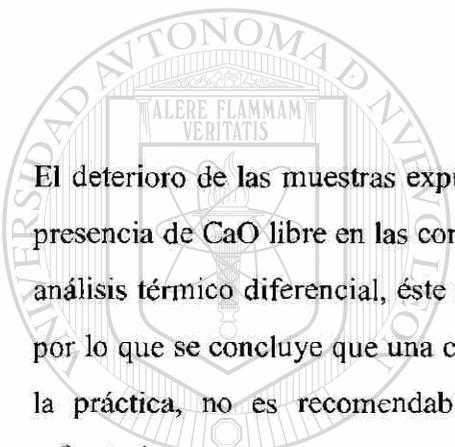
Fig. 8.21.- Gráfica de calentamiento TGA y DTA de la probeta C1 (ZrO₂/CaO molar = 2.33 ; 40% peso MgO) con ataque de harina para clinker. Se aprecia la estabilidad química de las fases obtenidas.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 9

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN.



El deterioro de las muestras expuestas a la atmósfera a temperatura ambiente, demostraron la presencia de CaO libre en las composiciones con una relación $ZrO_2/CaO \leq 1$. De acuerdo a los análisis térmico diferencial, éste tipo de composiciones presenta una mala estabilidad térmica, por lo que se concluye que una composición de refractarios con una relación $ZrO_2/CaO \leq 1$ en la práctica, no es recomendable para la elaboración de materias primas de un ladrillo refractario.

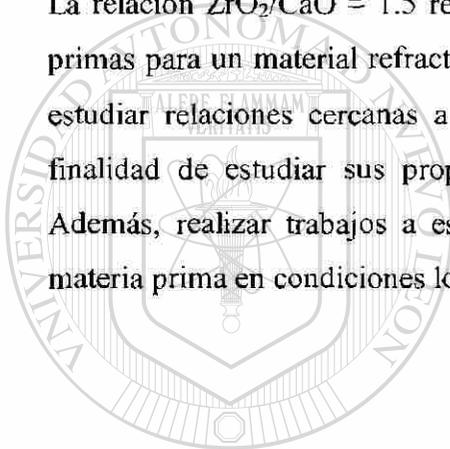
Los análisis realizados a las muestras obtenidas con una relación $ZrO_2/CaO = 1.5$ demostraron que no existe la presencia de CaO libre y que mantiene una coherencia entre sus fases, la existencia de una solución sólida de Circonia y Calcia encontrada en este mismo grupo no presenta ningún riesgo para las propiedades del ladrillo, sino al contrario la existencia de esta fase mejorará las propiedades buscadas en un ladrillo refractario.

Los análisis realizados a las muestras obtenidas $ZrO_2/CaO \geq 2.33$ fueron similares a los anteriores, con la diferencia que la cantidad de solución sólida es mayor que aquellas con relación $ZrO_2/CaO < 2.33$, lo cual altera los resultados de porcentaje de fases en este grupo, haciendo que el porcentaje de solución sólida fuera en promedio 30%. El alto contenido de solución sólida de Circonia y Calcia no afecta la estabilidad química y térmica, ni la

coherencia entre fases, pero su exceso afectaría económicamente al aumentar los costos de producción de un futuro producto refractario.

Las variaciones en el contenido de MgO en los experimentos realizados, en general no afectaron la estabilidad química o térmica, ni la coherencia entre sus fases, por lo cual el contenido de MgO será determinado por el aspecto económico para el desarrollo futuro, además de las propiedades finales de un ladrillo refractario como son, el módulo de ruptura, la conductividad térmica, resistencia al choque térmico, densidad, porcentaje de porosidad entre otras propiedades.

La relación $ZrO_2/CaO = 1.5$ resultó ser la mas recomendada para la elaboración de materias primas para un material refractario dentro del contexto de este estudio, aún así se recomienda estudiar relaciones cercanas a este valor y adicionar diferentes óxidos refractarios, con la finalidad de estudiar sus propiedades como materias primas para materiales refractarios. Además, realizar trabajos a escala piloto e industrial para evaluar las propiedades de ésta materia prima en condiciones lo más cercano posible a un proceso de gran escala.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo 10

BIBLIOGRAFÍA

1. •Floyd A. Hummel.: INTRODUCTION TO PHASE EQUILIBRIA IN CERAMIC SYSTEMS. Marcel Dekker, inc.
2. •Edited A. H. Hever and L.W. Hobbs.: ADVANCES IN CERAMICS, Volume 3 – SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ZIRCONIA. The American Ceramic Society
3. •Edited Allen M. Alper.: REFRACTORY MATERIALS A SERIES OF MONOGRAPHS, Volume V. Academic Press

