

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.

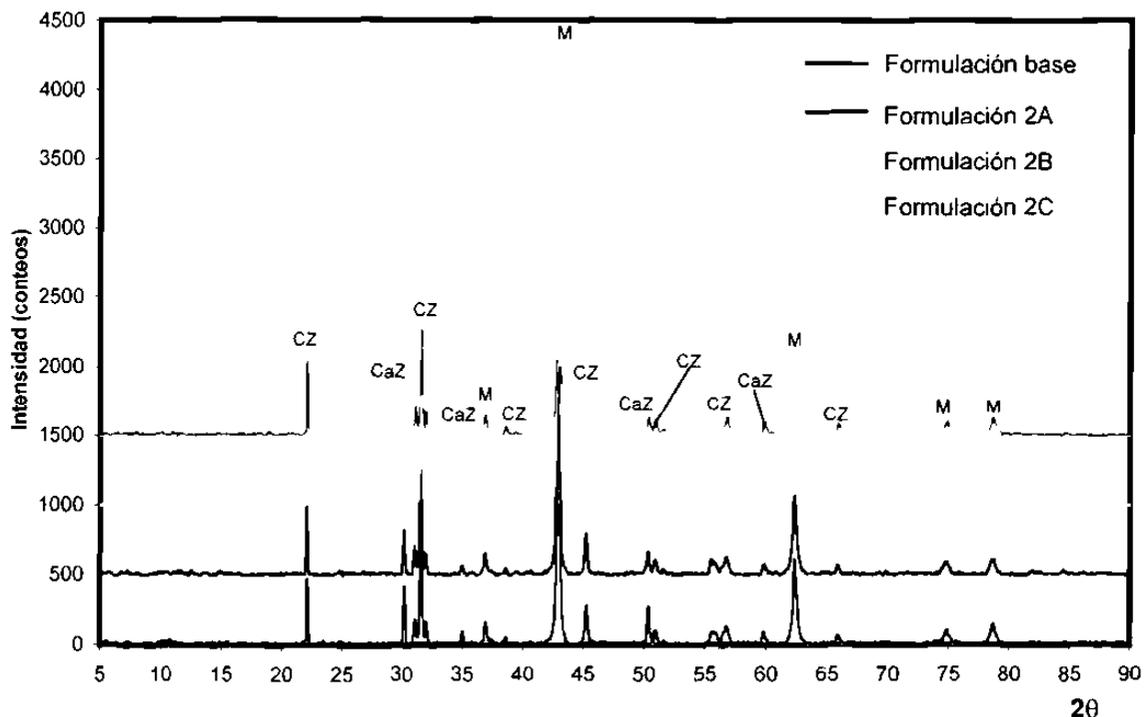


Figura 31. Comparativo de los patrones de difracción de las 4 formulaciones posterior al sinterizado: M) MgO , CZ) CaZrO_3 , CaZ) $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$.

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.

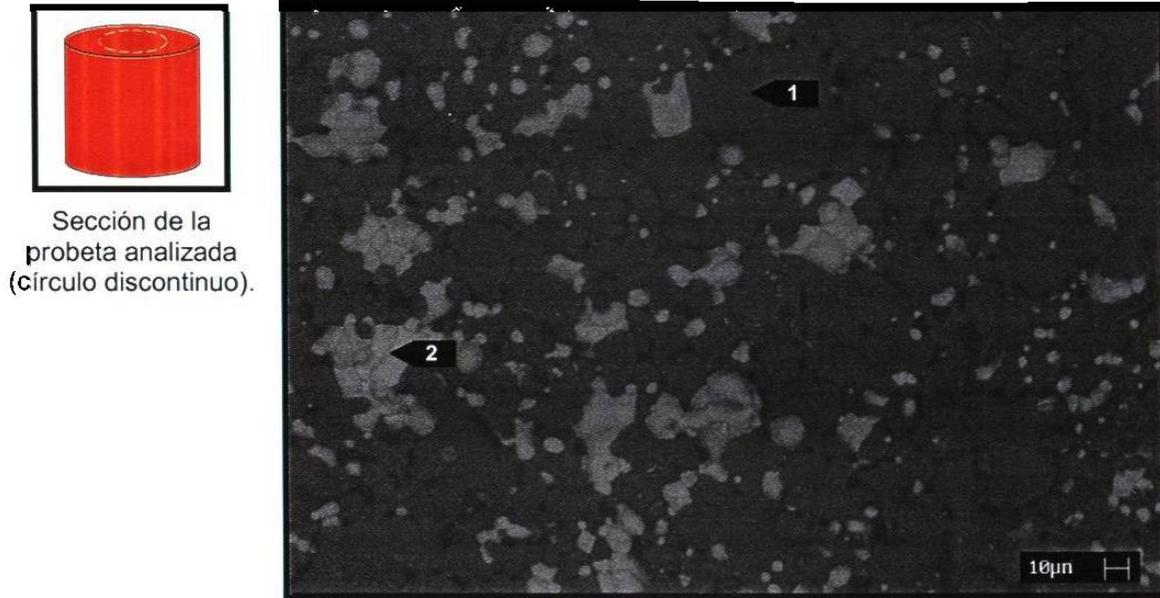


Figura 32. Microestructura de la formulación base (0% FeAl₂O₄) posterior al proceso de sinterizado. 1000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

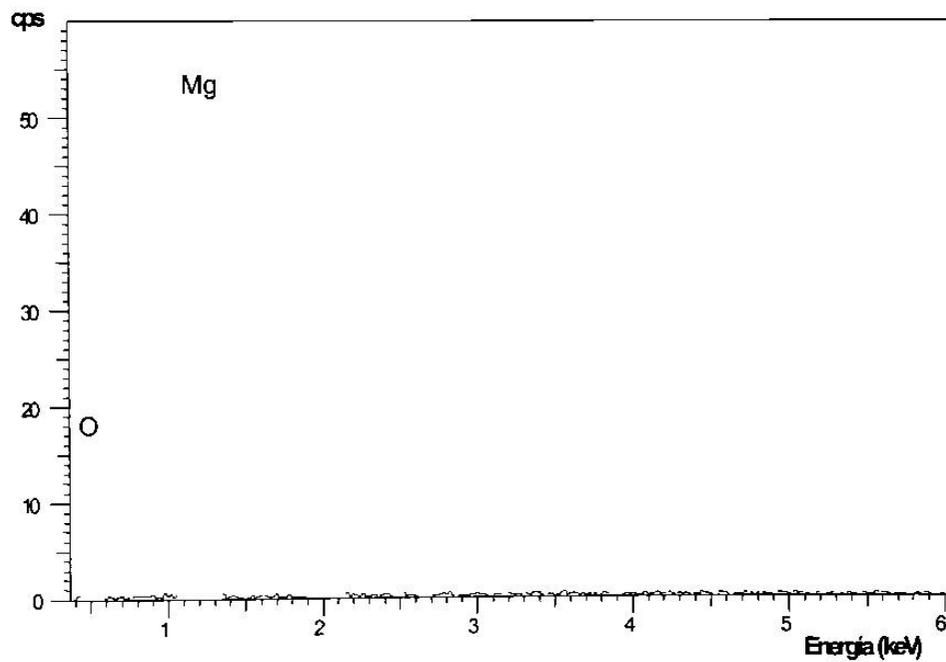


Figura 33. Análisis de EDS de la fase oscura en la microestructura de la figura 32, identificada como magnesia.

