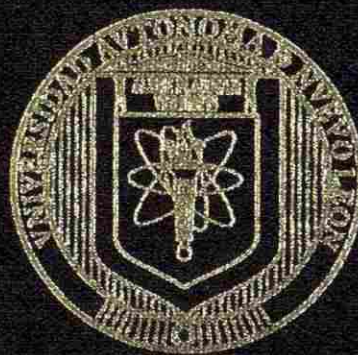


UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



INVESTIGACION SOBRE EL EFECTO DE LA HERCYNITA
EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UNA
COMBINACION REFRACTARIA BASE $MgO-CaZrO_3$

PRESENTA

JOSE EULALIO CONTRERAS DE LEON

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERIA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

MAYO DE 2003

TM
Z5853
.M2
FIME
2003
.C6

J. R. U
INVESTIGACION SOBRE EL EFECTO DE LA HIERCYNITA
EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LINEA
COMBINACION REFRACTARIA $MgO-CaZrO_3$

2003



1020148613



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

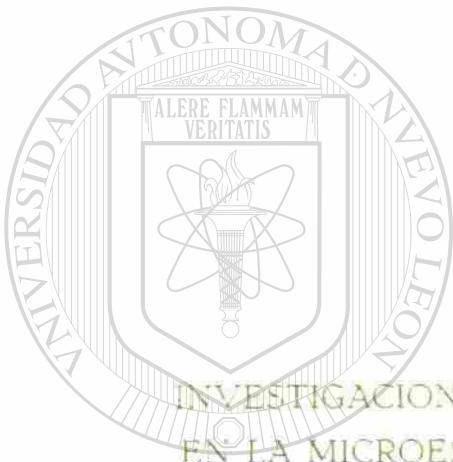


DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



INVESTIGACION SOBRE EL EFECTO DE LA HERCYNITA
EN LA MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UNA

COMBINACION REFRACTARIA BASE $MgO-CaZrO_3$

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
JOSE EULALIO CONTRERAS DE LEON

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERIA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA

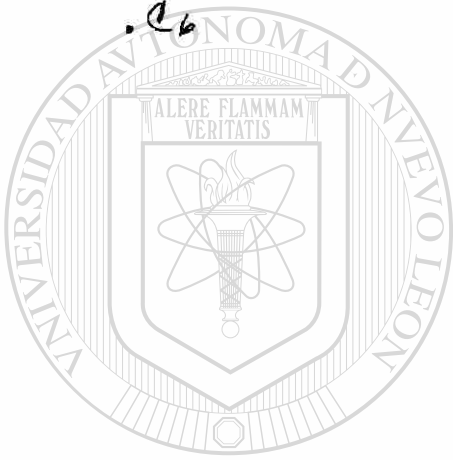
MAYO DE 2003

976185

TM
Z5853

.M2
FIME
2003

.C6



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO



**INVESTIGACIÓN SOBRE EL EFECTO DE LA HERCYNITA EN LA
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UNA COMBINACIÓN
REFRACTARIA BASE $MgO-CaZrO_3$**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTA:
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN

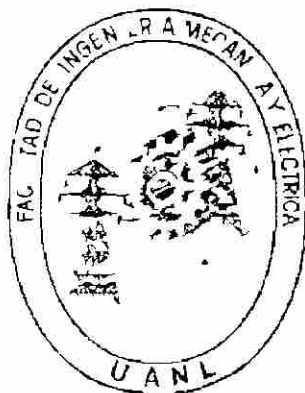
TESIS

**EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES**

CIUDAD UNIVERSITARIA

MAYO DE 2003

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



**INVESTIGACIÓN SOBRE EL EFECTO DE LA HERCYNITA EN LA
MICROESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE UNA COMBINACIÓN
REFRACTARIA BASE $MgO-CaZrO_3$**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

PRESENTA:
DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS
JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN

TESIS

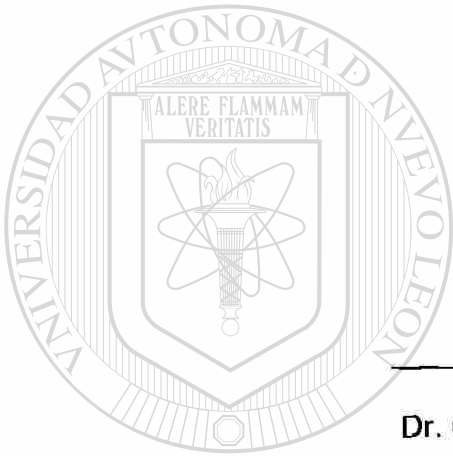
EN OPCIÓN AL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA


MAYO DE 2003

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA 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 "Investigación Sobre el Efecto de la Hercynita en la Microestructura y Propiedades de una Combinación Refractaria Base $MgO-CaZrO_3$ " realizada por el Ing. José Eulalio Contreras de León sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería de Materiales.



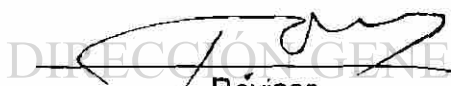
El Comité de Tesis



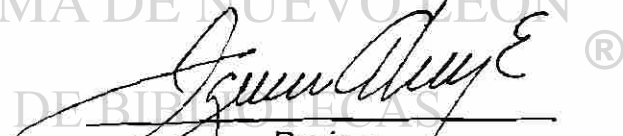
Asesor

Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



Révisor
Dr. Tushar Kanti Das Roy



Revisor
Dr. Ignacio Alvarez Elcoro



Vo. Bo.
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez
División de Estudios de Post-Grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mayo de 2003

DEDICATORIA

Este trabajo esta principalmente dedicado a quien me a dado la vida, quien ha estado a mi lado en todo momento a **DIOS Nuestro Señor**. Gracias por haberme permitido finalizar esta otra etapa en mi vida.

A mis principales maestros en mi vida, quienes me dieron un nombre, quienes me guiaron en el camino de la rectitud y honestidad, quienes me hicieron la persona que soy ahora, MI PADRE el **Ing. Eulalio Contreras Ramírez** y MI MADRE la **Sra. Ignacia María de León Mendoza**. Gracias por haber estado conmigo, por haber compartido mis alegrías y preocupaciones por igual, gracias por apoyarme para finalizar este trabajo.

A los mejores amigos que jamás encontraré en otras personas, quienes han estado, están y estarán conmigo en las buenas y en las malas, a MIS HERMANOS **Jorge Alberto, José de Jesús y Dulce Selene**. Gracias por su comprensión y apoyo en todo momento.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico recibido en la realización de mis estudios de maestría.

Al Doctorado en Ingeniería de Materiales de la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, U.A.N.L.

Al Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez por su dirección y asesoría en la realización de este trabajo, gracias por todos sus comentarios y enseñanzas, pero sobre todo por su amistad.

Al Dr. Tushar Kanti Das Roy y al Dr. Ignacio Alvarez Elcoro por su colaboración en la revisión de este trabajo, por todos sus comentarios, muchas gracias.

Al Grupo PEÑOLES, CEMEX y VEITSCH-RADEX por haber proporcionado las materias primas utilizadas en este estudio. A la empresa DOLOREY del Grupo PEÑOLES, en especial al Ing. José Manuel Quintanilla por las facilidades prestadas cuando se requirió utilizar el equipo.

Al CELAES y a la Escuela de Graduados de la Facultad de Ciencias Químicas por permitir realizar parte de esta investigación en sus equipos e instalaciones, gracias al Dr. Azael Martínez y al Ing. Hugo Fonseca por su valiosa ayuda y colaboración.

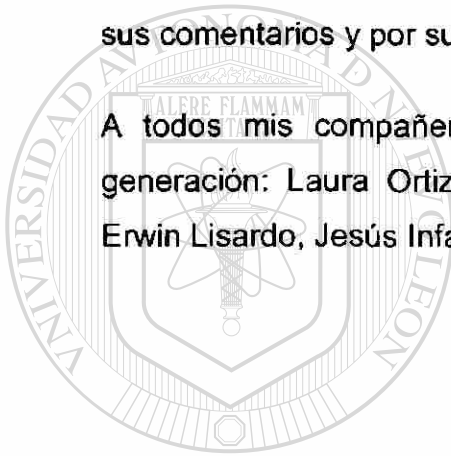
A la Dra. Martha P. Guerrero Mata por la ayuda y disposición brindada para que este trabajo se realizara.

Gracias a todos los doctores del DIMAT por sus valiosas enseñanzas, comentarios y consejos recibidos en sus clases, ya que de esta manera colaboraron en la realización de este trabajo.

Mis más sinceras muestras de agradecimiento a el M.C. Edén Amaral Rodríguez Castellanos y al Ing. Omar Alejandro Hernández Cruz por su ayuda en todo momento, por su apoyo en los buenos y en los malos tiempos, gracias de verdad por su amistad.

A la M.C. Claudia Guadalupe López González por todo el apoyo brindado, por sus comentarios y por su amistad.

A todos mis compañeros del DIMAT, en especial a mis compañeros de generación: Laura Ortiz, Aarón Saucedo, Abraham Pérez, Edén Rodríguez, Erwin Lisardo, Jesús Infante y Román Nava por su amistad y compañerismo.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

PRÓLOGO

A través de la historia, el ser humano se ha visto envuelto de alguna manera con los materiales cerámicos. Aún en la Biblia se describe que Dios hizo al hombre de arcilla, y de él a la mujer. Pese al uso con fines tecnológicos que el hombre ha dado a los materiales cerámicos desde la antigüedad, no fue sino hasta los siglos XIX y XX cuando se empezó a desarrollar la ciencia de los cerámicos, y con ellos los grandes avances en la industria en general.

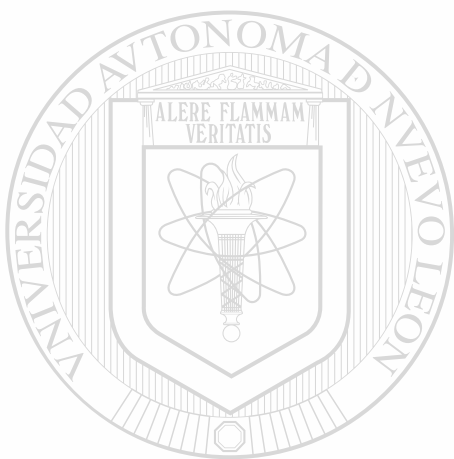
Durante el siglo XX, los productos cerámicos refractarios se han desarrollado vertiginosamente, cuando a principios del mismo siglo el uso de los productos refractarios dolomíticos y magnésicos fue la base del desarrollo de la industria siderúrgica y de cemento, entre 1940 y 1960 vino a revolucionar la tecnología de fabricación de acero el desarrollo de los ladrillos refractarios base MgO-C.

A partir de 1960, el “boom” que llegó desde Europa fue el desarrollo de los productos refractarios base $MgAl_2O_4$ para uso en los hornos de la industria del cemento y del acero preferentemente. Estos productos vinieron a incrementar la vida útil del revestimiento de los hornos rotatorios para clinker de cemento y con ello, aumentó la capacidad de producción de las plantas productoras de estos materiales.

En este trabajo se presenta el desarrollo piloto de una combinación de fases refractarias basadas en MgO , $CaZrO_3$ y $FeAl_2O_4$, cuyos resultados prometen el desarrollo futuro de un producto refractario capaz de incrementar la vida útil actual del revestimiento de la zona de alta temperatura de los hornos rotatorios

para clinker de cemento. Es éste el inicio de una nueva generación de productos refractarios que evidentemente revolucionarán la industria actual. Esto es satisfactorio, y aún más satisfactorio es que un joven mexicano como el autor, lo haya desarrollado con tanta entrega y profesionalismo.

G. Alan Castillo R.
Ciudad Universitaria
Mayo de 2003



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

ÍNDICE

| | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| RESUMEN | 1 |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 2 |
| Objetivo | 4 |
| Hipótesis | 4 |
| CAPÍTULO 2. REFRACTARIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO | 5 |
| 2.1 El Horno Rotatorio | 6 |
| 2.1.1 Funcionamiento del Horno Rotatorio | 7 |
| 2.1.2 Zonas en el Horno Rotatorio | 9 |
| 2.2 Refractarios en el Horno Rotatorio | 10 |
| 2.2.1 Zona Fría | 10 |
| 2.2.2 Zona Intermedia | 10 |
| 2.2.3 Zona Caliente o Básica | 11 |
| 2.2.3.1 Zona de Transición Alta | 13 |
| 2.2.3.2 Zona de Quemado | 13 |
| 2.2.3.3 Zona de Transición Baja | 15 |
| 2.3 Nuevos Productos Refractarios en la Zona Caliente | 16 |
| 2.3.1 Ladrillos Magnesia–Hercynita | 17 |
| 2.3.2 Ladrillos Magnesia–Circonia–Calcia | 17 |
| 2.4 Factores que Afectan el Tiempo de Vida del Refractario Dentro del Horno Rotatorio | 18 |
| CAPÍTULO 3. MATERIAS PRIMAS | 20 |
| 3.1 Magnesia (MgO) | 20 |
| 3.1.1 Generalidades | 20 |
| 3.1.2 Aplicaciones Refractarias | 21 |

| | Página |
|------------------------------------------------|--------|
| 3.1.3 Fuentes de Obtención | 22 |
| 3.2 Circonato de Calcio (CaZrO_3) | 22 |
| 3.2.1 Generalidades | 22 |
| 3.2.2 Aplicaciones Refractarias | 24 |
| 3.3 Hercynita (FeAl_2O_4) | 25 |
| 3.3.1 Generalidades | 25 |
| 3.3.2 Aplicaciones Refractarias | 27 |
| 3.4 Circonia (ZrO_2) | 28 |
| 3.4.1 Generalidades | 28 |
| 3.4.2 Circonia No Estabilizada | 29 |
| 3.4.3 Circonia Parcialmente Estabilizada (PSZ) | 30 |
| 3.4.4 Circonia Estabilizada | 30 |
| 3.4.5 Aplicaciones Refractarias | 30 |
| 3.4.6 Fuentes de Obtención | 31 |
| CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 32 |
| 4.1 Caracterización de las Materias Primas | 32 |
| 4.1.1 Magnesia (MgO) | 33 |
| 4.1.2 Circonato de Calcio (CaZrO_3) | 34 |
| 4.1.3 Hercynita (FeAl_2O_4) | 35 |
| 4.1.4 Circonia (ZrO_2) | 37 |
| 4.2 Formulaciones Utilizadas | 38 |
| 4.3 Preparación de las Probetas | 41 |
| 4.3.1 Mezclas | 41 |
| 4.3.2 Compactación de las Mezclas | 41 |
| 4.4 Sinterización de las Probetas | 44 |
| 4.5 Caracterización de las Probetas | 45 |
| 4.5.1 Análisis Químicos | 45 |
| 4.5.2 Difracción de Rayos-X (DR-X) | 46 |
| 4.5.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) | 47 |

| | Página |
|--------------------------------------------------|-----------------|
| 4.5.4 Análisis Térmico Diferencial (DTA) | 48 |
| 4.6 Pruebas Realizadas | 49 |
| 4.6.1 Pruebas de Compresión | 49 |
| 4.6.2 Pruebas de Ataque Químico | 50 |
| CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 55 |
| 5.1 Difracción de Rayos-X (DR-X) | 55 |
| 5.2 Análisis Químicos | 57 |
| 5.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) | 58 |
| 5.4 Análisis Térmico Diferencial (DTA) | 65 |
| 5.5 Pruebas Realizadas | 67 |
| 5.5.1 Pruebas de Compresión | 67 |
| 5.5.2 Pruebas de Ataque Químico | 70 |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES | 78 |
| CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES | 80 |
| ANEXO 1. SÍNTESIS DEL CIRCONATO DE CALCIO | 81 |
| REFERENCIAS | 87 |
| <hr/> ÍNDICE DE TABLAS | <hr/> 89 |
| ÍNDICE DE FIGURAS | 90 |
| RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO | 95 |

RESUMEN

Actualmente las investigaciones se han centrado en el desarrollo de nuevos productos refractarios exentos de cromo que puedan mantener buenas propiedades dentro de los hornos rotatorios para cemento. En el presente estudio se realizó un desarrollo experimental de una combinación de fases refractarias libres de cromo basada en magnesia (MgO) y circonato de calcio (CaZrO_3), a la cual se le adicionó hercynita (FeAl_2O_4). Se desarrollaron formulaciones en donde el contenido del aditivo fue variado con la finalidad de apreciar su influencia en las propiedades tanto mecánicas como químicas de la combinación de fases MgO- CaZrO_3 . Por medio de compactación de polvos se obtuvieron probetas cilíndricas de 10.5 mm de altura y 11.5 mm de diámetro, las cuales fueron sinterizadas en un horno túnel industrial a 1650°C por un tiempo de 7 horas. Posteriormente, las probetas fueron caracterizadas por medio de las técnicas de DR-X, MEB y DTA. Se llevaron a cabo dos tipos de pruebas en las probetas sinterizadas: pruebas de compresión y pruebas de ataque químico con materia prima para clinker para cemento. Con los resultados de las pruebas se concluye que la adición de la hercynita incrementa la resistencia a la compresión de la combinación de fases MgO- CaZrO_3 , aunado a esto cada una de las formulaciones estudiadas presentan una buena estabilidad química y térmica en presencia de materia prima para clinker para cemento.

Capítulo I

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, los ladrillos refractarios utilizados en el revestimiento de los hornos rotatorios para la fabricación de clinker para cemento se encuentran expuestos a condiciones de operación más severas, debido principalmente a las nuevas materias primas y los nuevos combustibles utilizados, así como también a las condiciones presentes dentro del horno.

Durante muchos años, los ladrillos refractarios de magnesia-cromo fueron utilizados como revestimiento refractario en los hornos rotatorios, debido a las propiedades refractarias que presentan en contra del ambiente en este tipo de hornos. Estos ladrillos muestran una excelente adherencia del recubrimiento, una baja conductividad térmica, una buena refractariedad, una buena resistencia al choque térmico, entre otras. Sin embargo, a pesar de todas estas propiedades, el uso de estos ladrillos refractarios disminuyó considerablemente en muchos países, debido a regulaciones ambientales referentes a los desechos de cromo que estos generan.

En los Estados Unidos, la Agencia de Protección Ambiental estableció que si un extracto de una muestra de desecho contiene un total de cromo con una concentración igual o mayor que 5.0 mg/L es considerado como peligrosa⁽¹⁾.

Durante el proceso de fabricación del clinker para cemento, el contenido de cromo que presentan los ladrillos refractarios de magnesia-cromo reacciona con la calcia y con los álcalis dentro del horno rotatorio cambiando su valencia, es decir, de cromo trivalente cambia a cromo hexavalente (cromo VI), el cual es caracterizado como un desecho peligroso^(2,3). En años recientes, se ha reportado que el consumo, la inhalación o el contacto con elevadas cantidades de cromo provocan en el cuerpo humano varias enfermedades, las cuales son causadas principalmente por el cromo hexavalente⁽⁴⁾.

Por esta razón, en los últimos años ha habido un crecimiento en la tendencia de usar ladrillos básicos exentos de cromo en el revestimiento refractario de los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento, ya que éstos no generan desechos peligrosos (figura 1).

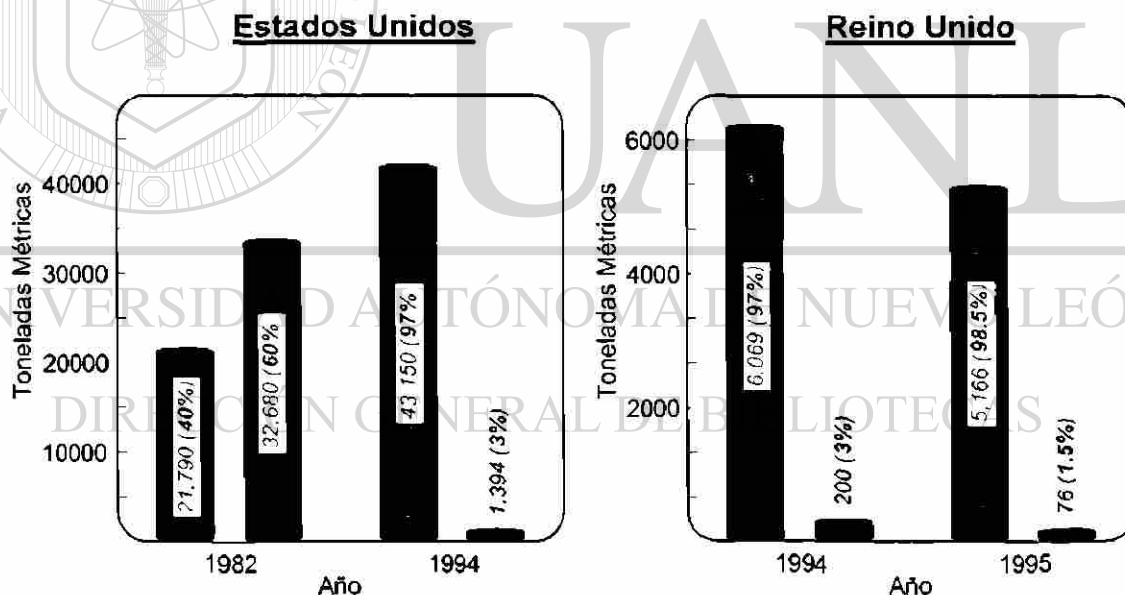


Figura 1. Tendencia en el uso de ladrillos básicos libres de cromo en contra de los ladrillos de magnesia-cromo en los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento en los Estados Unidos y en el Reino Unido⁽³⁾;

■ Ladrillos libres de cromo, ■ Ladrillos de magnesia-cromo.

Tomando en cuenta esta problemática, es evidente que es de suma importancia el desarrollo e investigación de nuevas combinaciones de fases refractarias que estén libres de cromo y que puedan mantener buenas propiedades en contra del ambiente presente dentro de los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento.

En el presente trabajo, se llevó a cabo un desarrollo experimental a nivel laboratorio de una combinación de fases refractarias exentas de cromo, basada en los compuestos óxido de magnesio (MgO), circonato de calcio ($CaZrO_3$) y hercynita ($FeAl_2O_4$), que pueda servir en un futuro para realizar un nuevo producto refractario que sea utilizado en los hornos rotatorios para producción de clinker para cemento.

Objetivo e Hipótesis

El objetivo principal del presente trabajo es la evaluación de la influencia que tiene la hercynita en las propiedades tanto mecánicas como químicas de una combinación de fases refractarias entre el óxido de magnesio y el circonato de calcio.

La hipótesis planteada en este estudio es que debido a sus propiedades, la hercynita contribuirá en la sinterización de las fases magnesia y circonato de calcio, lo cual resultará en una combinación con buenas propiedades tanto mecánicas como químicas ante la presencia de harina de clinker.

Capítulo II

REFRACTARIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO

Los refractarios son materiales estructurales que pueden mantener sus propiedades físicas y químicas en procesos que involucren altas temperaturas, como lo son los hornos industriales. Un material es considerado como refractario cuando su temperatura de fusión (de ablandamiento) está por encima de los 1500°C⁽⁵⁾. Aunque la característica más importante de los materiales refractarios es la de resistir elevadas temperaturas, éstos deben soportar también acciones químicas y físicas de la carga de las materias primas en un determinado proceso industrial.

En la actualidad, los refractarios son elementos esenciales en los procesos industriales, ya que sin estos, la producción de metales, de cemento, de vidrio, entre otros, no podrían llevarse a cabo.

Los procesos de producción de cemento son operados a elevadas temperaturas, razón por la cual, los hornos rotatorios donde se fabrica el clinker para cemento son recubiertos en su interior con materiales refractarios.

2.1 El Horno Rotatorio

El clinker para la fabricación de cemento Portland, ha sido históricamente producido por medio de hornos rotatorios. En el siglo XIX, el cemento era fabricado utilizando hornos verticales, hasta que en el año de 1902, Thomas Edison introdujo el primer horno rotatorio en la industria cementera⁽⁶⁾.

Los hornos rotatorios son unidades de producción en continuo, que constan de un largo cilindro de acero, el cual está forrado en su interior con revestimiento refractario. El horno tiene un ligero inclinamiento y se encuentra en constante rotamiento por medio de rodillos motrices. Algunas de las ventajas de producir el clinker para cemento Portland en este tipo de hornos son una calidad del clinker uniforme así como elevados niveles de producción.

En la figura 2 se muestra el esquema de un horno rotatorio, en el que se señalan sus partes principales.

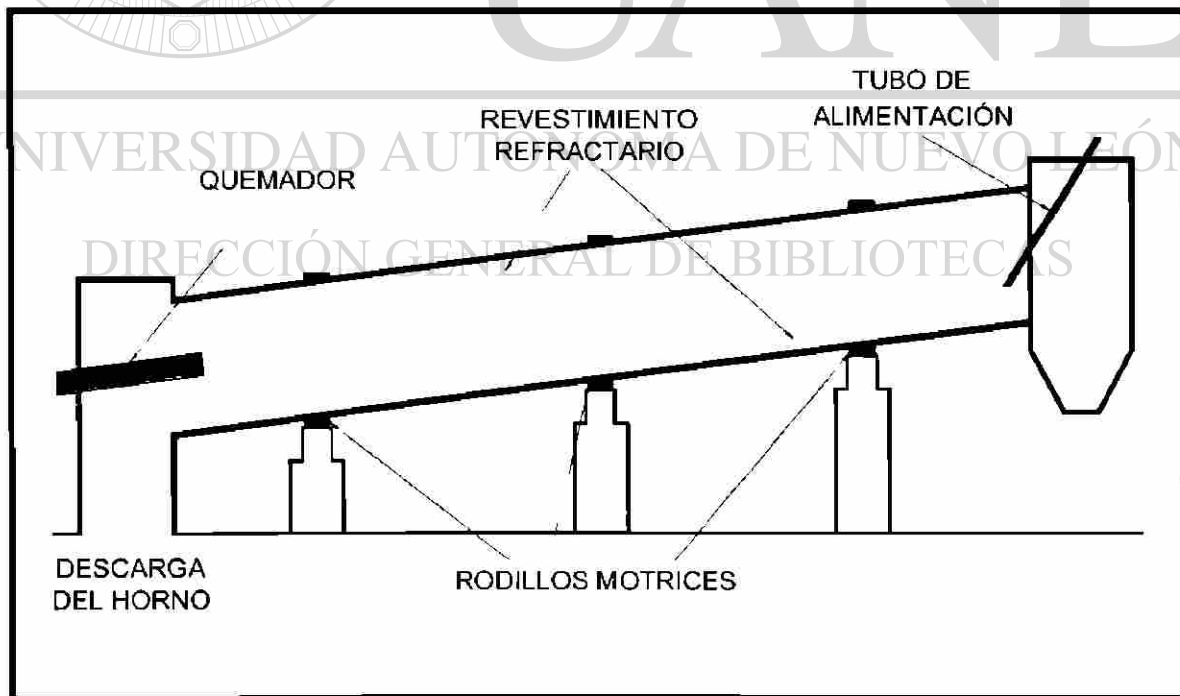


Figura 2. Esquema de un horno rotatorio cementador⁽⁷⁾.

Los hornos rotatorios normalmente tienen un diámetro de 3.7 m (12 ft), aunque algunos pueden tener hasta 7.6 m (25 ft), mientras que en longitud estos pueden llegar a superar los 231.7 m (760 ft).

