

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

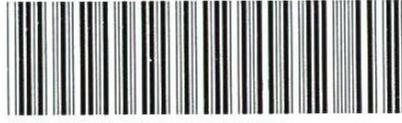
CIUDAD UNIVERSITARIA

MAYO DE 2003

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

J. R. Q.  
2003

TM  
Z5853  
.M2  
FIME  
2003  
.C6



1020148613

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  $MgO-CaZrO_3$

P R E S E N T A

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  
FINE  
2003  
•Cb



**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  $\text{MgO-CaZrO}_3$**

**PRESENTA:**

**JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN**

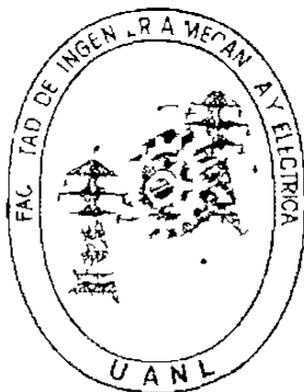
**TESIS**

**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  $\text{MgO-CaZrO}_3$**

**PRESENTA:**

**JOSÉ EULALIO CONTRERAS DE LEÓN**

**TESIS**

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

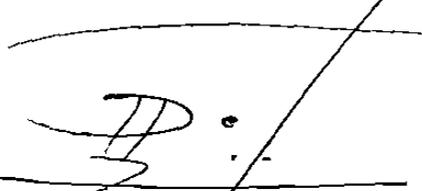
**CIUDAD UNIVERSITARIA**

**MAYO DE 2003**

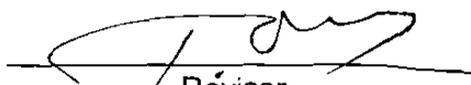
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

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<sub>3</sub>" 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



Révisor  
Dr. Tushar Kanti Das Roy



Revisor  
Dr. Ignacio Alvarez Elcoro



Vó. 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.

---

---

## 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 realizará.

---

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.

---

# 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

---

---

---

**ÍNDICE**

---

---

|   | Página |
|---|--------|
| <b>RESUMEN</b>  | 1      |
| <b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>   | 2      |
| Objetivo  | 4      |
| Hipótesis   | 4      |
| <b>CAPÍTULO 2. REFRACTARIOS EN EL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE CEMENTO</b>                | 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–Calcía  | 17     |
| 2.4 Factores que Afectan el Tiempo de Vida del Refractario Dentro del Horno Rotatorio | 18     |
| <b>CAPÍTULO 3. MATERIAS PRIMAS</b>  | 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 ( $\text{CaZrO}_3$ )   | 22        |
| 3.2.1 Generalidades                            | 22        |
| 3.2.2 Aplicaciones Refractarias                | 24        |
| 3.3 Hercynita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )    | 25        |
| 3.3.1 Generalidades                            | 25        |
| 3.3.2 Aplicaciones Refractarias                | 27        |
| 3.4 Circonia ( $\text{ZrO}_2$ )                | 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        |
| <b>CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b>    | <b>32</b> |
| 4.1 Caracterización de las Materias Primas     | 32        |
| 4.1.1 Magnesia ( $\text{MgO}$ )                | 33        |
| 4.1.2 Circonato de Calcio ( $\text{CaZrO}_3$ ) | 34        |
| 4.1.3 Hercynita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ )  | 35        |
| 4.1.4 Circonia ( $\text{ZrO}_2$ )              | 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        |
| <b>CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>        | <b>55</b> |
| 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        |
| <b>CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES</b>                  | <b>78</b> |
| <b>CAPÍTULO 7. RECOMENDACIONES</b>               | <b>80</b> |
| <b>ANEXO 1. SÍNTESIS DEL CIRCONATO DE CALCIO</b> | <b>81</b> |
| <b>REFERENCIAS</b>                               | <b>87</b> |
| <b>ÍNDICE DE TABLAS</b>                          | <b>89</b> |
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>                         | <b>90</b> |
| <b>RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO</b>                    | <b>95</b> |

---

## 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 ( $\text{CaZrO}_3$ ), a la cual se le adicionó hercynita ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ). 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- $\text{CaZrO}_3$ . 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- $\text{CaZrO}_3$ , 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.