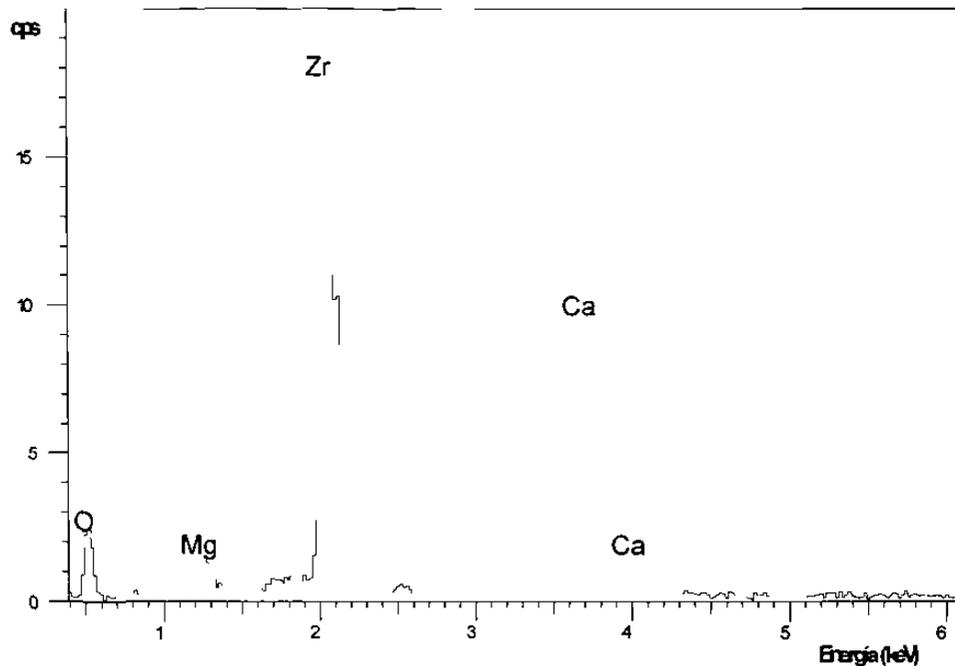


Figura 34. Análisis de EDS de la fase clara en la microestructura de la figura 32, identificada como circonato de calcio.

Con el objeto de observar el grado de sinterización entre las partículas de magnesia (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 magnesia y circonato de calcio, lo cual es debido al proceso de sinterizado.

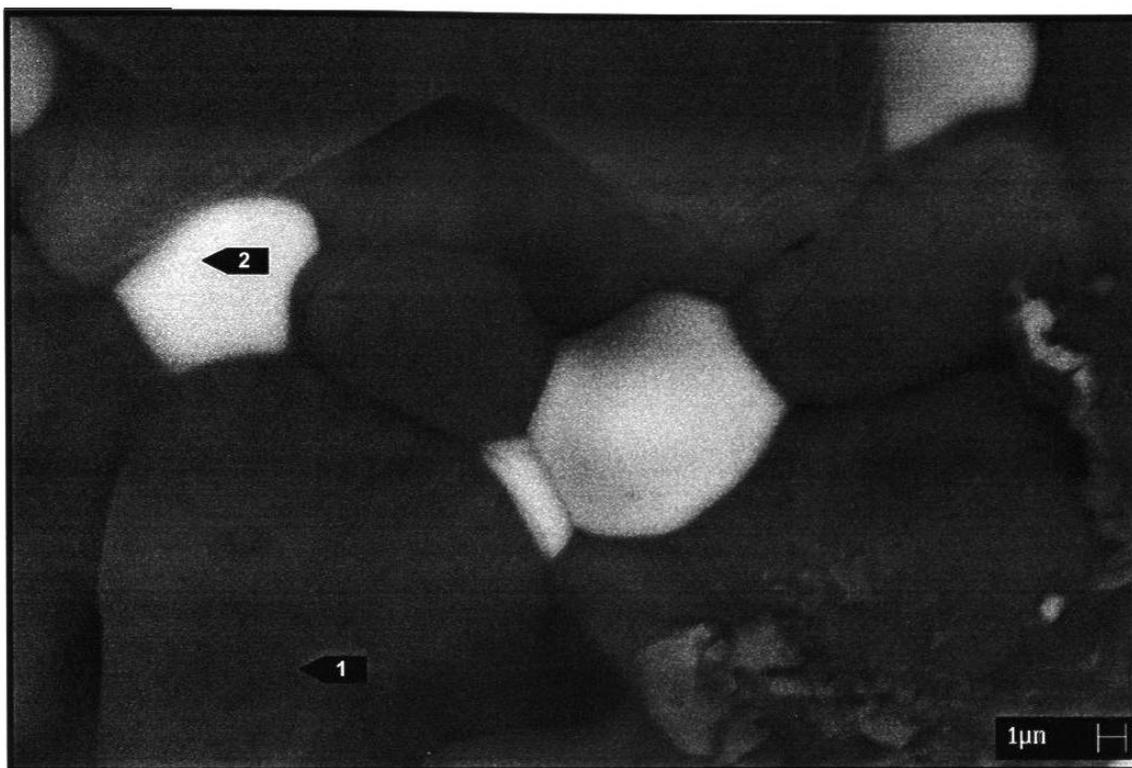
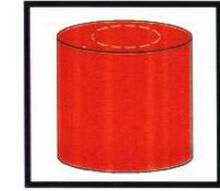


Figura 35. Microestructura de la formulación base (0% FeAl₂O₄) posterior al proceso de sinterizado. 10000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO, 2) CaZrO₃.

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)

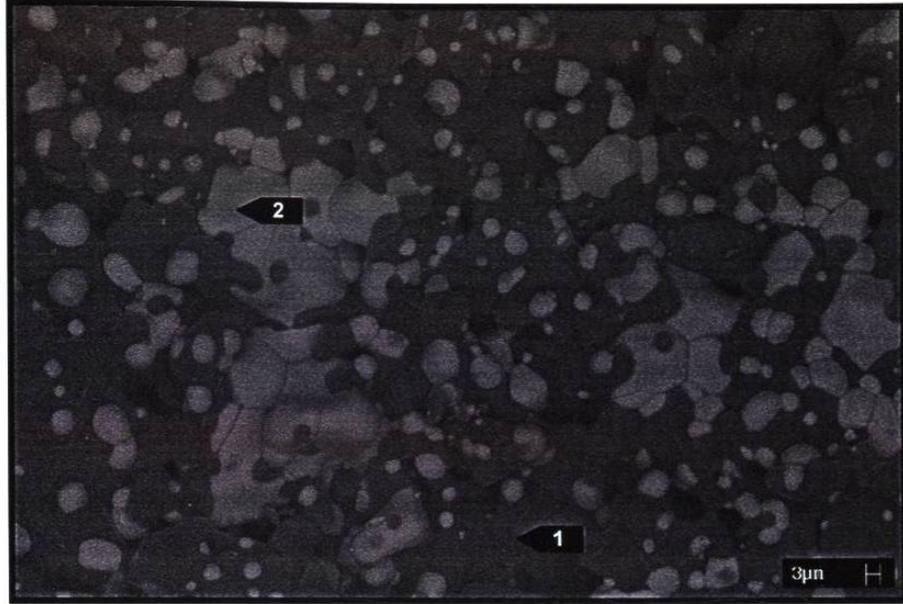


Figura 36. Microestructura de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 2000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .



