UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

SINTERIZACION DE MATERIALES REFRACTARIOS BASE ALUMINA-ZIRCONIA-SILICE

POR

ANA MARIA GUZMAN HERNANDEZ

TESIS
EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN
INGENIERIA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA MARZO DE 2001

tD
Z5853
.M2
FIME
2001
G89

1020145362

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

SINTERIZACION DE MATERIALES REFRACTARIOS BASE ALUMINA-ZIRCONIA-SILICE

POR

ANA MARIA GUZMAN HERNANDEZ

TESIS

EN OPCION AL GRADO DE DOCTOR EN INGENIERIA DE MATERIALES

CIUDAD UNIVERSITARIA MARZO DE 2001

0149-44360

TD
Z5853
.M2
FIME
2001
G89

FONDO
TESIS

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON
FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA Y ELECTRICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POST-GRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis **"Sinterización de Materiales Refractarios base Alúmina-Zirconia-Sílice"** realizada por la M.C. Ana María Guzmán Hernández sea aceptada para su defensa como opción al grado de Doctor en Ingeniería de Materiales.

El Comité de Tesis

Asesor
Dra. Patricia Rodríguez López

Revisor
Dr. Guadalupe Alan Castillo Rodríguez

Revisor
Dr. Rafael Colás Ortiz

Revisor
Dr. Tushar Kanti Das Roy

Revisor
Dr. Antonio Fernández Fuentes

Vo. Bo.
M.C. Roberto Villarreal Garza
División de Estudios de Post-grado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Marzo de 2001.

DEDICATORIAS

A mi esposo, por ser el motor que me impulsa a caminar con optimismo cada día.

A mi padre, por haberme enseñado a luchar por mis anhelos.

A mi madre, por su amor y por su apoyo durante cada etapa de mi vida.

A mi hermana, por su amor y comprensión en los momentos difíciles.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo económico brindado.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica en especial al Doctorado de Ingeniería en Materiales.

A la empresa Refractarios Mexicanos, S.A. de C.V. por permitir que se realizara en sus instalaciones parte de la experimentación de este trabajo. Al Ing. Armando Fanti Noyola por autorizar este proyecto conjunto, a la Ing. María del Refugio Carreón por su apoyo para el acceso a los equipos e instalaciones, al Dr. Eduardo Sereno Gómez por sus consejos para el enriquecimiento de este trabajo y al Sr. Héctor Calvillo Nava por su ayuda incondicional durante todas las etapas de esta investigación.

A la Facultad de Ciencias Químicas División Graduados, CIDEMAC, por el apoyo brindado en sus instalaciones.

Al CINVESTAV-Unidad Saltillo y a COMIMSA por el apoyo brindado con sus equipos e instalaciones.

A la M.C. Lorena Cruz Matus de Servicios Industriales Peñoles por el apoyo brindado durante el desarrollo de esta investigación.

A la Dra. Patricia Rodríguez por la motivación y apoyo brindados pero, sobretodo, por su amistad.

Al Dr. Alberto Pérez Unzueta por la oportunidad y el apoyo brindados.

Al Dr. Rafael Colás por todo el apoyo brindado durante mi estancia en el programa doctoral.

Al Dr. Alan Castillo, al Dr. Tushar Das y al Dr. Oscar Díaz por su valiosa colaboración en la revisión de este trabajo.

Al Dr. Antonio Fernández por su especial atención para revisar de esta Tesis.

A mis profesores y compañeros del Programa Doctoral en Ingenieria de Materiales.

A todos mis amigos por su apoyo durante los momentos que hemos compartido.

A todos aquellos que participaron directa o indirectamente en la realización de este trabajo.

Prólogo

La idea de realizar este trabajo de tesis, se concibe cuando en una visita a la empresa VITRO se observó que varios de sus hornos donde se fabrica el vidrio se encontraban en muy mal estado, esta situación creó la inquietud de realizar un proyecto de investigación lo que a su vez dio origen a este trabajo doctoral.

Aunque en la última etapa del trabajo se decidiera darle otro giro a la tesis de acuerdo a los resultados que se estaban obteniendo, básicamente el trabajo consistió en formular materiales refractarios Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2 (AZS) centrándose principalmente en utilizar una formulación con bajo contenido en ZrO_2, con el propósito de estudiar si mejoraban sus propiedades y se abarataba el costo de producción de este tipo de ladrillos.

Aunque los resultados obtenidos no son lo más alentadores para dirigirlos a la industria del vidrio, sí lo fue el haber experimentado por 3 años y por primera vez la sinterización de materiales refractarios AZS en el laboratorio, adquiriendo un conocimiento más amplio de las necesidades técnicas y humanas más importantes a considerar, para que en futuros trabajos se tengan las condiciones ideales con la intención de obtener formulaciones AZS con mejores propiedades y, en consecuencia fabricar ladrillos AZS con excelentes características que los actuales.

De manera muy personal, quiero manifestar a todo lector de este trabajo, que el granito de arena que aporta esta tesis pone de manifiesto que los "excelentes resultados" que a veces se obtienen de un trabajo de investigación no son lo más relevante, sino el trabajo continuo y sistemático que permite conservar la ética profesional que todo investigador debe mantener y sobre todo, tributar este privilegio hacia la comunidad en general.

Patricia Rodríguez López.

INDICE

Capítulo 1: Introducción 1

Capítulo 2: Antecedentes 3

2.1 Materiales cerámicos refractarios

2.1.1 Desarrollo histórico 3

2.1.2 Definición y características.....4

2.1.3 Materias primas para la fabricación de refractarios.....5

2.1.4 Proceso de fabricación de refractarios.....6

2.1.5 Clasificación de refractarios.....7

2.1.6 Aplicaciones.....9

2.2 Refractarios usados en hornos de alta temperatura.....11

2.2.1 Refractarios de chamota 13

2.2.2 Refractarios de alúmina 14

2.2.3 Refractarios magnesia-cromo.....16

2.2.4 Refractarios de carburo de silicio.....17

2.2.5 Refractarios de zircón.....18

2.2.6 Refractarios alúmina-zirconia-sílice.....21

2.2.7 Moldeables alúmina-zirconia-sílice.....23

Capítulo 3: Desarrollo experimental.....28

3.1 Selección y caracterización de materias primas.....28

3.1.1 Difracción de rayos X 29

3.1.1.1 Alúmina, zirconia y sílice.....30

3.1.1.2 Sílica fume.....32

3.1.1.3 Carburos de silicio y de titanio.....33

3.1.1.4 Oxido de magnesio.....34

3.1.2 Microscopia electrónica de barrido.....35

3.1.2.1 Alúmina, zirconia y sílice.....36

3.1.2.2 Sílica fume.....38

3.1.2.3 Carburos de silicio y de titanio....39
3.1.2.4 Oxido de magnesio....40
3.1.3 Análisis térmico diferencial....41
3.1.3.1 Alúmina, zirconia y sílice....42
3.1.3.2 Sílica fume....43
3.1.3.3 Carburos de silicio y de titanio....45
3.1.3.4 Oxido de magnesio....46
3.2 Fabricación de formulaciones AZS....47
3.2.1 Etapa I: Formulaciones AZS sinterizadas a 1200 y 1450°C....48
3.2.2 Etapa II: Formulaciones AZS modificadas....49
3.2.3 Etapa III: Formulaciones AZS con sílica fume....50
3.2.4 Etapa IV: Formulaciones AZS seleccionadas....52
3.3 *Caracterización de formulaciones*....53
3.3.1 Propiedades físicas....53
3.3.1.1 Determinación de densidad....53
3.3.1.2 Determinación de porosidad aparente....54
3.3.1.3 Determinación de resistencia a la compresión....54
3.3.2 Distribución granulométrica....54
3.3.3 Prueba estática....55
3.4 Caracterización del producto comercial....56

Capítulo 4: Análisis y discusión de resultados....57
4.1 Resultados de la etapa I....57
4.1.1 Formulaciones AZS sinterizadas a 1200°C....58
4.1.2 Formulaciones AZS sinterizadas a 1450°C....58
4.1.2.1 *Difracción de rayos X*....58
4.1.2.2 Microscopia electrónica de barrido....63
4.2 Resultados de la etapa II....78
4.2.1 Difracción de rayos X....79
4.2.2 Microscopia electrónica de barrido....83
4.3 Resultados de la etapa III....87

4.3.1 Difracción de rayos X 88
4.3.2 Análisis térmico diferencial 90
4.4 Caracterización del producto comercial 100
4.4.1 Difracción de rayos X 100
4.4.2 *Microscopia electrónica de barrido* 101
4.4.3 Análisis térmico diferencial 102
4.4.4 Prueba estática 103
4.4.5 Propiedades físicas 105
4.5 Resultados de la etapa IV 106
4.5.1 Distribución granulométrica 106
4.5.2 Propiedades físicas 107
4.5.3 Prueba estática 107
4.5.4 Microscopia electrónica de barrido 108

Capítulo 5: Conclusiones 115

Capítulo 6: Recomendaciones 116

Bibliografía 118

Lista de Tablas 126

Lista de Figuras 127

RESUMEN

Dentro de la clasificación de materiales refractarios con un buen comportamiento a soportar condiciones agresivas como elevadas temperaturas, resistencia al choque térmico, ataques químicos, etc., se tienen los refractarios comerciales AZS (alúmina-zirconia-sílice), los cuales tienen la característica de resistir las condiciones de operación en procesos donde se presentan materiales fundidos; sin embargo, se ha encontrado que su vida en servicio es corta, por lo que es necesario realizar cambios periódicos del recubrimiento de ladrillos AZS (alúmina-zirconia-sílice) ocasionando un desajuste económico severo dentro de las empresas, debido a que, el ZrO_2 es muy costoso y la demanda en la industria es alta.

En consecuencia, surge la necesidad de desarrollar nuevas alternativas, entre ellas la de obtener un refractario de menor costo con propiedades semejantes a las de los productos actuales.

El presente trabajo se ha enfocado en la sinterización de formulaciones refractarias base AZS con bajo contenido de ZrO_2, en el laboratorio se sinterizó una serie de composiciones AZS variando la cantidad de ZrO_2 y tomando en cuenta a la composición comercial (37% ZrO_2), por otro lado, se utilizaron SiC, TiC y MgO. La experimentación se llevó a cabo en cuatro etapas: en la primera, se desarrollaron 7 formulaciones entre las que se incluyeron adiciones de SiC, TiC y MgO, sinterizadas a 1200 y 1450°C durante 12, 18, 24 y 48 horas para optimizar temperaturas y tiempos de reacción, favorecer el proceso de sinterizado y, por lo tanto, la formación de fases refractarias como mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) y zircón ($ZrO_2.SiO_2$) en la formulación AZS con ZrO_2 menor al 37%.

En la segunda etapa, se prepararon muestras AZS con dos materiales (arcilla y methocel) cuya función es favorecer la liga o unión entre las partículas

de las materias primas; se cambió la fuente de sílice, de arena sílica (de 150μm) a sílica fume (<45μm) para conocer como influye el tamaño de partícula durante el prensado y la sinterización.

A partir de los resultados obtenidos, se realizó una tercera etapa en la que se trabajó con 3 formulaciones con alto y bajo contenido de ZrO_2, así como con adiciones de SiC para realizar una prueba estática de penetración y ataque por vidrio fundido observándose un buen comportamiento con el material con bajo contenido de ZrO_2.

Durante la cuarta etapa se prepararon 2 formulaciones modificando las proporciones de alúmina, zirconia y sílica fume, para evaluar el comportamiento de estos productos se realizó otra prueba estática de penetración y ataque por vidrio fundido observándose, nuevamente, un buen comportamiento con el producto de bajo contenido de ZrO_2, por lo que se considera que éste puede ser una buena alternativa para ser utilizada como revestimiento refractario en hornos para fusión.

HIPÓTESIS

Los refractarios alúmina-zirconia-sílice con menor contenido de ZrO_2 (20%) presentarán mejores propiedades físicas y químicas como: buena resistencia a la penetración por materiales fundidos; y el uso de algunos aditivos como carburos de silicio, de titanio y magnesia favorecerá su periodo de vida en servicio.

OBJETIVOS

1. Desarrollar nuevos materiales refractarios base alúmina-zirconia-sílice con bajo contenido de zirconia y con propiedades físicas y químicas semejantes a las del producto comercial, para ser utilizados como recubrimiento en hornos de fusión.

2. Establecer los parámetros óptimos de distribución de tamaño de partícula, compactación, temperatura y tiempo de sinterización para desarrollar fases de alto punto de fusión utilizando bajo contenido de ZrO_2 con mejores propiedades refractarias.

3. Proponer una formulación refractaria AZS que cumpla con las *propiedades adecuadas para trabajar en las condiciones de fusión en* hornos para que pueda ser evaluada en servicio dentro de la industria.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

Los materiales refractarios son considerados como productos resistentes a la generación de altas temperaturas que se producen en los procesos de hornos y reactores. Son resistentes a esfuerzos térmicos, mecánicos y a medios donde se presenta corrosión por agentes químicos, además tienen un punto de fusión más alto que la temperatura de operación del horno en que se utilizan, como son los hornos para la fabricación de acero, cemento, vidrio, aluminio y otras aleaciones o metales no ferrosos.

En realidad, la confiabilidad de un refractario para una aplicación particular está determinada por su resistencia al ataque químico de escorias y productos fundidos, así como su resistencia mecánica y térmica a temperaturas de operación. Las condiciones variables a que son sometidos los materiales refractarios han provocado la necesidad de desarrollar nuevos productos que puedan permanecer durante más tiempo en condiciones adversas.