2.1.1 Funcionamiento del Horno Rotatorio

El horno rotatorio es alimentado por uno de sus extremos (tubo de alimentación) con materia prima, que es llamada harina cruda para clinker. La harina para clinker esta principalmente constituida por calizas (CaCO_3) y arcillas (principalmente SiO_2 y Al_2O_3). Ya dentro del horno, el material se mueve lentamente en contra del flujo de calor desde la entrada hasta la salida, esto debido a la inclinación y rotación del mismo. El quemador calienta dentro del horno, de tal manera, que al estar avanzando por las distintas zonas del horno la materia prima esta expuesta a una mayor temperatura. Después de pasar por la zona de mayor temperatura, el producto sinterizado, llamado clinker, cae del horno rotatorio por el otro extremo (descarga) para su posterior enfriamiento, siguiendo por la molienda de este y mezclándolo con otros aditivos, especialmente con sulfato de calcio, comúnmente conocido como yeso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), para de esta manera obtener el cemento Portland.

Existen dos procesos fundamentales para la producción de cemento; proceso en húmedo y proceso en seco. En el proceso en húmedo, las materias primas son molidas con agua y la mezcla es vertida en forma pastosa dentro del horno rotatorio, mientras que en el proceso en seco las materias primas son vertidas dentro del horno rotatorio sin la adición de agua.

En la figura 3 se muestra un esquema del proceso de producción de clinker para cemento Portland en un horno rotatorio.

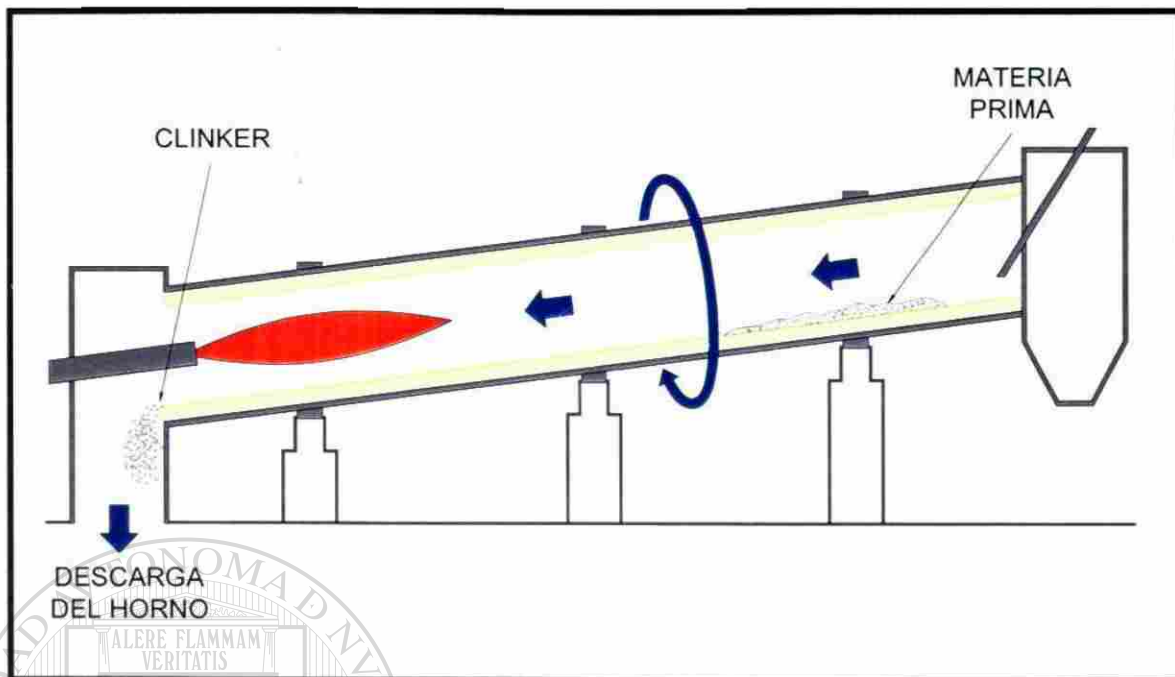


Figura 3. Esquema de la producción de clinker para cemento Portland en el horno rotatorio⁽⁸⁾.

La reacción química entre los compuestos de la materia prima para formar el clinker para cemento Portland se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas que van desde los 1300°C hasta los 1600°C, dentro del horno rotatorio⁽⁹⁾. Las fases más comunes del clinker de cemento Portland se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Fases mineralógicas más comunes en el clinker del cemento Portland⁽¹⁰⁾.

| Fase Mineralógica | Compuesto Químico | Formula Química | Notación Cementera |
|-------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Alita | Silicato Tricalcico | $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_3S |
| Belita | Silicato Dicalcico | $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ | C_2S |
| Aluminato Calcico | Aluminato Tricalcico | $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ | C_3A |
| Ferrita | Ferroaluminato Tetracalcico | $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ | C_4AF |

2.1.2 Zonas en el Horno Rotatorio

Los hornos rotatorios usados para la fabricación de clinker para cemento, se dividen principalmente en 3 zonas, la zona fría, la zona intermedia y la zona caliente, las cuales se muestran en la figura 4.

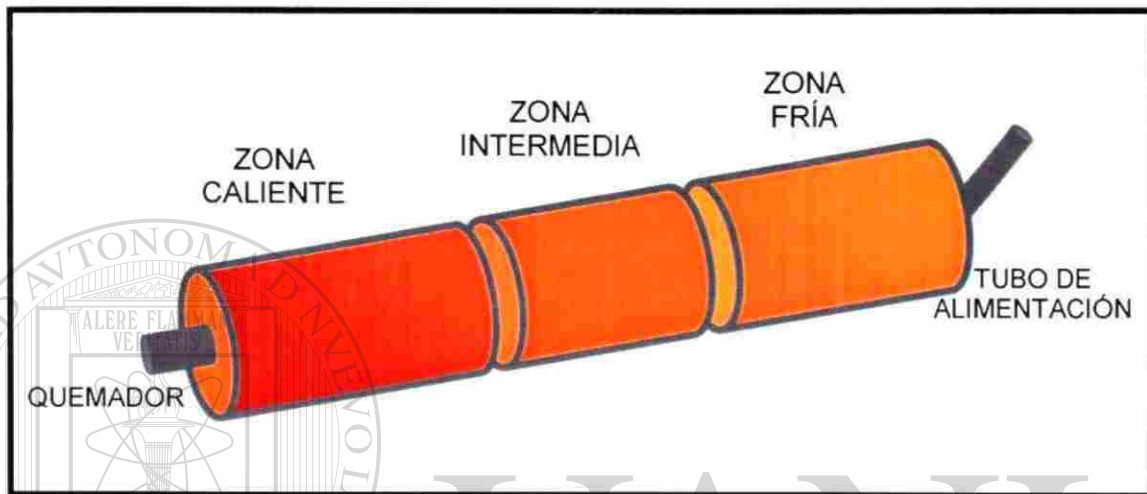


Figura 4. Representación de las tres zonas principales del horno rotatorio⁽⁸⁾.

Las temperaturas de operación varían de una zona a otra dentro del horno rotatorio, incrementándose al estar más cerca del quemador. Los intervalos de temperaturas de operación de cada una de las zonas dentro del horno rotatorio son mostrados en la tabla 2.

Tabla 2. Intervalos de temperaturas de trabajo para las 3 zonas principales del horno rotatorio⁽¹¹⁾.

| Zona | Temperaturas (°C) |
|------------|-------------------|
| Fría | 400 – 550 |
| Intermedia | 600 – 1100 |
| Caliente | ≤ 1300 – 1600 |

Cada una de las zonas del horno rotatorio están expuestas a diferentes condiciones de operación, por esta razón los ladrillos refractarios utilizados son diferentes en cada zona.

2.2 Refractarios en el Horno Rotatorio

Un revestimiento refractario óptimo para la totalidad del horno rotatorio solo puede conseguirse mediante la selección adecuada del material refractario. Como se mencionó anteriormente, el tipo de refractario es diferente en cada zona y su selección depende particularmente de las condiciones de operación de cada una de las zonas.

2.2.1 Zona Fría

En esta zona del horno rotatorio, los ladrillos refractarios deben soportar diversas condiciones de servicio, de las cuales la acción abrasiva de la carga es la más severa. El impacto mecánico por la carga alimentada, así como también el ataque por álcalis son otras de las condiciones de operación presentes en esta zona.

De acuerdo con esto, en esta zona se requiere un revestimiento refractario formado con ladrillos refractarios densos que puedan soportar la acción abrasiva de la carga. Normalmente en esta zona se colocan bloques de 15.0 cm (6") en forma de ladrillos de arcilla refractaria densa⁽⁷⁾.

2.2.2 Zona Intermedia

Los ladrillos refractarios utilizados en esta zona están expuestos a diferentes condiciones de operación, como son ataque químico por los álcalis, desgaste

por abrasión, choque térmico, entre otras. Normalmente en esta zona se emplean ladrillos refractarios de alta alúmina ($70\% \text{Al}_2\text{O}_3$)⁽⁸⁾.

2.2.3 Zona Caliente o Básica

Debido a que en esta sección del horno rotatorio se presentan las temperaturas más elevadas, esta zona presenta las condiciones de operación más severas. Solamente los refractarios básicos pueden soportar las elevadas temperaturas en esta zona, además de ser estables ante las reacciones químicas con las fases del clinker para cemento⁽¹²⁾.

La zona básica puede ser subdividida en tres áreas; la zona de quemado o zona de sinterización, la zona de transición baja y la zona de transición alta. En la figura 5 se muestran estas tres áreas, así como su localización de acuerdo al diámetro del horno rotatorio.

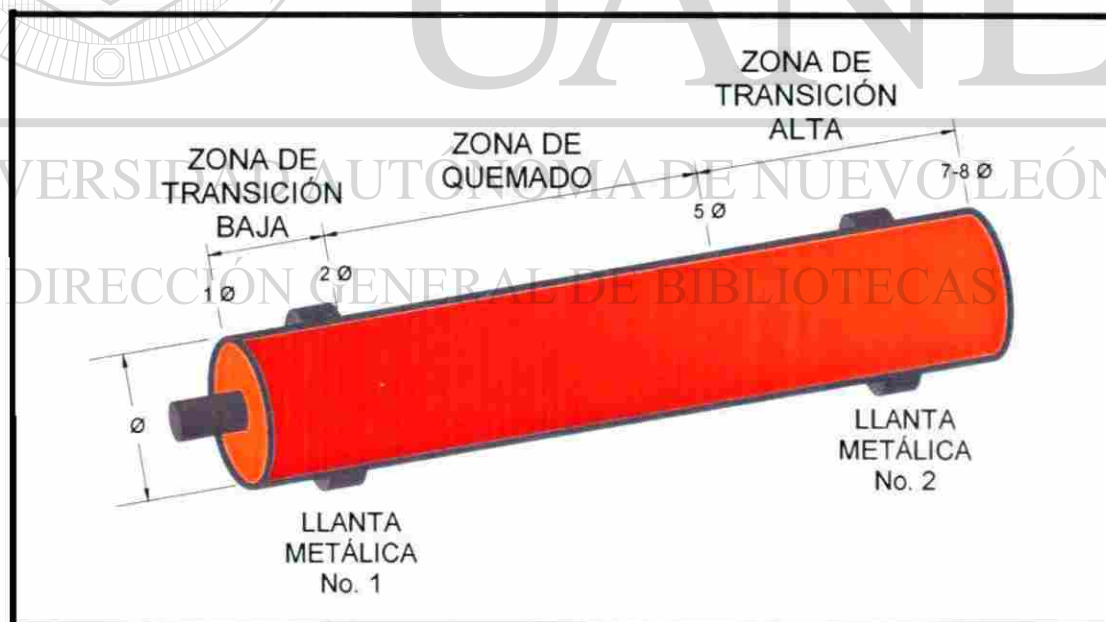


Figura 5. Representación y localización de las 3 sub-zonas de la zona básica en el horno rotatorio⁽³⁾.

Las condiciones de operación que los ladrillos refractarios deben soportar en cada una de las sub-zonas de la zona básica son mostradas en la tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de operación para cada una de las sub-zonas de la zona básica^(3,13).

| Sub-zona | Condiciones de Operación |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Zona de Transición Alta | <ul style="list-style-type: none"> • Formación nula o inestable del recubrimiento • Elevada concentración de álcalis (K_2O, Na_2O, K_2SO_4, KCl) • Choque térmico • Esfuerzos mecánicos debidos a la flexión de la carcasa del horno en la vecindad de la llanta no. 2 • Descascaramiento |
| Zona de Quemado o Sinterización | <ul style="list-style-type: none"> • Formación de un recubrimiento estable • Elevadas temperaturas • Choque térmico • Infiltración de clinker líquido • Reacciones químicas • Concentración de álcalis |
| Zona de Transición Baja | <ul style="list-style-type: none"> • Formación inestable del recubrimiento • Choque térmico • Esfuerzos mecánicos debidos a la flexión de la carcasa del horno en la vecindad de la llanta no. 1 • Abrasión en caliente por el clinker • Concentración de álcalis |

Debido a que las condiciones de operación varían de una sub-zona a otra en la zona básica, se requieren diferentes ladrillos refractarios básicos. A continuación se hace una breve descripción de los refractarios utilizados en cada una de las sub-zonas.

2.2.3.1 Zona de Transición Alta

En esta zona, los ladrillos refractarios de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$) y de magnesia con adiciones de circonia han sido utilizados satisfactoriamente, aunque también se utilizan ladrillos de alta alúmina (60–70% Al_2O_3)⁽¹¹⁾.

Los ladrillos de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$) son utilizados en esta zona debido a que no facilitan la formación del recubrimiento⁽¹²⁾, mientras que los ladrillos de magnesia–circonia se emplean en esta zona debido a su excelente resistencia al choque térmico y a la corrosión por álcalis⁽¹³⁾.

2.2.3.2 Zona de Quemado

La función principal del revestimiento refractario en la zona de quemado es permitir la formación de un recubrimiento estable a partir de la materia prima del clinker para cemento sobre el ladrillo refractario, el cual protege contra el desgaste al mismo ladrillo, además de favorecer la reducción de las pérdidas de calor a través de la carcasa del horno, especialmente en esta zona. Por esta razón, los ladrillos refractarios básicos capaces de retener un recubrimiento son los más efectivos en la zona de quemado.

Los ladrillos refractarios de magnesia–cromo se utilizaron por mucho tiempo en esta zona, sin embargo, muchos países han decidido cambiar a ladrillos básicos exentos de cromo, debido principalmente a regulaciones ambientales.

Existen diversos tipos de ladrillos básicos libres de cromo que se utilizan en esta zona. Los ladrillos refractarios de dolomita ($\text{CaCO}_3\text{-MgCO}_3$), dolomita con adiciones de circonia, magnesia–dolomita con adiciones de circonia, magnesia–espinela (MgAl_2O_4) y magnesia–circonia, son normalmente utilizados en la zona de quemado.

La combinación de bajo costo con la excelente característica de adherencia del recubrimiento debido a su composición química, así como la resistencia a la corrosión por los componentes del clinker han hecho a los ladrillos de dolomita los más utilizados en esta zona (tabla 4). En esta parte del horno, una gran cantidad de las fases del clinker para cemento están fundidas, las cuales mojan la superficie del ladrillo refractario. Cuando ocurre esto, los componentes de la fase belita (C_2S) reaccionan con la calcia libre del ladrillo de dolomita formando un recubrimiento sólido y estable de la fase alita (C_3S)⁽¹²⁾. Estos ladrillos se desgastan por la debilitación del enlace debido a la reacción que ocurre entre los álcalis y la calcia libre dentro del horno rotatorio.

Para mejorar la resistencia al ataque por álcalis se emplean los ladrillos de magnesia-dolomita con adiciones de circonia, ya que con la adición de la circonia se reduce el contenido de calcia libre en el ladrillo, además de que se conserva esta misma propiedad de formación del recubrimiento y se incrementa considerablemente la resistencia al choque térmico⁽³⁾.

Los ladrillos de dolomita circonia (alrededor de 2% en peso de ZrO_2) retienen todas las características de los ladrillos de dolomita, pero se incrementa la resistencia al descascaramiento. La adición de circonia de alta pureza crea microgrietas en la microestructura del ladrillo, las cuales absorben o interrumpen la propagación de las grietas a través del ladrillo⁽³⁾.

Los ladrillos de magnesia–espinela (MgAl_2O_4) se han utilizado en esta zona desde hace 20 años como una alternativa para sustituir los ladrillos de

magnesia–cromo. Sin embargo, estos ladrillos no son muy recomendados para usar en esta zona, debido a que no facilitan la formación de un recubrimiento estable, además de que son vulnerables en contra del ataque por álcalis. Además cuando se expone a temperaturas elevadas, la alúmina que contiene la espinela ($MgAl_2O_4$) reacciona rápidamente con la calcia formando fases de bajo punto de fusión, entre las cuales esta la fase mayelita ($C_{12}A_7$), cuyo punto de fusión es de $1355^\circ C^{(2)}$.

Para evitar la reacción entre la alúmina de la espinela ($MgAl_2O_4$) y la calcia presente como una impureza en los ladrillos de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$), así como también la calcia de los compuestos mismos de la harina cruda para clinker, se adicionan pequeñas cantidades de circonia. La circonia tiene una mayor afinidad con la calcia, que con la alúmina⁽²⁾. De esta manera se evita la formación de aluminatos de calcio con bajos puntos de fusión y se promueve la formación de una fase de alto punto de fusión, el circonato de calcio ($CaZrO_3$).

Los ladrillos de magnesia–circonia (1–5% en peso de ZrO_2) se emplean en esta zona debido a que tienen una elevada resistencia en contra de los silicatos de calcio del clinker para cemento, además de que presentan una elevada resistencia al choque térmico⁽¹⁴⁾.

2.2.3.3 Zona de Transición Baja

En esta zona del horno rotatorio se utilizan los ladrillos refractarios de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$), magnesia–dolomita–circonia, entre otros.

Los ladrillos de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$) son los más utilizados en esta zona, así como en la de transición alta^(3,12), mientras que los ladrillos de magnesia–dolomita–circonia se comienzan a utilizar, debido a que son una atractiva alternativa de costo y funcionamiento en contra los ladrillos de magnesia–espinela ($MgAl_2O_4$)⁽³⁾.

En la tabla 4 se muestran los tipos de ladrillos básicos utilizados en las diferentes sub-zonas de la zona básica del horno rotatorio para cemento en los Estados Unidos.

Tabla 4. Ladrillos básicos utilizados en la zona básica de los hornos rotatorios en los Estados Unidos⁽³⁾.

| Tipos de Ladrillos Utilizados en los Estados Unidos | | | |
|------------------------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| | Zona de Quemado | Zona de Transición Baja | Zona de Transición Alta |
| Dolomita | 15 % | 0 % | 0 % |
| Dolomita–Circonia | 63 % | 2 % | 2 % |
| Magnesia–Dolomita–Circonia | 2 % | 17 % | 0 % |
| Magnesia–Espinela (MgAl ₂ O ₄) | 11 % | 71 % | 95 % |
| Magnesia–Circonia | 5 % | 4 % | 3 % |
| Magnesia–Cromo | 4 % | 6 % | 0 % |

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

2.3 Nuevos Productos Refractarios en la Zona Caliente

En la actualidad, existen nuevos productos refractarios que se están utilizando en esta zona como otra alternativa en lo que se refiere a propiedades y costos, entre estos productos se encuentran los ladrillos de magnesia con adiciones de la espinela hercynita (FeAl₂O₄) y los ladrillos en base a magnesia circonia calcia (MgO–ZrO₂–CaO).

2.3.1 Ladrillos Magnesia–Hercynita

Los ladrillos de magnesia–hercynita (FeAl_2O_4) han sido especialmente desarrollados para su utilización en el revestimiento refractario de los hornos rotatorios de cemento.

Este producto presenta varias ventajas sobre los ladrillos refractarios de magnesia–espinela (MgAl_2O_4) y de magnesia–cromo entre las cuales están, una mejor refractariedad en contacto con fases líquidas de clinker, aún cuando es adicionada en pequeñas cantidades; son más resistentes en contra de la infiltración, la corrosión y la erosión de las fases líquidas de clinker; muestran una excelente resistencia a la corrosión por álcalis y una mejor tendencia a formar un recubrimiento con los compuestos del clinker, además de que presentan una relación costo–funcionamiento superior a los dos tipos de ladrillos mencionados⁽¹⁵⁾.

Muchos ladrillos de magnesia–hercynita han sido probados colocándolos en las zonas de transición alta y baja de los hornos rotatorios para cemento. Comparados con los ladrillos de magnesia–espinela (MgAl_2O_4), normalmente colocados en estas zonas, se observó un significativo incremento en el tiempo de vida, en algunos casos este fue duplicado⁽¹⁵⁾.

2.3.2 Ladrillos Magnesia–Circonia–Calcia

Los ladrillos refractarios de magnesia–circonia–calcia, han sido utilizados en la zona de quemado de varios hornos rotatorios para fabricación de cemento en Japón⁽¹⁾.

Estos ladrillos muestran características refractarias superiores que los ladrillos de magnesia–espinela (MgAl_2O_4); una excelente resistencia a la corrosión y una excelente adherencia del recubrimiento debido a sus

características químicas ante la materia prima para el clinker. Estos ladrillos se desgastan principalmente por desmoronamiento, el cual es causado por el debilitamiento del enlace en la estructura, este problema se ha solucionado adicionando pequeñas cantidades de distintos aditivos.

2.4 Factores que Afectan el Tiempo de Vida del Refractario Dentro del Horno Rotatorio

Algunos factores importantes que afectan el tiempo de vida del recubrimiento refractario dentro del horno rotatorio son, la calidad de las materias primas alimentadas dentro del horno, la calidad del combustible, la temperatura, la composición de las materias primas del ladrillo refractario, las características de la flama del quemador, etc. El tiempo de vida del refractario es también afectado por defectos estructurales del horno, tales como la ovalidad de la carcasa del horno, la distancia entre bandas, etc.

Materias Primas Alimentadas en el Horno

Las impurezas presentes en los materiales alimentados dentro del horno y en los combustibles son demasiado peligrosos porque su presencia puede permitir cambios en la estructura y en la composición del refractario, ocasionando con esto la formación de componentes inestables, los cuales deterioran las propiedades del refractario⁽¹¹⁾.

Combustibles

Varios tipos de desechos industriales, tales como neumáticos usados y cenizas de carbón son empleados como materias primas o combustibles en los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento. La utilización de estos desechos resulta en severas condiciones de servicio para los ladrillos

refractarios, así como el incremento en la temperatura de operación, fluctuaciones de la atmósfera y un incremento en el ataque por álcalis⁽¹⁵⁾.

El uso de combustibles alternativos pueden afectar el desempeño del refractario, ya que muchos componentes alcalinos (K_2O , Na_2O , $CaCl_2$, $NaCl$, KCl) son introducidos dentro del horno rotatorio.

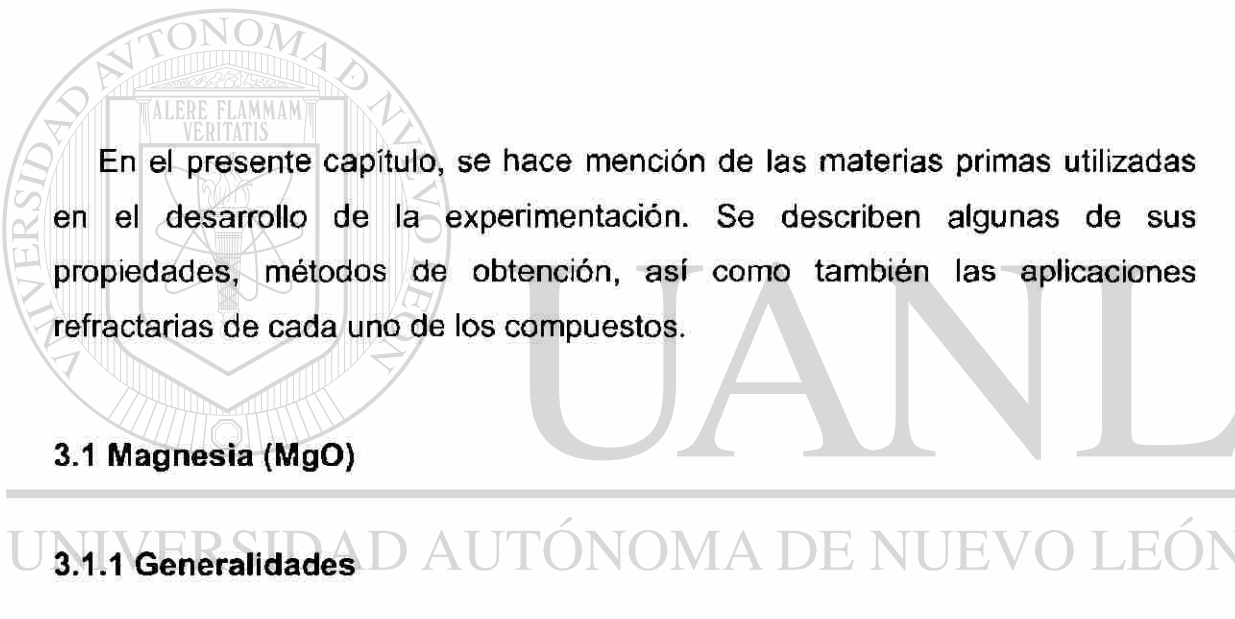
El deterioro por el efecto de los álcalis ocurre en zonas del horno rotatorio donde la temperatura excede los $800^\circ C$ y especialmente en la zona de quemado. Los álcalis reaccionan con los sulfuros, formando sulfatos alcalinos (Na_2SO_4 y K_2SO_4)⁽¹¹⁾. Cuando el sulfuro reacciona con los componentes del cemento forma sobre la superficie del refractario el compuesto $CaSO_4$, llamado también "anillo de azufre", el cual interfiere con la operación del horno. El ataque por sulfuros no solamente afecta el desempeño del refractario, también corroe la carcasa del horno⁽¹⁶⁾.

Composición del Ladrillo Refractario

El grado de pureza de las materias primas que componen el ladrillo refractario es sumamente importante, ya que al tener un refractario elaborado con materias primas que presentan muchas impurezas, estas pueden formar nuevos compuestos dentro de la matriz del producto refractario en el proceso de quemado. Algunos de estos nuevos compuestos presentan temperaturas de fusión bajas, lo cual reduce considerablemente la refractariedad del ladrillo refractario.

Capítulo III

MATERIAS PRIMAS



En el presente capítulo, se hace mención de las materias primas utilizadas en el desarrollo de la experimentación. Se describen algunas de sus propiedades, métodos de obtención, así como también las aplicaciones refractarias de cada uno de los compuestos.

3.1 Magnesia (MgO)

3.1.1 Generalidades

El nombre mineralógico que se le da a la magnesia es periclasa. Este compuesto presenta un elevado punto de fusión de 2800°C, razón por la cual ha sido ampliamente utilizado como materia prima para elaborar ladrillos refractarios.

La estructura cristalina de la magnesia es cúbica centrada en las caras, del tipo cloruro de sodio. En este tipo de celda unitaria, los átomos de magnesio están colocados en los vértices normales de la red cristalina, mientras que los átomos de oxígeno están colocados en los sitios octaédricos. El parámetro de red a temperatura ambiente para la estructura de la magnesia es alrededor de

4.20 Å⁽¹⁷⁾. En la figura 6 se muestra la representación del tipo de estructura cristalina del óxido de magnesio.