Sección de la probeta analizada. (círculo discontinuo)

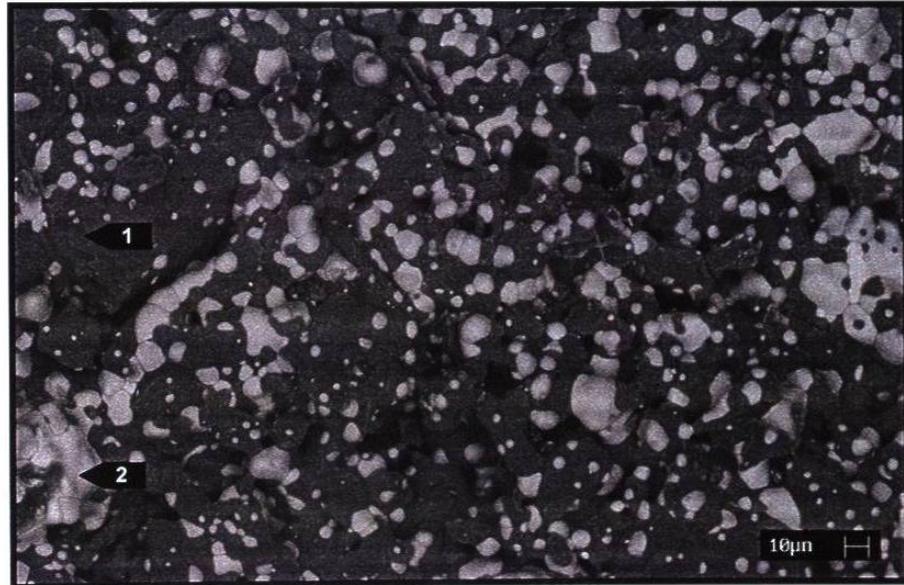


Figura 37. Microestructura de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1000X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .

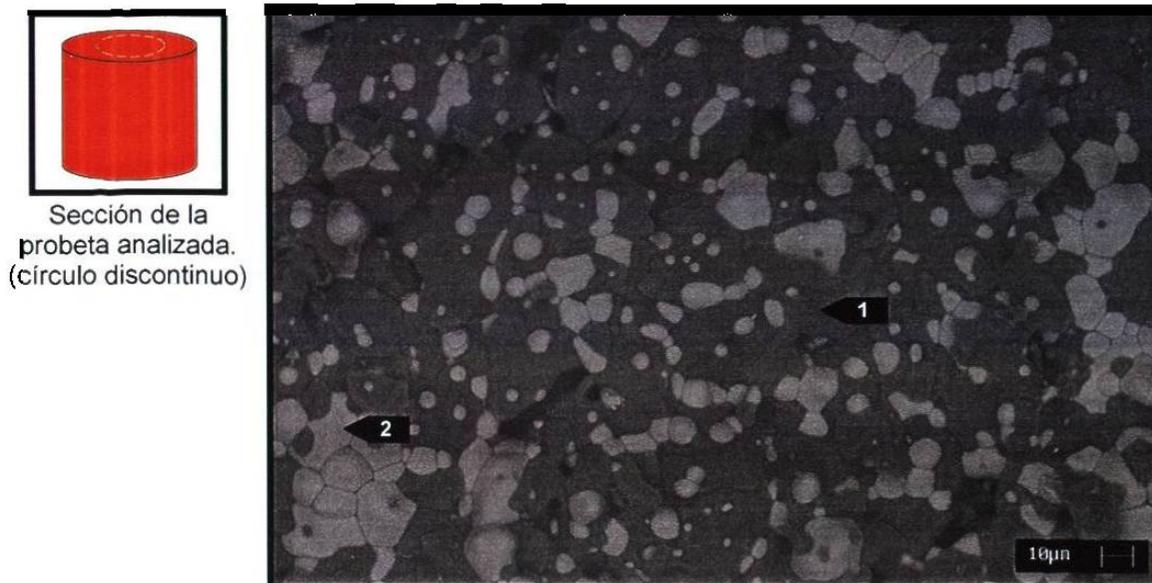


Figura 38. Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 1370X. Técnica de electrones retrodispersados. 1) MgO , 2) CaZrO_3 .

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 magnesita (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 magnesita 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 magnesita y circonato de calcio. Lo anterior fue corroborado por medio de los análisis de espectrometría de dispersión de energía (figura 40).

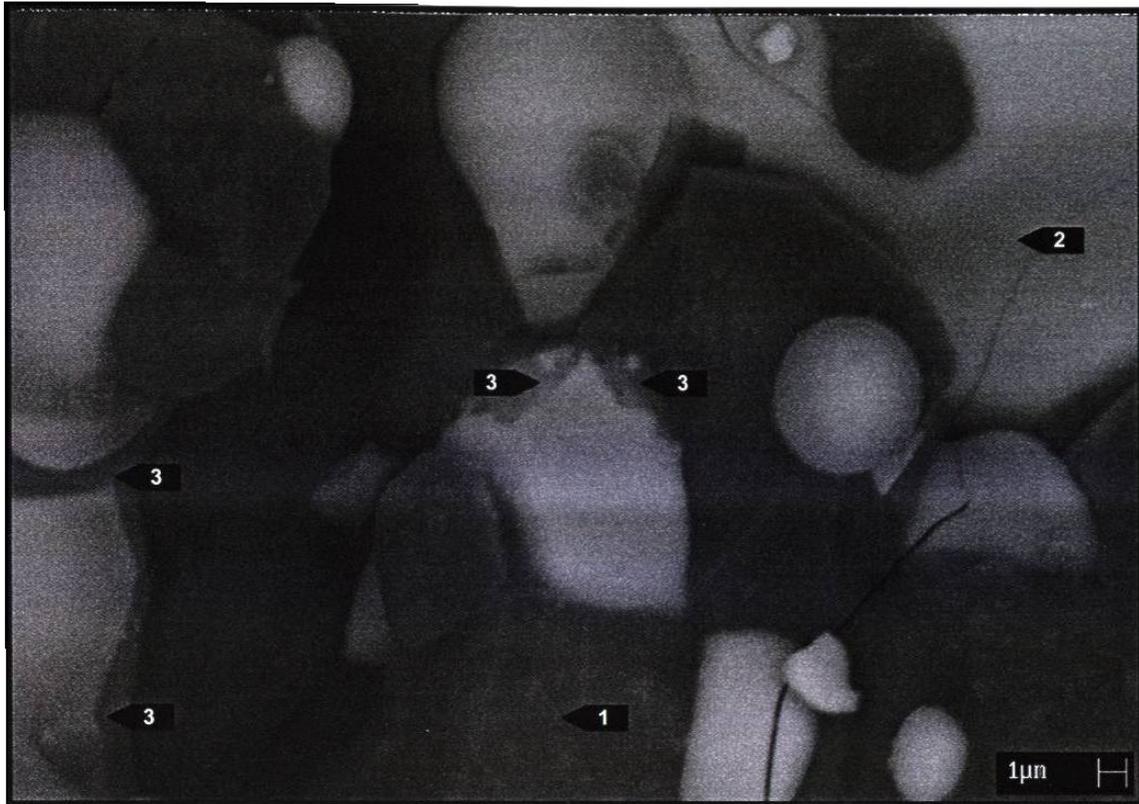


Figura 39. Microestructura de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) posterior al proceso de sinterizado. 10000X. Técnica de electrones retrodispersados.
1) MgO , 2) CaZrO_3 , 3) FeAl_2O_4 .