Por otro lado, se sabe [1] que en los hornos de fusión se tienen problemas con el rendimiento de los ladrillos refractarios que se utilizan como recubrimiento debido a que éstos se van deteriorando al estar en contacto con el material fundido, el cual es contaminado por el refractario que se disgrega quedando, en la mayoría de los casos, como partículas insolubles en el material provocando defectos en el producto terminado.

Por ejemplo se citan [2,3] como productos resistentes a altas temperaturas los recubrimientos de hornos para la fusión de vidrio, los refractarios AZS fabricados a partir de alúmina, zirconia y sílice principalmente; sin embargo, el costo de estos productos refractarios es alto, debido a su contenido de zirconia (ZrO_2) superior al 30%, siendo su precio alto debido a que se encuentran pocos yacimientos de ZrO_2 en el mundo, los principales se localizan en Brasil, y su pureza varía de 65 a 82% de ZrO_2. Este hecho, los hace inaccesibles para algunos productores de vidrio o, en su defecto, incrementa el costo de producción del vidrio que se fabrica.

Sobre la base anterior, surge una necesidad de desarrollar nuevos productos refractarios (AZS) con propiedades superiores o semejantes a las de los productos comerciales, disminuyendo la cantidad de zirconia e introduciendo dentro de su formulación ciertas cantidades de carburos de silicio y de titanio, así como magnesia, debido a que estos materiales pueden mejorar la calidad de los refractarios AZS, puesto que el carburo de silicio es un material refractario utilizado debido a su baja mojabilidad por materiales fundidos [4], el carburo de titanio presenta excelente resistencia al desgaste, buena estabilidad a altas temperaturas y en atmósferas oxidantes [5], y por otro lado, la adición de pequeñas cantidades de MgO origina la formación de espinel $MgO\text{-}Al_2O_3$ [6], el cual posee propiedades altamente refractarias.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

2.1 Materiales Cerámicos Refractarios.

2.1.1 Desarrollo Histórico.

Los primeros hornos que se usaron eran muy pobres en eficiencia térmica, por lo que, para no tener pérdidas y poder calentar grandes volúmenes, era necesario contar con recipientes cerrados y con hornos de gran capacidad, motivo por el cual se empezaron a apilar bloques con cierta resistencia mecánica; considerándose este hecho como el origen del uso de materiales refractarios; aunque en realidad no se sabe con certeza cuando el hombre empezó a fabricar ladrillos [7].

En Egipto y en algunas regiones de Grecia se han encontrado indicios (de 2000 a 1500 años a. C.) de cómo el hombre fabricó utensilios metálicos usando hornos de fusión construidos en capas de materiales monolíticos. Estos hornos se encontraron en las pendientes de las montañas y utilizaban carbón como combustible para la fusión. Posteriormente, se diseñaron otros hornos alineados con ladrillos o piedras para protegerlos de los procesos de fusión; los nuevos hornos se construyeron con materias primas cuya composición química mantenía la temperatura aun en los procesos más sofisticados.

Históricamente, los primeros refractarios industriales fueron rocas con una composición de sílice y arenas, mismas que se usaron para los primeros hornos de hierro, desde 1645 hasta 1800 d. C, conforme el tamaño y la complejidad de los hornos se incrementó, se volvió común el uso de piedras artificiales llamadas ladrillos. Éstos eran fabricados generalmente de arcillas que mostraban alta resistencia al calor intenso.

En la actualidad, debido a la necesidad de procesar y fundir diferentes tipos de productos, se fabrica una gran variedad de ladrillos refractarios que pueden permanecer a muy altas temperaturas y son utilizados en el revestimiento de hornos para las industrias de acero, cemento y vidrio, así como para metales no ferrosos [8].

2.1.2 Definición y Características.

La ASTM define a los refractarios como materiales, generalmente no metálicos, utilizados para permanecer a altas temperaturas [9] que proporcionan el revestimiento de hornos y reactores de alta temperatura [10].

Los refractarios están compuestos principalmente de óxidos o compuestos como carburo de silicio que son estables a temperaturas elevadas.

Los materiales cerámicos refractarios son resistentes a varias formas de corrosión con propiedades específicas para cada uso, por lo que existe una gran variedad de productos para un gran número de aplicaciones, teniendo como común denominador que se utilizan a temperaturas superiores a los 580°C.

Se fabrican a partir de combinaciones de compuestos y minerales tales como arcillas, bauxita, cromita, dolomita sinterizada, magnesia, carburo de silicio y zirconia.

Entre las condiciones que afectan en mayor grado la vida útil de los revestimientos refractarios está la presencia de escorias y, en general, de materiales fundidos.

La selección apropiada del refractario, dependiendo de su aplicación, es de gran importancia, ya que las condiciones de las superficies circundantes (ladrillo – material fundido) no sólo dependen de las características del material sino de las propiedades del refractario [10-11].

2.1.3 Materias primas para la fabricación de refractarios.

En la fabricación de ladrillos refractarios básicos se utilizan principalmente óxido de magnesio (magnesia) y mineral de cromo, los cuales proporcionan características de gran importancia como elevada refractariedad, resistencia al choque térmico y resistencias mecánicas [12-20]. Se conocen como refractarios básicos porque están constituidos con materias primas como cal, magnesita o magnesita-cromo, que pueden reaccionar con escorias ácidas y fundentes a altas temperaturas.

- Magnesia: es un óxido metálico alcalino expresado como MgO con un punto de fusión de 2820°C [15], por lo que se considera como una materia prima de gran importancia, se obtiene por sinterización como resultado de la descomposición térmica del carbonato de magnesio; aunque también puede obtenerse sintéticamente a partir del agua de mar y de los depósitos salinos. Estrictamente hablando, en la industria refractaria el término magnesita se aplica a productos que son esencialmente óxido de magnesio o magnesia (periclasa).

- Mineral de cromo (cromita): es químicamente neutro y tiene una resistencia a la corrosión relativamente alta. Está compuesto por dos estructuras esencialmente, una de ellas consiste de una solución

sólida de espineles altamente refractaria, representados por la fórmula general $XO.Y_2O_3$, donde X y Y pueden ser $(Mg,Fe)O.(Cr,Al,Fe)_2O_3$ y, la otra estructura menos refractaria está compuesta principalmente por serpentina (silicato de magnesio hidratado, $3MgO.2SiO_2.2H_2O$) que está presente como impureza.

En la fabricación de ladrillos refractarios ácidos se utilizan principalmente óxidos de aluminio y de silicio [21-26], cuyas características se presentan a continuación. Se les llama refractarios ácidos porque contienen cantidades considerables de sílice, la cual puede reaccionar con escorias básicas y fundentes a altas temperaturas.

- Alúmina como corindón: es un óxido de aluminio que tiene un punto de fusión de 2050°C, aunque cierta cantidad del corindón es explotado, la mayor parte de la alúmina para ladrillos de alta alúmina se obtiene por calcinación o por electrofusión de las formas hidratadas como bauxita o diásporo; de estas bauxitas las de mayor distribución son las de China o las de Guyana.

- Sílice: es un óxido de silicio con punto de fusión de 1723°C, se encuentra en tres formas principales, como cuarzo, tridimita o cristobalita. Su uso para la fabricación de materiales refractarios es difícil debido a que se requieren altas temperaturas para lograr el mayor grado de conversión a formas más estables, por lo que existen procedimientos establecidos para la fabricación de ladrillos de sílice.

2.1.4 Proceso de fabricación de refractarios.

La fabricación de los ladrillos refractarios se basa en el conocimiento de la combinación adecuada de compuestos químicos y minerales que producirán

refractariedad, estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y expansión térmica requeridas [27].

Las materias primas deben ser mezcladas con agua, moldeadas a la forma deseada, secadas y quemadas en un horno (Fig. 1). Los refractarios se producen en dos formas principales, como ladrillos y como especialidades, granulados o moldeables (concretos).

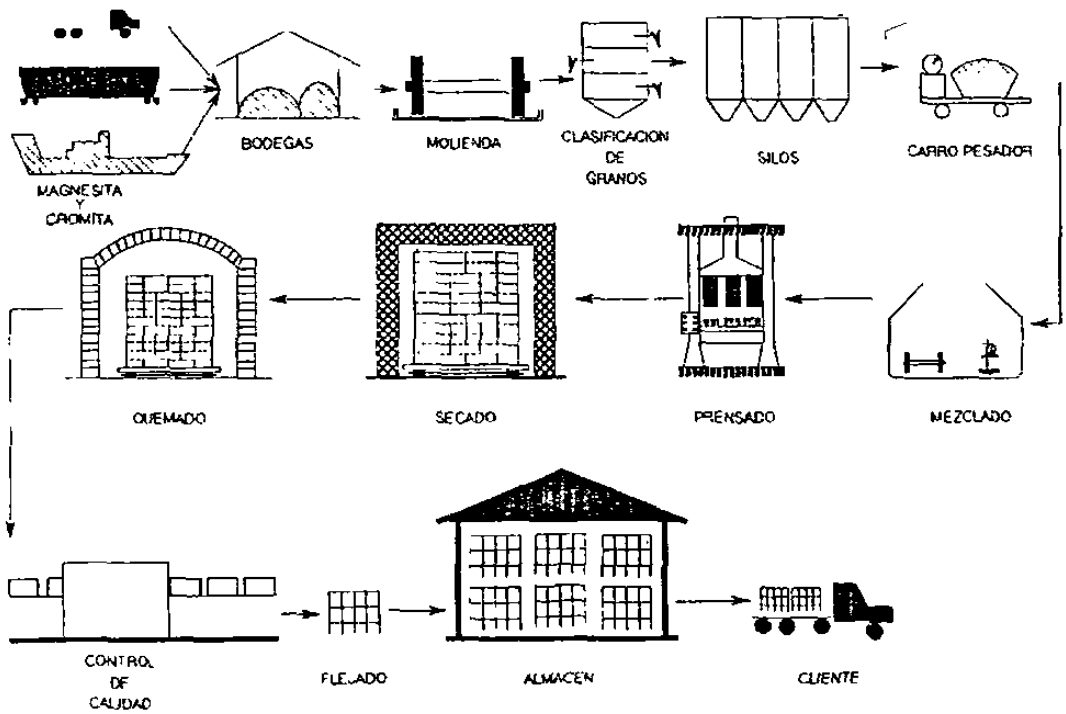


Fig. 1 Proceso de fabricación de productos refractarios.

2.1.5 Clasificación de refractarios.

Existen varios tipos de refractarios dependiendo de su aplicación [28], la ASTM [29], O'Bannon [30] y Wilshire [31] los dividen en:

- Refractarios ácidos (zirconia, sílice, arcilla o ladrillo quemado, alta alúmina)
- Refractarios neutros (corindón, carbono, carburo de silicio, cromo, cromo-magnesita)

- Refractarios básicos (magnesita- cromo, magnesita, dolomita)

Generalmente los refractarios se producen en forma de piezas prefabricadas (ladrillos) y de materiales granulados o moldeables [32].

1.- Los ladrillos prefabricados se agrupan de acuerdo a su liga en:

- Refractarios liga química: la unión entre los granos se logra mediante una reacción química con reactivos específicos y se utilizan en hornos donde se requieren altas resistencias al choque térmico y buena estabilidad de volumen.
- Refractarios liga cerámica: la unión entre los granos se da por medio de los silicatos presentes en el ladrillo y se efectúa durante la sinterización; estos ladrillos tienen una excelente resistencia a la abrasión y al ataque químico.
- Refractarios liga directa: este tipo de ladrillos se fabrica controlando cuidadosamente la composición de las materias primas y las condiciones de manufactura, para desarrollar un alto grado de unión (directa) entre los granos de material, siendo el contenido de impurezas muy bajo.
- Refractarios impregnados: se fabrican con magnesita de alta pureza y son calcinados a alta temperatura, se someten a un proceso de impregnación en autoclave con alto vacío, antes de inyectar brea a presión; estos ladrillos muestran alta resistencia al ataque químico disminuyendo la penetración de escoria, así como alta resistencia en caliente.

2.- Los materiales granulados son refractarios monolíticos caracterizados no sólo por ausencia de forma sino también por su preparación y aplicación y se dividen en:

- Apisonables: éstos se mezclan con cantidades muy pequeñas de agua para activar los elementos ligantes que proveen el fraguado hidráulico y lograr una buena compactación, su aplicación se efectúa

por medio de pisonetas neumáticas o manuales; antes de ponerlos en servicio deben someterse a secado y quemado lento para lograr inicialmente la eliminación de humedad y posteriormente su sinterizado.

- Proyectables: se aplican por medio de una máquina de proyectar, requiriéndose una cantidad específica de agua que se combine con el material en la punta de la lanza; para obtener una proyección eficiente es necesario que el material posea una granulometría adecuada, buena adherencia y un contenido óptimo de agua, características que permitirán tener una superficie uniforme libre de laminaciones.
- Concretos: estos productos requieren de un mezclado previo con agua para poder ser vaciados, el fraguado hidráulico generalmente es lento y sus mejores propiedades las adquieren al alcanzar su liga cerámica.
- Morteros: se utilizan para unir ladrillos refractarios produciendo una unidad sólida resistente a tensiones mecánicas, así como paredes herméticas a los gases y a la penetración de material fundido en las uniones.
- Plásticos: son materiales que se mezclan inicialmente con agua para obtener una consistencia plástica y se aplican inmediatamente, son resistentes al ataque por escorias alcalinas.