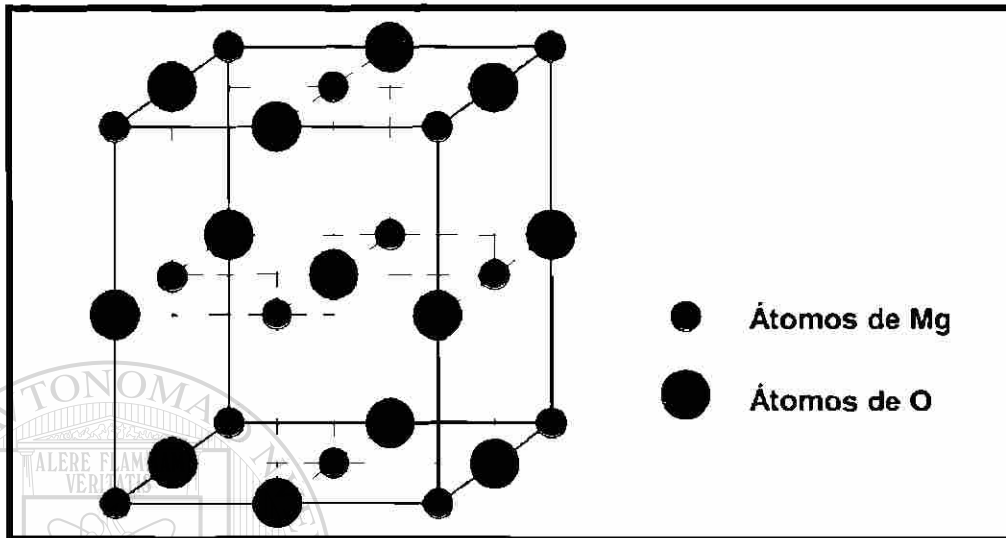


Figura 6. Estructura cristalina del óxido de magnesio⁽¹⁷⁾.

Otra forma de visualizar este tipo de estructura cristalina es considerando los átomos de oxígeno colocados en los vértices normales de la red cristalina y los átomos de magnesio en los sitios octaédricos⁽¹⁸⁾.

3.1.2 Aplicaciones Refractarias

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En general, las aplicaciones más importantes de la magnesia se refieren a la elaboración de ladrillos refractarios. Los ladrillos refractarios de magnesia han sido ampliamente usados como revestimiento refractario en hornos de alta temperatura, debido a sus propiedades refractarias, tales como, un alto punto de fusión y una buena resistencia a la corrosión causada por las escorias básicas, además de que su costo es relativamente bajo. Sin embargo, estos ladrillos exhiben una alta expansión térmica, una alta conductividad térmica y una pobre resistencia al choque térmico⁽²⁾. Para aliviar estos problemas, distintos tipos de aditivos son agregados dentro de los ladrillos refractarios de magnesia. El cromo, el corundum, la espinela magnesia-alúmina y la circonia

son algunos compuestos que han sido utilizados eficientemente como aditivos⁽¹⁵⁾.

3.1.3 Fuentes de Obtención

Las principales fuentes de obtención de la magnesia son: el carbonato de magnesio; mineral llamado magnesita ($MgCO_3$), el agua de mar y las salmueras naturales.

En el proceso de obtención de magnesia a partir de la magnesita, es necesario “quemar a muerte” dicho mineral a temperaturas superiores a los $1566^\circ C$ para descomponer el carbonato y promover una forma densa de magnesia (periclasa)⁽¹⁹⁾. Existen algunos depósitos de magnesita en Austria, Grecia, India, China, Canadá y en otros lugares del mundo.

Una gran porción de la magnesia utilizada en los ladrillos refractarios básicos se obtiene a partir del agua de mar y de las salmueras naturales. En el proceso de obtención de magnesia a partir del agua de mar, se trata el agua de mar con cal hidratada, $Ca(OH)_2$, para precipitar el hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$. El origen de la cal para este proceso es normalmente dolomita. El precipitado de hidróxido de magnesio es filtrado, secado y calcinado en un horno rotatorio para obtener magnesia (MgO). Para obtener un óxido de magnesio (98% MgO) de alta densidad, el producto obtenido en la calcinación inicial es compactado y calcinado nuevamente a temperaturas superiores a los $1900^\circ C$ ^(17,19).

3.2 Circonato de Calcio ($CaZrO_3$)

3.2.1 Generalidades

Este compuesto cerámico presenta buenas propiedades refractarias, tales como un alto punto de fusión, resistencia al desgaste y al choque térmico,

además de una buena estabilidad química. Sin embargo, las referencias sobre la utilización del circonato de calcio en ladrillos refractarios no son tan frecuentes recibiendo una considerable atención en aplicaciones electroquímicas, incluyendo celdas de gas, sensores de gas y bombas de hidrógeno⁽²⁰⁾.

El circonato de calcio presenta una estructura cristalina cúbica centrada en las caras del tipo perovskita⁽²¹⁾. En este tipo de arreglo cristalino, los iones de oxígeno y calcio se combinan para formar una estructura cúbica compacta con los iones de circonio en los sitios octaédricos. En la figura 7 se muestra la representación de la estructura del circonato de calcio.

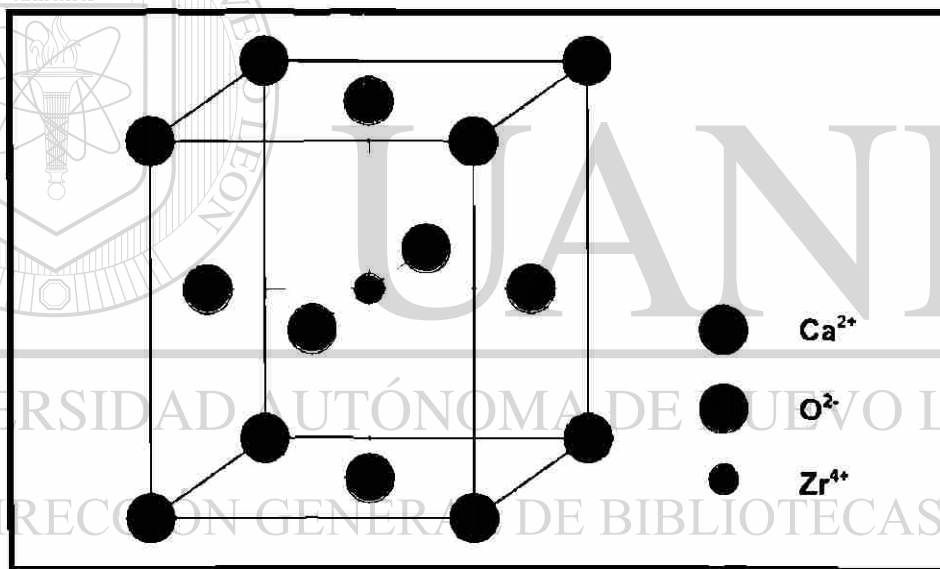


Figura 7. Estructura cristalina del circonato de calcio⁽¹⁸⁾.

Esta fase se presenta en una relación molar 1:1 entre la calcia y la circonia, tiene un elevado punto de fusión de 2300°C y no presenta cambios polimórficos, propiedades que lo hacen un material sumamente atractivo en la utilización de ladrillos refractarios. En la figura 8 se muestra el diagrama de fases binario (% molar) entre la calcia y la circonia.

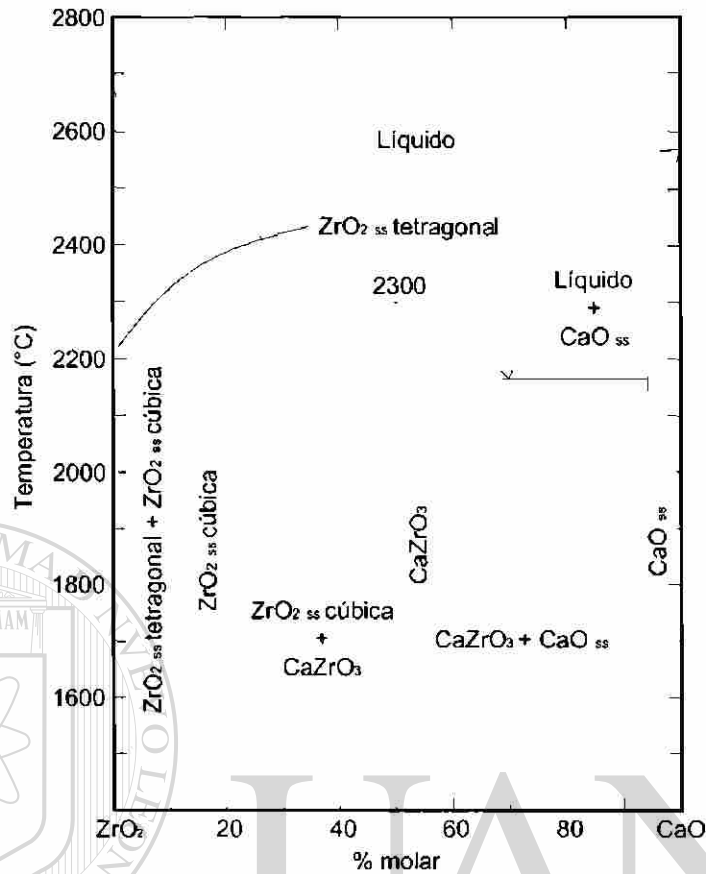


Figura 8. Diagrama de fases del sistema binario CaO–ZrO₂⁽²²⁾.

3.2.2 Aplicaciones refractarias

Las aplicaciones refractarias para el circonato de calcio son muy escasas. Normalmente, este compuesto no se utiliza como materia prima para formar un producto refractario, sino que se obtiene por medio de la reacción entre la calcia y la circonia, en el proceso de quemado del ladrillo. Como se mencionó en el capítulo anterior, a varios ladrillos básicos refractarios utilizados en los hornos rotatorios para cemento se les adiciona circonia, con el objetivo de promover la formación de la fase circonato de calcio.

3.3 Hercynita (FeAl_2O_4)

3.3.1 Generalidades

La hercynita es un mineral que fue descubierto en el año 1847 en la localidad de Pardubice, Checoslovaquia.

La relación molar que presenta este compuesto es 1:1 entre la wustita (FeO) y la alúmina (Al_2O_3), muestra una temperatura de fusión de 1820°C , la cual es lo suficientemente elevada para considerar a este compuesto como un material refractario. En la figura 9 se presenta el diagrama de fases binario (% en peso) entre la wustita y la alúmina, donde se aprecia este compuesto.

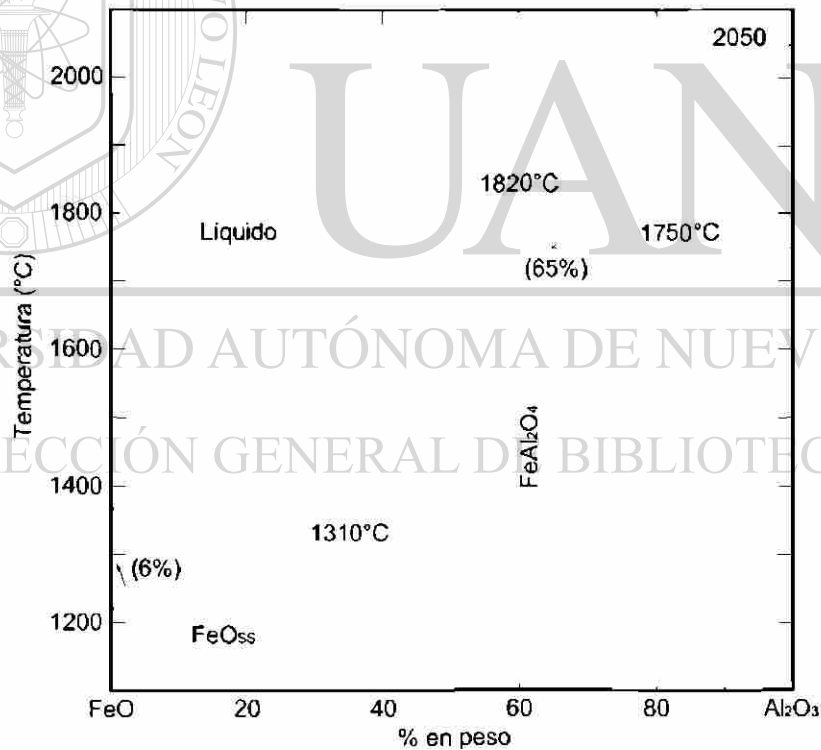


Figura 9. Diagrama de fases del sistema binario $\text{FeO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁽²²⁾.

Este mineral forma parte del grupo espinel, los cuales contienen compuestos con la fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}^{3+}_2\text{O}_4$. Todos los miembros de este grupo muestran

una estructura cúbica. La hercynita es llamada también espinel normal, lo cual significa que todos los cationes bivalentes (Fe^{2+}) se encuentran situados en los sitios tetraédricos y todos los cationes trivalentes (Al^{3+}) en los sitios octaédricos de una estructura cúbica centrada en las caras construida por los iones de oxígeno.

La figura 10 muestra la representación esquemática de la estructura de este compuesto.

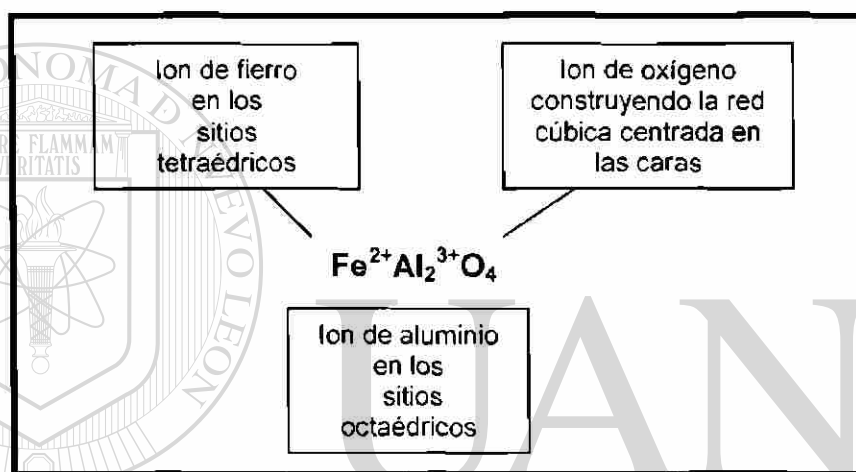


Figura 10. Representación esquemática de la estructura de la hercynita⁽¹⁵⁾.

En la tabla 5 se hace mención sobre algunas de las propiedades que presenta la espinela hercynita.

Tabla 5. Propiedades de la hercynita⁽²³⁾.

| | |
|--------------------------------|------------------------|
| Formula química | $Fe^{2+}Al_2O_4$ |
| Grupo | Espinel |
| Punto de fusión (°C) | 1820 |
| Estructura cristalina | FCC |
| Peso molecular (gr/m) | 173.81 |
| Dureza (Mohs) | 7.5 – 8.0 |
| Densidad (gr/cm ³) | 4.32 |
| Color | Verde oscuro |
| Índice de refracción | 1.83 Es translúcida |

3.3.2 Aplicaciones Refractarias

Son muy pocas las aplicaciones reportadas que se le dan a este compuesto, la más común es la utilización de la hercynita como aditivo en materiales refractarios. En estos casos es preferible emplear hercynita sintética producida por fusión de las materias primas en un horno de arco eléctrico (electrofusión) que por medio de sinterización, ya que de esta manera se obtiene un material denso, con baja porosidad y con un tamaño de cristal grande, lo cual eleva la propiedad de resistencia a la corrosión y al ataque químico del producto refractario.

La utilización de la hercynita como aditivo en ladrillos refractarios es muy reciente; pequeñas cantidades se han adicionado principalmente con magnesia para elaborar los innovadores ladrillos de magnesia–hercynita. La ventaja de utilizar este aditivo sobre el cromo utilizado en los ladrillos de magnesia–cromo, es que aparte de que la hercynita no causa ningun problema ambiental, no se

corroe por los alcalis de cloro, además de que es capaz contrarrestar o desviar microgrietas en la microestructura del ladrillo⁽²⁴⁾. H. Harmuth⁽¹⁵⁾, menciona que la hercynita es muy efectiva en el aumento de la flexibilidad en la estructura del ladrillo refractario, lo cual se traduce en una reducción considerable de la fragilidad, aún cuando es adicionada en pequeñas cantidades.

En la tabla 6 se muestra la composición química de la hercynita sintética para aplicaciones refractarias en comparación con el análisis teórico de la hercynita pura.

Tabla 6. Análisis químico de la hercynita pura y la hercynita sintética empleada en los ladrillos refractarios⁽¹⁵⁾.

| Compuesto | Composición (% en peso) | |
|--------------------------------|-------------------------|----------------------------------------------|
| | Hercynita pura | Hercynita sintética empleada en refractarios |
| FeO | 41.3 | 45-50 |
| Al ₂ O ₃ | 58.7 | 45-50 |
| MgO | - | 1-5 |
| Otros | - | <3 |

3.4 Circonia (ZrO₂)

3.4.1 Generalidades

La circonia pura (ZrO₂) tiene un alto punto de fusión de 2700°C y una baja conductividad térmica. Este compuesto presenta polimorfismo, es decir, su estructura cristalina cambia durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, lo cual involucra cambios en volumen.

En la figura 11 se muestran las transformaciones de fase que se presentan en la estructura de la circonia.

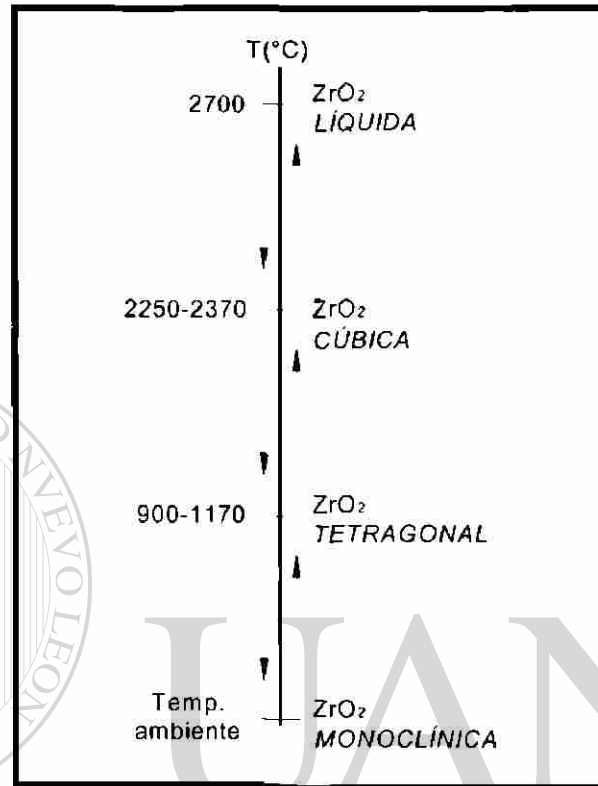


Figura 11. Representación de las transformaciones polimórficas de la circonia^(3, 13, 25, 26).

Para contrarrestar su polimorfismo, la circonia es parcialmente estabilizada o totalmente estabilizada, por medio de la adición de algunos óxidos, tales como la CaO, la MgO y la Y₂O₃.

3.4.2 Circonia No Estabilizada

La circonia pura es monoclinica a temperatura ambiente y cambia a una forma tetragonal alrededor de los 1000°C, esto involucra un gran cambio de volumen, lo que ocasiona grietas dentro de la microestructura. La circonia pura es usada como un aditivo para incrementar las propiedades en otros óxidos refractarios. Además de que es un constituyente importante en la cerámica de

colores y un importante componente de los electrónicos cerámicos de plata-circonia-titanio.

3.4.3 Circonia Parcialmente Estabilizada (PSZ)

La adición de una pequeña cantidad de estabilizador en la circonia pura convierte su estructura en una fase tetragonal a temperaturas mayores a los 1000°C y una mezcla de fases cúbica y monoclinica (o tetragonal) a bajas temperaturas. Usualmente la circonia parcialmente estabilizada consiste en más de 8% molar (2.77% en peso) de MgO, 8% molar (3.81% en peso) de CaO ó 3-4% molar (5.4-7.1% en peso) de Y_2O_3 ⁽²⁶⁾.

Refractarios de circonia parcialmente estabilizada son usados a temperaturas superiores a los 2200°C en atmósferas neutras u oxidantes, debido a su elevada temperatura de fusión. Estos refractarios se han empleado satisfactoriamente en la fundición de aleaciones de acero y de metales nobles.

3.4.4 Circonia Estabilizada

Generalmente, adiciones de más de 16% molar (7.9% en peso) de CaO, 16% molar (5.86% en peso) de MgO ó 8% molar (13.75% en peso) de Y_2O_3 dentro de la estructura de la circonia se necesitan para estabilizarla totalmente⁽²⁶⁾. La estructura de la circonia estabilizada es cúbica y no sufre transformaciones de fase desde temperatura ambiente hasta por encima de los 2500°C.

3.4.5 Aplicaciones Refractarias

Como fue mencionado anteriormente, la circonia es adicionada a otros óxidos refractarios con el fin de incrementar sus propiedades. En los ladrillos

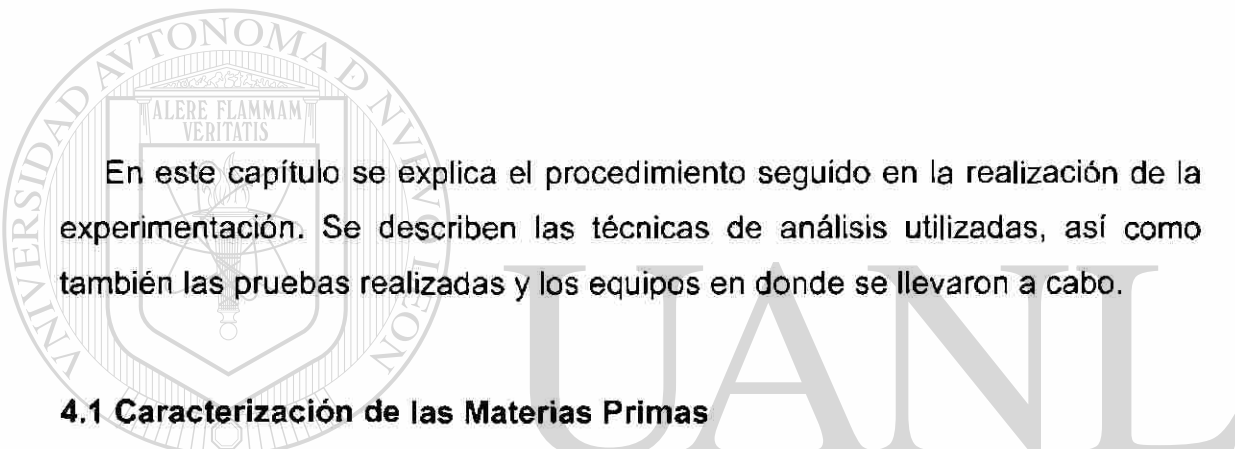
refractarios de dolomita y de magnesia utilizados en los hornos rotatorios para cemento, la adición de circonia de alta pureza incrementa la propiedad de resistencia al choque térmico en estos dos tipos de ladrillos. Esto es principalmente atribuido a la formación de microgrietas en la estructura, debido a la formación de un nuevo compuesto entre la calcia libre presente en el ladrillo y la circonia adicionada, el circonato de calcio (CaZrO_3)^(3, 13). Durante el proceso de quemado del producto, la calcia de la dolomita, en el caso de los ladrillos de dolomita y la calcia de la magnesia, en los ladrillos de magnesia, reacciona con la circonia para formar el CaZrO_3 . Esta reacción es expansiva y genera microgrietas en la estructura del ladrillo, las cuales sirven para disipar o absorber formas de energía de alguna propagación de grieta. Otro mecanismo que favorece la formación de microgrietas, es la diferencia entre la expansión térmica de los compuestos del ladrillo; el circonato de calcio, la circonia, la dolomita y la magnesia.

3.4.6 Fuentes de Obtención

Existen dos fuentes principales para la obtención de la circonia; la badeleyita, la cual contiene entre 80-90% en peso de ZrO_2 y algunas impurezas (SiO_2 , TiO_2 , Fe_2O_3 , etc.) y la principal fuente de obtención para la circonia, el circón (ZrSiO_4).

Capítulo IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



En este capítulo se explica el procedimiento seguido en la realización de la experimentación. Se describen las técnicas de análisis utilizadas, así como también las pruebas realizadas y los equipos en donde se llevaron a cabo.

4.1 Caracterización de las Materias Primas

El primer paso en la realización de la experimentación, fue la caracterización de los polvos de los compuestos utilizados, esto con el objeto de conocer el grado de pureza de cada uno de ellos, así como también cuales impurezas se encuentran presentes en las materias primas y en que proporción.

La caracterización de los polvos de magnesia, circonato de calcio, hercynita y circonia fue por medio de las siguientes técnicas:

✦ *Difracción de Rayos-X (DR-X)*

✦ *Análisis Químicos*

4.1.1 Magnesia (MgO)

Los polvos de magnesia que se utilizaron en el presente estudio fueron proporcionados por la empresa PEÑOLES. El tipo de magnesia que se utilizó es la comúnmente llamada “quemada a muerte”, esto significa que la magnesia no es reactiva con la humedad. El término de “muerte”, es debido a que la magnesia ha sido calcinada a una temperatura elevada, lo suficiente para facilitar su uso en ladrillos refractarios sin ninguna dificultad debido a la hidratación⁽¹⁷⁾.

En la figura 12 es mostrado el difractograma de una muestra en polvos de la magnesia, el cual se obtuvo por medio del análisis de difracción de rayos-X.

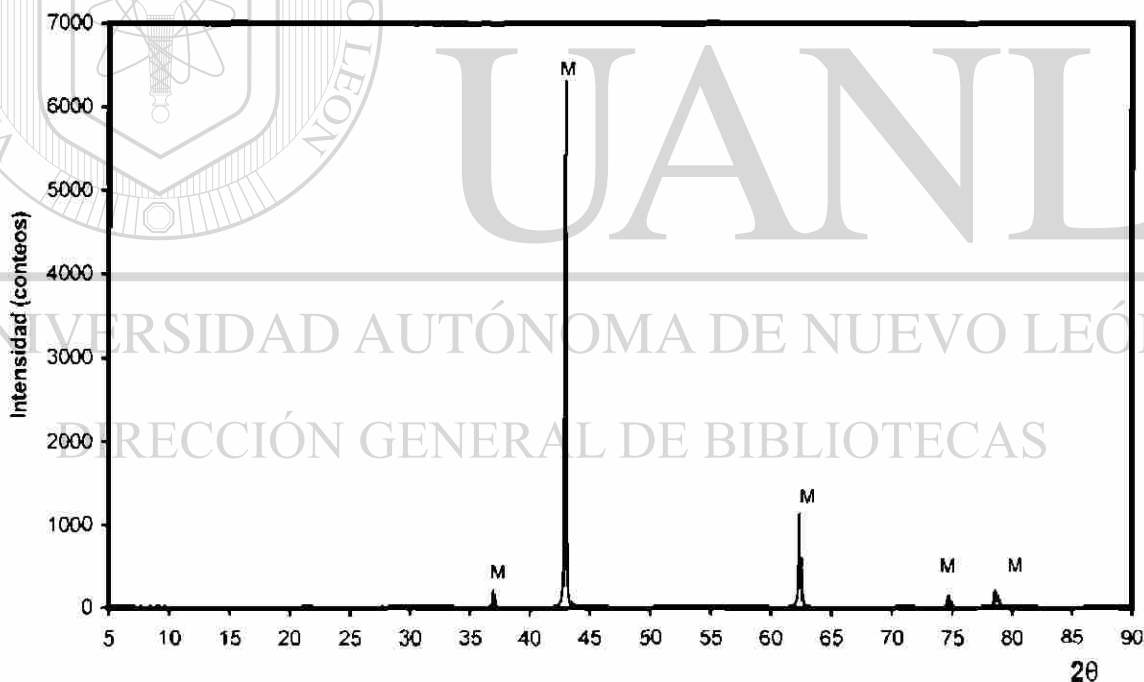


Figura 12. Patrón de difracción de la magnesia utilizada: M) MgO.