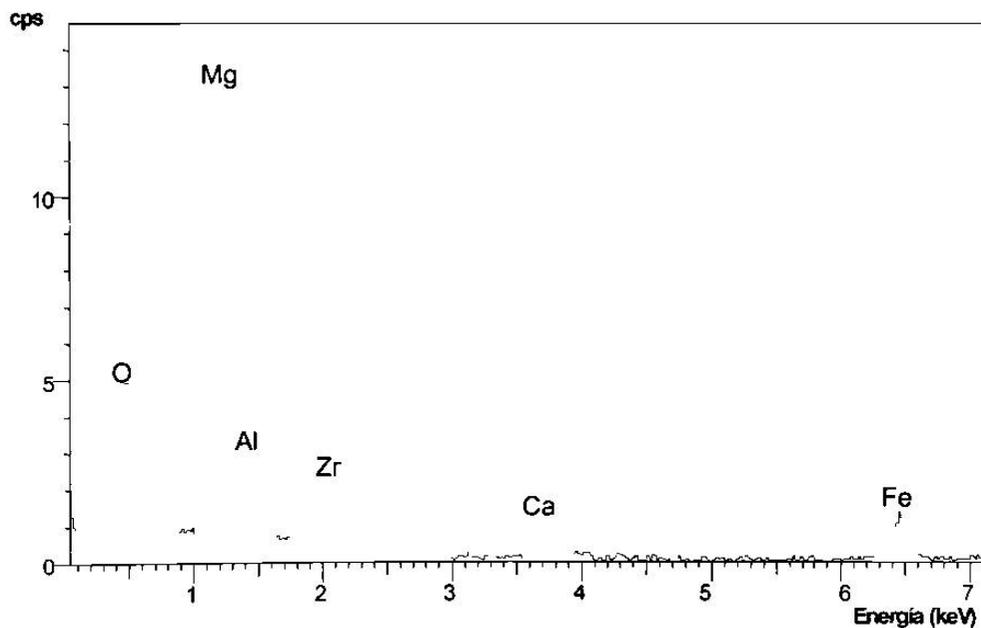


Figura 40. Análisis de EDS en la frontera de las fases oscura y clara en la microestructura de la figura 39, en donde se identifican picos de los compuestos que forman la hercynita.

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).

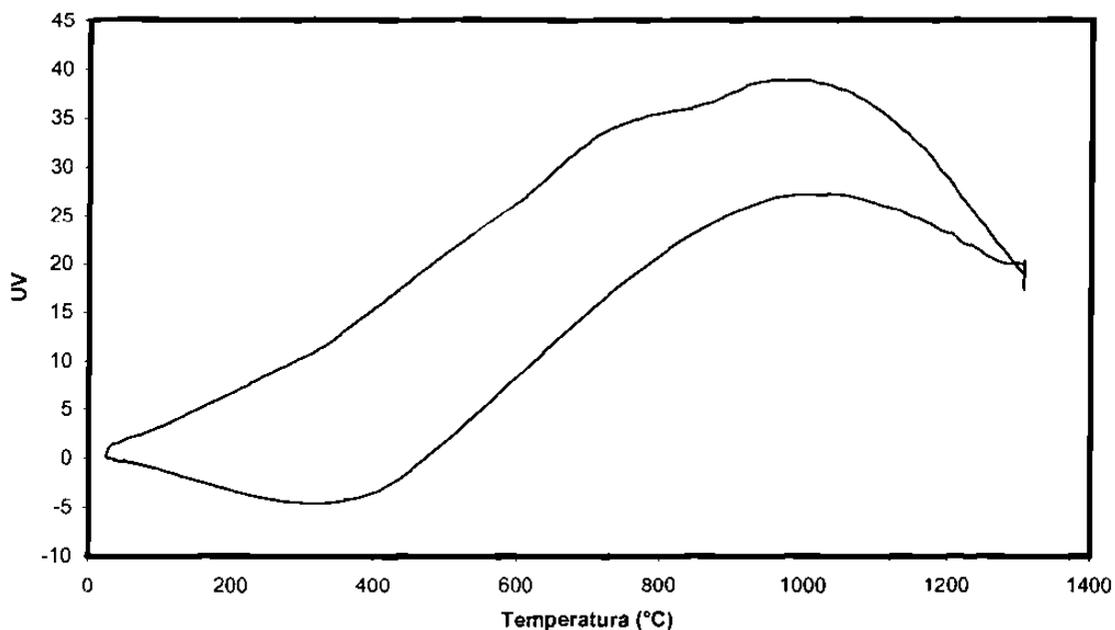


Figura 41. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4).

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.

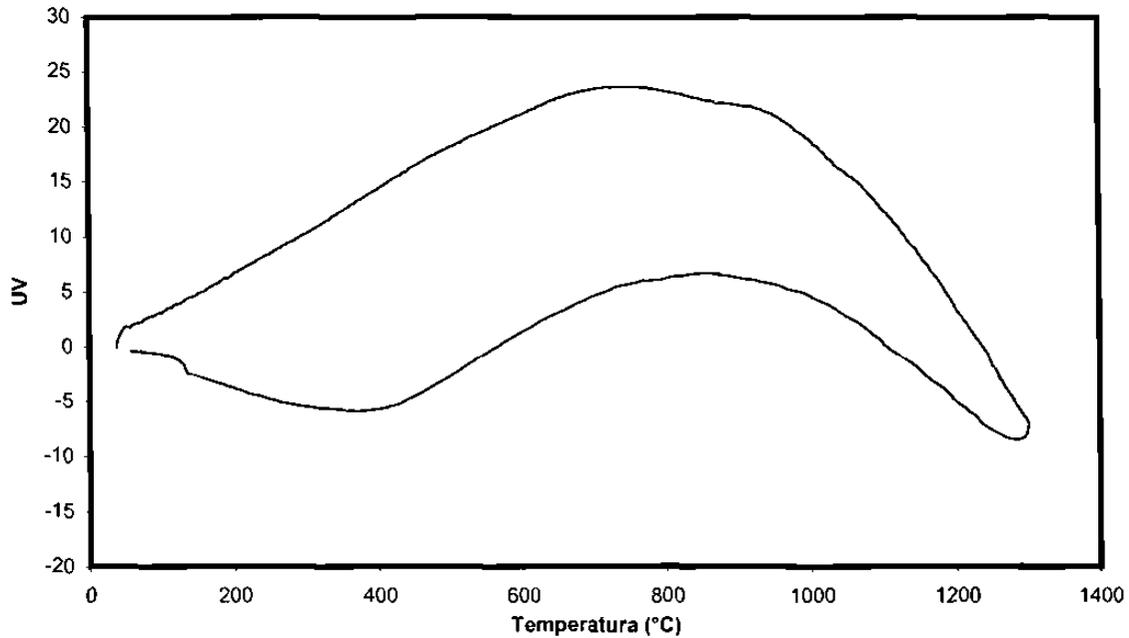


Figura 42. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4).