En lo que se refiere a los refractarios AZS utilizados en la industria del vidrio, estos se fabrican como ladrillos o como productos moldeables.

2.1.6 Aplicaciones.

Dependiendo de su aplicación, los refractarios deben ser resistentes al ataque químico, erosión mecánica, choque térmico, impacto físico y otras condiciones adversas [33-36]. En la industria se usan en la línea de calentadores,

en reactores y en hornos de todo tipo. Los ladrillos refractarios son utilizados en la construcción de revestimientos de hornos sujetos a altas temperaturas. Los refractarios de cerámica se emplean en hornos que trabajan a temperaturas entre 1000 y 3000ºC.

En los hornos de arco eléctrico, las escorias ricas en SiO_2 atacan la superficie de los refractarios básicos formando compuestos de bajo punto de fusión con el MgO, por lo que el refractario que se utilice debe ser compatible con el tipo de proceso de fabricación de acero, ácido o básico.

En los hornos de inducción, se utilizan frecuentemente materiales de magnesita (>95% de MgO) para recubrimientos que se contraerán por el calor y evitar grietas en la cara de trabajo.

En los hornos de hogar abierto las condiciones de servicio a las que se exponen los refractarios son severas, altas temperaturas, ataque químico por escorias, fluctuaciones de temperatura, abrasión y esfuerzo mecánico, por lo que se utilizan refractarios con las siguientes características, superficie de trabajo densa, fuerte y resistente químicamente.

En los hornos de reverbero para fusión de aluminio, se requieren refractarios que puedan soportar temperaturas en el intervalo de 1100 a 1300°C y que tengan alta resistencia a la penetración y ataque por el aluminio fundido, también son utilizados para la producción de cobre, como en el caso de los hornos de arco eléctrico se puede elegir entre condiciones ácidas o básicas, por lo que los refractarios seleccionados deben ser compatibles con dicha elección.

Los hornos para la fusión de vidrio requieren alcanzar temperaturas alrededor de 1450°C a 1600°C suficientes para la fusión de las materias primas durante el proceso de fusión de vidrio.

Los hornos en los que se han utilizado los refractarios AZS son aquellos para la fabricación de vidrio [37], por lo que con este trabajo se formularon composiciones refractarias AZS con bajo contenido de zirconia con la intención de mejorar sus propiedades.

2.2 Refractarios Usados en Hornos de Alta Temperatura.

Existe una gran variedad de parámetros a considerar para el desarrollo de un producto refractario. El método general para desarrollar ladrillos refractarios utiliza procesamiento convencional de polvos [38] y en casos particulares, como en tanques para vidrio, fusión de moldeables o electrofusión [39].

En el procesamiento convencional de polvos se utiliza la adición de aditivos como arcillas, sulfitos, alquitrán o resinas con el objetivo de mejorar el empaquetamiento de las partículas que constituyen las materias primas, para proporcionar resistencias en verde en el prensado, los cuales se funden o se descomponen a temperaturas relativamente bajas para promover la liga [40]. La liga o unión entre los granos, proporciona al producto moldeabilidad y, posteriormente, resistencia mecánica.

En general, ningún refractario está libre de heterogeneidades, por la necesidad de emplear ligas, las cuales presentan composiciones químicas y mineralógicas que difieren de las características del material principal. El grado de heterogeneidad física (en términos del tamaño máximo de partículas) influye en la resistencia al choque térmico, a escorias y a sustancias fundidas ya que, un refractario con poros finos tardará más sin infiltrarse que otro compuesto de poros gruesos debido a que durante la infiltración y los procesos siguientes, se disuelve en primer lugar la liga, seguida por el grano fino. Pueden fabricarse refractarios sin liga como los materiales electrofundidos que se usan en forma de grandes bloques en los hornos de fusión de vidrio.

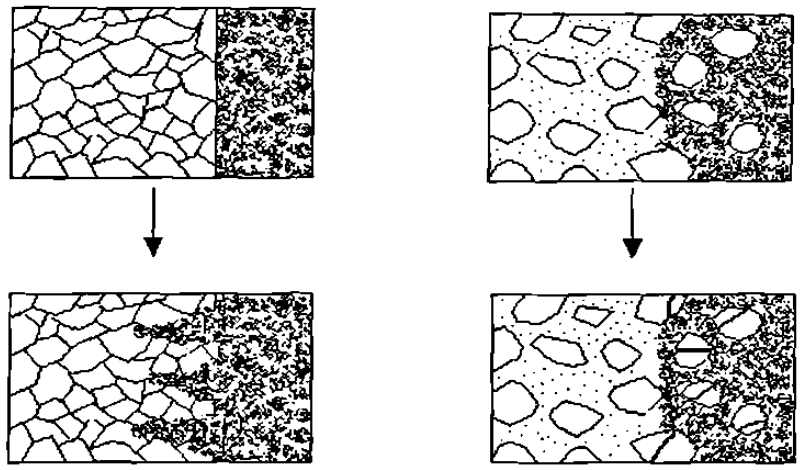
La microestructura ideal de un producto con buena liga está compuesta por el agregado (filler) cuyos granos se mantienen unidos por una fase ligante (matriz). La microestructura típica de los refractarios moldeables señala una cristalización desde el material fundido y subsecuente crecimiento de grano, lo cual deja granos interconectados de varios mm de longitud con muy baja porosidad o con bajo contenido de fase vítrea, por lo que estos refractarios son utilizados en aspectos de resistencia química y de escorias.

Un examen detallado de la microestructura se obtiene por microscopio electrónico de barrido equipado con EDS (espectrómetro de dispersión de energía), el mapeo de elementos puede indicar la distribución de fases a lo largo del área y es útil en el examen postmorten de los ladrillos.

La microestructura de porosidad abierta da una idea de la penetración de agentes corrosivos (Fig. 2); los refractarios densos como los moldeables presentan buena resistencia a la corrosión, pero la ausencia de porosidad limita su comportamiento al choque térmico [41].

Además del análisis microestructural se requiere la difracción rayos X de polvos de una muestra molida, microscopía de una sección pulida y porosimetría de mercurio para determinar distribución de tamaño de poro, una propiedad importante a controlar para obtener un producto adecuado.

Existe un gran número de variables involucradas en la resistencia de los refractarios al ataque de escorias, los más importantes son la reactividad química, viscosidad y ángulo de contacto de la escoria o material fundido[42].



a) Microestructura compacta b) Microestructura porosa

Fig. 2. Penetración de agentes corrosivos dependiendo del tipo de microestructura.

El carbono, cristalino o amorfo, juega un papel importante en el mecanismo de resistencia al desgaste de materiales refractarios, ya que es importante que el material tenga baja mojabilidad al estar en contacto con la escoria o vidrio fundido [43]. La restricción para el uso de carbono como material refractario es su oxidación, que aumenta a temperaturas superiores a 700°C, la oxidación provoca desaparición parcial y gradual del contenido de carbono, dejando cierta cantidad de poros que aumentan la vulnerabilidad al ataque de vidrio o escorias.

2.2.1 Refractarios de Chamota.

Los ladrillos de chamota (arcilla quemada) que se utilizan en la industria del vidrio [44] son ladrillos silicoaluminosos generalmente compuestos de minerales de arcilla por lo que se debe controlar que el contenido de fundentes (Fe_2O_3, CaO, MgO) y álcalis no sea mayor del 5-6%; también contienen un pequeño porcentaje de TiO_2 no considerado como fundente sino como impureza. Este tipo de materiales se consideran refractarios por la presencia de mullita de alta refractariedad y baja dilatación térmica.

El uso de minerales de arcilla (caolinita, halloysita, montmorillonita, etc.) presenta algunos problemas que deben considerarse como alta contracción al secado y a la cocción. Los minerales desprenden el agua de cristalización a 500-600° C y sólo hasta 950° C empieza a formarse la mullita, por encima de 1100° C se tienen mullita y cristobalita.

Durante el proceso de compactación se tiene elevada humedad y, por lo tanto, una contracción considerable, por lo que las piezas moldeadas deben secarse lentamente; cuando los ladrillos se compactan en seco se reduce la contracción y el tiempo de secado, manteniéndose la resistencia al choque térmico. Los productos conformados se endurecen en la sinterización después de un buen secado; la temperatura de cocción dependerá de arcilla que se esté utilizando (≅1250 - 1500° C).

2.2.2 Refractarios de Alúmina.

La información sobre la expansión térmica es indispensable para el diseño y construcción de recubrimientos refractarios, debido a que, los refractarios con alta expansión térmica son más susceptibles al "desconchamiento" en servicio, por lo que se han realizado investigaciones al respecto. Chen y Lee [45], evaluaron 11 tipos de refractarios silicoaluminosos comerciales con 31-93% Al_2O_3. La expansión térmica se determinó por dilatometría, desde temperatura ambiente hasta 1400°C, con lo que se observa que, el coeficiente de expansión térmica se correlaciona linealmente con el contenido de corindón para ladrillos de alta alúmina (Al_2O_3 superior al 60%).

Kawakami [46] realizó un estudio de ataque de escoria en un refractario de composición: 78.9% Al_2O_3, 10.6% SiO_2 y 10% C. Después de la prueba a 1650°C, el carbono contenido en el ladrillo se oxida fácilmente por la fase líquida que contiene óxido de hierro, haciendo frágil la estructura; por otro lado, la escoria penetra en la capa descarbonizada promoviendo el proceso de deterioro y disolviendo la capa de óxido.

Zhen y Song [47] estudiaron cuatro tipos de fibras silicoaluminosas para encontrar su temperatura máxima de operación. Debido a que, la estabilidad térmica denota la máxima temperatura de servicio, el estudio se realizó utilizando la técnica de análisis térmico diferencial (DTA), de donde se concluye que un calentamiento prolongado origina la formación de mullita desde 900°C, mientras que a tiempos cortos, se da alrededor de 1000°C.

Tirlocq y Dramais [48] obtuvieron soluciones sólidas de mullita y de alúmina-óxido de cromo, las cuales presentan buena resistencia química al ataque alcalino, especialmente por vidrio o escoria fundidos.

La mullita se forma a partir de la siguiente reacción:

$$2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 \rightarrow 2ZrO_2 + 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \qquad (1)$$

zircón alúmina zirconia mullita

en donde los granos de zirconia se localizan entre los granos de mullita. Por otro lado, la alúmina y el óxido de cromo reaccionan desde 1300°C para formar una solución sólida por migración de aluminio en la red cristalina del óxido de cromo.

También evaluaron cuatro composiciones de vidrio (desde 41 hasta 70% de SiO_2) con ocho calidades de refractarios, en los que se varían los contenidos de alúmina y zirconia respectivamente. A partir de los resultados obtenidos mediante la evaluación por ataque con vidrio, se determina que con todos los tipos de vidrio utilizados, las calidades A y B muestran la misma resistencia a la corrosión.

$$A = 90\%\ Al_2O_3,\ 9\%\ Cr_2O_3,\ < 1\%\ SiO_2 \qquad (2)$$

$$B = 84.5\%\ Al_2O_3,\ 8\%\ Cr_2O_3,\ 2.5\%\ SiO_2,\ 4.5\%\ ZrO_2 \qquad (3)$$

En 1986, *en el Coloquio Internacional en Refractarios, en Alemania*, Rodríguez y Brandao [49] presentaron un estudio del deterioro de refractarios utilizados en "checkers" de hornos para la fabricación de vidrio y, en la Tabla 1,

se presentan las dimensiones del desgaste sufrido por cada tipo de refractario, observándose que dicho desgaste se verá influenciado por la temperatura de operación.

Tabla 1. Desgaste de los refractarios utilizados en checkers.

Checkers (representación esquemática)	Dimensiones (mm)	Temperatura de operación (°C)
Magnesia	↕ 6 x 1140	1200 – 1400
$MgO-Cr_2O_3$	↕ 11 x 1140	1000 – 1200
Cr_2O_3	↕ 10 x 1140	800 – 1000
Arcilla quemada	↕ 14 x 1140	
Arcilla quemada	↕ 2 x 2300	

2.2.3 Refractarios Magnesia-Cromo.

Los ladrillos refractarios que se instalan en regeneradores y coronas de tanques de fusión en los que se producen vidrios sódico-cálcicos y silicato de sodio, son principalmente de magnesia, magnesia-cromo o de forsterita ($MgO.2SiO_2$), sin embargo, estos productos presentan algunos problemas como, por ejemplo, los ladrillos de magnesia tienen poca resistencia a la corrosión, los ladrillos de forsterita tienen baja resistencia térmica y los de magnesia-cromo causan problemas por la formación de cromatos, por lo que Weichert y otros investigadores [50] desarrollaron un ladrillo de composición 80% de MgO y 20% de silicato de zirconio con buena resistencia a la corrosión debido a la transformación silicato-zirconia:

$$ZrSiO_4 + 2\,MgO \rightarrow Mg_2SiO_4 + ZrO_2 \qquad (4)$$

zircón periclasa forsterita zirconia

La porosidad de estos productos es menor en 2-3% que la de los ladrillos básicos originando menor infiltración. Un producto de estas características es el Rubinal EZ [50] que se coloca en la sección de "checkers" y arriba de las

cámaras a 1300°C. El ataque del refractario en la zona de los "checkers" es por arena sílica de las cargas de polvo y vapores de V_2O_5 de los combustibles. En esta zona se utilizan ladrillos básicos liga silicato dicálcico, el ataque se presenta en la fase ligante y en los granos de periclasa, la fase altamente refractaria (p.f. = 2100°C) se transforma en fases de bajo punto de fusión como merwinita ($3CaO.MgO.2SiO_2$ con un punto de fusión de 1570°C) y monticellita ($CaO.MgO.SiO_2$ con punto de fusión de 1490°C); la formación de estas fases involucra un incremento de volumen, lo cual origina grietas y descascaramiento del ladrillo.