En el difractograma se puede apreciar solamente los picos característicos de la magnesia (tarjeta ASTM no. 45–0946), sin embargo se realizó un análisis químico a este compuesto para identificar las impurezas de mayor

concentración. En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico del óxido de magnesio.

Tabla 7. Análisis químico de la magnesia utilizada.

| Compuesto | Composición (% en peso) |
|------------------|----------------------------|
| MgO | 97.90 |
| CaO | 1.64 |
| SiO ₂ | 0.30 |

4.1.2 Circonato de Calcio (CaZrO₃)

El circonato de calcio que se utilizó en la experimentación fue prefabricado partiendo de los polvos de las materias primas calcia y circonia. En el anexo 1, se describe el procedimiento experimental que se siguió en la síntesis de dicho compuesto.

La figura 13 muestra el difractograma obtenido por medio del análisis de difracción de rayos-X a una muestra en polvos del circonato de calcio prefabricado. De acuerdo con este análisis, se detectaron además de la presencia de la fase circonato de calcio (tarjeta ASTM no. 35-0790), picos de poca intensidad de circonia (tarjeta ASTM no. 37-1487) y de la fase circonato de calcio no-estequiométrico Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85} (tarjeta ASTM no. 26-0341), el cual también puede ser descrito como (CaO)_{0.15}(ZrO₂)_{0.85} y contiene 15% molar de calcia y 85% molar de circonia.

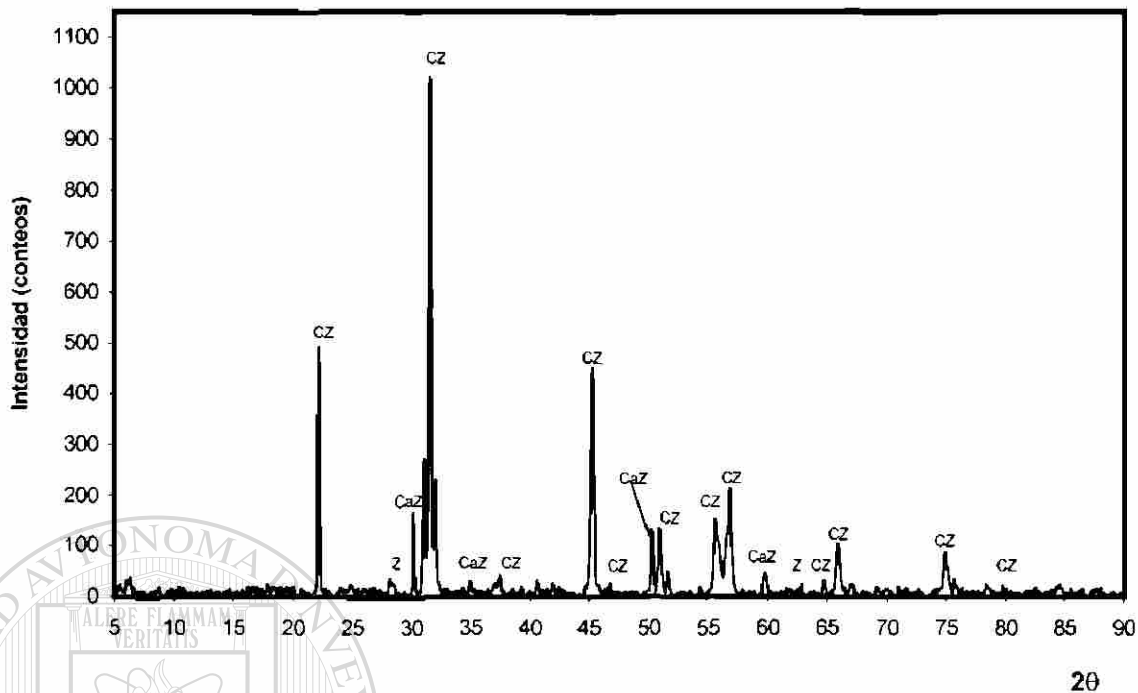


Figura 13. Patrón de difracción del circonato de calcio prefabricado: CZ) CaZrO_3 , CaZ) $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$, Z) ZrO_2 .

En la tabla 8 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico del circonato de calcio prefabricado utilizado en este trabajo.

Tabla 8. Análisis químico del circonato de calcio prefabricado.

| Compuesto | Composición (% en peso) |
|----------------|-------------------------|
| ZrO_2 | 72.80 |
| CaO | 26.57 |

4.1.3 Hercynita (FeAl_2O_4)

Los polvos de la espinela hercynita que se utilizaron en el presente estudio fueron proporcionados por la empresa VEITSCH-RADEX de Austria. Se utilizó hercynita sintética, prefabricada por medio de la fusión de las materias primas en un horno de arco eléctrico; hercynita electrofundida.

En la figura 14 se presenta el difractograma de una muestra en polvos de hercynita, el cual se obtuvo por medio del análisis de difracción de rayos-X. De acuerdo con este análisis, solamente se detectaron picos de la fase hercynita sintética (tarjeta ASTM no. 34-0192).

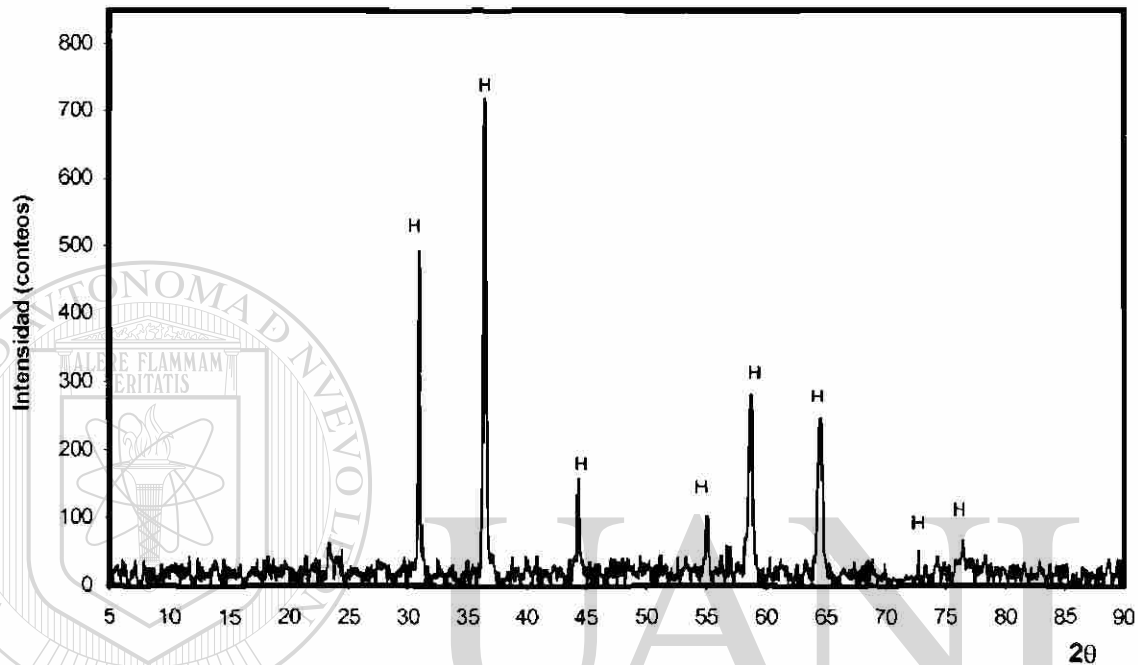


Figura 14. Patrón de difracción de la hercynita: H) FeAl_2O_4 , sintética.

El resultado del análisis químico de la espinela hercynita es mostrado en la tabla 9.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Tabla 9. Análisis químico de la hercynita utilizada.

| Compuesto | Composición (% en peso) |
|-------------------------|----------------------------|
| Al_2O_3 | 52.30 |
| FeO | 45.70 |
| MgO | 1.26 |

4.1.4 Circonia (ZrO_2)

Los polvos de circonia utilizados en el presente trabajo fueron proporcionados por la empresa VEITSCH-RADEX de México.

El difractograma de una muestra en polvos de la circonia obtenido por medio del análisis de difracción de rayos-X es mostrado en la figura 15. Se puede apreciar solamente la presencia de picos de circonia-baddeleyita (tarjeta ASTM no. 37-184).

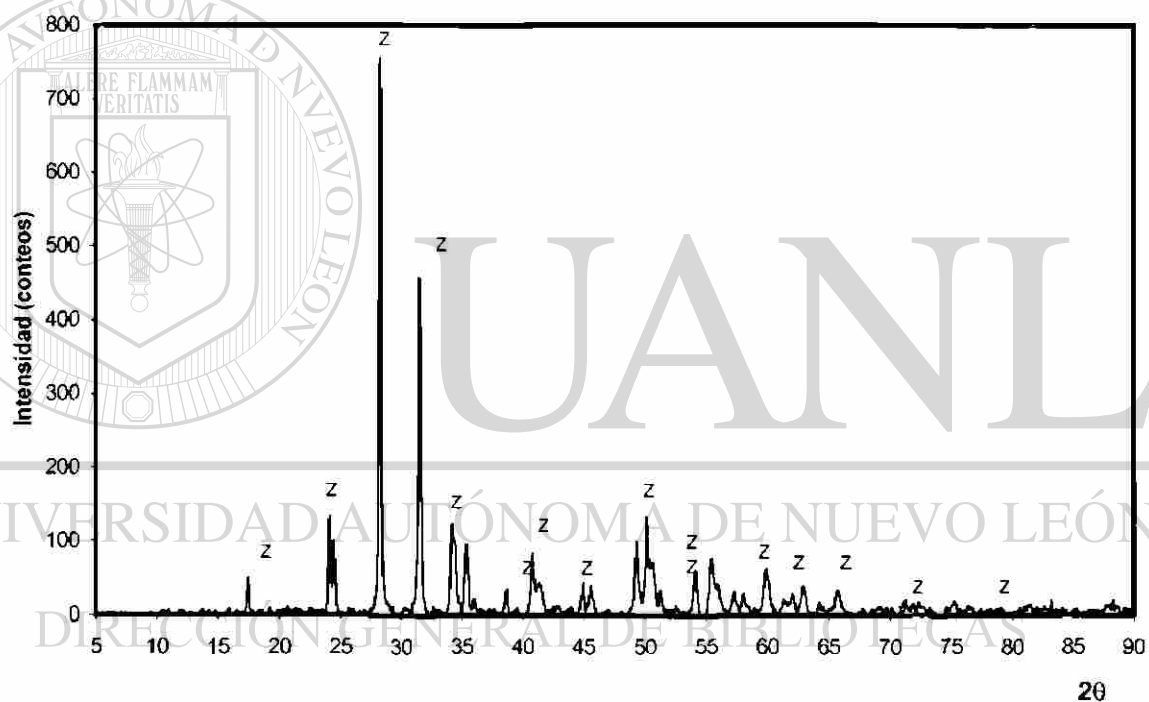


Figura 15. Patrón de difracción de la circonia: Z) ZrO_2 .

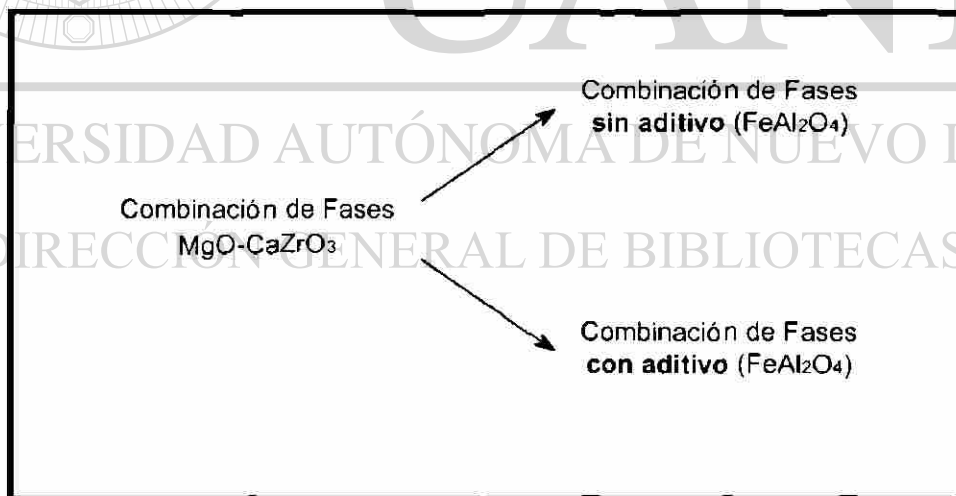
En la tabla 10 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico de la circonia.

Tabla 10. Análisis químico de la circonia utilizada.

| Compuesto | Composición (% en peso) |
|------------------|----------------------------|
| ZrO ₂ | 97.72 |
| SiO ₂ | 2.10 |

4.2 Formulaciones Utilizadas

Con el objetivo de evaluar la influencia que tiene la hercynita en la combinación de fases entre la magnesia y el circonato de calcio, se decidió experimentar en un principio con dos formulaciones (figura 16); ambas constituidas por estas fases (MgO–CaZrO₃), pero una sin la adición de la hercynita (**formulación 1 o formulación base**) y otra en la que se adiciona dicho compuesto (**formulación 2**).

**Figura 16.** Formulaciones iniciales.

De esta manera se estableció un parámetro para comparar resultados entre las dos formulaciones. Sin embargo, era importante evaluar de igual manera la influencia de la variación del aditivo en la combinación de fases, por esta razón

se decidió trabajar con 3 valores del aditivo en la formulación 2 (A, B y C), resultándonos una matriz de experimentos compuesta por cuatro formulaciones: **formulación 1 o formulación base**, **formulación 2A**, **formulación 2B** y **formulación 2C** (figura 17).

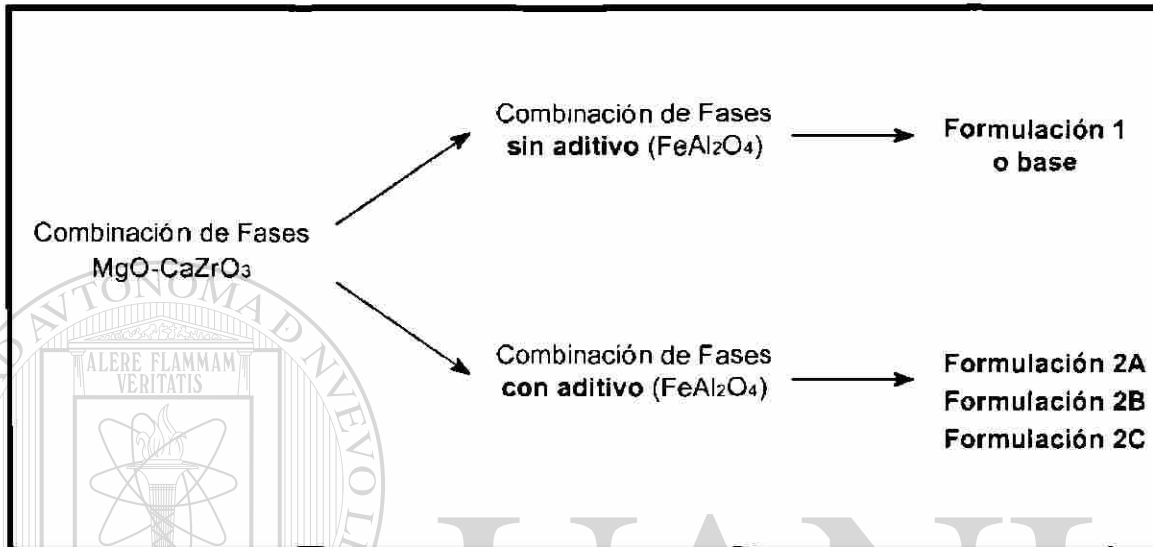


Figura 17. Formulaciones utilizadas.

Con la intención de manejar valores en las formulaciones lo más apegado a valores reales de un producto refractario, se realizó una revisión bibliográfica sobre las composiciones empleadas para los ladrillos básicos utilizados en los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento.

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

En la tabla 11 se muestran las composiciones en porcentaje en peso para cada una de las cuatro formulaciones utilizadas en el presente estudio.

Tabla 11. Composiciones de las formulaciones utilizadas.

| Formulación | Composición (% en peso) | | | |
|-----------------|-------------------------|--------------------|----------------------------------|------------------|
| | MgO | CaZrO ₃ | FeAl ₂ O ₄ | ZrO ₂ |
| 1 o Base | 78 | 21.5 | – | 0.5 |
| 2A | 75.5 | 21.5 | 2.5 | 0.5 |
| 2B | 75 | 21.5 | 3.0 | 0.5 |
| 2C | 74.5 | 21.5 | 3.5 | 0.5 |

Se utilizó como compuesto base la magnesia, debido a que es ampliamente utilizado en la fabricación de ladrillos refractarios básicos para los hornos rotatorios, ya que su costo es relativamente bajo. El circonato de calcio fue utilizado como materia prima a diferencia de utilizar la circonia y la calcia como materias primas y formar este compuesto en el proceso de quemado. Del contenido total de los polvos de circonato de calcio prefabricado utilizado (21.5% en peso de CaZrO₃), el 72.87% es circonia, es decir el 15.66% en peso de ZrO₂, mientras que el 27.13% restante es calcia, es decir 5.84% en peso de CaO (anexo 1). La espinela hercynita fue empleada como aditivo en la combinación de fases, por esta razón se decidió manejar valores de 2.5, 3.0 y 3.5% en peso en las formulaciones 2A, 2B y 2C respectivamente.

Cabe mencionar que debido a que la magnesia utilizada contiene un porcentaje de calcia como impureza, se adicionó una pequeña cantidad de circonia en cada una de las formulaciones, esto con el objeto de favorecer la reacción entre estos dos compuestos, ya que la circonia tiene una elevada afinidad con la calcia⁽²⁾, evitando de esta manera tener calcia libre en las probetas, ya que al tener este compuesto en las probetas posterior al proceso

de sinterizado nos provocaría una menor estabilidad mecánica de las mismas, lo anterior es debido a la gran capacidad higroscópica que presenta la calcia, es decir reacciona fácilmente con el agua. Cuando ocurre esta reacción, se involucra un gran cambio en volumen.

4.3 Preparación de las Probetas

Una vez determinadas las composiciones que utilizaríamos para cada una de las 4 formulaciones se procedió con la preparación de las probetas.

4.3.1 Mezclas

Para cada una de las 4 formulaciones, se realizaron mezclas de 100 grs. de acuerdo a los porcentajes mostrados en la tabla 11. Primeramente, los polvos de cada uno de los compuestos fueron pesados cuidadosamente en una balanza electrónica y vertidos dentro de recipientes de plástico para formar cada una de las 4 mezclas. Ya dentro del recipiente, los polvos de la mezcla se homogenizaron por medio de agitación manual durante una hora.

Los polvos de cada una de las materias primas utilizadas fueron pasados por una malla no. 325, lo que equivale a un tamaño de partícula menor a $53\mu\text{m}$.

4.3.2 Compactación de las Mezclas

A partir de los polvos de cada una de las 4 mezclas, se compactaron probetas cilíndricas en forma de pastillas. Para realizar las compactaciones de las mezclas, se utilizó una máquina universal TINIUS OLSEN (figura 18a) con la cual se aplicó la carga y también se utilizó un molde metálico (figura 18b), con el cual se les dio forma a las probetas.

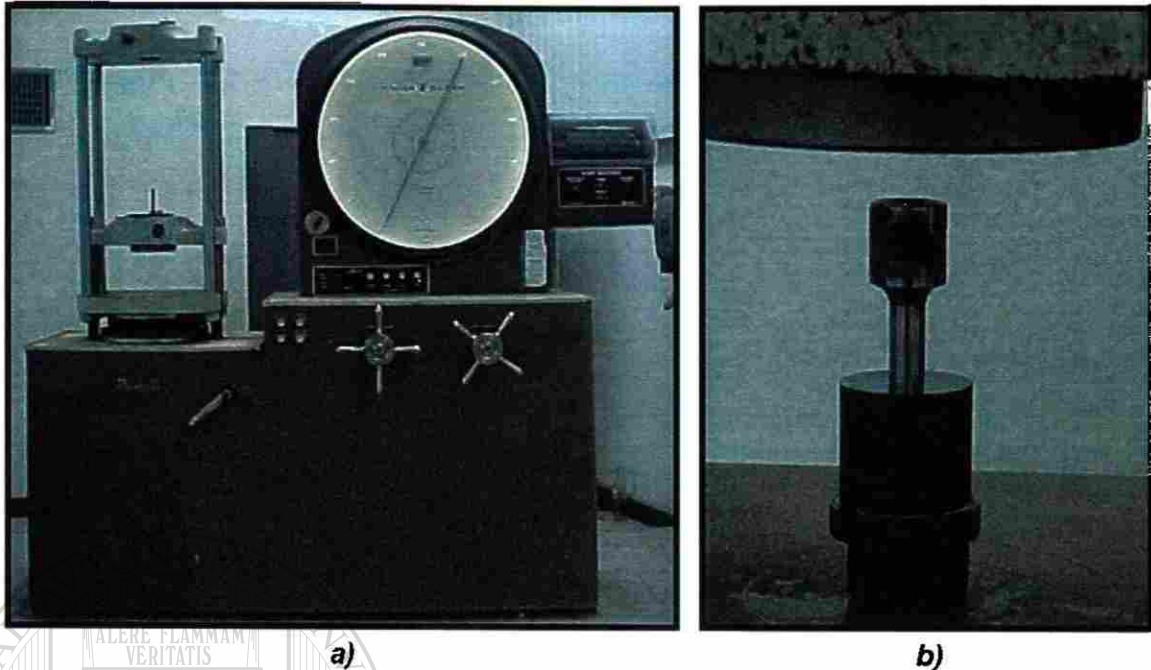


Figura 18. Equipo utilizado en las compactaciones: a) máquina universal, b) molde metálico.

El procedimiento que se siguió en la compactación de las mezclas fue el siguiente: los polvos de las mezclas se vertieron dentro de vasos de precipitado, se agregó alcohol y se homogenizó por medio de agitación manual por alrededor de 10 minutos, lo anterior con la intención de obtener un mejor manejo de los polvos de las mezclas previo al proceso de compactación.

Posteriormente, se vertió una pequeña cantidad de la mezcla dentro del molde metálico y este se colocó en el cabezal inferior de la máquina universal, después se aplicó la carga de compactación sobre el vástago del molde metálico, la cual fue de 3,000 kgf. De esta manera se obtuvieron las probetas con dimensiones de 11.5 mm de diámetro y 10.5 mm de altura (figura 19).

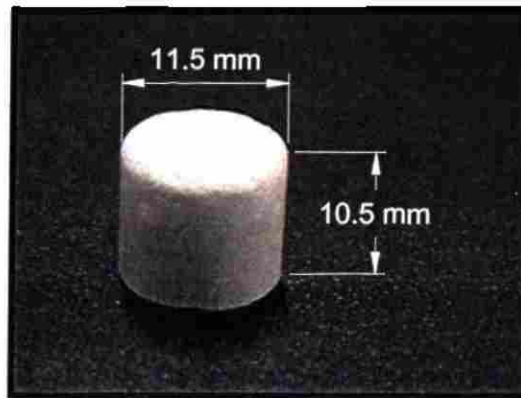


Figura 19. Imagen de una probeta en donde se muestran sus dimensiones.

La figura 20 muestra un esquema representativo de la metodología seguida en la obtención de las probetas en verde.



Figura 20. Esquema representativo que muestra el procedimiento experimental seguido en la elaboración de las probetas en verde.

4.4 Sinterización de las Probetas

Las probetas en verde de cada una de las 4 formulaciones fueron sinterizadas en un horno túnel industrial de la empresa DOLOREY del Grupo PEÑOLES.

Las probetas fueron expuestas en el horno túnel industrial a una temperatura de 1650°C por un tiempo de 7 horas. Se manejaron éstas condiciones de operación con el objeto de emular en las probetas el proceso de quemado que sufre un ladrillo refractario real. En la figura 21 se muestra el perfil de temperaturas dentro del horno túnel industrial.

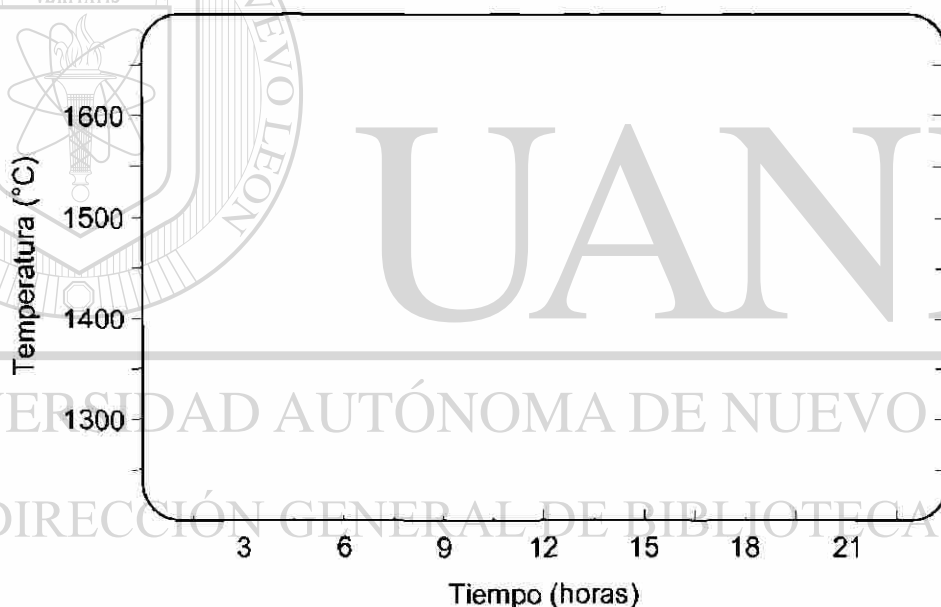


Figura 21. Perfil de temperaturas dentro del horno túnel.

En la figura 22 se muestra la apariencia de una probeta en verde y una que fue sinterizada en el horno túnel industrial. Como se puede apreciar en la imagen, la apariencia de las probetas de las formulaciones con aditivo presentaron color más oscuro que las probetas de la formulación sin aditivo, lo cual es debido a la adición de la hercynita, la cual tiene un color verde oscuro.



Figura 22. Imagen de una probeta antes y después del sinterizado.