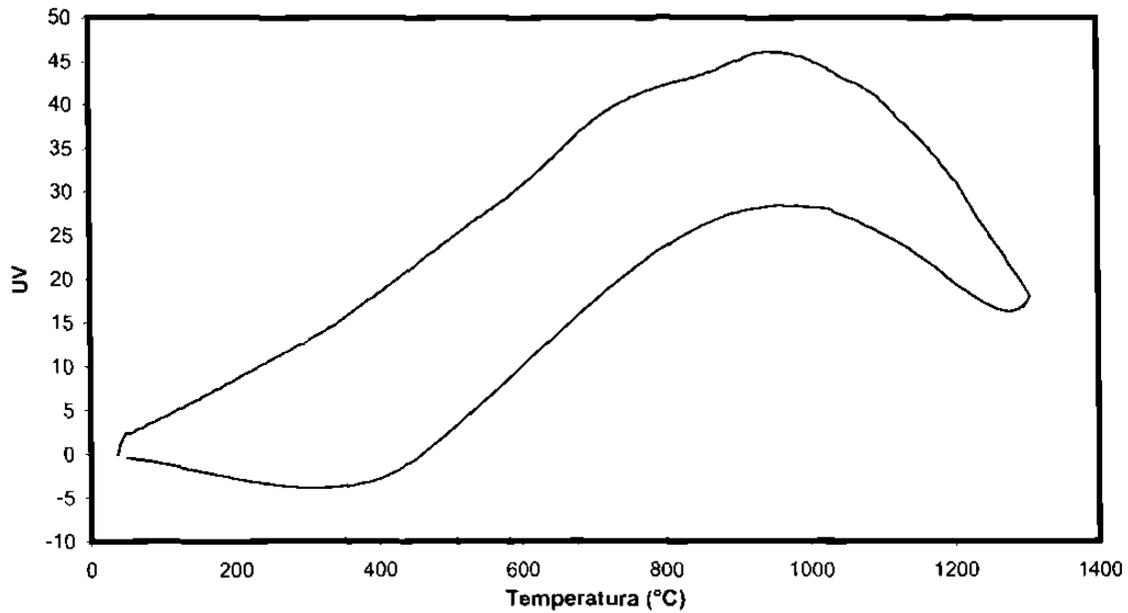


Figura 43. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4).

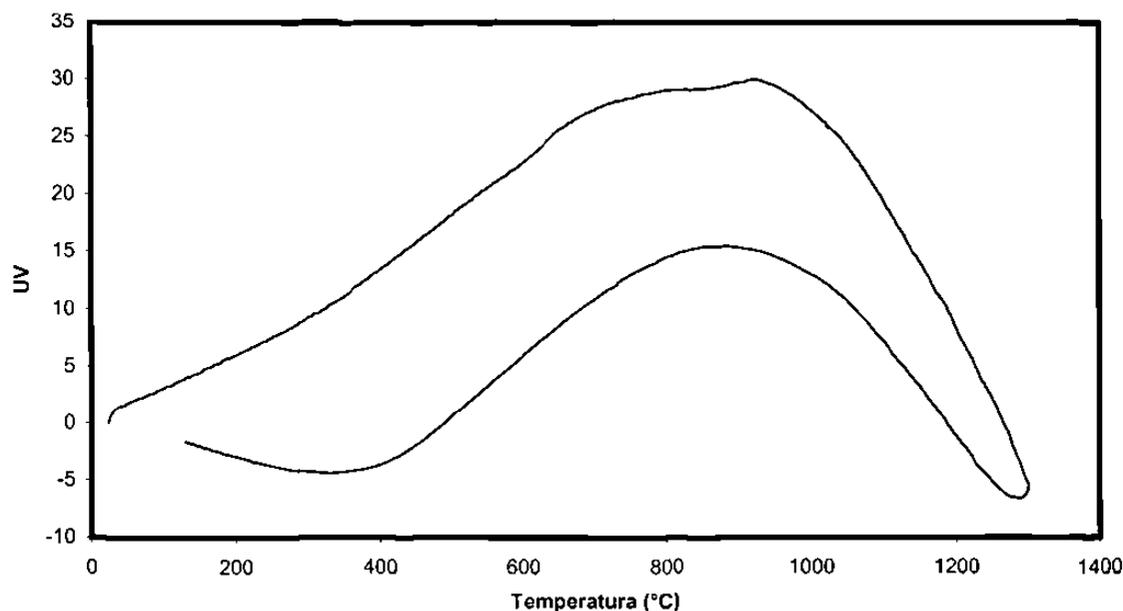


Figura 44. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4).

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.

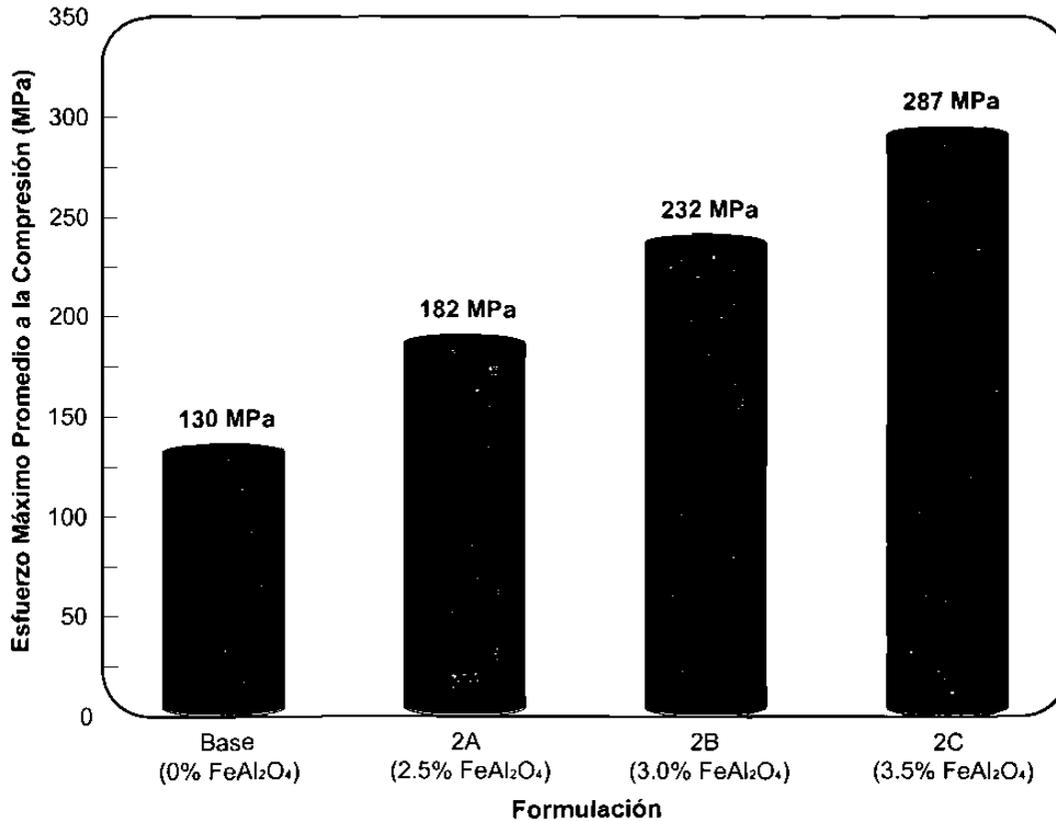


Figura 45. Gráfico comparativo de los valores promedio de esfuerzo máximo a la compresión para cada una de las formulaciones.