El V_2O_5 en una atmósfera oxidante forma compuestos de bajo punto de fusión como vanadato de calcio y vanadito de calcio (volátil), la relación CaO/SiO_2 cambia y la fase ligante se transforma de silicato dicálcico a vanadato de calcio y monticellita.

El tiempo de vida de refractarios se ve incrementado en los ladrillos tipo periclasa/forsterita/zircón (Rubinal VZ) con una porosidad más baja , lo cual lo protege de infiltración.

Por otro lado, Singh y otros [51-52] estudiaron el efecto de inclusiones de ZrO_2 desestabilizada en la energía superficial de fractura de $MgCr_2O_4$ como función del contenido de ZrO_2, observándose que la energía aumenta con el incremento del contenido de ZrO_2 (valores máximos 24.5 J/m^2 en 16.5 %v ZrO_2); el incremento se debe a la energía absorbida por las microgrietas formadas en la matriz de $MgCr_2O_4$ como resultado de la transformación de fases tetragonal a monoclínica del ZrO_2 y su expansión volumétrica.

2.2.4 Refractarios de Carburo de Silicio.

Los compuestos de carburo de silicio-alumina [53] se preparan por oxidación directa de aluminio fundido infiltrando partículas de SiC, el diagrama de equilibrio de estos compuestos señala que el SiC, Si y Al reaccionan para formar mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) y sílice, a 1370°C y 1600°C respectivamente.

A temperaturas inferiores a 979°C, la mullita reacciona con SiO_2 para formar Al_2O_3-SiO_2. El análisis por difracción de rayos X (DRX) señala la presencia de αSiO_2, alúmina (corindón) y mullita, así como cristobalita y pequeñas cantidades de Al y Si. Por microscopio electrónico de barrido (SEM) se observan matriz y agujas compuestas por aluminio y silicio, agujas ricas en aluminio. La DRX de superficies expuestas a 1370°C durante 50 horas y a 1600°C por 56 horas, muestra que la cantidad de Al_2O_3 y mullita aumenta, mientras que SiC, Al y Si disminuyen.

A 1370°C se tiene formación de mullita y de burbujas en la capa superficial, a 1600°C se observan productos de combustión alterados, burbujas en la superficie (probablemente de CO e H_2) y las agujas de mullita aparecen en gran cantidad ocupando un porcentaje mayor en las capas superficiales [54].

Jeannot [55] estudia el comportamiento de diferentes refractarios individuales de alúmina-grafito-carburo de silicio, en una atmósfera de CO_2 a 1400°C y 1500°C. Estos productos muestran un comportamiento general debido a la presencia del SiC, el cual presenta una oxidación lenta, con la formación de una capa de sílice a través de la cual el oxígeno difunde para continuar la reacción; la sílice formada obstaculiza parcialmente la porosidad local y se opone a la infiltración de escorias ácidas.

2.2.5 Refractarios de Zircón.

Katoh y otros investigadores [56-57] desarrollaron ladrillos superdensos de zircón y ladrillos de óxido crómico en "checkers" , los cuales resultaron ser más resistentes a la erosión que los ladrillos densos de zircón (porosidad aparente = 0.5%) > ladrillos de zircón > ladrillos de alta alúmina > arcilla quemada.

Realizaron pruebas de desgaste del refractario en contacto con vidrio durante 700 horas a 1500°C en un horno eléctrico, la composición del vidrio

utilizado es la siguiente: 55% SiO_2, 15% Al_2O_3, 22% CaO y 9% B_2O_3. Para la realización de las pruebas de desgaste, se utilizaron tres muestras de ladrillo denso de zircón (composición: 65% ZrO_2 y 32% SiO_2), con diferente tamaño de grano A: 297 μm, B: 44 μm y C: 10 μm.

A partir de los resultados obtenidos durante la evaluación (Tabla 2), determinaron que, para restringir la penetración de vidrio en ladrillos densos, es necesario tener una liga directa para evitar que los granos se separen y haya flujo de vidrio (es importante disminuir cantidades adicionales tan bajo como sea posible por medio de la distribución de tamaño de grano y condiciones de quemado para ganar mayor resistencia a la erosión). Por otro lado, comparando los ladrillos B y C con porosidades semejantes, se observa mayor penetración de vidrio en la muestra de granos finos, de acuerdo al esquema presentado en la Fig. 3.

Tabla 2. Resultados obtenidos de las pruebas de desgaste.

Muestra	A	B	C
Tamaño de grano (μm)	297	44	10
Porosidad aparente	11.8	0.5	0.8
Penetración (mm)	24.5	5.8	20.0

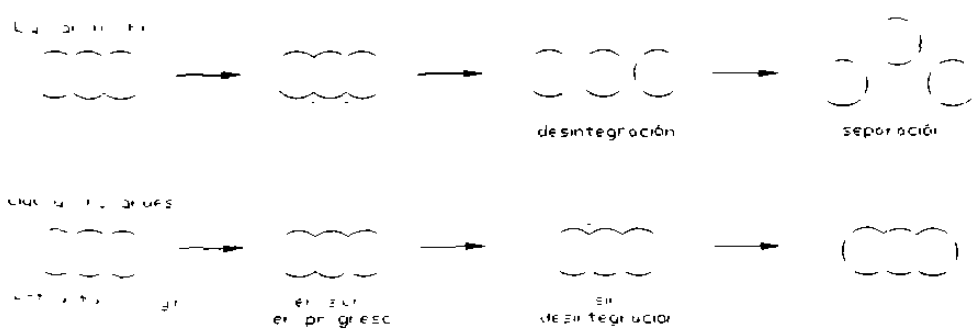


Fig. 3. Esquema de desintegración en estructuras liga zircón.

Por otra parte, Robyn y Moreau [58] evaluaron tres marcas europeas de ladrillos de zircón, cuyo principal componente cristalino es el zircón ($ZrSiO_4$) acompañado de cantidades menores de sílice libre, rutilo-TiO_2 y una pequeña cantidad de fase vítrea.

Los ladrillos con la siguiente composición nominal: 33.7% SiO_2, 65% ZrO_2 y 0.17% Al_2O_3, 0.87% TiO_2, 0.07% Fe_2O_3 y 0.17% CaO, fueron comparados contra un ladrillo D de composición similar pero diferente microestructura, en donde se introducen granos gruesos de los componentes hechos por presión isostática.

La evaluación se llevó a cabo en un horno a diferentes temperaturas, 1300 y 1500°C; las muestras de 50 x 50 x 150 mm se depositaron en un piso rotatorio expuestas a ciclos térmicos con una diferencia de temperatura de 200°C durante 1 semana y el periodo del ciclo fue de 1 hora.

Al finalizar el experimento se observa que, mientras los ladrillos clásicos presentan granos fisurados después del tratamiento térmico, los de grano grueso de la nueva marca (D) permanecían libres de grietas y fisuras, por lo que esta composición se caracterizo por una textura más estable con menos deformación del ladrillo.

Otra alternativa la presentan los ladrillos de zircón y mezclas apisonadas, los cuales son muy usados para controlar por encapsulación la penetración por el liquido en el fondo de tanques de vidrio [59]. La encapsulación se origina por las fuerzas de convección desarrolladas en la interfase de los materiales, dichas fuerzas conducen a una disminución del espesor de la capa de difusión y a un incremento de la corrosión en esos puntos. La velocidad de encapsulación por zirconia está relacionada con la temperatura, densidad del refractario y tamaño de las gotas de líquido.

2.2.6 Refractarios Alúmina-Zirconia-Sílice.

De los ladrillos presentes en el mercado el más utilizado en la industria del vidrio es el AZS con diferente composición.

Sleggs [60] señala que la composición tipica de los ladrillos de mullita-óxido de zirconio que se utilizan en la industria del vidrio es la siguiente: 43% Al_2O_3, 17.2% SiO_2, 32.8% ZrO_2, con una porosidad aparente alrededor del 3%. Sin embargo estas composiciones pueden variar de 47-50% de Al_2O_3, 34-40% ZrO_2 y de 10-15% SiO_2.

De los tres óxidos presentes (Al_2O_3, SiO_2 y ZrO_2), la zirconia es la menos resistente a la corrosión por vidrio, la inversión cristalina de monoclínica a tetragonal con disminución de volumen de aproximadamente un 9% [61] e inversamente, durante el calentamiento y enfriamiento en el intervalo de 1100 a 1200°C (2012/2192°C) limita su uso, por lo que comúnmente se estabiliza con CaO o MgO.

Zaloni, Duvierre y Sertain [62] sugieren algunos mecanismos responsables de los defectos que originan la corrosión de refractarios: creación y desmembrado de la interfase entre vidrio y refractario y formación de nuevas fases cristalinas por la combinación de vidrio y componentes del refractario.

Por otro lado, Clark, Pantano y Hench [63] se refieren al mecanismo de desgaste de la mayoría de los materiales en contacto con vidrio como corrosión líquida controlada por penetración – difusión, por este motivo, para materiales en contacto con vidrio fundido es importante la resistencia a la corrosión y la estabilidad interfacial, la cual se refiere a la tendencia del material de permanecer intacto en la superficie del refractario en un ambiente altamente corrosivo. En términos de resistencia a la corrosión en contacto con vidrio se

plantea el siguiente esquema: Cr_2O_3 > SnO_2 > ZrO_2 > Al_2O_3 > SiO_2, los óxidos básicos generalmente tienen baja resistencia; sin embargo, como el óxido de cromo provoca problemas de toxicidad por la formación de cromatos, el refractario más común para el contacto con vidrio fundido es el ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2, de acuerdo a lo señalado anteriormente [64].

En los refractarios alúmina - zirconia – sílice, los constituyentes reaccionan para formar mullita desde 1260°C hasta 1660°C. La DRX señala la presencia de badeleyita, corindón y aumento de zircón después de 50 horas a 1370°C. Por SEM se observan agujas de mullita extendiéndose a través de la fase vítrea y por TEM se confirma una fase interfacial de zircón [65].

El AZS está compuesto de alúmina cristalina y zirconia en una matriz amorfa de aluminosilicato en contacto con el vidrio fundido forma una capa rica en aluminosilicato viscoso adyacente al refractario, dicha capa restringe el contacto entre vidrio y refractario aumentando la resistencia a la corrosión. Las impurezas más comunes son iones polivalentes de cromo y hierro, que cambian su valencia a la temperatura de trabajo provocando insolubilidad del oxígeno y formación de burbujas en las regiones amorfas del refractario. A altas temperaturas el hidrógeno reduce Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, MgO a subóxidos (gases) con disminución de peso [66].

Por otro lado, Osendi, Miranzo y Moya [67] evaluaron soluciones sólidas de mullita en zirconia y de zirconia en mullita, por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS), en una muestra mullita-zirconia (15 % en volumen de ZrO_2) usando microscopía electrónica de transmisión; observando que, la solución sólida se localiza en pequeñas regiones en límites de grano, aproximadamente 300 nm a ambos lados de la interfase.

Zhong y otros investigadores [68] encontraron que el producto zirconia – corindón – mullita posee propiedades superiores de resistencia en caliente, resistencia al choque térmico y resistencia a la corrosión y se puede obtener por sinterización de alúmina industrial y zircón.

2.2.7 Moldeables Alúmina-Zirconia-Sílice.

Generalmente los vidrios especiales tipo E, es decir vidrios de fibra reforzada (base CaO-Al_2O_3-B_2O_3 y SiO_2) y vidrios resistentes a álcalis (base ZrO_2 y SiO_2), se preparan en hornos eléctricos o de flama equipados con refractarios moldeables de alúmina-zirconia-sílice (AZS), teniendo gran aplicación los refractarios de alta calidad con 32 o 41% de ZrO_2. Los requisitos del producto son alta resistencia a la corrosión en vidrios agresivos o fundidos a alta temperatura y baja contaminación por burbujas.

Debido a las características de los componentes de los refractarios AZS, el calentamiento de un horno de vidrio es un periodo crítico del comportamiento termomecánico de refractarios moldeables AZS; por lo que se han encontrado estudios [69] en donde se detallan los esfuerzos que se desarrollan en los refractarios, así como los medios para minimizarlos.

Tribollet y otros [70] evaluaron cuatro paredes de un horno equipadas con termopares y determinaron los principales pasos durante el calentamiento:

1. Calentamiento lento (<5 °C/hr) por debajo de 400°C para controlar la expansión de la sílice, en las zonas del horno recubiertas con refractarios de este tipo.
2. Aire frío en línea crítica de fusión, parte superior de los bloques a 800°C.
3. Ignición de los quemadores a 1200°C.
4. Introducción del baño a 1300°C.

Los resultados de la evaluación indican que el área de máximo esfuerzo de tensión se localiza en la parte superior en la cara fría del bloque, en el borde entre las áreas aislada y enfriada. Los cálculos termomecánicos indican que, incrementos en esfuerzos de tensión están relacionados con el inicio de enfriamiento de aire y la transición entre áreas aislada y enfriada. Para minimizar los efectos negativos se recomienda que, el enfriamiento del aire inicie por debajo de 500°C y que el área de aire enfriado sea compatible con las pérdidas de calor esperadas; lo cual disminuiría en un 50% el fenómeno de agrietamiento observado en bloques de paredes de hornos de vidrio durante el calentamiento.