4.5 Caracterización de las Probetas

Las probetas sinterizadas de cada una de las 4 formulaciones fueron caracterizadas por medio de las siguientes técnicas:

- ✦ *Análisis Químicos*
- ✦ *Difracción de Rayos-X (DRX)*
- ✦ *Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)*
- ✦ *Análisis Térmico Diferencial (DTA)*

4.5.1 Análisis Químicos

Se realizaron análisis químicos a las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones, con la finalidad de determinar el porcentaje de cada uno de los compuestos presentes en las probetas después del proceso de sinterizado en el horno túnel industrial.

4.5.2 Difracción de Rayos-X (DR-X)

La técnica de análisis por difracción de rayos-X se emplea en la identificación de fases en muestras sólidas o en polvos. Esta identificación es lograda por la comparación del patrón de difracción de rayos-X (difractograma) obtenido de una muestra desconocida con los patrones de referencia de diferentes fases almacenados en una base de datos.

El difractómetro utilizado en el análisis de cada una de las probetas sinterizadas es mostrado en la figura 23.



Figura 23. Difractómetro de rayos-X marca SIEMENS modelo D5000 utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas.

El análisis de las probetas sinterizadas por medio de esta técnica fue en polvos y se utilizaron los siguientes parámetros: el ángulo de reflexión variando desde 5 hasta 90° y se realizaron conteos cada segundo durante 30 minutos.

4.5.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Por medio del microscopio electrónico de barrido se analizaron las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones.

Se tomaron micrografías a diferentes magnificaciones de las microestructuras de las probetas de cada formulación y se identificaron las fases presentes por medio de la técnica de espectrometría de dispersión de energía de rayos-X (EDS). En la figura 24 se muestra el microscopio electrónico de barrido utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas.



Figura 24. Microscopio electrónico de barrido marca LEICA S440 utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas.

Para poder analizar una muestra por medio del MEB es necesario que esta sea eléctricamente conductora, en el caso de aquellas muestras que no son conductoras, estas son recubiertas en su superficie con algún material

conductor, como el oro o el grafito. En nuestro caso, las probetas fueron recubiertas con una capa fina de oro antes de ser analizadas en el microscopio electrónico de barrido, ya que estas no eran lo suficientemente conductoras para obtener buenas imágenes en el microscopio.

4.5.4 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Se realizó un análisis térmico diferencial a las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones con el objeto de evaluar la estabilidad térmica de cada una de ellas. En la figura 25 se muestra el equipo utilizado en los análisis térmicos diferenciales de cada una de las probetas sinterizadas.



Figura 25. Analizador térmico diferencial (DTA-50) marca SHIMADZU utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas.

El análisis por medio de esta técnica fue en polvos y las condiciones de operación fueron las siguientes: las muestras se llevaron desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 1300°C a una razón de calentamiento de 10°C/min; se utilizó una atmósfera de aire seco.

4.6 Pruebas Realizadas

Con el objeto de apreciar la influencia de la hercynita en las propiedades mecánicas y químicas de la combinación de fases refractarias (MgO-CaZrO_3), se llevaron a cabo 2 tipos de pruebas en otra porción de las probetas sinterizadas: pruebas de compresión y pruebas de ataque químico.

4.6.1 Pruebas de Compresión

Una porción de las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones fueron ensayadas a compresión. Se utilizó una máquina universal INSTRON 8502 (figura 26) con la cual se aplicó la carga de compresión a las probetas sinterizadas.



Figura 26. Máquina INSTRON 8502 utilizada para ensayar a compresión las probetas sinterizadas.

Para llevar a cabo las pruebas, las probetas fueron desbastadas hasta obtener una superficie lo más plana posible en ambas caras. Se emplearon lijas de carburo de silicio no. 80.

Las probetas sinterizadas fueron ensayadas a compresión en la máquina INSTRON aplicándoles una carga de compresión por medio del cabezal superior a una velocidad de 1 mm/seg hasta lograr fracturarlas; las pruebas se realizaron a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos de esfuerzo máximo a la compresión de las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones fueron compararon entre sí, de esta manera, de acuerdo con los valores de esfuerzo máximo a la compresión se estableció la influencia de la hercynita en esta propiedad mecánica de la combinación de fases refractarias MgO–CaZrO₃.

4.6.2 Pruebas de Ataque Químico

La prueba de ataque químico se llevo a cabo con el objeto de apreciar la estabilidad química de cada una de las 4 formulaciones en presencia de materia prima para clinker para cemento, conocida también como harina cruda para clinker, la cual fue proporcionada por la empresa CEMEX.

Se caracterizaron los polvos de la harina cruda para clinker vía difracción de rayos-X, análisis químico y análisis térmico diferencial, con el objeto de determinar los porcentajes en peso de los compuestos presentes en la materia prima. En la figura 27 es mostrado el difractograma de una muestra en polvos de la harina cruda para clinker, el cual se obtuvo por medio del análisis de difracción de rayos-X. De acuerdo con este análisis, se detectaron picos de los siguientes compuestos: carbonato de calcio (tarjeta ASTM no. 5–0586), óxido de silicio (tarjeta ASTM no. 1–0649) y óxido de aluminio (tarjeta ASTM no. 31–

0026), los cuales son los principales compuestos de la harina cruda para clinker para cemento.

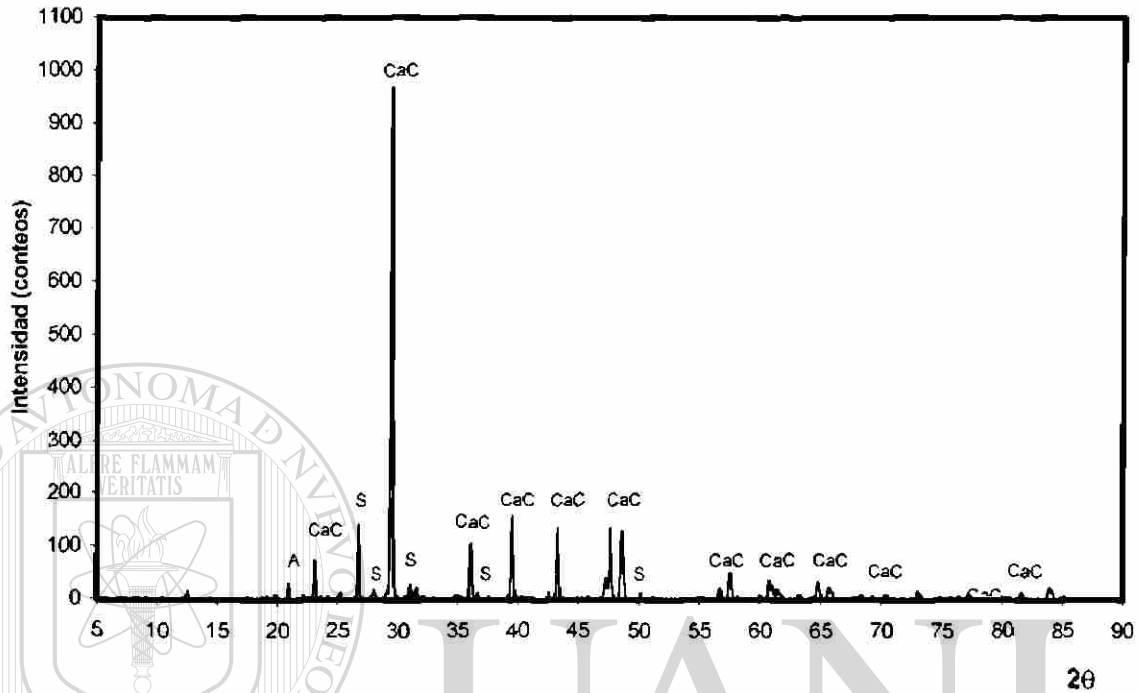


Figura 27. Patrón de difracción de la harina cruda para clinker: CaC) CaCO_3 , S) SiO_2 , A) Al_2O_3 .

En la tabla 13 se muestran los resultados del análisis químico de la materia prima para clinker para cemento.

Tabla 12. Análisis químico de la harina de clinker utilizada.

| Compuesto | Composición (% en peso) |
|-------------------------|-------------------------|
| CaO | 65.85 |
| SiO_2 | 22.54 |
| Al_2O_3 | 4.68 |
| Fe_2O_3 | 3.87 |
| MgO | 1.49 |
| K_2O | 0.47 |
| NaO_2 | 0.06 |

En la figura 28 se muestra la grafica obtenida por medio del análisis térmico diferencial de una muestra en polvos de la harina cruda para clinker. De acuerdo con el análisis realizado, se aprecia un evento térmico entre los 650 y los 850°C representado como un pico endotérmico (círculo rojo), el cual corresponde a la descomposición del carbonato de calcio presente en la materia prima para clinker para cemento, para formar óxido de calcio, de acuerdo con la siguiente reacción:

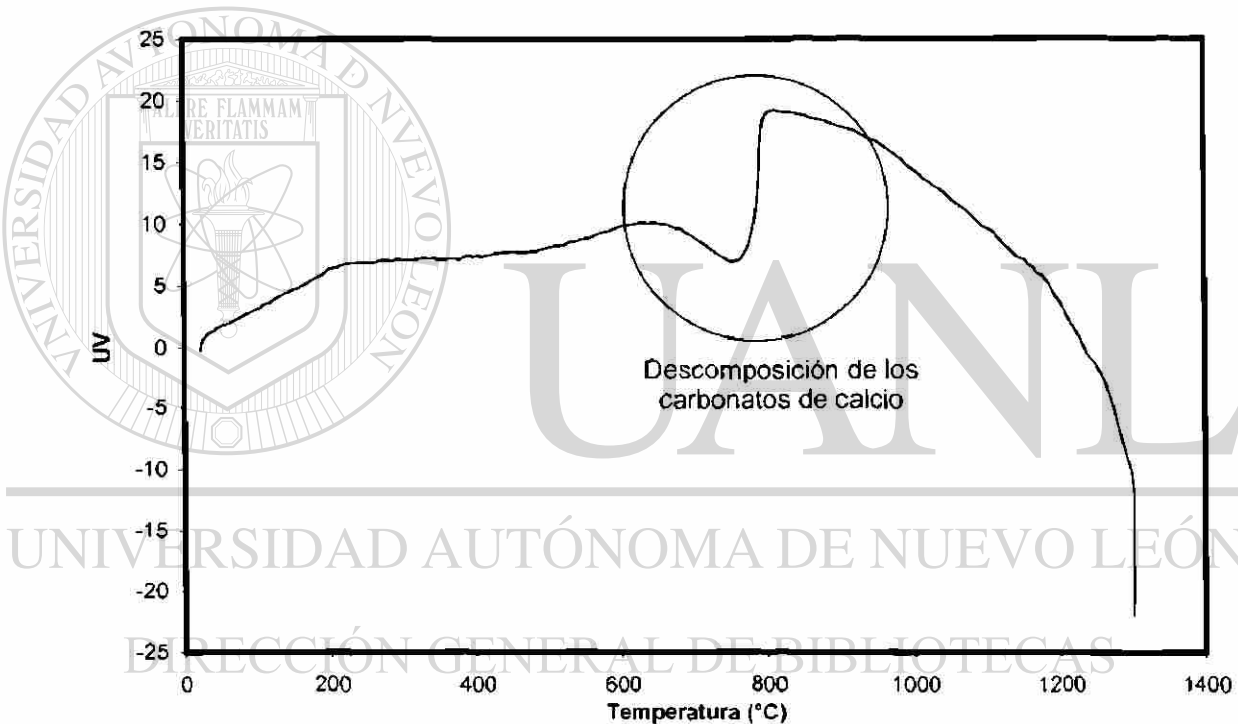


Figura 28. Análisis térmico diferencial de la harina cruda para clinker.

Para llevar a cabo esta prueba, las probetas sinterizadas fueron molidas y mezcladas con los polvos de la harina cruda para clinker en una relación de 50% en peso (2 gr. de los polvos de cada una de las formulaciones sinterizadas y 2gr. de los polvos de la harina cruda). La mezcla resultante se vertió en un recipiente de plástico y después se homogenizó por medio de agitación manual por una hora.

Las mezclas fueron analizadas en el analizador térmico diferencial de acuerdo con las siguientes condiciones de operación: la mezcla se llevó desde temperatura ambiente hasta los 1300°C manteniéndose a esta temperatura por un tiempo de 3 horas, a una razón de calentamiento de 10°C/min.

En adición a esto, se realizó otra prueba de ataque químico con harina cruda para clinker a las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones con el objeto de evaluar el grado de penetración y ataque químico de los compuestos del clinker.

Esta prueba se llevó a cabo por el método estático. Se realizó un orificio en el centro de la cara superior de la probeta con dimensiones de 3.175 mm de diámetro y una profundidad de 3.0 mm (figura 29), el cual fue rellenado con harina cruda para clinker para cemento.

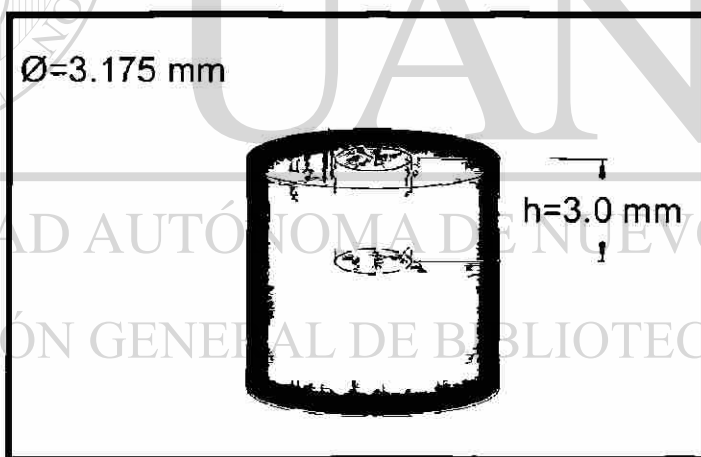


Figura 29. Dimensiones del orificio realizado a las probetas sinterizadas utilizadas en la prueba de ataque químico por el método estático.

Las probetas con harina cruda para clinker se colocaron en un horno tipo mufla de alta temperatura en donde se llevaron hasta los 1450°C y se mantuvieron en esta temperatura por un tiempo de 4 horas.

Con el objeto de apreciar el grado de penetración y reacción del clinker sobre las probetas refractarias, estas fueron seccionadas como se observa en la figura 30 y fueron analizadas por medio del microscopio electrónico de barrido.

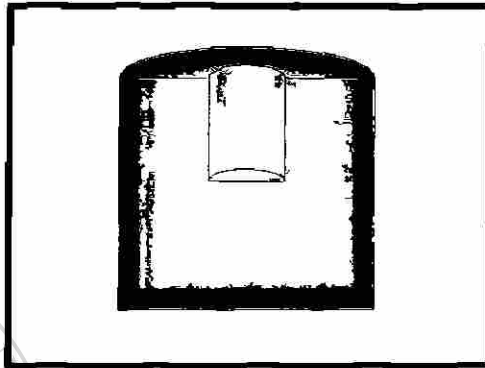
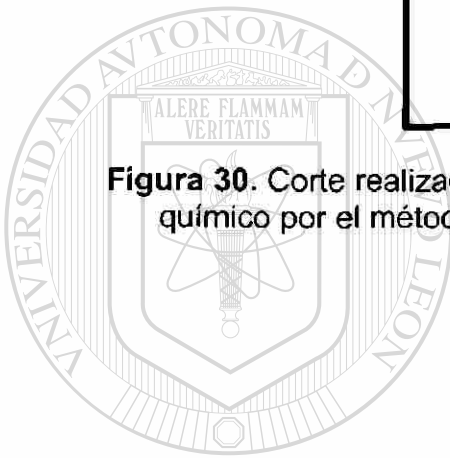


Figura 30. Corte realizado en las probetas posterior a la prueba de ataque químico por el método estático para analizarse por medio del MEB.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las probetas sinterizadas para cada una de las formulaciones, así como también los resultados de las pruebas que se llevaron a cabo. De acuerdo con estos resultados, se discute la influencia que tiene la hercynita en las propiedades de la combinación de fases refractarias entre la magnesia y el circonato de calcio.

5.1 Difracción de Rayos-X (DR-X)

Los análisis mediante difracción de rayos-X que se realizaron a las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones, nos dieron como resultado un difractograma en donde se detectaron las fases cristalinas presentes en cada una de las probetas.

En la figura 31 se muestran de manera comparativa los patrones de difracción de cada una de las 4 formulaciones. Se aprecia que en cada una de las formulaciones se encuentran presentes las fases magnesia (MgO), circonato de calcio (CaZrO_3) y circonato de calcio no-estequiométrico ($\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$). Lo anterior nos indica que prevalecieron las mismas fases

que se adicionaron antes del proceso de sinterizado, además de que no se formaron fases nuevas entre estas.

Cabe destacar que en los patrones de difracción de las formulaciones con adición de hercynita (2A, 2B y 2C) no aparecen los picos representativos de dicho compuesto, lo cual es debido principalmente a que el equipo en el que se realizaron los análisis no detecta compuestos con una concentración menor al 5%, por esta razón se decidió realizar análisis químicos a las probetas sinterizadas.

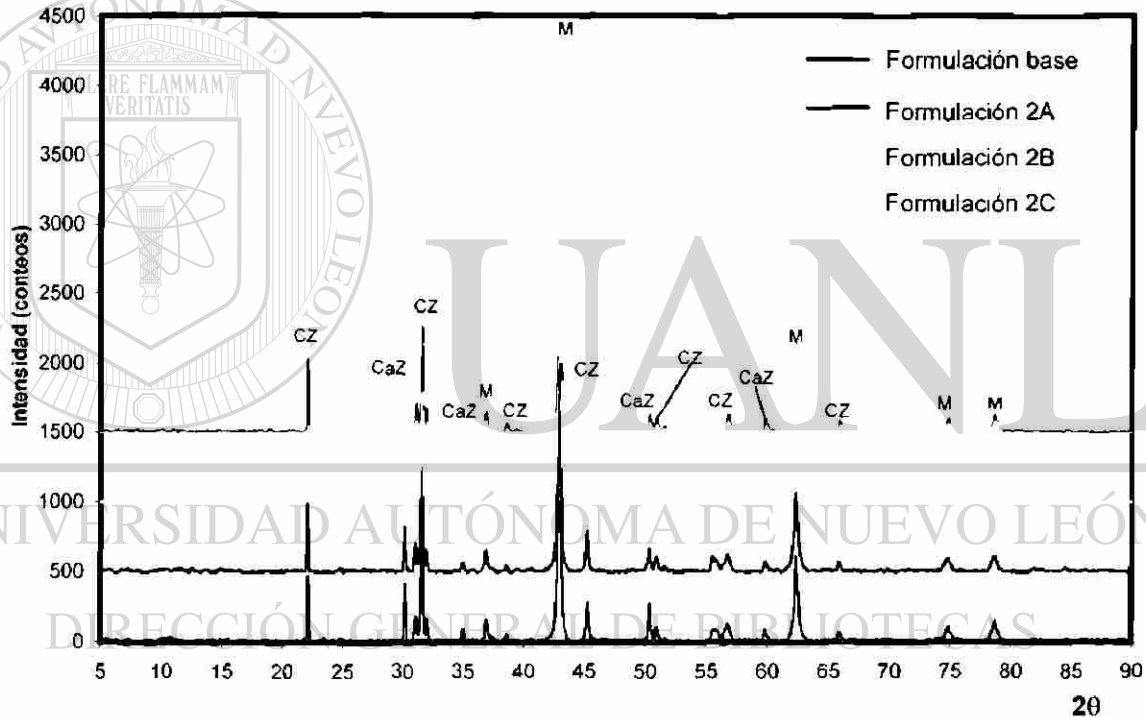


Figura 31. Comparativo de los patrones de difracción de las 4 formulaciones posterior al sinterizado: M) MgO, CZ) CaZrO_3 , CaZ) $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$.

Es de importancia resaltar que la cantidad mínima de circonia libre presente en el circonato de calcio prefabricado utilizado como materia prima de acuerdo con el patrón de difracción de este compuesto (figura 13, capítulo 4), ya no es detectado en los difractogramas de las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones. Lo anterior es atribuido a que la cantidad de circonia libre

presente en el circonato de calcio, más la cantidad mínima adicionada en cada una de las formulaciones reaccionó con la calcia libre presente como impureza en las materias primas, para formar más de la fase circonato de calcio durante el proceso de quemado en el horno túnel industrial, ya que la temperatura y el tiempo de residencia de las probetas dentro del horno fueron lo suficientemente elevados para permitir la reacción entre dichos compuestos.

5.2 Análisis Químicos

Los resultados de los análisis químicos realizados a una de las probetas de cada una de las formulaciones posterior al proceso de sinterizado son mostrados en la tabla 13. Se aprecia que los valores en porcentaje en peso para cada compuesto en las 4 formulaciones son bastante congruentes con las cantidades manejadas para formar las mezclas (tabla 11), lo cual indica que se realizó una buena homogenización de los polvos al formar las mezclas.

Tabla 13. Análisis químicos de las probetas después del proceso de sinterizado.

| Compuesto | Composición (% en peso) | | | |
|--------------------------------|-------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | Formulación 1 o base | Formulación 2A | Formulación 2B | Formulación 2C |
| MgO | 77.63 | 75.26 | 74.60 | 74.35 |
| ZrO ₂ | 16.26 | 16.32 | 16.28 | 16.20 |
| CaO | 6.00 | 5.60 | 5.89 | 5.90 |
| Al ₂ O ₃ | – | 1.39 | 1.64 | 1.87 |
| FeO | – | 1.04 | 1.23 | 1.47 |

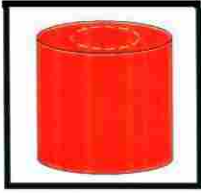
De acuerdo con estos resultados y a diferencia de los análisis de difracción de rayos-X, la hercynita fue detectada en cada una de las formulaciones con aditivo (2A, 2B y 2C). La hercynita, al igual que el circonato de calcio esta formado por dos óxidos, por esta razón en los resultados del análisis químico no se muestra el contenido absoluto de estos compuestos, si no que se muestra el contenido de cada uno de los óxidos que los forman.

5.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

Como fue mencionado en el capítulo anterior, las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones fueron caracterizadas por medio de esta técnica con la finalidad de observar sus microestructuras e identificar las fases presentes en estas.

En la figura 32 se muestra una micrografía de MEB correspondiente a una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4) a una magnificación 1000X, en la cual, se observa la presencia de dos fases en la microestructura, una fase oscura y una fase más clara. La fase oscura se identificó como magnesia (figura 33), mientras que la fase clara se identificó como circonato de calcio (figura 34) de acuerdo a los análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS) que se realizaron.

En adición a esto, se puede apreciar que ambas fases se encuentran distribuidas homogéneamente en la microestructura, lo cual es una evidencia de que se realizó una buena homogenización de los polvos al formar las mezclas.



Sección de la probeta analizada (círculo discontinuo).

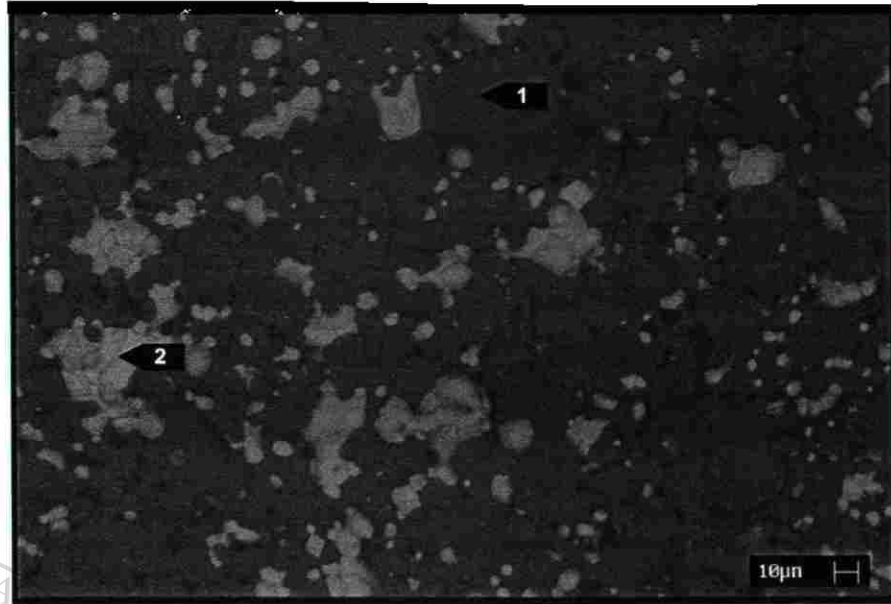


Figura 32. Microestructura de la formulación base (0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .



Figura 33. Análisis de EDS de la fase oscura en la microestructura de la figura 32, identificada como magnesia.

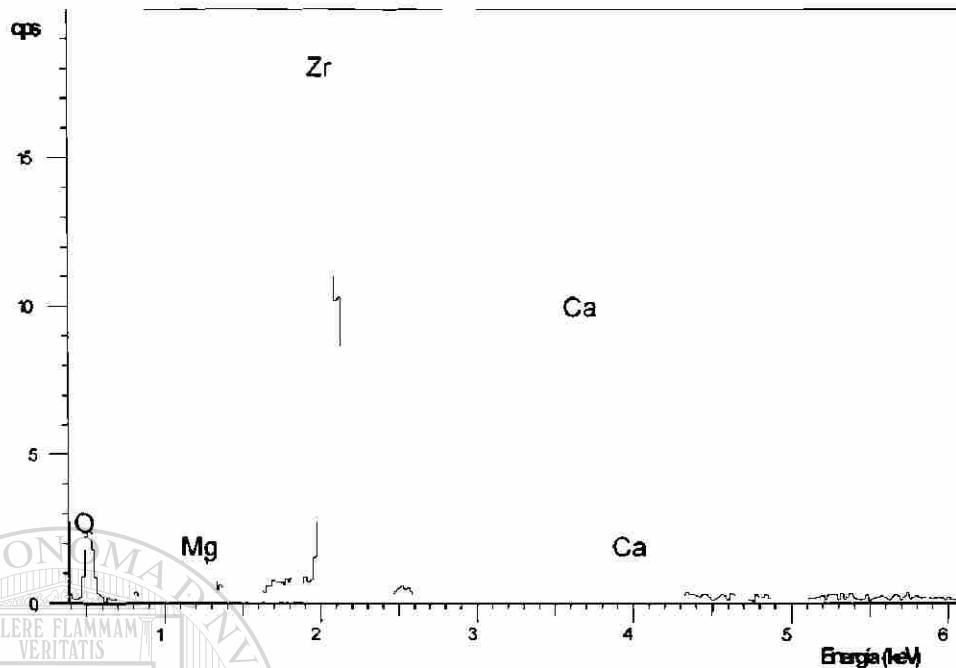


Figura 34. Análisis de EDS de la fase clara en la microestructura de la figura 32, identificada como circonato de calcio.

Con el objeto de observar el grado de sinterización entre las partículas de magnesita (fase oscura) y circonato de calcio (fase clara), la probeta fue analizada a mayores magnificaciones en el microscopio electrónico de barrido.

En la figura 35 se presenta una micrografía de MEB de la formulación base (0% FeAl_2O_4) en la que se muestra la microestructura a una magnificación de 10000X. Se puede apreciar que se presentan buenas uniones entre las partículas de magnesita y circonato de calcio, lo cual es debido al proceso de sinterizado.