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.

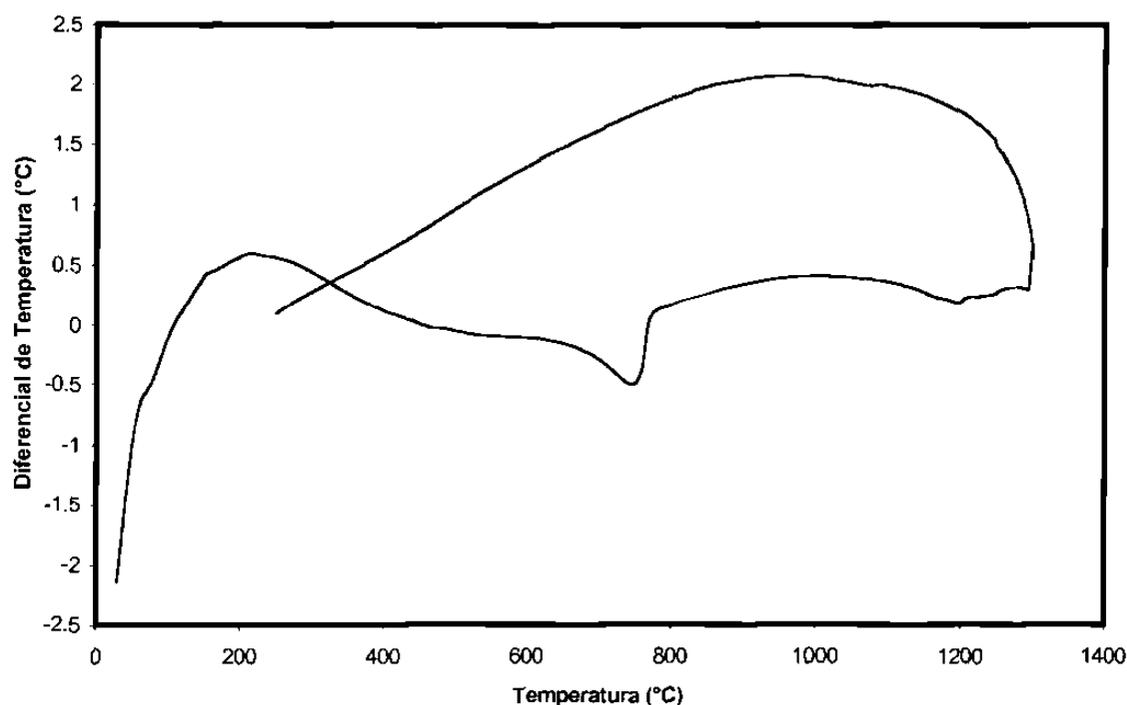


Figura 46. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación base (0% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

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.