Por otro lado, la estructura del horno debe asegurar una buena transferencia de calor, apropiada evacuación de los gases y prevenir perdidas de calor. Los refractarios para este fin son moldeables AZS, los de alúmina sólo se utilizan en zonas libres de carga. Productos de mala calidad provocan defectos en el vidrio (como piedras y nodos); los análisis de dichos defectos señalan contenidos de 20 y 30% de alúmina, alto contenido de álcalis y bajo contenido de zirconia [71].

Durante la fusión inicial del vidrio, el refractario puede ser atacado en los puntos más vulnerables como, por ejemplo, en la matriz que rodea a las partículas gruesas, proceso favorecido por baja viscosidad característica de la fusión de vidrios comerciales.

El proceso de disolución de la matriz libera a las partículas gruesas del refractario que poseen mayor poder refractario y mayor resistencia al efecto disolvente del vidrio; dichas partículas permanecen flotando en el vidrio, afectando posteriormente al producto terminado [72].

Se presentan dos mecanismos de ataque al refractario:

- Exudación- fenómeno asociado a los refractarios moldeables, el cual ocurre

durante el calentamiento o en las partes calientes del horno y que corresponde a la explosión y fluidez de una parte de fase vítrea de la superficie del refractario.

- Ataque normal de la estructura durante el uso.

La composición del AZS influye en el grado de ataque del refractario y la calidad de la fase vítrea en ambos casos. Una baja exudación permite la retención de la estructura cristalina interna y mayor resistencia a la corrosión.

Los métodos [73-74] utilizados para medir la exudación de la fase vítrea son las pruebas wafer "Louisville" y core o de barra (condiciones estáticas y dinámicas respectivamente).

Duvierre, Zanoli y Nelson [75] realizaron pruebas con productos de alta pureza con 33% de zirconia, con piezas grandes para simular el comportamiento en servicio, con lo que confirmaron menor exudación con productos de alta pureza:

33% ZrO_2	exudación >3%	(↑ fase vítrea)
36% ZrO_2	exudación <1%	
95% ZrO_2	exudación = 0	(↓ fase vítrea)

La disminución de impurezas como Fe_2O_3 y TiO_2 (<800 ppm) provoca una disminución de la exudación. La presencia de impurezas en alta concentración origina desestabilización de fases, liberación de gases y expulsión de la fase vítrea, por los cambios de valencia (oxidación-reducción) de los productos a 1200-1550°C. Por lo que concluyen que se requieren productos con pequeñas cantidades de fases vítreas, así como Fe_2O_3 y TiO_2.

Como ya se mencionó [45], la expansión térmica es una característica importante en el diseño de hornos para vidrio [76]. Existen algunos problemas específicamente con materiales silíceos o moldeables AZS, ya que con estos

materiales la expansión ocurre rápidamente a temperaturas relativamente bajas; con refractarios AZS los problemas ocurren durante el enfriamiento, debido a la repentina expansión asociada con cambios internos del ZrO_2 de tetragonal a monoclínico alrededor de 1000°C (el cambio inverso ocurre en el calentamiento acompañado de encogimiento y causa también algunos problemas). Además cualquier choque térmico provoca esfuerzos con tendencia a agrietamiento de los bloques, por lo que se recomienda ligero enfriamiento de estos materiales hasta que todas las partes del bloque estén por debajo de 1000°C.

Miranzo, Pena, Moya y De Aza [77-78] estudiaron composiciones como: $2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 + x(MgO + Al_2O_3)$ con x=0.3 y 1, las cuales se encuentran en la zona de compatibilidad subsólido ZrO_2-mullita-espinel, que corresponden a un punto invariante en 1450°C; la reacción química que se lleva a cabo es:

$$2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 + x(MgO + Al_2O_3) \rightarrow 2ZrO_2 + Al_6Si_2O_{13} + x\ MgAl_2O_4 \qquad (5)$$

zircón alúmina zirconia mullita espinel

Las materias primas son zircón finamente molido, alúmina de alta pureza (99.99%) y magnesia de alta pureza (99.96%).

$$Al_2O_3 + MgO \ ^{*}\!\rightarrow\ Al_2MgO_4 \qquad (6)$$

$$ZrSiO_4 + Al_2MgO_4 + Al_2O_3\ ^{**} \rightarrow ZrO_2 + Al_2MgO_4 + Al_{10}Mg_4Si_2O_{33} + \text{líquido} + (Al_2O_3 + ZrSiO_4)\ ^{***}\!\rightarrow ZrO_2 + Al_6Si_2O_{13} + Al_2MgO_4 \qquad (7)$$

* T<1350°C, no hay fase líquida \ reacción en estado sólido
** 1350°C<T<1425°C, *** 1425°C<T<1450°C

La muestra con x=0.3 presenta módulos de ruptura más altos que la muestra con x=1, así como menor contenido de fase vítrea.

Melo, Moya y otros [79], estudiaron las siguientes composiciones: $2ZrSiO_4$ + $3Al_2O_3$ + x (Al_2O_3 + TiO_2) con x = variable 0.25 y 1.0 y temperaturas de 1300 a 1550°C.

$$2ZrSiO_4 + 3Al_2O_3 + x\,(Al_2O_3 + TiO_2) \rightarrow 2\,ZrO_2 + Al_6Si_2O_{13} + x\,Al_2TiO_5 \qquad (8)$$

zircón *mullita* *titanato de aluminio*

Se observa que, el TiO_2 forma soluciones sólidas estables con ZrO_2 y mullita. Por microscopio electrónico de barrido se observan granos de zirconia y titanato de aluminio en posiciones intergranulares.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Selección y Caracterización de Materias Primas.

En base a lo encontrado en la revisión de literatura, se puede apreciar que los refractarios AZS (alúmina, zirconia y sílice) son utilizados como recubrimiento de hornos para la fusión de vidrio [60-68]. También se encontró que el adicionar carburos [53-55] en la fabricación de refractarios, proporciona a estos refractarios mejores propiedades, por mencionar alguna, mayor resistencia a la corrosión por materiales fundidos [80].

Las materias primas seleccionadas para la fabricación de formulaciones AZS fueron alúmina, zirconia y sílice, ésta proveniente de dos fuentes: arena sílica y sílica fume; la diferencia entre ambas es su granulometría, ya que la arena sílica presenta un tamaño de partícula aproximado de 150 μm mientras que la sílica fume es inferior a 45 μm, el cambio se realizó con el objetivo de tener mayor homogeneidad en los tamaños de partícula de las materias primas cuando se preparen las formulaciones y conseguir una reactividad total entre las materias primas.

Por otra parte, se fabricó AZS con pequeños contenidos de carburo de silicio, carburo de titanio y óxido de magnesio, con la finalidad de obtener un

producto con mejores propiedades [80]; las características generales de cada una de las materias primas utilizadas se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Características generales de las materias primas.

Materia Prima	Pureza (% peso)	Tamaño de partícula (μm)	Observaciones
Alúmina	99.0	45	Polvo blanco
Zirconia	99.9	< 45	Polvo blanco
Zirconia	98.0	<45	Polvo lig. gris
Arena sílica	99.0	150	Partículas beige
Sílica fume	99.0	< 45	Polvo negro
Carburo de silicio	99.8	< 45	Polvo negro
Carburo de titanio	99.5	< 45	Polvo gris
Oxido de magnesio	99.0	45	Polvo beige

Con la finalidad de conocer las características de cada una de las materias primas, se utilizaron las siguientes técnicas de análisis: difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y análisis térmico diferencial, para lo cual se realizó un muestreo tomando una cantidad representativa de cada una de ellas.

3.1.1 Difracción de Rayos X.

Para estudios de difracción analíticos, la muestra se reduce a un polvo fino y homogéneo. En tal forma el enorme número de pequeños cristalitos se orienta en todas las direcciones posibles; así cuando un haz de rayos X atraviesa el material, puede esperarse que un número importante de partículas se orienten de tal modo que cumplan la condición de difracción de Bragg desde cualquier posible espaciamiento interplanar [81].

De los diversos tipos de técnicas de difracción de rayos X, el más conocido es el que se utilizó en este trabajo, el método de polvos; en este caso, cada materia prima se molió en mortero de porcelana y después en mortero de ágata para obtener un polvo con tamaño de partícula más fino, se colocaron en un

portamuestras tratando de dejar una superficie lisa para proceder a su análisis por DRX.

La caracterización por medio de esta técnica se realizó en dos equipos, el primero marca Rigaku utilizando un voltaje de 40 kV, un amperaje de 25 mA, trabajando con ángulos 2θ de 10 a 70° con conteos cada segundo durante 30 minutos; el segundo equipo utilizado fue un difractómetro de rayos X marca Siemens que trabaja con un voltaje de 50 kV, un amperaje de 25 mA, desde ángulos 2θ de 10 a 70° realizando conteos cada segundo durante 30 minutos.

3.1.1.1 Alúmina, zirconia y sílice.

La alúmina utilizada como materia prima tiene una pureza del 99%, en el difractograma obtenido por la técnica de DRX se observan las reflexiones hkl características (tarjeta ASTM 46-1212) en los ángulos 2θ, de estas reflexiones las principales* son a 43.5, 35.2 y 57.3 (en orden descendiente de intensidad), estos ángulos 2θ manifiestan que la alúmina analizada como materia prima es la fase corindón, es decir α-Al_2O_3, una fase altamente estable a altas temperaturas (Fig. 4); aunque esta estabilidad no significa que la alúmina no sea capaz de reaccionar en estado sólido, sólo implica que el óxido de aluminio que quede sin reaccionar con los óxidos de zirconio o de silicio no sufrirá transformaciones cristalinas a altas temperaturas (superiores a 1000°C).

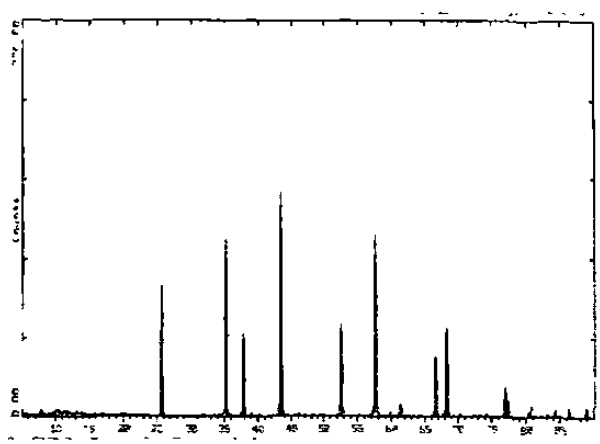


Fig. 4. Difracción de rayos X de la α-alúmina.

Debido a que se pretende obtener en el laboratorio un producto de menor costo utilizando menor contenido de ZrO_2 es importante mencionar en este caso, que se trabajó con óxido de zirconio de dos purezas, uno de 99.9% para las pruebas durante la etapa I, y otro de 98% de ZrO_2 para las etapas II, III y IV de la experimentación.

La DRX para ambas purezas, señala la presencia de badeleyita (tarjeta ASTM 37-1484), fase monoclínica y característica del ZrO_2, las reflexiones hkl principales se presentan en ángulos 2θ de 28, 31.5 y 50 en ambos difractogramas (Fig. 5 y 6).

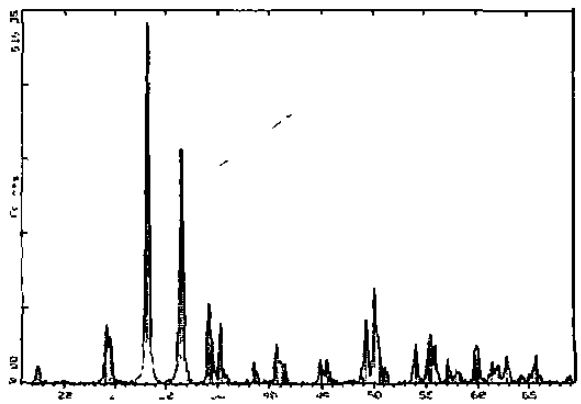


Fig. 5. Difracción de rayos X de zirconia de 99.9% de pureza.

Fig. 6. Difracción de rayos X de zirconia de 98% de pureza.

En el difractograma de rayos X obtenido para la arena sílica, se observan las reflexiones hkl características de esta materia prima de 99% de pureza, siendo las principales en los ángulos 2θ de 26.5, 20.9 y 50 (tarjeta ASTM 33-1161) relacionadas con la fase α-cuarzo del SiO_2 (Fig. 7). Cabe mencionar que, la fase cuarzo se puede presentar como α o como β, fases estables de baja y alta temperatura, respectivamente [82]; es importante determinar que estructura cristalina es la que está presente ya que cada una tiene densidades diferentes y, por lo tanto, su comportamiento será diferente durante el proceso de sinterización, pues los cambios volumétricos involucrados durante las transformaciones cristalinas alterarán la energía superficial dificultando dicho proceso [83].