4. •Klischat, Hans-Jürgen, Dr.; Weibel, Guido : VARIATION OF PHYSICAL AND CHEMICAL PARAMETERS AS A TOOL FOR THE DEVELOPMENT OF BASIC REFRACTORY BRICKS – REFRATECHNIK GmbH, Germany
5. •Buehner, Gerald, Dr.; Molinari, Thomas, Harmuyh, Harald, Prof: MAGNESIA-HERCYNITE BRICKS – AN INNOVATIVE BURNT BASIC REFRACTORY – VRD-Europe, Univerity of Leoben, Austria
6. •Kajita, Yoshiharu; Ozeki, Fumihito; Kozuka, Hisao; Honda, Toru; Ota, Shigetoshi – NEW MAGNESIA – SPINEL BRICK FOR CEMENT ROTATORY KILN UTILIZING WASTE AS RAW MATERIAL AND FUEL IN LARGE QUANTITY. Mino Ceramic Co., <<<<ltd., Japan.
7. •Josef Nievoll, Bernd Buchberger – PERFORMANCE OF NEW CHROME FREE MAGNESIA BRICKS IN PRECALCINER KILNS. Veitsh – Radex

8. •W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann – INTRODUCTION TO CERAMICS.
Wiley-Interscience Publication.
 9. •Rigaud, Michel, Prof.; Guo, Zongqi; He, Huiqing; Kovac, Vladimir –
COATABILITY ADHERENCE AND REFRACTORIES EVALUATION CARE.
University of Montreal, CIREP-Ecole Polytechnique, Canada.
 10. •Schober, Reiner, Dr.; Richter, Hans-Jürgen, Dr –CERAMIC MATRIX
COMPOSITES BASED ON SILICON NITRIDE AND ALUMINIUM NITRIDE.
Fraunhofer Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Dresden,
Germany
 11. •Stone, Nigel A.; Tran, T.; Wright, W.W.; Hay, D.; Rockelmann, N. – ALKALI
ATTACK OF REFRACTORIES SUITABLES FOR THE TRANSITION CHAMBER
OF A CEMENT KILN. CSIRO Manufacturing Science and Technology
 12. •Windle, C.J.; Bentley, V.K. – REBONDED MAGNESIA-ALUMINA SPINEL
PRODUCTS FOR OXY-FUEL AND ALKALI SATURATED ATMOSPHERES.
DSF Refractories and Minerals Ltd., United Kingdom
 13. •Akira Nishikawa – TECHNOLOGY OF MONOLITHIC REFRACTORIES Piibrico
Japan Company United
-
14. •Mike O'Driscoll & Karen Harries-Rees – AN INTRODUCTION TO
REFRACTORIES Raw Materials for the Refractories Industry Third Edition
 15. •G. Alan Castillo Rdz – FUSION DE MAGNESIA (MgO) EN HORNOS DE ARCO
ELÉCTRICO Y SU CARACTERISTIZACIÓN PARA LA INDUSTRIA
REFRACTARIA. Tesis U.A.N.L. 1992.

Resumen Curricular

Ingeniero José Martín Hernández Ramírez

Candidato al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con
Especialidad en Materiales

Tesis: Estudio de la síntesis de fases circonato de calcio y magnesia para su uso en presencia de álcalis a alta temperatura.

José Martín Hernández Ramírez nace el 3 de diciembre de 1976 en Monterrey, Nuevo León, México, hijo del Sr. Gabino Hernández Villarreal y la Sra. María del Socorro Ramírez de Hernández. Realiza sus estudios de licenciatura en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León los cuales finaliza en febrero de 1999 graduándose con el título honorífico y colocándose como segundo lugar de su generación.

En ese mismo año ingresa al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales de esa misma Institución para realizar sus estudios de maestría en el área de materiales.

En el ámbito de la ingeniería realizó su Servicio Social para la empresa Cerrey S.A. de C.V. para el área de manufactura en Septiembre de 1997 y Practicas Profesionales para la empresa Famosa S.A. de C.V. en el área de Ingeniería de Planta en Septiembre de 1998.

Durante sus estudios de licenciatura y hasta la actualidad de manera independiente a sus estudios realizó desde Junio de 1994 hasta fechas recientes colaboración de locutor para la estación de radio "Radio Universidad 89.7 FM", también ha colaborado en diferentes periódicos y revistas culturales de manera esporádica elaborando artículos, desde Febrero de 1997 imparte y coordina los talleres de historietas en la Casa de la Cultura de Nuevo León.

Actualmente continúa radicando en Guadalupe, Nuevo León México.