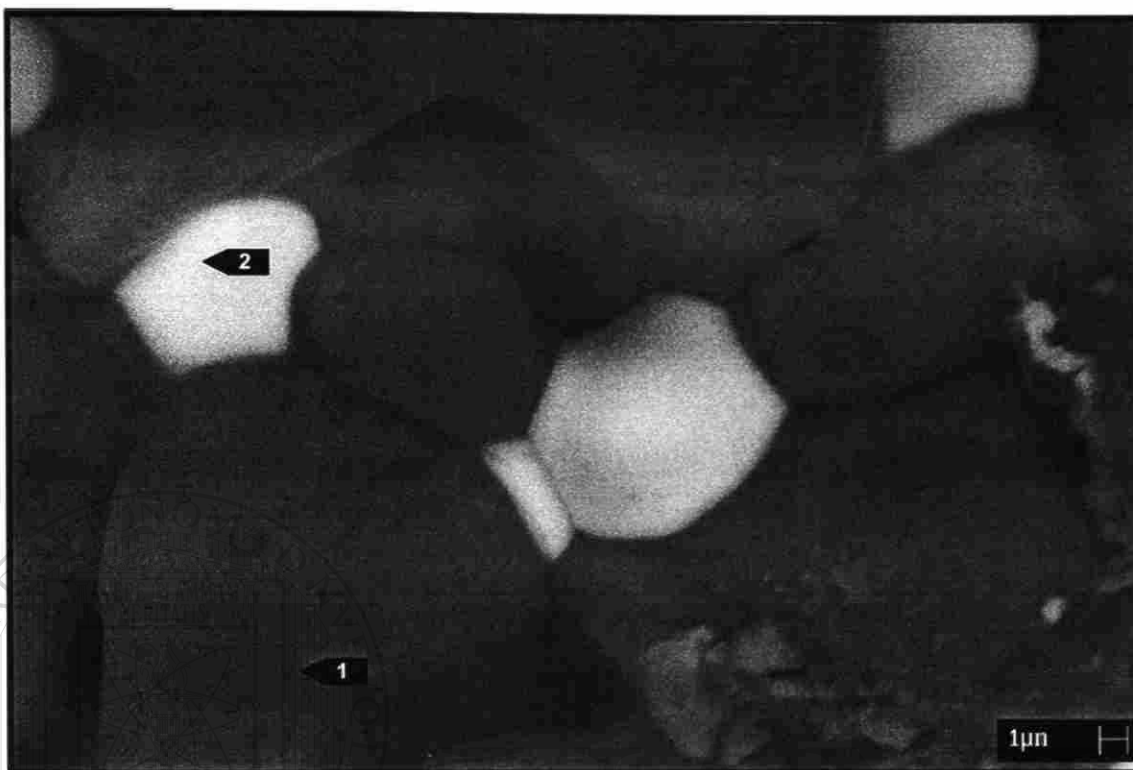


Figura 35. Microestructura de la formulación base (0% FeAl₂O₄) posterior al proceso de sinterizado. 10000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

Los análisis por medio del microscopio electrónico de barrido que se realizaron a las probetas sinterizadas de las formulaciones 2A (2.5% FeAl₂O₄), 2B (3.0% FeAl₂O₄) y 2C (3.5% FeAl₂O₄) revelaron al igual que en la formulación base (0% FeAl₂O₄), la presencia de dos fases, una fase oscura (magnesia) y una fase clara (circonato de calcio), las cuales se encuentran uniformemente distribuidas en las microestructuras. En cada una de estas formulaciones, se presentaron buenas uniones entre las partículas de magnesia y circonato de calcio, lo cual nos indica que la sinterización entre ambas fases fue buena.

Las figuras 36, 37 y 38 son micrografías de MEB correspondientes a las formulaciones 2A, 2B y 2C respectivamente.



Sección de la probeta analizada. (círculo discontinuo)

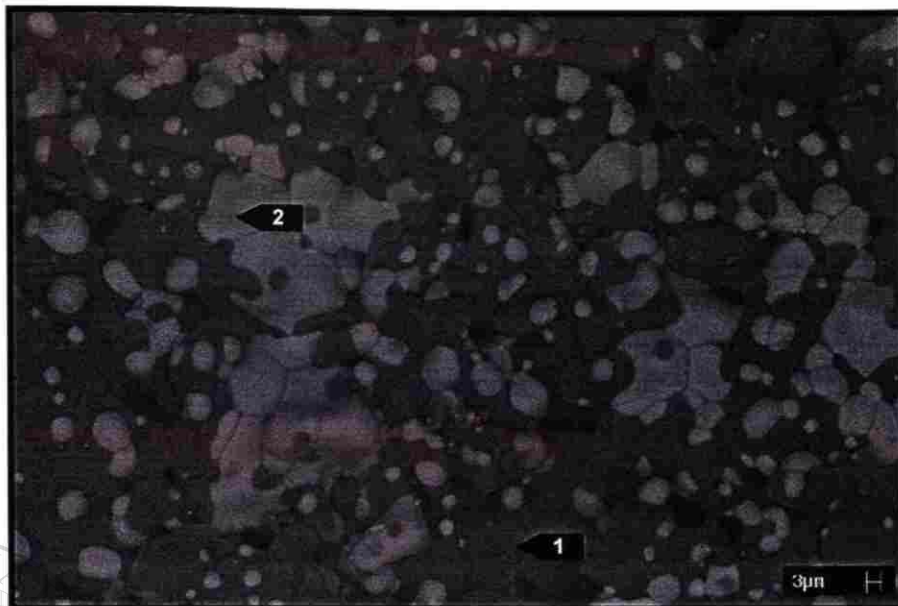
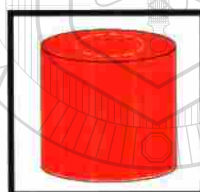


Figura 36. Microestructura de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 2000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .



Sección de la probeta analizada. (círculo discontinuo)

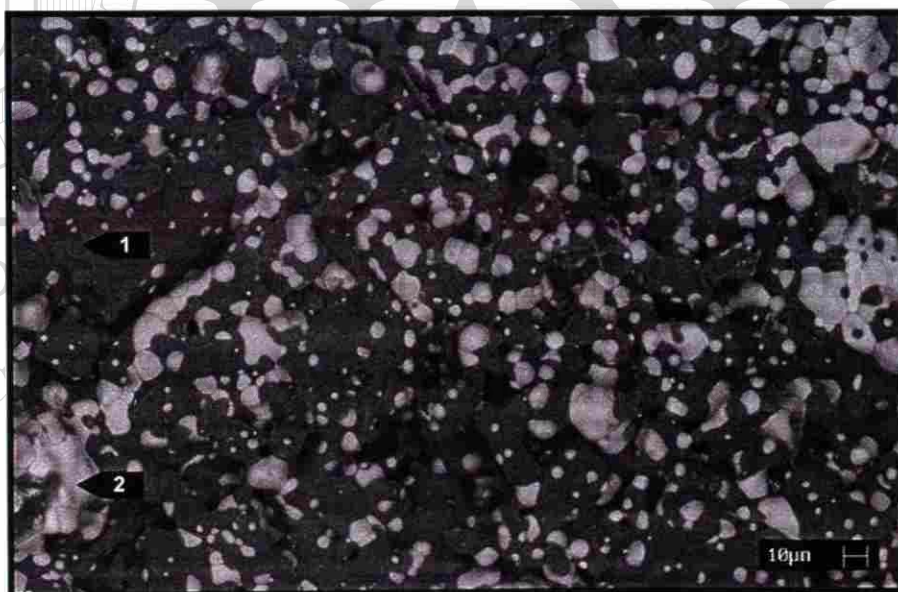


Figura 37. Microestructura de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .

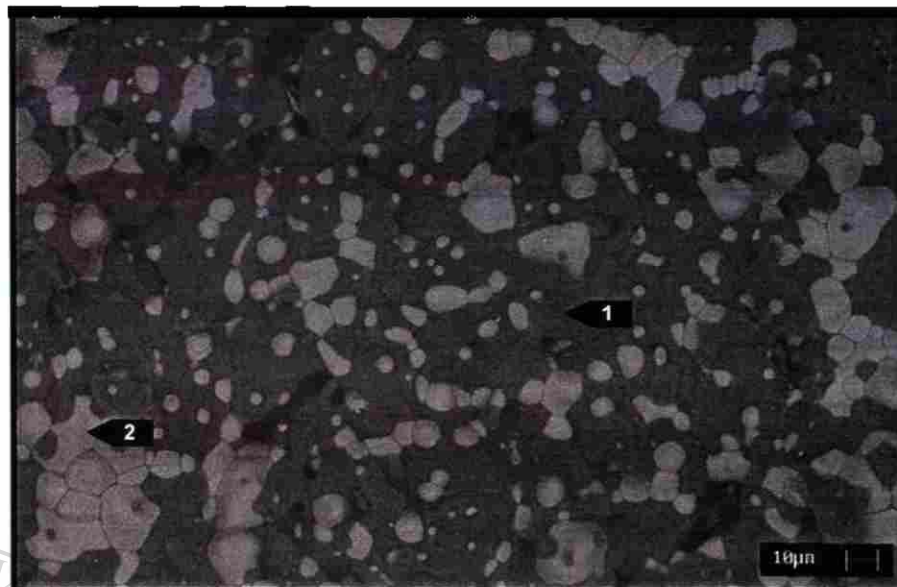


Figura 38. Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1370X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .

La hercynita no fue localizada en las microestructuras de las formulaciones con aditivo (2A, 2B y 2C) a bajas magnificaciones debido principalmente a las bajas concentraciones utilizadas en estas formulaciones, por esta razón se procedió a analizar las probetas a mayores magnificaciones.

En cada una de las 3 formulaciones (2A, 2B y 2C) la hercynita fue localizada en las fronteras de los granos de magnesia (fase oscura) y de circonato de calcio (fase clara) y entre las partículas de estas fases, lo anterior es debido a que como la hercynita presenta una temperatura de sinterización menor que la magnesia y que el circonato de calcio, durante el proceso de quemado de las probetas ésta difundió hacia estas zonas en la microestructura.

En la figura 39 es mostrada una micrografía de MEB de la microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4), en la cual se observa la hercynita en las fronteras de grano y entre las partículas de magnesia y circonato de calcio. Lo anterior fue corroborado por medio de los análisis de espectrometría de dispersión de energía (figura 40).

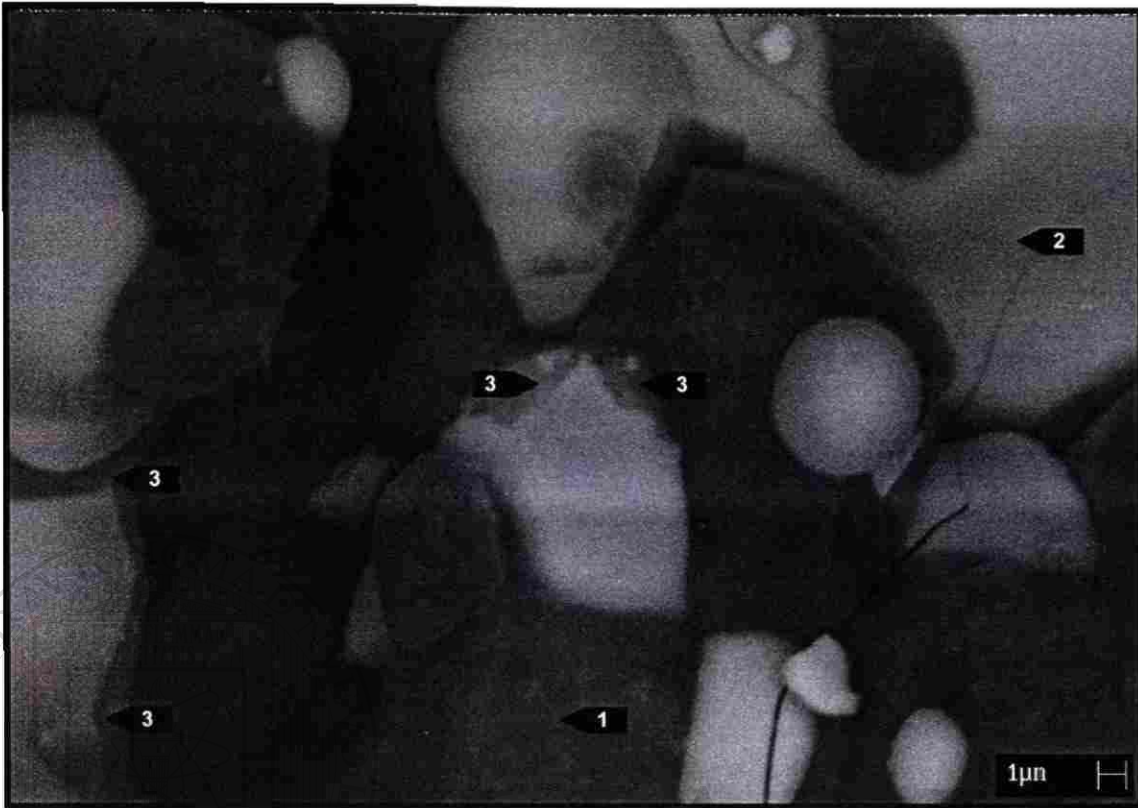


Figura 39. Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 10000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) FeAl_2O_4 .

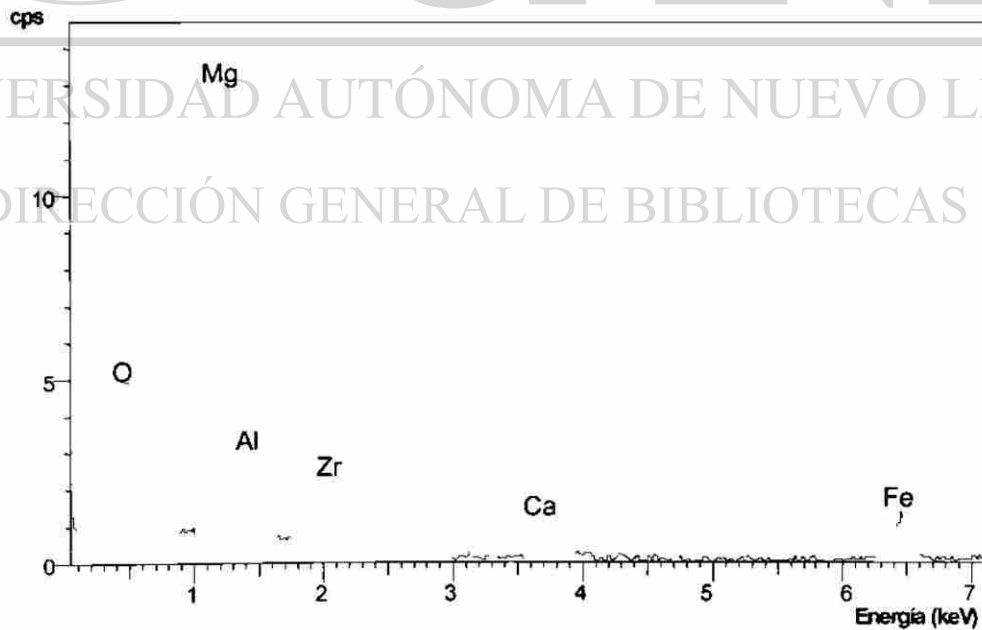


Figura 40. Análisis de EDS en la frontera de las fases oscura y clara en la microestructura de la figura 39, en donde se identifican picos de los compuestos que forman la hercynita.

5.4 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Los resultados de los análisis de DTA realizados a las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones nos proporcionaron gráficas con las cuales se determinó la estabilidad térmica de cada una de ellas.

La figura 41 muestra la gráfica de DTA correspondiente a una probeta sinterizadas de la formulación base (0% FeAl_2O_4).

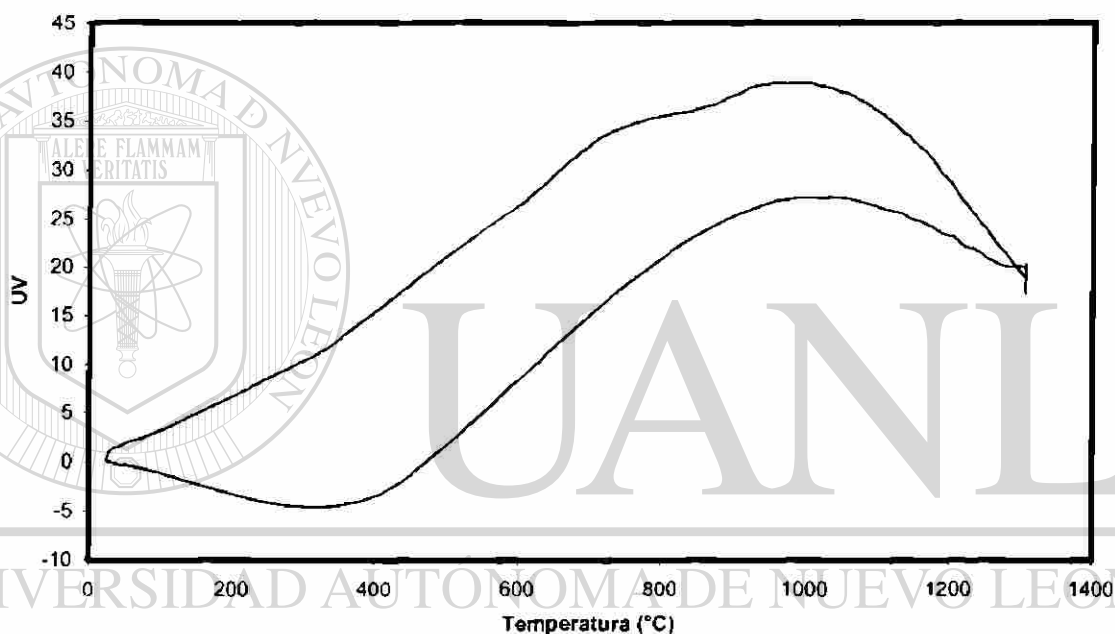


Figura 41. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4).

Como se puede apreciar, la formulación base (0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado, presenta una buena estabilidad térmica en el intervalo de temperatura estudiado, ya que la gráfica muestra una ausencia de eventos térmicos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, es decir no se presentan picos endotérmicos o exotérmicos.

En las figuras 42, 43 y 44 se muestran las curvas obtenidas por medio del análisis térmico diferencial correspondientes a las probetas sinterizadas de las formulaciones 2A, 2B y 2C respectivamente.

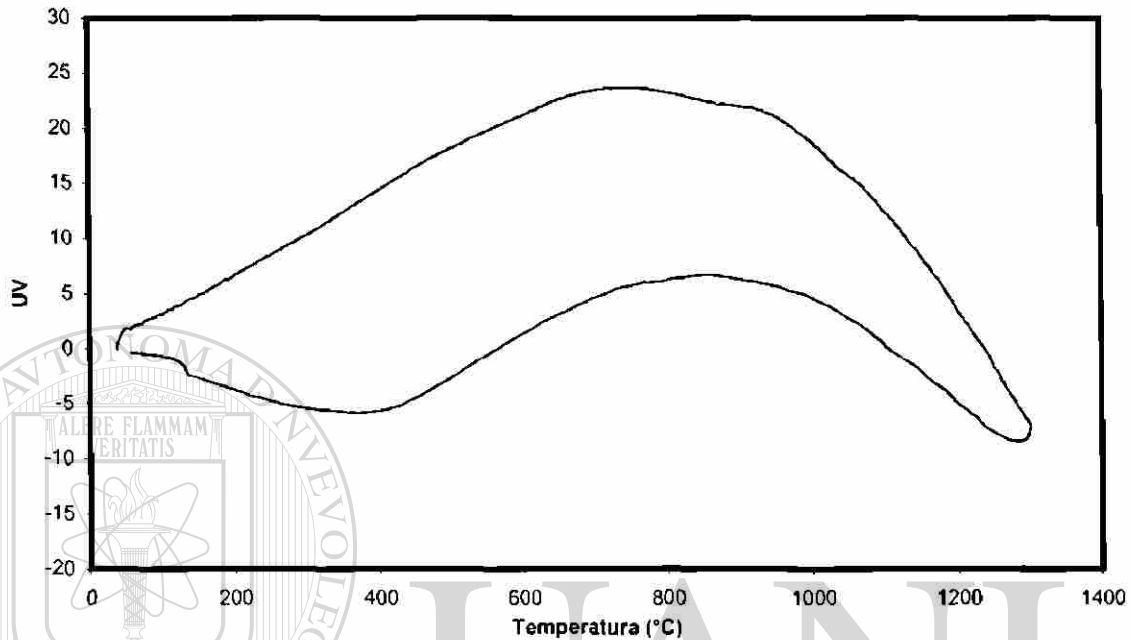


Figura 42. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4).

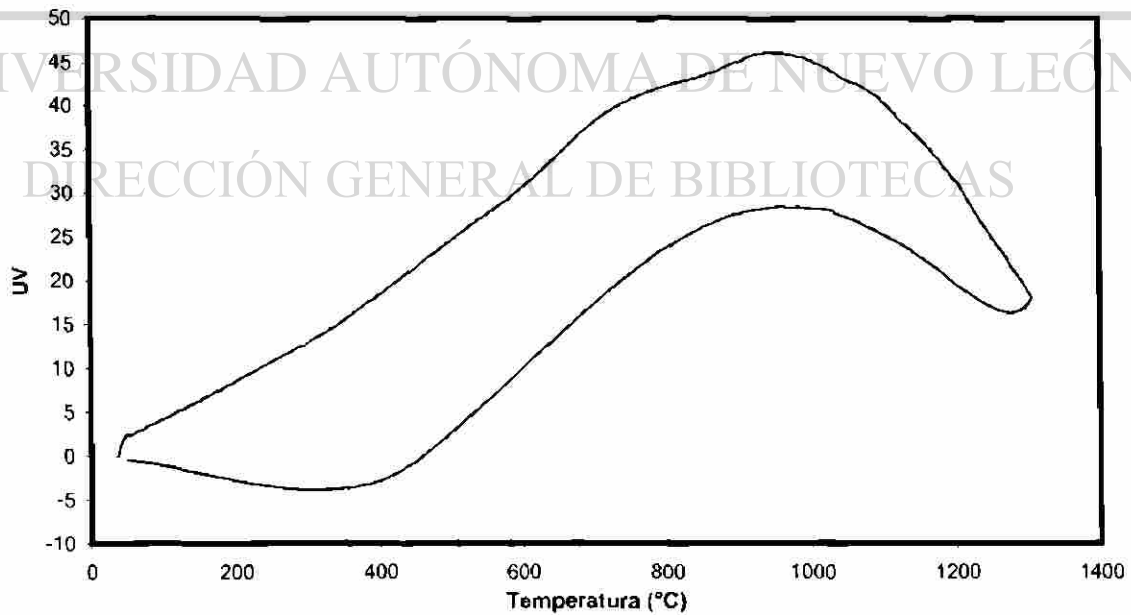


Figura 43. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4).

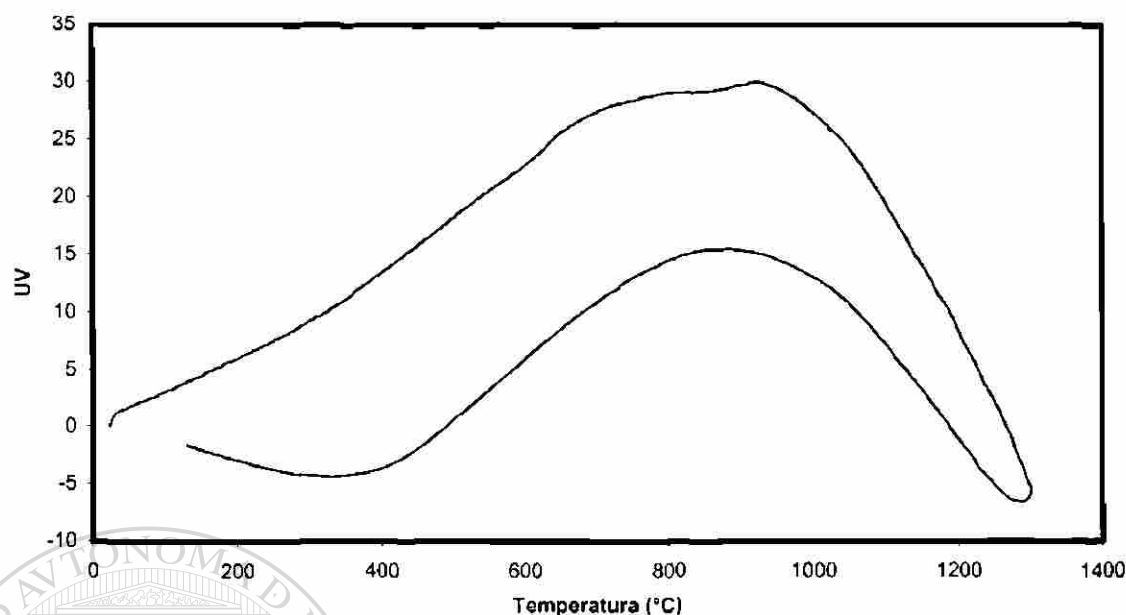


Figura 44. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4).

De acuerdo con éstos resultados se puede apreciar que las formulaciones con aditivo (2A, 2B y 2C) al igual que la formulación base presentan una buena estabilidad térmica, ya que no se aprecian eventos térmicos (tales como, transformaciones de fase, fusión de compuestos, descomposiciones térmicas, etc.) representados por picos exotérmicos o picos endotérmicos en las curvas de DTA. Esto se debe a que cada uno de los compuestos utilizados en las combinaciones refractarias estudiadas son muy estables en el intervalo de temperatura estudiado.

5.5 Pruebas Realizadas

5.5.1 Pruebas de Compresión

Un grupo de 5 probetas sinterizadas por formulación fueron ensayadas a compresión hasta lograr fracturarlas, tomando los valores de esfuerzo máximo a la compresión de cada probeta para obtener un promedio, el cual a su vez fue

comparado entre las formulaciones y de esta forma apreciar la influencia de la adición de hercynita en esta propiedad mecánica de la combinación de fases refractarias MgO–CaZrO₃.

Los resultados de los ensayos de compresión realizados a las probetas sinterizadas de cada formulación son mostrados en la tabla 14.

Tabla 14. Resultados de los ensayos de compresión.

| Probeta | Esfuerzo Máximo a la Compresión (MPa) | | | |
|-----------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|
| | Base | 2A | 2B | 2C |
| M1 | 109.98 | 165.53 | 225.18 | 271.95 |
| M2 | 161.68 | 195.96 | 232.38 | 267.87 |
| M3 | 118.23 | 182.75 | 226.81 | 284.00 |
| M4 | 135.48 | 189.92 | 253.89 | 287.32 |
| M5 | 123.87 | 175.88 | 219.64 | 324.93 |
| Promedio | 130 | 180 | 232 | 287 |

En la figura 45 se muestra de manera comparativa los valores de esfuerzo máximo promedio a la compresión para cada una de las formulaciones.