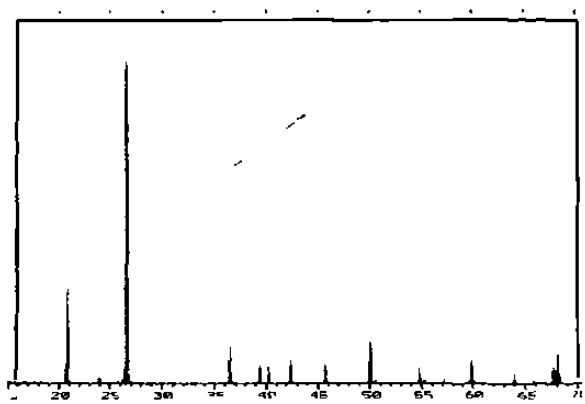


Fig. 7. Difracción de rayos X de arena sílica,

3.1.1.2 Sílica fume.

El difractograma obtenido para este producto de 99 % de pureza se observa con mucho ruido y las reflexiones hkl características no están claramente definidas, sin embargo, en los ángulos 2θ de 22, 29 y 35.5 (Fig. 8) se presentan reflexiones que pueden ser las más importantes y que corresponden a la cristobalita (tarjeta ASTM 39-1425), por lo cual podemos decir que, el hecho de trabajar con esta fuente de SiO_2 como materia prima permitirá que el producto final se obtenga más fácilmente y presente mejores propiedades, ya que entre

sus características principales es que presenta una estabilidad volumétrica, y no se presentarán problemas por cambios de estructura cristalina como en el caso de la arena sílica.

Cabe mencionar que, este tipo de difractogramas se obtienen con "ruido" lo que hace discernir que la sílica fume presenta características amorfas por la presencia de impurezas (C amorfo) en cantidades muy pequeñas que no afectarán la composición del AZS.

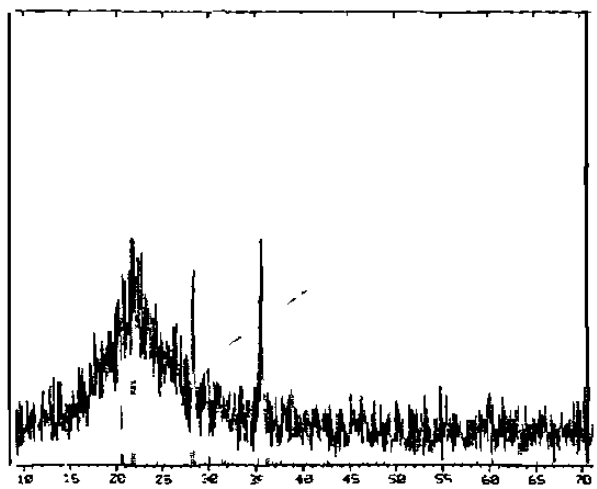


Fig. 8. Difracción de rayos X de sílica fume.

3.1.1.3 Carburos de silicio y de titanio.

En el difractograma de DRX del carburo de silicio (Fig. 9) se observan las reflexiones hkl características y los ángulos 2θ principales (35.7 y 41.5) de este producto de 99% de pureza, en donde la comparación con el patrón de difracción [84] señala que se tiene la fase moissanita, polimorfo del SiC (tarjeta ASTM 29-1131). La literatura señala [85] que se presentan varios polimorfos del SiC, los cuales tienen ciertas características estructurales que definen sus aplicaciones, por ejemplo, los carburos como la moissanita presentan buenas propiedades de resistencia al desgaste.

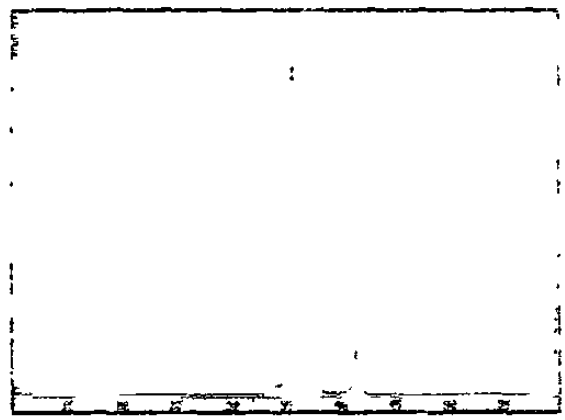


Fig. 9. Difracción de rayos X de carburo de silicio.

Las reflexiones hkl características obtenidas por DRX (Fig. 10) para el carburo de titanio de 99% de pureza indican que, este compuesto se encuentra como fase khamrabaevita, por presentar dichas reflexiones en ángulos 2θ de 35.9, 41.7 y 60.45 (tarjeta ASTM 32-1383).

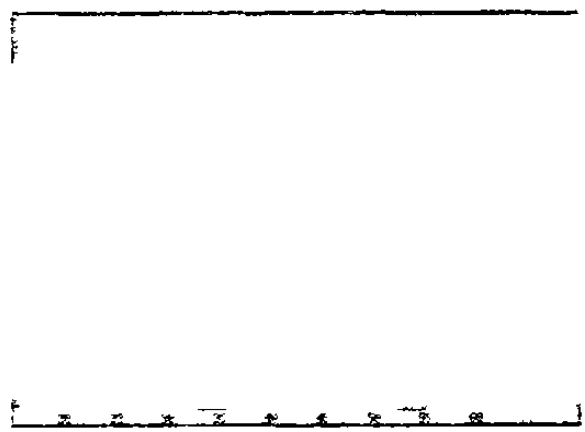


Fig. 10. Difracción de rayos X de carburo de titanio.

3.1.1.4 Oxido de magnesio.

Las reflexiones hkl características (tarjeta ASTM 4-0829) obtenidas por DRX y los principales ángulos 2θ: 42.9, 62.2 y 78.6 indican que el MgO de 99% de

pureza, se encuentra como periclasa (Fig. 11), esta fase tiene la característica de ser altamente refractaria por lo que es ampliamente utilizada en la industria refractaria, y al combinarse con el AZS generará un producto con fases refractarias, lo que significa una mejora en las propiedades térmicas del nuevo material [86].

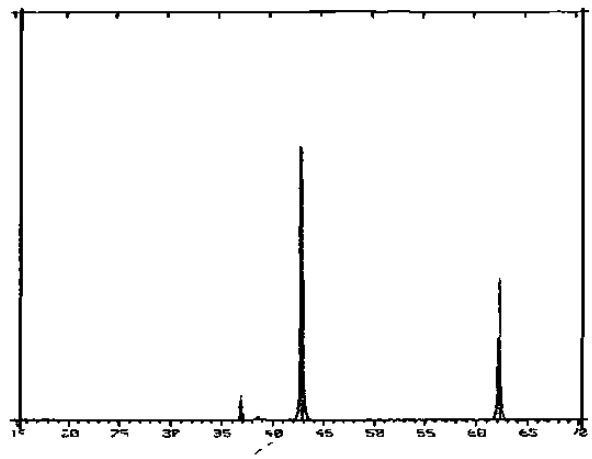


Fig. 11. Difracción de rayos X de óxido de magnesio.

3.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.

Las muestras pueden ser preparadas fácilmente, especialmente las muestras eléctricamente conductoras [87], las cuales son limpiadas y pegadas a un pequeño portamuestras de aluminio, usando para ello un pegamento conductor (generalmente pintura de plata o de grafito).

En el caso de materiales no conductores, las muestras pueden ser observadas a muy bajo voltaje de aceleración, de tal forma que la emisión de electrones pueda ser balanceada por el número de electrones del haz electrónico. Es recomendable en este caso cubrir la muestra con alguna película delgada (generalmente de 20 nm de espesor para evitar la pérdida de los detalles finos) de un elemento conductor, tal como aluminio, oro o grafito.

En este caso, se colocaron partículas finas de cada una de las materias primas, las cuales presentan una granulometría diferente, desde 45 a 150 μm, sobre una cinta conductora de grafito y se recubrieron con oro para poder observarlas en el microscopio electrónico de barrido marca Philips utilizando un voltaje de 20 kV y una corriente de prueba de 284 pA.

3.1.2.1 Alúmina, zirconia y sílice

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observa la forma cristalina romboédrica característica del α-Al_2O_3 (Fig. 12), una estructura cristalina que permite una buena interacción entre las partículas de ZrO_2 y SiO_2 ya que se tienen granos con muchos limites cuya interacción origina mayor área de contacto favoreciendo el proceso de sinterización.

La sinterización se describe como la consolidación de un producto cuando sus partículas se encuentran fuertemente unidas y son quemadas a altas temperaturas [88]. Esta unión se da cuando se forman cuellos en los puntos de contacto entre las partículas con el consecuente flujo de masa; durante el proceso de sinterización, se requiere el crecimiento del cuello por el movimiento de masa pues con esto se reduce la energía superficial por la disminución del área superficial total [89]. La energía superficial sólido-sólido o de límite de grano depende de los ángulos que entre sí forman los granos adyacentes y varia según la orientación de dichos granos, experimentalmente se ha demostrado que dicha energía es aproximadamente la tercera parte que la energía superficial sólido vapor para un material dado.

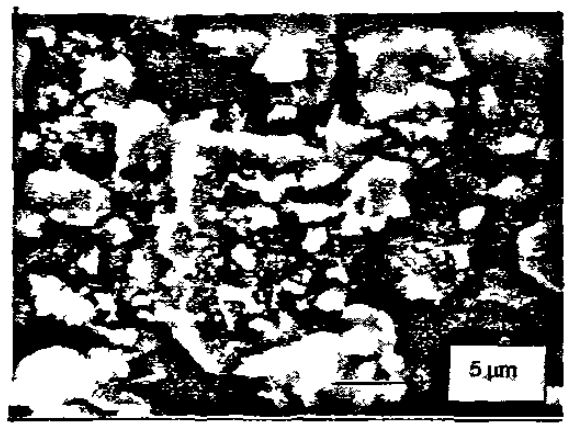


Fig. 12. Microestructura de la alúmina en donde se observan los cristales romboédricos de α-Al_2O_3.

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observan los cristales monoclínicos de ZrO_2 (Fig. 13), cuya interacción con las otras partículas se verá favorecida por la presencia de mayor cantidad de límites de grano, lo cual originará el mecanismo de difusión por límite de grano durante el proceso de sinterización [90]; durante el proceso de sinterizado hay una tendencia en la transferencia de materiales por la diferencia en presión de vapor en varias partes del sistema.

Fig. 13. Microscopia electrónica de barrido de ZrO_2 .

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observa una forma esférica característica de las partículas de α-SiO_2 (Fig. 14), que corresponde a un tamaño de partícula alrededor de 150 μm (malla Tyler 100). La forma de estas partículas, de mayor tamaño que las partículas de alúmina o zirconia, influye en las propiedades del producto sinterizado, como, por ejemplo, densidad aparente y resistencia en verde, ya que esta última es mayor para composiciones con formas irregulares o dendríticas que para composiciones con partículas esféricas debido a que, en este caso, es más difícil compactarlas quedando muchos espacios o poros entre ellas [90]. Por este motivo es recomendable tener dentro de la composición otras partículas de diferentes formas. En lo que se refiere al mecanismo de sinterización con partículas esféricas, se considera que en la superficie de la partícula hay un radio positivo de curvatura así que la presión de vapor es mayor que para una superficie plana.

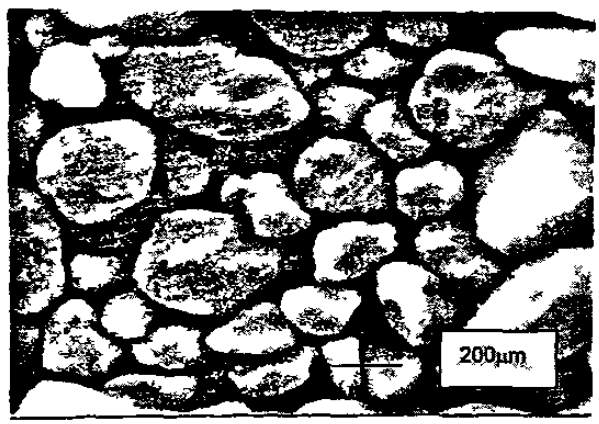


Fig. 14. Microscopia electrónica de barrido de arena sílica.

3.1.2.2 Sílica fume

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observa la forma irregular de las partículas (Fig. 15). En este caso esta forma favorecerá el proceso de sinterización debido a que estas partículas son mucho más finas

(<45 μm) que las partículas de la arena sílica (150 μm) y se pueden acomodar en los huecos que quedan entre las partículas de alúmina y zirconia [91].

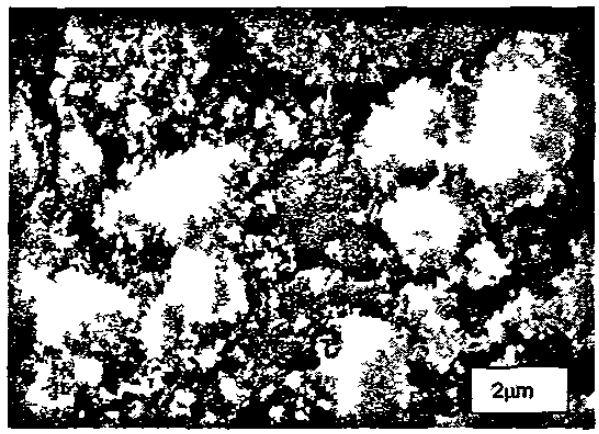


Fig. 15. Microestructura de sílica fume.

3.1.2.3 Carburos de silicio y de titanio

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observan las formas irregulares características de los cristales de SiC (Fig. 16), las cuales favorecen la compactación afectando favorablemente la densificación del producto disminuyendo la energía libre por la eliminación de la interfase sólido-sólido; un mejor reacomodo durante la compactación originará la difusión durante el proceso de sinterización.

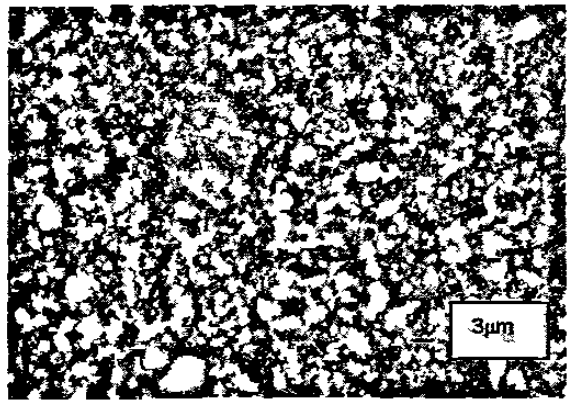


Fig. 16. Microestructura característica de carburo de silicio.