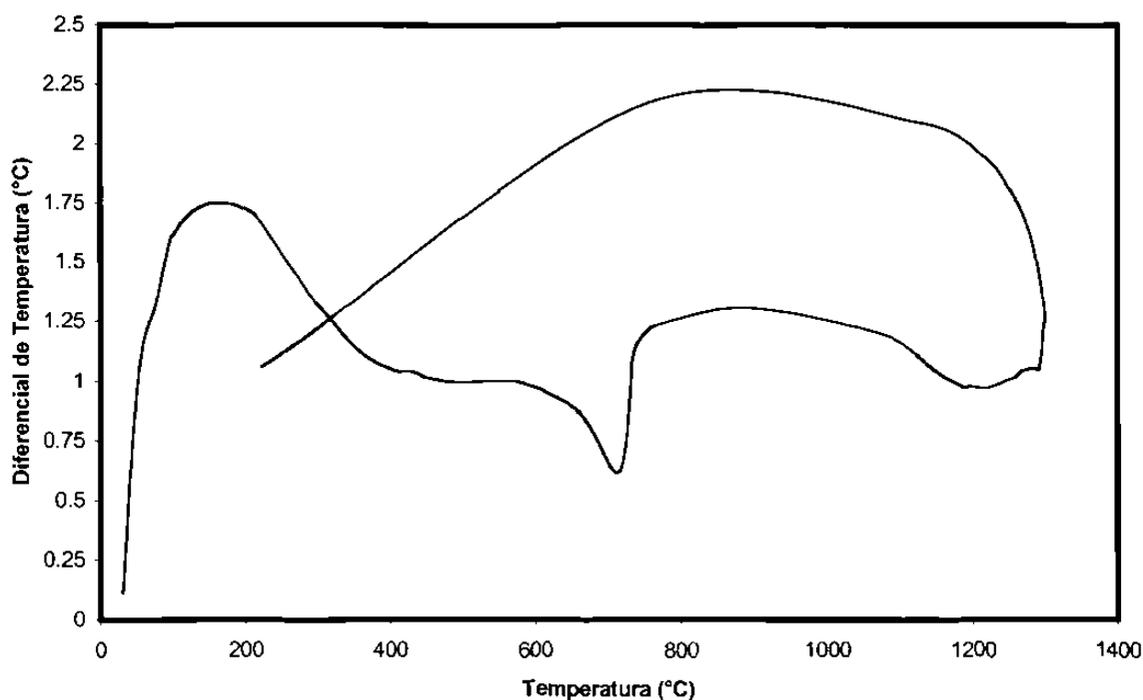


Figura 47. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

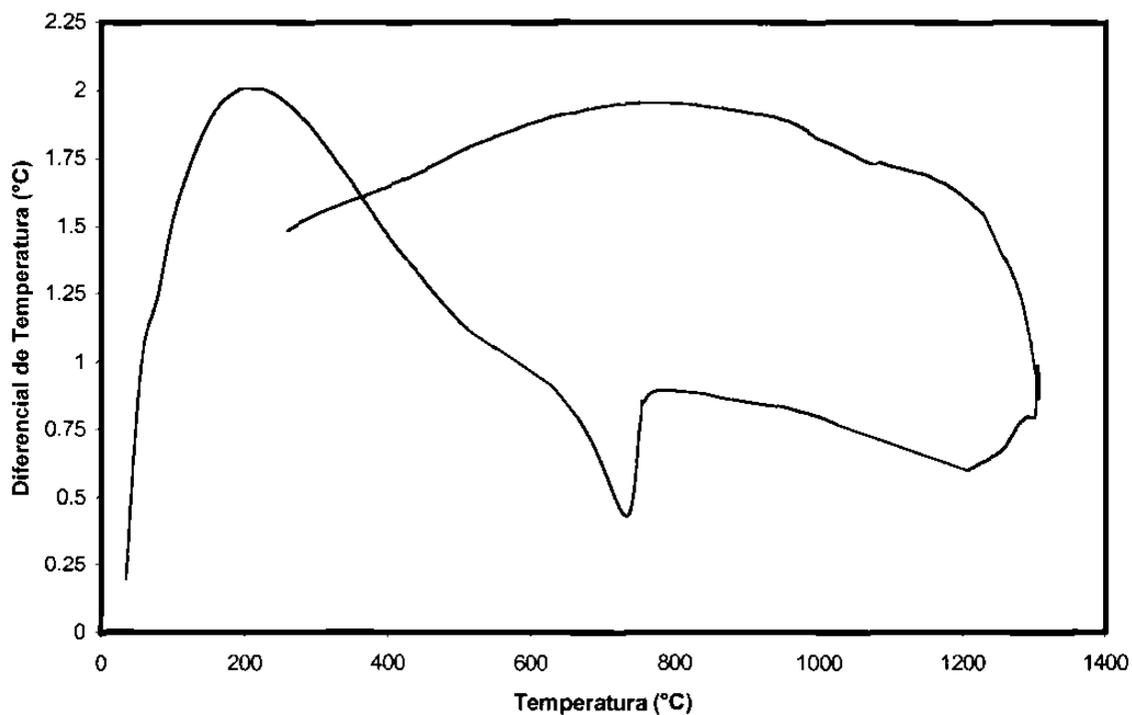


Figura 48. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

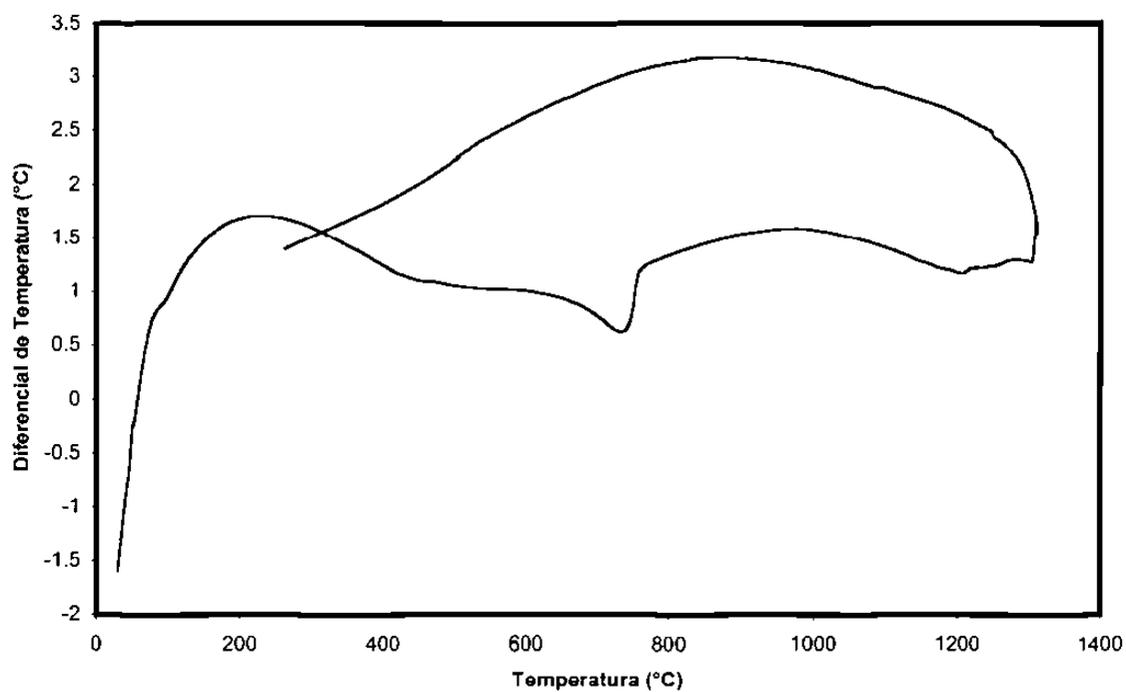


Figura 49. Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.

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.

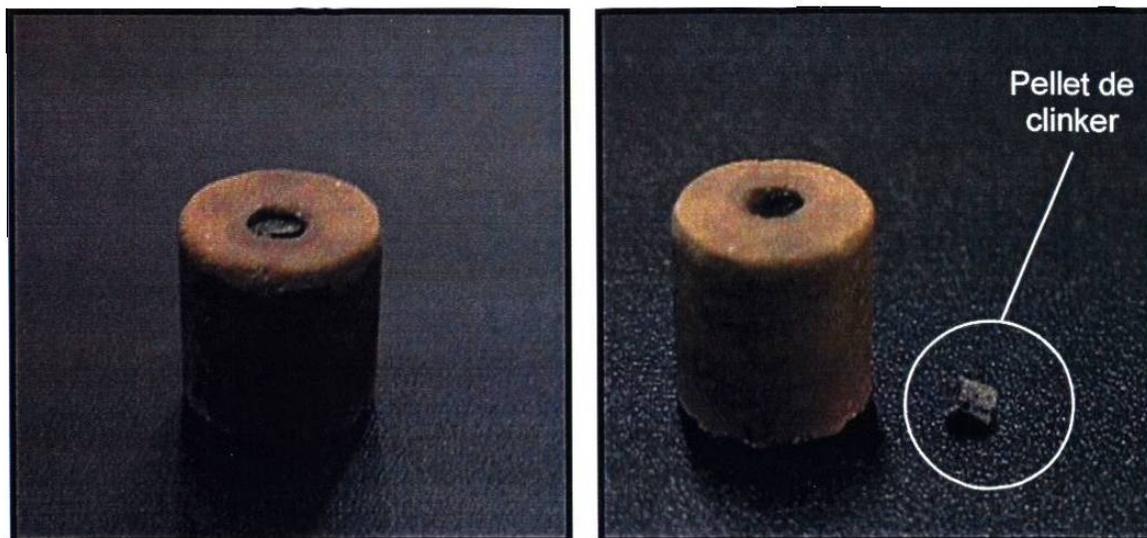


Figura 50. Probeta de la formulación 2C (3.5 % FeAl_2O_4) en donde se aprecia que el pellet de clinker no reaccionó con la probeta refractaria.

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

Adherencia nula	Clínker totalmente suelto
Adherencia moderada	Clínker débilmente adherido
Adherencia fuerte	Clínker 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 clínker 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 clínker 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.