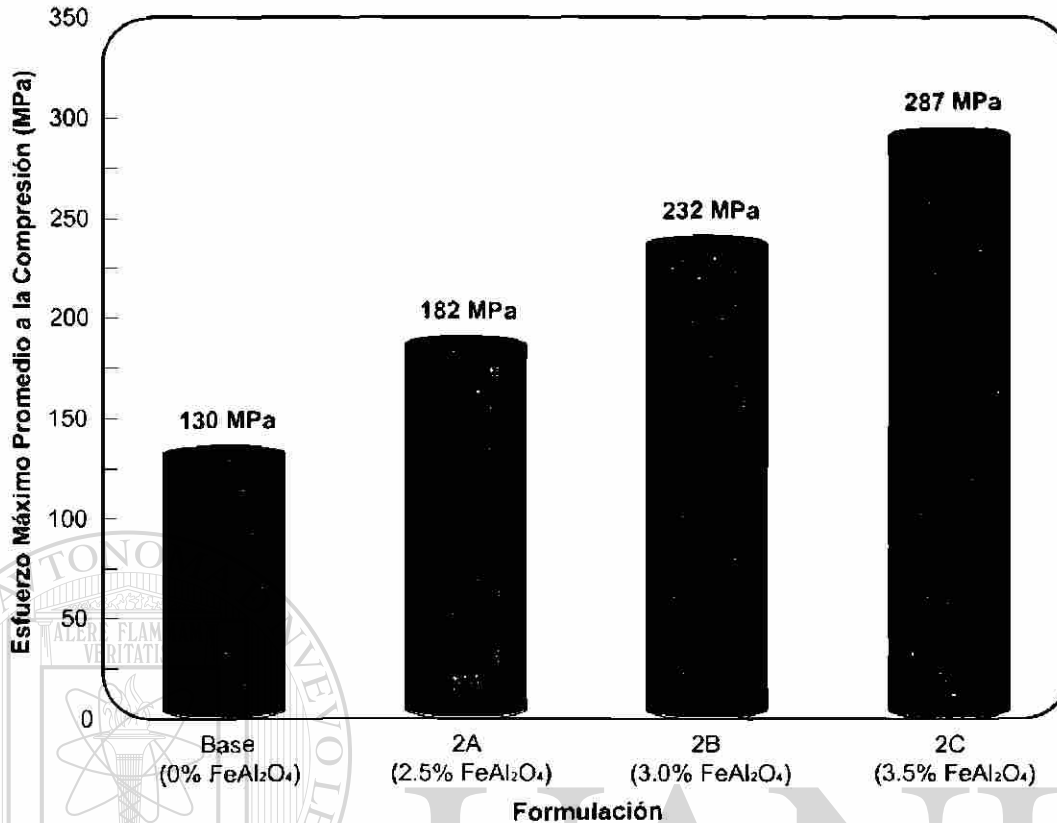


Figura 45. Gráfico comparativo de los valores promedio de esfuerzo máximo a la compresión para cada una de las formulaciones.

De acuerdo con estos resultados, se observa que el esfuerzo máximo promedio a la compresión de la combinación de fases refractarias MgO–CaZrO₃ incrementa cuando se adiciona hercynita en dicha combinación, así mismo cuando la cantidad del aditivo es mayor.

Como fue observado en los análisis por medio del microscopio electrónico de barrido, la espinela hercynita fue localizada en las fronteras de los granos de magnesita y circonato de calcio actuando como un enlace entre ambas fases, incrementando de esta manera la resistencia a la compresión de la combinación de fases MgO–CaZrO₃.

5.5.2 Pruebas de Ataque Químico

A otra porción de las probetas sinterizadas se les realizaron pruebas de ataque químico con el objeto de determinar la estabilidad química de cada una de las formulaciones en presencia de materia prima para clinker para cemento.

En la figura 46 se muestra el resultado del análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4) molida y mezclada con harina cruda para clinker.

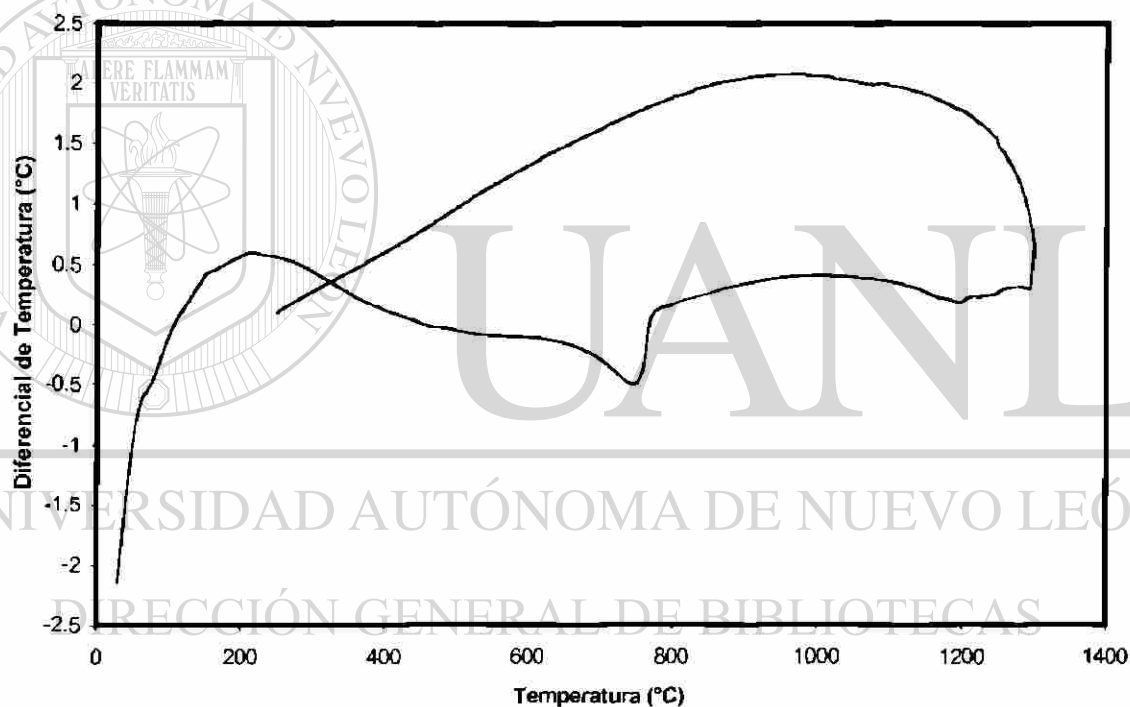


Figura 46. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

De acuerdo con la gráfica obtenida del análisis de DTA de la formulación base atacada con harina cruda para clinker para cemento (figura 46), se puede apreciar que se presenta un evento térmico representado por un pico endotérmico entre 700 y 800°C. Esta endoterma corresponde básicamente a la descomposición de los carbonatos de calcio presentes en la materia prima para

clinker para cemento, para formar óxido de calcio, de acuerdo con el análisis térmico diferencial realizado a la muestra de esta materia prima (figura 28, capítulo 4). De acuerdo con esto, la formulación base presenta una buena estabilidad química en presencia harina cruda para clinker.

En las figuras 47, 48 y 49 se muestran los resultados de los análisis térmicos diferenciales realizados a probetas sinterizadas de las formulaciones con aditivo (2A, 2B y 2C) molidas y mezcladas con materia prima para clinker para cemento.

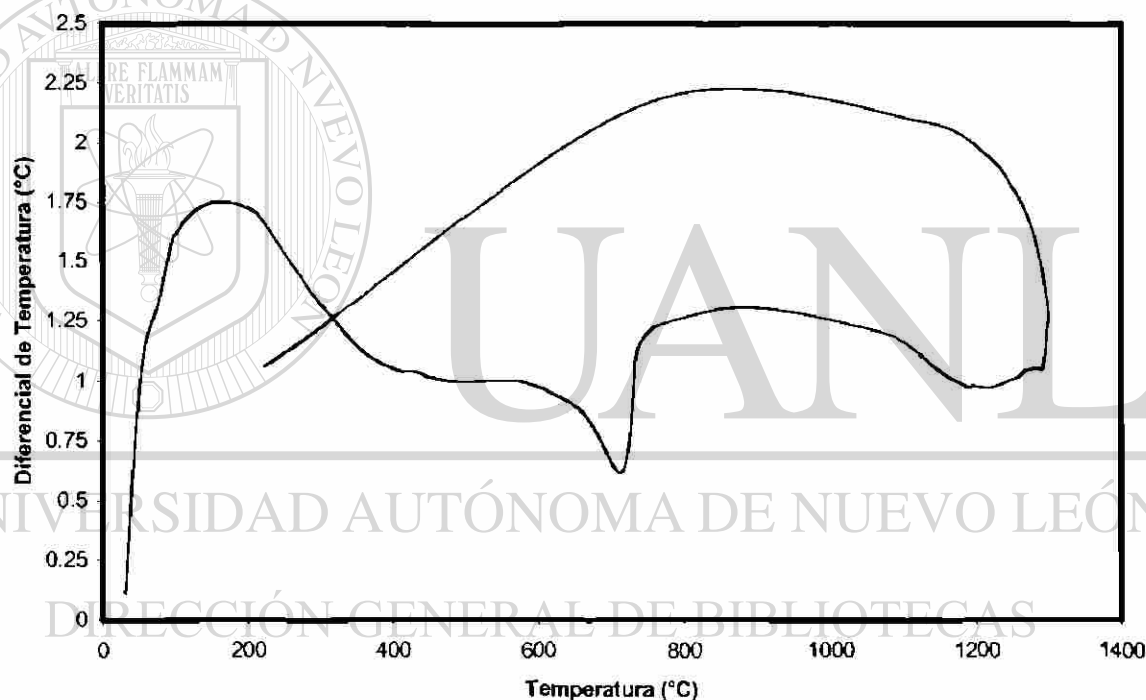


Figura 47. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

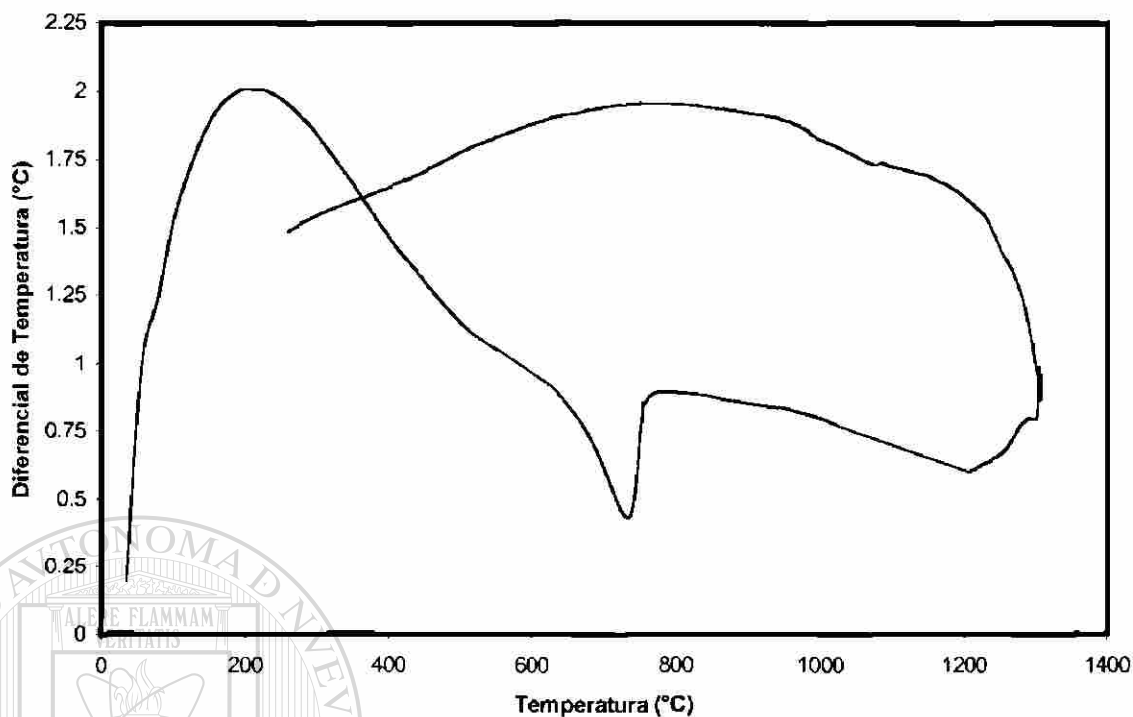


Figura 48. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

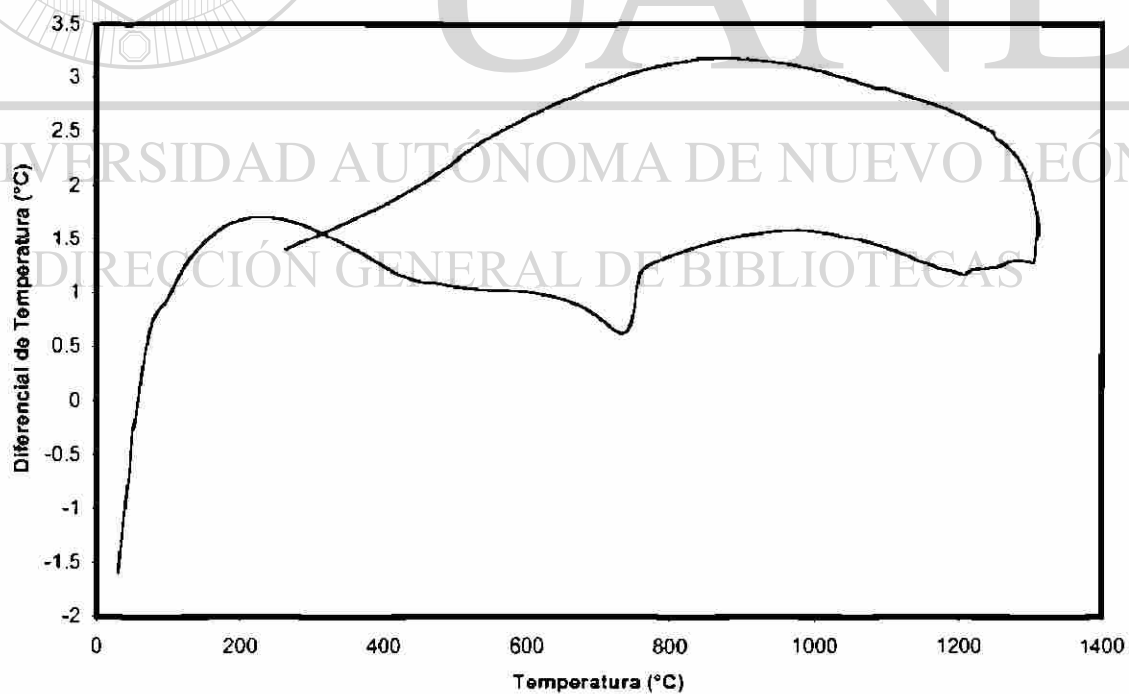


Figura 49. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

Analizando las graficas de DTA de las formulaciones con adición de hercynita cuando se atacan con materia prima para clinker para cemento (figuras 47, 48 y 49), se aprecia al igual que en la formulación base solamente un evento térmico representado en las gráficas como un pico endotérmico, el cual corresponde a la descomposición de los carbonatos de calcio de la materia prima del clinker en un intervalo de temperaturas de 650–850°C.

De acuerdo con esto, es evidente que cada una de las formulaciones estudiadas en el presente trabajo, presentan una buena estabilidad química en presencia de materia prima para clinker para cemento en el intervalo de temperatura estudiado, ya que no se presentan eventos térmicos a parte de la descomposición del carbonato de calcio, en donde se identifique la reacción entre los compuestos de la harina cruda para clinker y los compuestos de la combinación de fases (magnesia, circonato de calcio y hercynita).

En adición a la prueba de ataque químico, se realizó una prueba de ataque químico por el método estático utilizando harina cruda para clinker para cemento, con el objeto de evaluar la penetración y el ataque del clinker con las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones estudiadas.

Al finalizar la prueba de ataque químico por método estático, se observó a simple vista que no se presentó una reacción fuerte entre las probetas sinterizadas de cada una de las formulaciones y el pellet de clinker, ya que al momento de sacar las probetas atacadas del horno de alta temperatura y al momento de voltearlas, el pellet de clinker se desprendió sin ninguna dificultad de las probetas (figura 50). Lo anterior, nos indica que hubo una adherencia nula del pellet de clinker en las probetas refractarias de cada una de las formulaciones (tabla 15), lo cual puede traducirse en que no hubo penetración de las fases del clinker en la matriz refractaria.

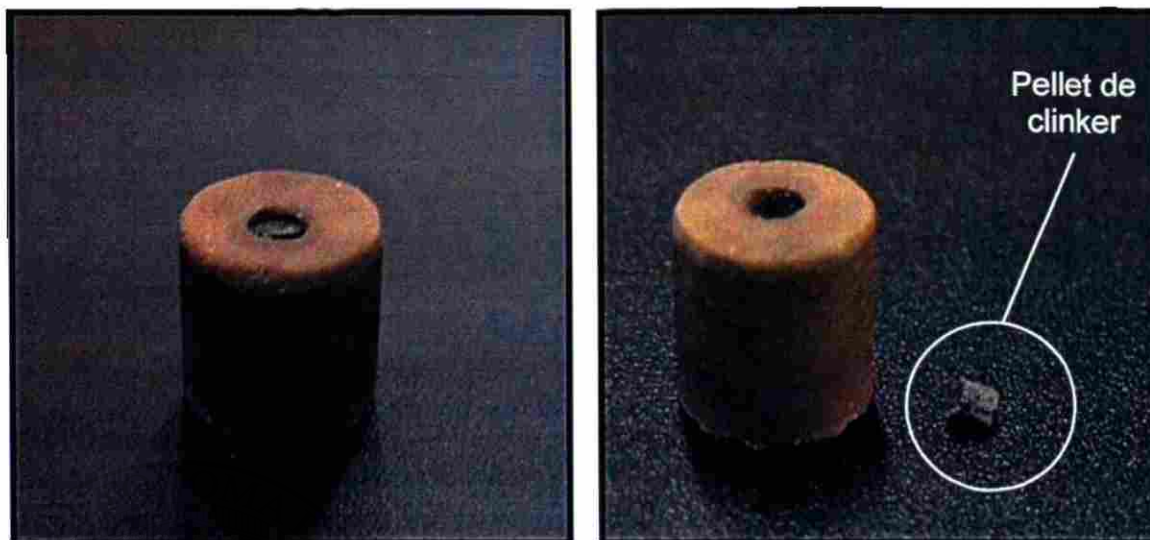


Figura 50. Probeta de la formulación 2C (3.5 % FeAl_2O_4) en donde se aprecia que el pellet de clinker no reaccionó con la probeta refractaria.

Tabla 15. Criterio del grado de adherencia del pellet de clinker en las probetas refractarias.

Adherencia nula

Clinker totalmente suelto

Adherencia moderada

Clinker débilmente adherido

Adherencia fuerte

Clinker prácticamente adherido

Sin embargo, las probetas fueron seccionadas para ser analizadas por medio del microscopio electrónico de barrido y observar si realmente las microestructuras de las formulaciones no habían sufrido alteraciones por las fases del clinker para cemento.

Los análisis realizados a una muestra de la formulación base (0% FeAl_2O_4) indicaron que la microestructura no fue alterada por las fases del clinker para cemento, ya que solamente se identificaron las fases magnesia (fase oscura) y circonato de calcio (fase clara) por medio de los análisis de espectrometría de dispersión de energía (EDS).

En la figura 51 se muestra una micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación base (0% FeAl_2O_4) posterior a la prueba de ataque químico por el método estático, en donde se aprecia que las fases del clinker no penetraron la microestructura refractaria.



Figura 51. Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación base (0% FeAl_2O_4). 100X. Técnica de electrones retrodispersados.

Se decidió analizar la formulación con más aditivo, es decir la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) en el microscopio electrónico de barrido, para determinar si se existe microestructuralmente alguna alteración por las fases del clinker.

Los resultados obtenidos por medio del MEB de una probeta de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) muestran que la microestructura permanece estable en presencia de las fases del clinker para cemento ya que al igual que en la formulación base (0% FeAl_2O_4), no se formaron fases nuevas en la microestructura. La figura 52 es una micrografía de MEB de la formulación 2C en donde se muestra sección transversal de la probeta. Se puede apreciar el orificio que se realizó en la probeta, el cual fue llenado con la materia prima para clinker.



Sección de la probeta analizada. (círculo discontinuo)

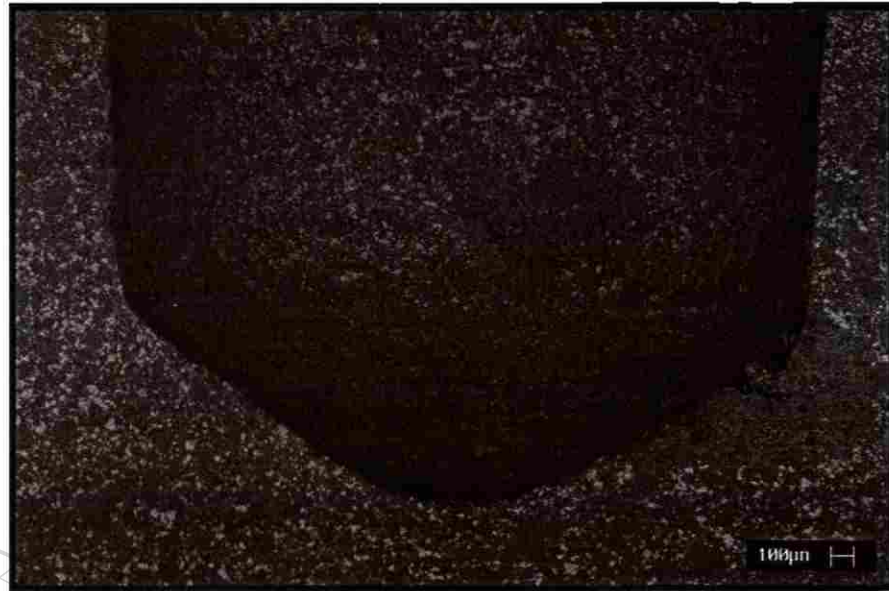


Figura 52. Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4). 100X. Técnica de electrones retrodispersados.

La figura 53 es una micrografía de MEB de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) en donde se muestra la parte inferior del orificio realizado en la probeta. En esta imagen, se aprecia la evidente ausencia de penetración por las fases del clinker en la microestructura posterior al ataque químico por método estático.



Sección de la probeta analizada. (círculo discontinuo)



Figura 53. Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4). 350X. Técnica de electrones retrodispersados.

La figura 54 es una micrografía de MEB de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) en donde se observa la parte lateral izquierda del orificio realizado en la probeta. Se aprecia que la microestructura refractaria permaneció estable ante presencia de las fases del clinker para cemento en la prueba de ataque químico por método estático.



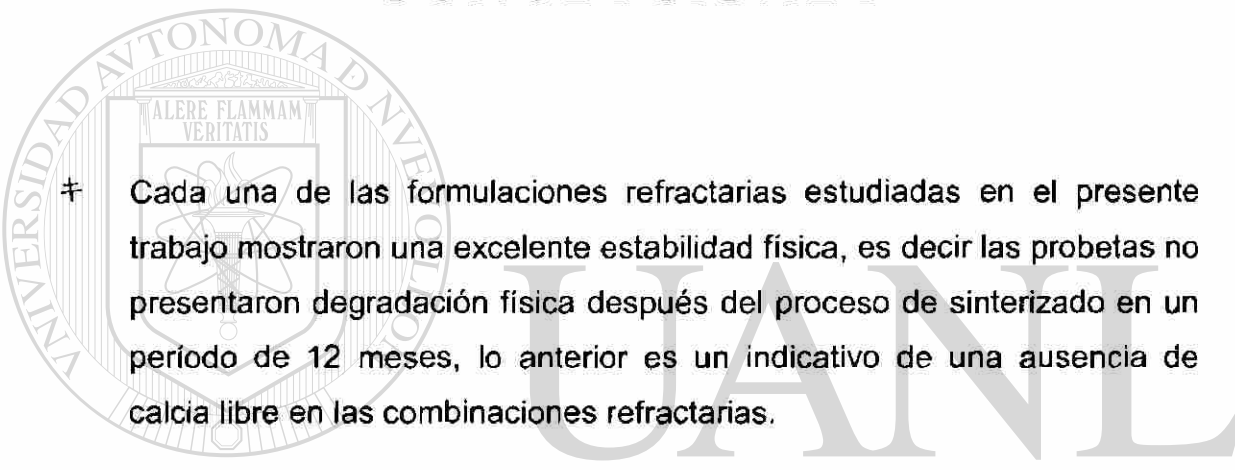
Figura 54. Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4). 350X. Técnica de electrones retrodispersados.

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo VI

CONCLUSIONES



† Cada una de las formulaciones refractarias estudiadas en el presente trabajo mostraron una excelente estabilidad física, es decir las probetas no presentaron degradación física después del proceso de sinterizado en un período de 12 meses, lo anterior es un indicativo de una ausencia de calcia libre en las combinaciones refractarias.

† De acuerdo con los análisis por medio del microscopio electrónico de barrido se observó que la hercynita fue localizada en las fronteras y entre las partículas de magnesia y circonato de calcio, actuando como un enlace entre ambas fases.

† La influencia de la hercynita en la resistencia a la compresión de la combinación de fases refractarias $MgO-CaZrO_3$ fue favorable, ya que de acuerdo con los resultados de los ensayos de compresión realizados a las probetas se concluye que el valor de esfuerzo máximo promedio a la compresión se incrementa cuando se adiciona hercynita en la combinación de fases, así mismo cuando el contenido de este compuesto es incrementado en dicha combinación.

- ✦ Cada una de las cuatro formulaciones muestran una buena estabilidad química en presencia de materia prima para clinker para cemento. Aunado a esto, las microestructuras de las formulaciones no fueron alteradas por fases del clinker, lo cual fue observado por medio del MEB.

- ✦ De acuerdo con el estudio realizado, se concluye que los compuestos utilizados en el presente trabajo pueden emplearse como materias primas para elaborar un ladrillo refractario para los hornos rotatorios de cemento, lo anterior con base en los resultados de estabilidad química y térmica que estos presentaron en contra de la harina para clinker.