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observan partículas de forma irregular correspondientes al TiC (Fig. 17), dicha forma es favorable para lograr una buena compactación por un mecanismo semejante al ocurrido con el carburo de silicio.

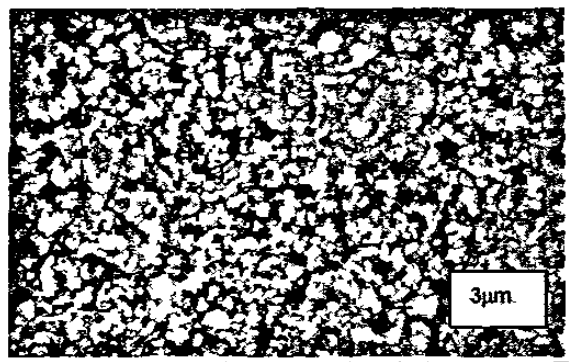


Fig. 17. Microscopia electrónica de barrido de TiC.

3.2.2.7 Oxido de magnesio

Por medio del microscopio electrónico de barrido se observa la forma romboédrica característica de los cristales de MgO (Fig. 18), muy similar a la forma que presentan la alúmina o la zirconia, lo cual favorecerá su interacción debido a la presencia de mayor cantidad de límites de grano que promueven la difusión favoreciendo la cinética del proceso de sinterización de acuerdo a lo señalado anteriormente.

Fig. 18. Microestructura característica de MgO.

3.1.3 Análisis Térmico Diferencial.

Con esta técnica se pueden determinar las transformaciones físicas o químicas de un material en base de la diferencia de temperatura entre una muestra representativa del material y una de referencia, en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante [92]. El material de referencia generalmente es alúmina la cual es térmicamente estable en el intervalo de temperatura analizado. La diferencia de temperatura entre alúmina y muestra se da cuando ésta experimenta cambios de fase, fusión o descomposición durante su calentamiento, lo cual está representado gráficamente como cambios de pendiente, picos endotérmicos o picos exotérmicos respectivamente.

Para este análisis las materias primas fueron molidas finamente colocando aproximadamente 15 mg en un crisol de platino utilizando la misma cantidad de alúmina como referencia, la evaluación se realizó en un DTA-50 marca Shimadzu, desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 1450°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, el tiempo total del análisis incluyendo el enfriamiento fue de 3 horas.

Se eligió este intervalo de temperatura para verificar la estabilidad térmica de cada una de las materias primas hasta la temperatura a la que trabajarán las formulaciones preparadas y determinar si se presentará alguna transición de fase desfavorable si quedan estas materias primas sin combinarse en el producto final.

Es importante realizar el análisis con la misma cantidad de muestra y referencia para asegurar una buena conducción térmica y obtener gradientes de temperatura adecuados. Por otro lado, también es importante considerar la influencia del tamaño de partícula para evitar un desplazamiento de la temperatura inicial y de la final debido a la conducción térmica en la muestra por tamaños de partícula muy diferentes.

3.1.3.1 Alúmina, zirconia y sílice

El análisis térmico diferencial señala que la alúmina es completamente estable [93], ya que no se observa ninguna transformación cristalina (representada como un cambio de pendiente en la línea base del termograma) o descomposición del producto (un pico exotérmico en el termograma), en el intervalo de temperaturas analizado, de ambiente a 1450°C (Fig. 19).

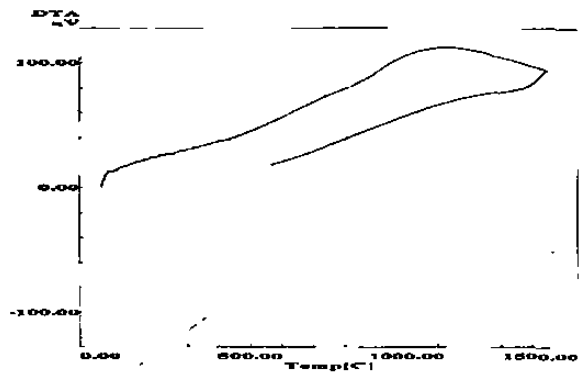


Fig. 19. Análisis térmico diferencial de α-Al_2O_3.

Nota: en el termograma se puede observar una tendencia en incremento de la señal (μV) que se debe básicamente al equipo, ya que dicha tendencia se obtiene también cuando se calibra la línea base con los portamuestras vacíos.

El análisis térmico diferencial señala que el ZrO_2 (para ambas purezas) es inestable, debido a una transformación de estructura cristalina que sufre este óxido alrededor de 1100°C pasando de monoclínica a tetragonal (Fig. 20). Estas transformaciones de fase no interfieren en la sinterización del AZS, sólo se tendrán problemas cuando el ZrO_2 que quede libre pase de monoclínico a tetragonal con un cambio volumétrico de alrededor del 9%, porque dicho cambio en volumen origina la formación de grietas en el revestimiento refractario del horno [94].

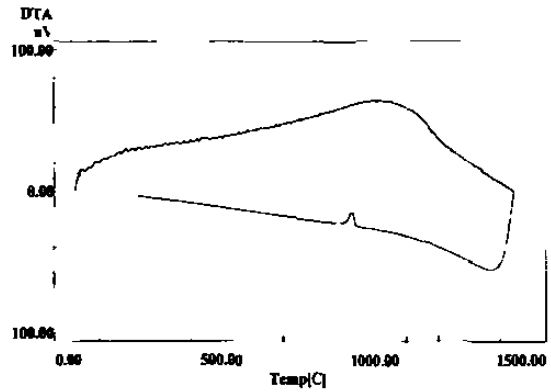


Fig. 20. DTA de ZrO_2 de 98% de pureza.

El análisis térmico diferencial señala que la arena sílica no es completamente estable (Fig. 21), ya que se observa una transformación cristalina alrededor de 558°C correspondiente a la transición del cuarzo α a β (cambio en la pendiente de la línea base del termograma) que puede corroborarse durante el enfriamiento; si no todo el cuarzo se combina para formar productos más estables como la mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) o el zircón ($ZrO_2.SiO_2$) y queda libre, lo cual está acompañado de un cambio volumétrico [95], puede originar problemas de grietas o fisuras en el producto final cuando se encuentre en servicio. Esta situación se puede solucionar si el SiO_2 libre no queda como cuarzo sino que se transforme completamente en cristobalita [96] ya sea, aumentando temperatura y tiempo de sinterización o bien, trabajando con un tamaño de partícula menor a 150 μm para favorecer la reacción en estado sólido con ZrO_2 y Al_2O_3, ya que se sabe que partículas finas son más reactivas [97].

3.1.3.2 Sílica fume

El análisis térmico diferencial señala un cambio de pendiente alrededor de 500°C que corresponde a la transformación de cuarzo α a β, posteriormente se tiene otra transformación de cuarzo a tridimita alrededor de 900°C, cambios significativos en todo el intervalo de temperaturas (Fig. 22). El comportamiento

observado en todo el termograma puede deberse a la fácil movilidad de partículas por temperatura debido al tamaño que presenta la sílica fume. Sin embargo, se puede considerar que este producto es más estable que la arena sílica (Fig. 21), esta observación se justifica en el enfriamiento en donde no aparece ningún pico representativo de alguna transición reversible por lo que la sílica fume tendrá un buen comportamiento si durante el proceso de sinterización queda sin reaccionar, ya que no presentará transformaciones de fase que impliquen cambios volumétricos peligrosos para un producto en servicio.

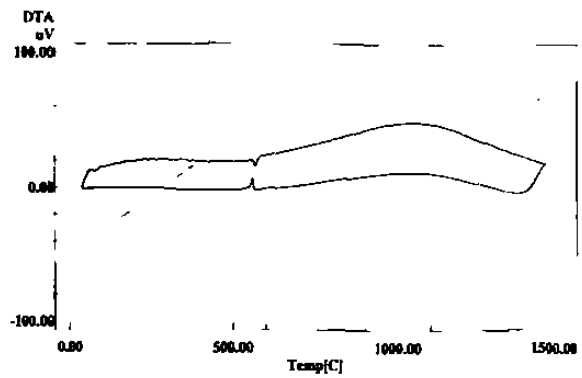


Fig. 21. DTA de arena sílica.

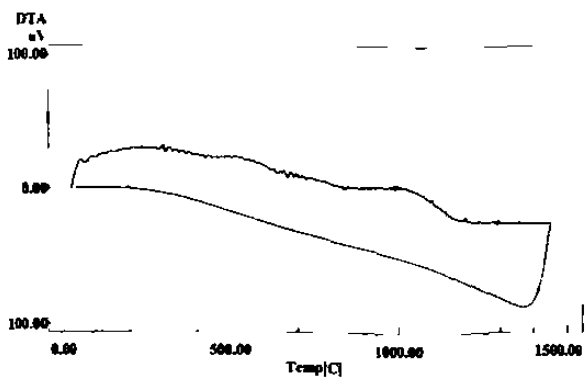


Fig. 22. Análisis térmico diferencial de sílica fume.

3.1.3.3 Carburos de silicio y de titanio

El análisis del termograma obtenido por la técnica de DTA indica que, el carburo de silicio es completamente estable en el intervalo de temperaturas evaluado (T ambiente a 1450°C); dicho intervalo fue elegido para verificar la estabilidad térmica del producto AZS-SiC cuando trabaje a alta temperatura (Fig. 23). Se dice que es térmicamente estable porque no presenta ningún cambio apreciable como picos exo o endotérmicos o cambios de pendiente en la línea base.

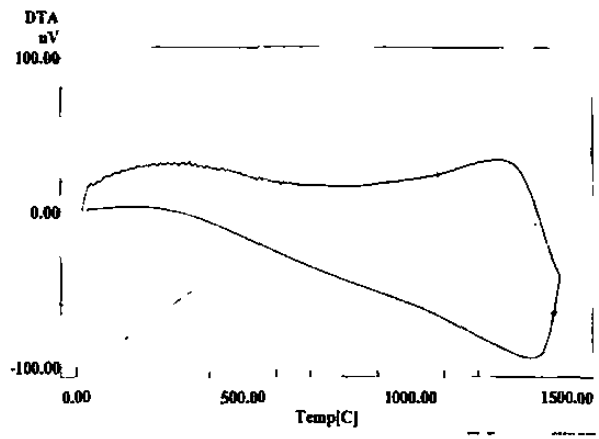


Fig. 23. DTA de SiC.

Por DTA se observa que el TiC presenta varios eventos exotérmicos desde 400°C hasta aproximadamente 750°C (Fig. 24), lo cual significa que a estas temperaturas se lleva a cabo la oxidación del carburo de titanio [98] por encima de los 450°C con la formación de TiO_2, esto implica que el TiC no es estable y puede generar la formación de poros durante el proceso de sinterización debido a la descarburización del producto disminuyendo su densidad. Algunos estudios de difracción de electrones y de rayos X [99] han mostrado que, la resistencia del carburo de titanio a la oxidación en aire dependerá de su contenido de carbono, observándose que, el primer paso durante la oxidación es la formación de la solución sólida TiC-TiO como resultado de la introducción de átomos de oxígeno en puntos de la red del carburo no ocupados por carbono,

posteriormente, el oxígeno enriquece para formar otros óxidos Ti_2O_3 y TiO_2 [100], esto afectará la sinterización de la formulación AZS-TiC si ésta no se realiza en una atmósfera reductora para evitar la oxidación del TiC. A pesar de que el uso de este tipo de atmósferas incrementa el costo del proceso es necesario considerarlas para evitar la transformación de TiC a TiO_2, ya que temperaturas alrededor de los 1450°C que es cuando se tiene la formación de fases refractarias ya no se encuentra TiC cuya presencia puede incrementar la formación de una matriz refractaria.

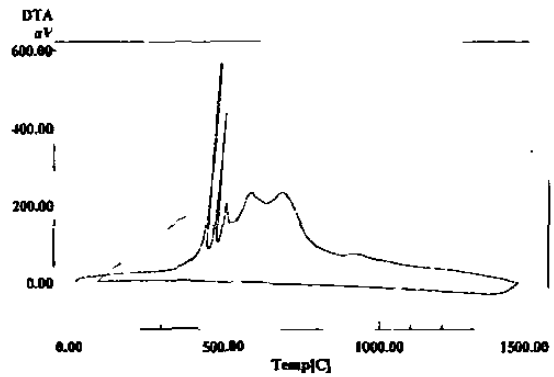


Fig. 24. Análisis térmico diferencial de TiC.

3.1.3.4 Oxido de magnesio

El análisis térmico diferencial señala que este producto es completamente estable, ya que no se observan picos endo o exotérmicos correspondientes a transformaciones cristalinas o descomposición del producto [101], en el intervalo de temperaturas analizado, de temperatura ambiente a temperatura de 1450°C (Fig. 25).