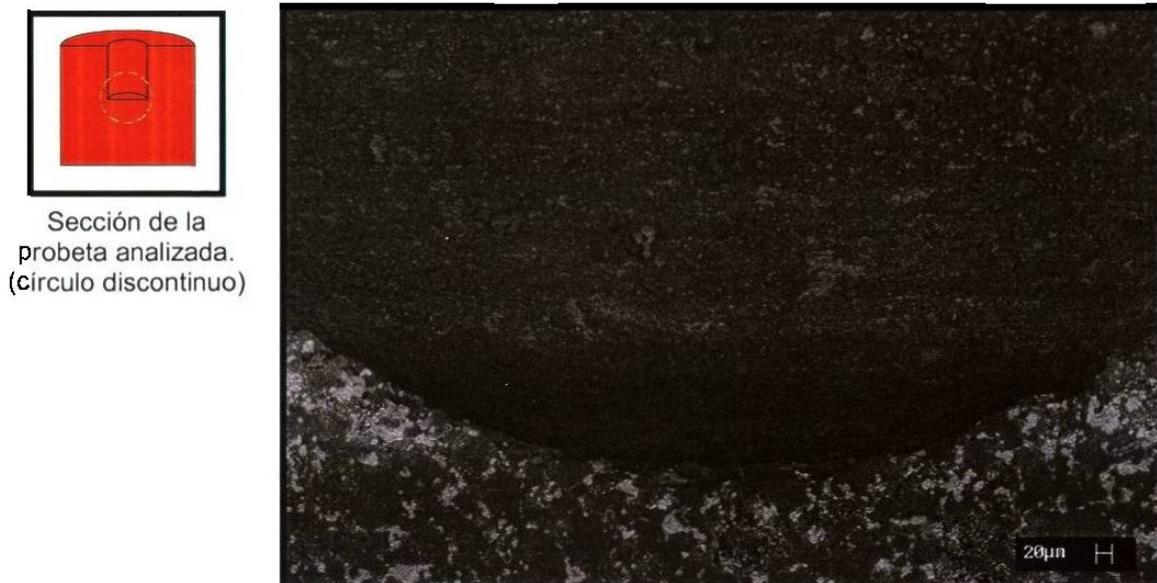
Los resultados obtenidos por medio del MEB de una probeta de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) muestran que la microestructura permanece estable en presencia de las fases del clinker para cemento ya que al igual que en la formulación base (0% FeAl_2O_4), no se formaron fases nuevas en la microestructura. 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.

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.

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.

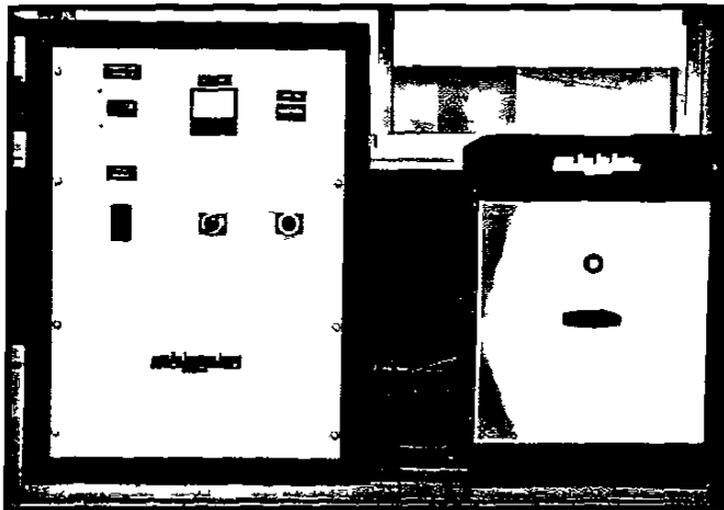


Figura 55. Horno utilizado en el quemado de las probetas de CaZrO_3 .

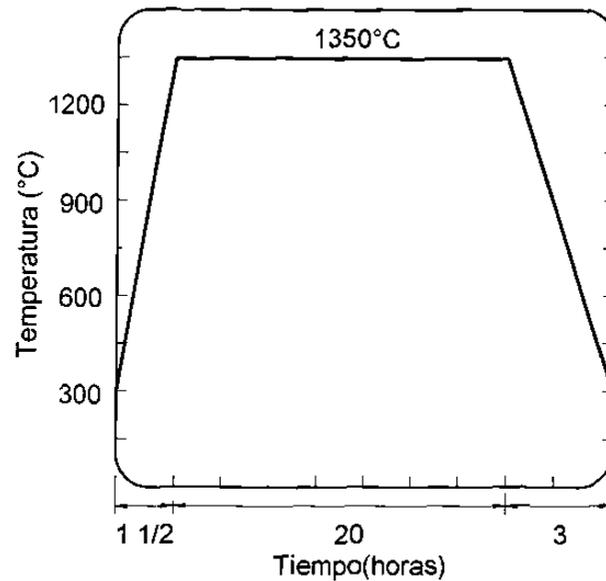


Figura 56. Perfil de temperaturas del proceso de quemado de las probetas de circonato de calcio.

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.

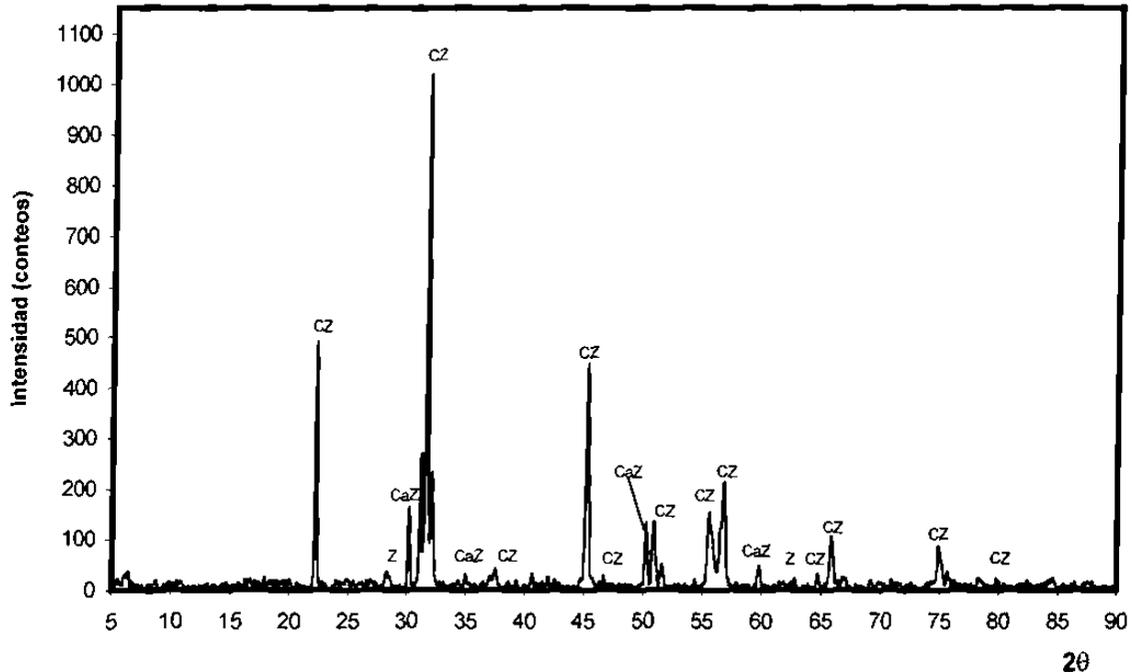


Figura 57. Difractograma del circonato de calcio prefabricado.

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.

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 Brck 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 Magnesite Bricks in Preheater 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_2O_4).	66
Figura 44.	Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_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_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.	70
Figura 47.	Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2A (2.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.	71
Figura 48.	Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2B (3.0% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.	72
Figura 49.	Análisis térmico diferencial de una probeta sinterizada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4) atacada con harina cruda para clinker.	72
Figura 50.	Probeta de la formulación 2C (3.5 % FeAl_2O_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_2O_4). 100 X. Técnica de electrones retrodispersados.	75
Figura 52.	Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_4). 100 X. Técnica de electrones retrodispersados.	76
Figura 53.	Micrografía de MEB de una probeta seccionada de la formulación 2C (3.5% FeAl_2O_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

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

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