UANL

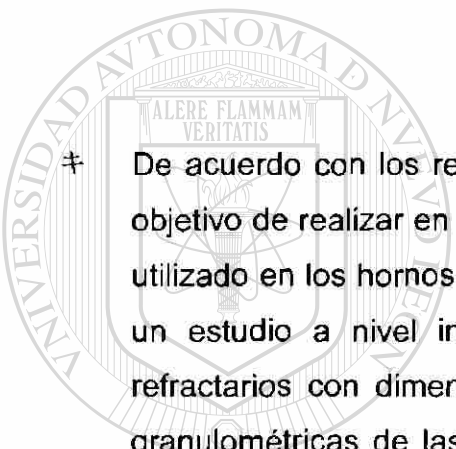
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Capítulo VII

RECOMENDACIONES

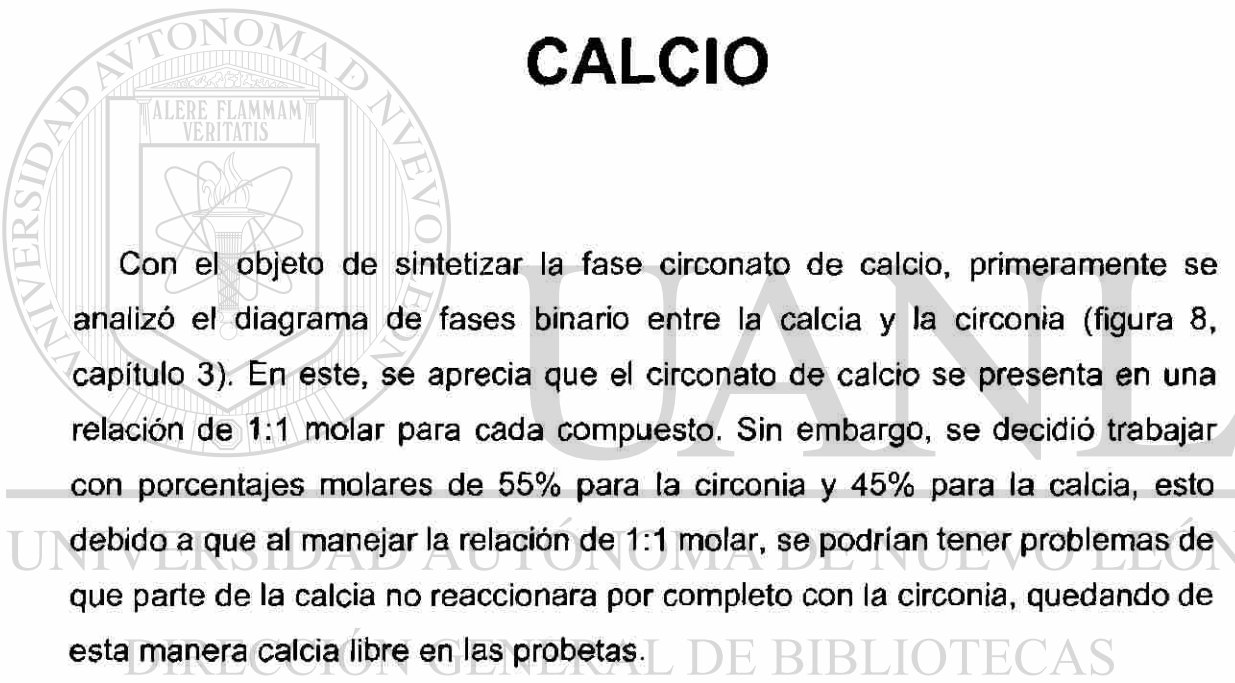


‡ De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente estudio y con el objetivo de realizar en el futuro un producto refractario final que pueda ser utilizado en los hornos rotatorios para cemento, se recomienda desarrollar un estudio a nivel industrial, es decir, realizar prototipos de ladrillos refractarios con dimensiones reales, en donde se utilicen distribuciones granulométricas de las materias primas de acuerdo con las dimensiones de estos, además de realizar las pruebas de acuerdo con las normas establecidas.

‡ Se recomienda utilizar circonato de calcio electrofundido como materia prima, ya que de esta manera se obtienen tamaños de cristales mayores, con lo cual se reduce considerablemente la porosidad y se incrementa la resistencia al ataque de material fundido.

ANEXO I

SÍNTESIS DEL CIRCONATO DE CALCIO



Con el objeto de sintetizar la fase circonato de calcio, primeramente se analizó el diagrama de fases binario entre la calcia y la circonia (figura 8, capítulo 3). En este, se aprecia que el circonato de calcio se presenta en una relación de 1:1 molar para cada compuesto. Sin embargo, se decidió trabajar con porcentajes molares de 55% para la circonia y 45% para la calcia, esto debido a que al manejar la relación de 1:1 molar, se podrían tener problemas de que parte de la calcia no reaccionara por completo con la circonia, quedando de esta manera calcia libre en las probetas.

La calcia presenta una gran capacidad higroscópica, es decir reacciona con facilidad con el agua, para formar hidróxido de calcio; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, esta reacción es elevadamente exotérmica, además de que involucra un gran cambio en volumen. Por esta razón el tener calcia libre en las probetas provocaría en estas un deterioro estructural causado principalmente por la reacción de estas con la humedad atmosférica.

En la siguiente tabla se muestran las composiciones manejadas para la circonia y para la calcia.

Tabla 16. Composiciones utilizadas para la circonia y la calcia.

| Compuesto | % molar | % peso |
|------------------|---------|--------|
| ZrO ₂ | 55 | 72.87 |
| CaO | 45 | 27.13 |

Procedimiento Experimental

Primeramente, los polvos de las materias primas utilizadas en la síntesis del circonato de calcio, fueron caracterizadas por medio de análisis químicos. La siguiente tabla muestra los resultados de los análisis químicos de la circonia y la calcia.

Tabla 17. Análisis químico de las materias primas usadas en la síntesis del circonato de calcio.

| Compuesto | Composición (% en peso) | | |
|------------------|-------------------------|------|------------------|
| | ZrO ₂ | CaO | SiO ₂ |
| ZrO ₂ | 97.72 | | 2.10 |
| CaO | | 97.6 | 0.96 |

Los polvos, tanto de la circonia, como de la calcia, fueron pasados por mallas no. 325 la cual es equivalente a tener partículas menores a 53 µm.

Debido a su elevada capacidad higroscópica, se decidió hidratar los polvos de calcia para manejar de esta manera polvos de hidróxido de calcio Ca(OH)₂.

Se realizaron mezclas de 100 grs. con los polvos de circonia y de hidróxido de calcio, de acuerdo con la siguiente relación: 72.87% en peso de polvos de circonia y 35.84% en peso de polvos de hidróxido de calcio, los cuales equivalen a los 27.13% en peso de calcia.

Los polvos de las mezclas se vertieron dentro de recipientes de plástico y se homogenizaron por medio de agitación manual por un tiempo de 1 hora. Se agregó alcohol y la mezcla se homogenizó por un tiempo de 10 minutos, con la intención de tener un mejor manejo de los polvos previo al proceso de compactación.

Posteriormente se compactaron probetas cilíndricas por medio de una máquina universal TINIUS OLSEN y un molde metálico. Se utilizó una carga máxima de compactación de 3500 Kgf. Las probetas tenían dimensiones de 11.5 mm de diámetro y 10.5 mm de altura.

Las probetas en verde se trataron térmicamente en un horno tipo mufla de alta temperatura. Los parámetros de operación fueron los siguientes: las probetas se mantuvieron en el horno a una temperatura de 1350°C por un tiempo de 20 horas, la razón de calentamiento fue de 10°C/min.

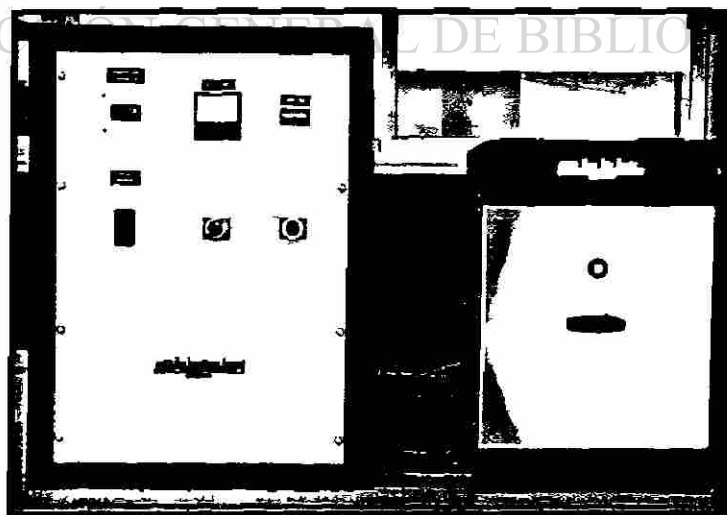


Figura 55. Horno utilizado en el quemado de las probetas de CaZrO_3 .

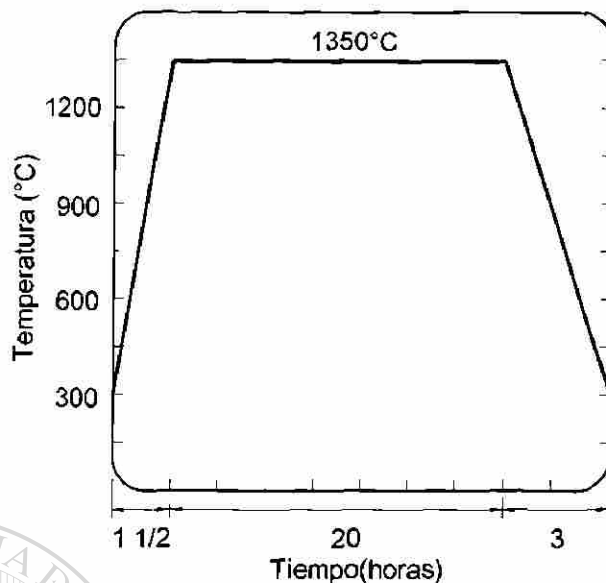


Figura 56. Perfil de temperaturas del proceso de quemado de las probetas de circonato de calcio.

Las pastillas, posterior al proceso de quemado, fueron caracterizadas mediante la técnica de difracción de rayos X para confirmar la formación de la fase circonato de calcio, además observar si existían otras fases.

El análisis de las probetas fue en polvos y se utilizó un difractómetro de rayos-X marca SIEMENS modelo D5000, de acuerdo con los siguientes parámetros: el ángulo de reflexión variando desde 5 hasta 90° y se realizaron conteos cada segundo durante 30 minutos.

De acuerdo con el patrón de difracción obtenido de una probeta sinterizada de CaZrO_3 , se aprecia como fase de mayor intensidad el circonato de calcio (tarjeta ASTM no. 35-0790), además picos de la fase circonato de calcio no estequiométrico, $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ (tarjeta ASTM no. 26-0341) y picos de intensidad baja de circonia ZrO_2 (tarjeta ASTM no. 37-1487).

En la siguiente figura se muestra el difractograma de una probeta sinterizada de circonato de calcio, en donde se aprecian las fases antes mencionadas.

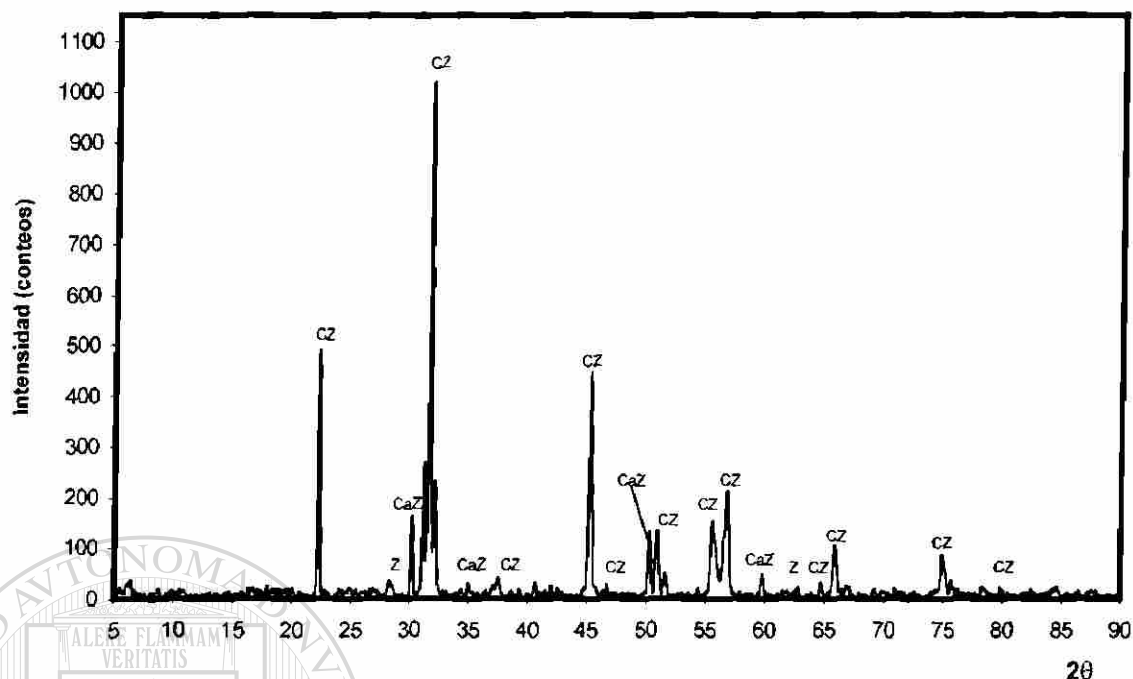


Figura 57. Difractograma del circonato de calcio prefabricado.

Por medio de la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB), se analizó una probeta sinterizada de circonato de calcio, con el objeto de apreciar la morfología de dicha fase.

La siguiente figura es una micrografía de MEB en donde se puede observar la microestructura del circonato de calcio a una magnificación de 10000X, por medio de la técnica de electrones retrodispersados. Se pueden apreciar granos de circonato de calcio, como única fase presente en la microestructura, lo anterior confirmado por medio de los análisis de EDS realizados.

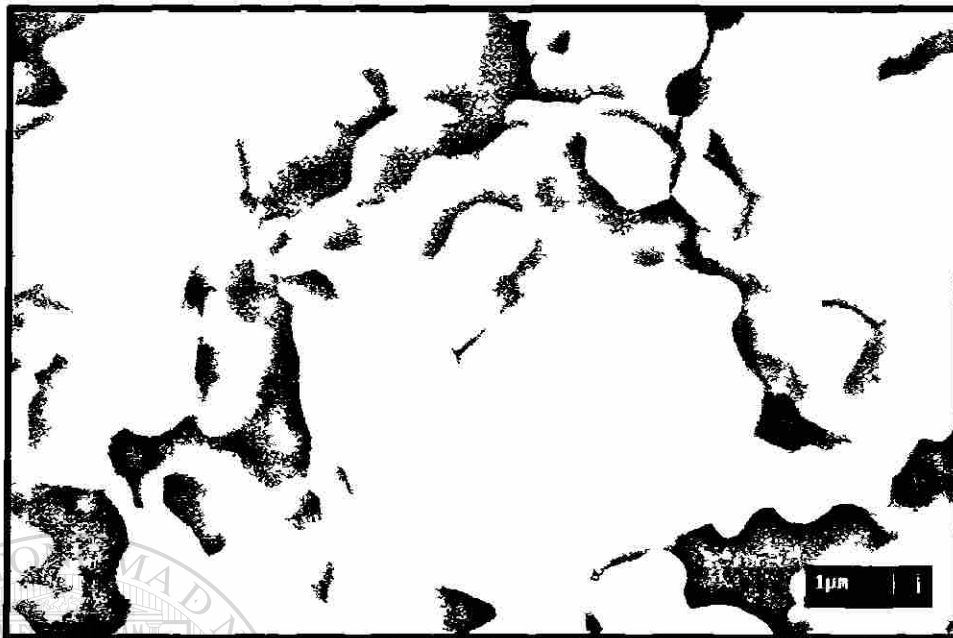
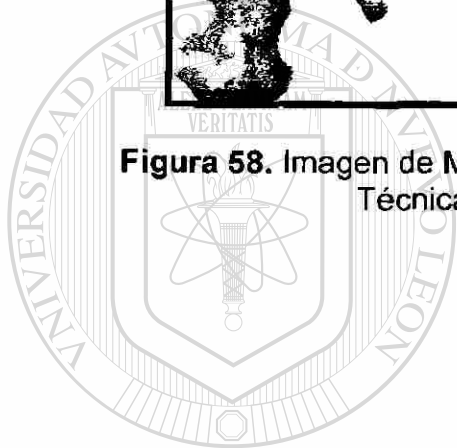


Figura 58. Imagen de MEB del circonato de calcio prefabricado. 10000X.
Técnica de electrones retrodispersados.



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

®

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

REFERENCIAS

- (1) H. Kozuka, Y. Kajita, Y. T uchiya, T. Honda, S. Ohta, *New Kind of Chrome-Free (MgO–CaO–ZrO₂) Bricks for Burning Zone of Rotary Cement Kiln*, Japón 1994
- (2) S. P. Gruver, *Magnesia-Spinel Refractory Brick*, Patente no. 6261983, Estados Unidos, Julio de 2001
- (3) T. J. Partridge, *Cement Kiln Refractories, The Chrome-Free Solution*, Conferencia Anual I.R.E., Estados Unidos, 1996
- (4) A. Tsuchinari, H. Osaki, H. Okamoto, T. Yamamoto, *Chrome-Free Brick*, Patente no. 5559064, Estados Unidos, Septiembre de 1996
- (5) M.Jellinghaus, S. Eisen, *Electric Steelmaking*
- (6) www.portcement.org/cem/cementindustry_history.asp, Portland Cement Association,
- (7) H. Parham, *New Approach to Portland-Cement Kiln Refractory Problems*, REFRACTORIES J., 1962
- (8) *Refractories*, THE REFRACTORIES INSTITUTE
- (9) J. Mukerji, *Refractory for Cement Rotary Kiln*, India
- (10) Dr. Phil Fritz Keil, *Cemento; Fabricación, Propiedades, Aplicaciones*, Barcelona 1973
- (11) S. B. Hegde, S. Chaturvedi, *Effect of Alkalis on Alumina Refractories in Cement Rotary Kilns*, India, Junio de 1995
- (12) Von U. Bongers, J. Stradtman, *Basic Refractories for the Burning and Transition Zones of Cement Kilns*, ZKG International, Alemania, Abril de 1995
- (13) D. J. Griffin, *The Application of Magnesia–Zirconia Brnck in the Burning Zones of Rotary Cement Kilns*, Estados Unidos, 1989

- (14) M. Koltermann, *New Refractories in the System MgO–ZrO₂*, Dortmund Alemania
- (15) G. Buchebner, H. Harmuth, *Magnesia-Hercynite Bricks: An Innovative Burnt Basic Refractory*, UNITECR Berlín, Septiembre de 1999
- (16) K. Itoh, M. Takemoto, M. Ogata, *Recent Trends in Cement Kiln Refractories*, Shinagawa Technical Report, Japón, 2000
- (17) J. C. Chesters, *Refractories, Production and Properties*, 1973
- (18) L. Smart, E. Moore, *Química del Estado Sólido*, 1995
- (19) American Foundrymen's Society, Inc., *Refractories Manual*, 1994
- (20) M. S. Islam, R. A. Davies, J. D. Gale, *Proton Migration and Defect Interactions in the CaZrO₃ Orthorhombic Perovskite: A Quantum Mechanical Study*, American Chemical Society, Marzo de 2001
- (21) W. D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Segunda edición 1976
- (22) E. M. Levin, Howard F. McMurdie. *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. III, Ed. The American Ceramic Society; Segunda edición 1985
- (23) <http://euromin.w3sites.net/mineraux/HERCYNITE.html>
- (24) J. Nievoll, B. Buchberger, *Performance of New Chrome Free Magnesia Bricks in Precalciner Kilns*, Veitsch-Radex, 1999
- (25) E.C. Subbarao, *Zirconia-an Overview*, India; Science and Technology of Zirconia, *Advances in Ceramics*, p. 1-18
- (26) Applications and Preparations of Zirconia and Stabilized Zirconia Powders, www.stanfordmaterials.com

ÍNDICE DE TABLAS

| | Descripción | Página |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Tabla 1. | Fases mineralógicas más comunes en el clinker del cemento Portland. | 8 |
| Tabla 2. | Intervalos de temperaturas de trabajo para las 3 principales zonas del horno rotatorio. | 9 |
| Tabla 3. | Condiciones de operación para cada una de las sub-zonas de la zona básica. | 12 |
| Tabla 4. | Ladrillos básicos utilizados en la zona básica de los hornos rotatorios en los Estados Unidos. | 16 |
| Tabla 5. | Propiedades de la hercynita. | 27 |
| Tabla 6. | Análisis químico de la hercynita pura y la hercynita sintética empleada en los ladrillos refractarios. | 28 |
| Tabla 7. | Análisis químico de la magnesia utilizada. | 34 |
| Tabla 8. | Análisis químico del circonato de calcio utilizado. | 35 |
| Tabla 9. | Análisis químico de la hercynita utilizada. | 36 |
| Tabla 10. | Análisis químico de la circonia utilizada. | 38 |
| Tabla 11. | Composiciones de las formulaciones utilizadas. | 40 |
| Tabla 12. | Análisis químico de la harina cruda para clinker utilizada. | 51 |
| Tabla 13. | Análisis químico de las probetas después del sinterizado. | 57 |
| Tabla 14. | Resultados de los ensayos de compresión. | 68 |
| Tabla 15. | Criterio del grado de adherencia del pelet de clinker en las probetas refractarias. | 68 |
| Tabla 16.. | Composiciones utilizadas para la circonia y la calcia | 82 |
| Tabla 17. | Análisis químico de las materias primas usadas en la síntesis del circonato de calcio. | 82 |

ÍNDICE DE FIGURAS

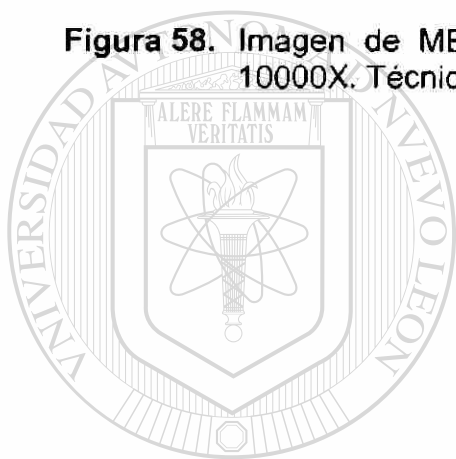
| | Descripción | Página |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 1. | Tendencia en el uso de ladrillos básicos libres de cromo en contra de los ladrillos magnesia cromo en los hornos rotatorios para fabricación de clinker para cemento en los Estados Unidos y en el Reino Unido. | 3 |
| Figura 2. | Esquema de un horno rotatorio cementador. | 6 |
| Figura 3. | Esquema de la producción de clinker para cemento Portland en el horno rotatorio. | 8 |
| Figura 4. | Representación de las tres zonas principales del horno rotatorio. | 9 |
| Figura 5. | Representación y localización de las 3 sub-zonas de la zona básica en el horno rotatorio. | 11 |
| Figura 6. | Estructura cristalina del óxido de magnesio. | 21 |
| Figura 7. | Estructura cristalina del circonato de calcio. | 23 |
| Figura 8. | Diagrama de fases del sistema binario CaO-ZrO ₂ . | 24 |
| Figura 9. | Diagrama de fases del sistema binario FeO-Al ₂ O ₃ . | 25 |
| Figura 10. | Representación esquemática de la estructura de la hercynita. | 26 |
| Figura 11. | Representación de las transformaciones polimórficas de la circonia. | 29 |
| Figura 12. | Patrón de difracción de la magnesia. | 33 |
| Figura 13. | Patrón de difracción del circonato de calcio prefabricado. | 35 |
| Figura 14. | Patrón de difracción de la hercynita. | 36 |
| Figura 15. | Patrón de difracción de la circonia. | 37 |
| Figura 16. | Formulaciones iniciales. | 38 |

| | Descripción | Página |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 17. | Formulaciones utilizadas. | 39 |
| Figura 18. | Equipo utilizado en las compactaciones: a) máquina universal, b) molde metálico. | 42 |
| Figura 19. | Imagen de una probeta en donde se muestran sus dimensiones. | 43 |
| Figura 20. | Esquema representativo que muestra el procedimiento experimental seguido en la elaboración de las probetas en verde. | 43 |
| Figura 21. | Perfil de temperaturas dentro del horno túnel. | 44 |
| Figura 22. | Imagen de una probeta antes y después del sinterizado. | 45 |
| Figura 23. | Difractómetro de rayos-X marca SIEMENS modelo D5000 utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas. | 46 |
| Figura 24. | Microscopio electrónico de barrido marca LEICA S440 utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas. | 47 |
| Figura 25. | Analizador térmico diferencial (DTA-50) marca SHIMADZU utilizado en el análisis de las probetas sinterizadas. | 48 |
| Figura 26. | Máquina INSTRON 8502 utilizada para ensayar a compresión las probetas sinterizadas. | 49 |
| Figura 27. | Patrón de difracción de la harina cruda para clinker. | 51 |
| Figura 28. | Análisis térmico diferencial de la harina cruda para clinker. | 52 |
| Figura 29. | Dimensiones del orificio realizado a las probetas sinterizadas utilizadas en la prueba de ataque químico por el método estático. | 53 |
| Figura 30. | Corte realizado en las probetas posterior a la prueba de ataque químico por el método estático para analizarse por medio del MEB. | 54 |

| | Descripción | Página |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 31. | Comparativo de los patrones de difracción de las 4 formulaciones posterior al sinterizado. | 56 |
| Figura 32. | Microestructura de la formulación base (0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1000 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 59 |
| Figura 33. | Análisis de EDS de la fase oscura en la microestructura de la figura 32, identificada como magnesia. | 59 |
| Figura 34. | Análisis de EDS de la fase clara en la microestructura de la figura 32, identificada como circonato de calcio. | 60 |
| Figura 35. | Microestructura de la formulación base (0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 10000 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 61 |
| Figura 36. | Microestructura de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 2000 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 62 |
| Figura 37. | Microestructura de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1000 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 62 |
| Figura 38. | Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1370 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 63 |
| Figura 39. | Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 10000 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 64 |
| Figura 40. | Análisis de EDS en la frontera de las fases oscura y clara en la microestructura de la figura 39, en donde se identifican picos de los compuestos que forman la hercynita. | 64 |
| Figura 41. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4). | 65 |
| Figura 42. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4). | 66 |

| | Descripción | Página |
|-------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 43. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl ₂ O ₄). | 66 |
| Figura 44. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl ₂ O ₄). | 67 |
| Figura 45. | Gráfico comparativo de los valores promedio de esfuerzo máximo a la compresión para cada una de las formulaciones. | 69 |
| Figura 46. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl ₂ O ₄) atacada con harina cruda para clinker. | 70 |
| Figura 47. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl ₂ O ₄) atacada con harina cruda para clinker. | 71 |
| Figura 48. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl ₂ O ₄) atacada con harina cruda para clinker. | 72 |
| Figura 49. | Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl ₂ O ₄) atacada con harina cruda para clinker. | 72 |
| Figura 50. | Probeta de la formulación 2C (3.5 % FeAl ₂ O ₄) en donde se aprecia que el pelet de clinker no reaccionó con la probeta refractaria. | 74 |
| Figura 51. | Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación base (0% FeAl ₂ O ₄). 100 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 75 |
| Figura 52. | Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl ₂ O ₄). 100 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 76 |
| Figura 53. | Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl ₂ O ₄). 350 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 76 |

| | Descripción | Página |
|-------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Figura 54. | Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4). 350 X. Técnica de electrones retrodispersados. | 77 |
| Figura 55. | Horno utilizado en el quemado de las probetas de CaZrO_3 . | 83 |
| Figura 56. | Perfil de temperaturas del proceso de quemado de las probetas de circonato de calcio. | 84 |
| Figura 57. | Difractograma del circonato de calcio prefabricado. | 85 |
| Figura 58. | Imagen de MEB del circonato de calcio prefabricado. 10000X. Técnica de electrones retrodispersados. | 86 |



UANL

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN



DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

José Eulalio Contreras de León

Candidato para el Grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería de Materiales

Tesis: Investigación Sobre el Efecto de la Hercynita en la Microestructura y Propiedades de una Combinación Refractaria Base $MgO-CaZrO_3$

El Ing. José Eulalio Contreras de León nació en San Nicolás de los Garza, Nuevo León en el año de 1978, hijo del Ing. Eulalio Contreras Ramírez y de la Sra. Ignacia María de León Mendoza. Cursó la carrera de Ingeniero Mecánico Electricista en la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica de la Universidad Autónoma de Nuevo León en el período comprendido de Agosto de 1995 y Julio de 2000. Posteriormente, ingresó al Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales FIME-UANL en Agosto de 2000

DIRECCIÓN GENERAL DE BIBLIOTECAS

Exposiciones: XI International Materials Research Congress (Symposium 8, Advanced Materials, Processing of Ceramics), Cancún, México, 2002