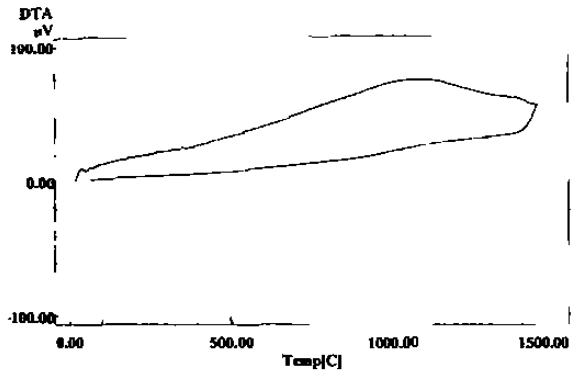


Fig. 25. DTA de óxido de magnesio de 99% de pureza.

Nota: es importante señalar que este termograma presenta una tendencia en incremento de la señal (μV) que se debe básicamente al equipo, ya que este tipo de graficas se obtienen también cuando se calibra la línea base con los portamuestras vacíos.

3.2 Fabricación de Formulaciones AZS.

Una vez caracterizadas las materias primas, se procedió a la elaboración de las formulaciones AZS. El desarrollo de este trabajo se dividió en cuatro etapas que surgieron después de los resultados obtenidos durante la etapa inicial de la experimentación.

La elección de las formulaciones AZS preparadas en el laboratorio se realizó sobre la base de la información encontrada en la literatura [102, 103], que refiere la composición del producto AZS comercial cercana a 43% Al_2O_3, 37% ZrO_2 y 20% SiO_2, el cual, como ya se comentó, es un producto costoso por su contenido de ZrO_2, por lo que se decidió disminuir la proporción de éste para verificar propiedades generales y comprobar si con bajos contenidos de ZrO_2 y adiciones de carburos o de MgO se puede obtener un producto con buenas propiedades para trabajar durante los procesos de fusión de diversos materiales.

3.2.1 Etapa I: Formulaciones AZS sinterizadas a 1200 y 1450°C

Se secaron todas las materias primas a una temperatura de 110°C durante 18 horas, se pesaron 3 gramos para sinterizar cada una de las formulaciones que se presentan en la Tabla 4, se mezclaron, homogeneizaron y se prensaron para formar pastillas de 2.5 x 0.5 x 0.5 cm (Fig. 26) aplicando una carga de 13350 N, suficiente para lograr compactar los polvos y obtener la muestra. El quemado se realizó a diferentes temperaturas, 1200°C y 1450°C durante 12, 18, 24 y 48 horas de permanencia en cada temperatura. Con el objetivo de optimizar y seleccionar temperaturas y tiempos de sinterización de formulaciones, la experimentación se basó en el análisis de los diagramas de fases encontrados en la literatura [104] en donde se observan las temperaturas de formación de fases refractarias. Finalmente la caracterización de las formulaciones obtenidas se realizó por medio de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

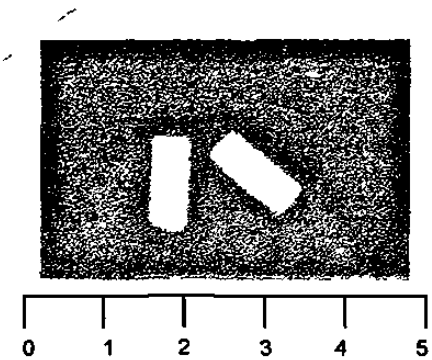


Fig. 26. Pastillas de las formulaciones AZS y AZS con adiciones de TiC, SiC o MgO.

Tabla 4. Porcentaje de cada materia prima para la preparación de las formulaciones AZS.

Formulación	Al_2O_3	ZrO_2 (99.9%)	SiO_2 (arena sílica)	SiC	TiC	MgO
1	43	37	20	–	–	–
2	37	20	43	–	–	–
3	43	20	37	–	–	–
4	20	37	43	–	–	–
5	39	33	18	10	–	–
6	39	33	18	–	10	–
7	39	33	18	–	–	10

3.2.2 Etapa II: Formulaciones AZS modificadas

A partir de los resultados obtenidos de la formulación y caracterización de los AZS sinterizados durante la etapa I, se vió la necesidad de cambiar algunas condiciones experimentales, ya que se observó que a temperaturas de sinterizado de 1200°C no se obtiene la formación adecuada de fases refractarias, debido a la falta de una liga más directa [105] entre los granos quedando material sin reaccionar, lo cual puede provocar problemas cuando el producto esté en servicio.

Por este motivo, se prepararon nuevas formulaciones AZS utilizando methocel (compuesto orgánico) y arcilla (silicoaluminato) como materiales ligantes cuya función es ayudar a la unión más directa entre los granos al momento de la compactación y prensado; se cambió la fuente de SiO_2 de arena sílica (150 μm) a silica fume (producto más fino, < 45 μm) para tener tamaños de partícula más semejantes a los de la alúmina (< 45 μm) o la zirconia (< 45 μm); dichas formulaciones fueron sinterizadas a 1450°C durante 12, 18, 24 y 48 horas (Tabla 5). En esta etapa, sólo se trabajó con una temperatura (la más alta de las temperaturas evaluadas) ya que, a partir del análisis de la DRX realizada en las formulaciones de la etapa I, se observó que aún a tiempos largos (como 48 horas) en la mayoría de los casos, no se obtiene la formación de fases refractarias como lo es la fase mullita.

Por otro lado, se incrementó también la carga de prensado de 13350 a 44500 N para mejorar el compactado de las pastillas. El método de preparación de formulaciones en esta etapa, fue semejante al de la etapa I y la caracterización de las formulaciones obtenidas también se llevó a cabo mediante difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

Tabla 5. Formulaciones AZS modificadas.

Formulación	Al_2O_3	ZrO_2 (98.0 %)	SiO_2 (Arena sílica)	SiO_2 (Sílica fume)	Methocel	Arcilla
1	43	37	20	–	–	–
2	42.1	36.3	19.6	–	2	–
3	42.1	36.3	19.6	–	–	2
4	43	37	–	20	–	–
5	42.1	36.3	–	19.6	2	–
6	42.1	36.3	–	19.6	–	2

Nota: las 6 formulaciones se compactaron aplicando las dos cargas 13350 y 44500 N para comparar carga de prensado y sustitución de materia prima.

3.2.3 Etapa III: Formulaciones AZS con sílica fume

En base a los resultados obtenidos en la caracterización de las formulaciones AZS modificadas, se decidió fabricar pastillas de 2.5 x 0.5 x 0.5 cm aplicando una carga de 44500 N. Se cambió ZrO_2 de alta pureza (99.9%) por ZrO_2 de 98% de pureza, el cual fue caracterizado como todas las materias primas iniciales y evaluado en pastillas preparadas a partir de las formulaciones señaladas en la Tabla 6, las cuales se sinterizaron a 1450°C durante 18 horas (tiempo apropiado para una sinterización adecuada), en donde también se utilizó sílica fume en lugar de arena sílica.

Tabla 6. Formulaciones AZS preparadas con ZrO_2 de 98% de pureza.

Formulación	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2 (silica fume)	SiC
1	43	37	20	–
2	43	20	37	–
3	39	33	18	10
4	39	18	33	10

Nota: estas formulaciones fueron prensadas aplicando una carga de 44500 N.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización de estas 4 formulaciones, se decidió fabricar cilindros de 5 cm de altura x 5 cm de diámetro (Fig. 27) con las formulaciones señaladas en la Tabla 7, sinterizadas también a 1450°C durante 18 horas, con el objetivo de realizar la determinación de propiedades físicas como densidad, porosidad y resistencias a la compresión; así como una prueba de ataque con vidrio fundido.

Tabla 7. Formulaciones AZS seleccionadas para la preparación de cilindros.

Formulación	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2	SiC
1	43	37	20	–
2	43	20	37	–
3	39	18	33	10

Nota: todos los cilindros fueron prensados aplicando cargas que varían de 13800 a 22200 N

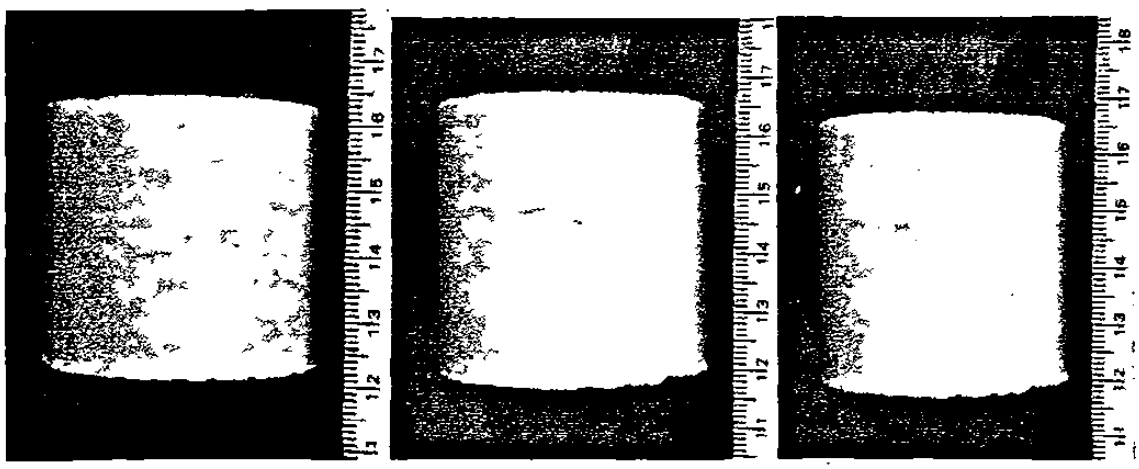


Fig. 27. Cilindros fabricados con las formulaciones de la tabla 7.

Debido a que las pastillas que se fabricaron en cada etapa se prepararon con materias primas con tamaños de partícula muy pequeños (<45 μm), fue necesario diseñar una curva granulométrica para la fabricación de los cilindros, pues de otra forma se tendrían problemas de compactación al intentar prensar material fino (como en el caso de las pastillas). La granulometría seleccionada para la obtención de los cilindros se presenta en la Tabla 8.

145362

Tabla 8. Distribución granulométrica utilizada para la fabricación de cilindros.

Materia prima	Malla No.	% en peso utilizado por formulación		
		1	2	3
Al_2O_3	6/14	20	20	18
	14/28	6	6	5.5
	28/48	5	5	4.5
	-325	12	12	11
ZrO_2	-325	37	20	18
Silica fume	-325	10	27	23
Arena silica	-100	10	10	10
SiC	-325	–	–	10

Posteriormente, se determinaron propiedades físicas como densidad, porosidad y resistencias a la compresión, así como una prueba estática con vidrio fundido para determinar su penetración y ataque durante 4 horas a 1450°C de acuerdo a la Norma ASTM C874-77 [106].

3.2.4 Etapa IV: Formulaciones AZS seleccionadas

A partir de la caracterización de los cilindros fabricados durante la etapa III, señalan valores inadecuados en propiedades físicas, como densidad y porosidad, por lo que se prepararon las formulaciones señaladas en la Tabla 9, en las cuales se modificaron la carga aplicada durante el prensado, así como la distribución granulométrica, con el objetivo de obtener mayores densidades en verde y, en consecuencia, porosidades menores.

Tabla 9. Formulaciones AZS seleccionadas para la fabricación de cilindros.

Formulación	Al_2O_3	ZrO_2	SiO_2
1	43	37	20
2	43	20	37

Los cilindros, de 5 cm de diámetro x 5 cm de altura, se sinterizaron durante 18 horas a 1450°C; posteriormente, se determinaron propiedades como densidad, porosidad y resistencia a la compresión. Por otro lado, se determinó

experimentalmente la distribución granulométrica de las formulaciones fabricadas [107].

Finalmente, se realizó una prueba estática de penetración y ataque por vidrio fundido durante 18 horas a 1450°C, condiciones más severas que las utilizadas en la etapa III de experimentación.

3.3 Caracterización de Formulaciones.

Las pastillas de AZS sinterizadas a diferentes tiempos y temperaturas durante las etapas I, II y III se cortaron y se molieron para ser evaluados por difracción de rayos X, microscopio electrónico de barrido y análisis térmico diferencial.

Con los cilindros preparados en la etapa III y con el objetivo de relacionar sus propiedades con su comportamiento en servicio, se determinaron propiedades físicas como: densidad, porosidad y resistencia a la compresión (CCS) de acuerdo a Normas ASTM C-20 y C133-81 respectivamente [108-109].

Se realizó una prueba de ataque estático, Norma ASTM C874-77 [106] del vidrio en contacto con cada una de las formulaciones AZS señaladas en la Tabla 10 para determinar su resistencia a la corrosión por vidrio fundido.

3.3.1 Propiedades Físicas.

Se determinaron las propiedades físicas de las formulaciones AZS fabricadas durante la etapa III, por medio de las Normas ASTM que se indican a continuación:

3.3.1.1 Determinación de Densidad.

Norma ASTM C-20 [108]

Se hicieron cilindros de 5 cm de altura x 5 cm de diámetro, se secaron a una temperatura de 115°C, se pesaron y se colocaron en un desecador para someterlos a alto vacío durante 25 minutos, enseguida se permitió la entrada de

agua manteniendo en vacío durante 5 minutos más, posteriormente se pesaron en forma suspendida en agua utilizando una báscula de precisión Metler, se secaron con una tela absorbente y se determinó el peso. Finalmente se calculó la densidad por diferencia de pesos de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\rho = [M/(M-S)] \qquad (9)$$

en donde: M = peso seco y S = peso saturado

3.3.1.2 Determinación de Porosidad Aparente.

Norma ASTM C-20 [108]

La determinación se realizó de acuerdo al procedimiento indicado en la sección 3.4.1.1. La porosidad aparente expresa en porciento, la relación entre el volumen de poros abiertos del espécimen y su volumen exterior calculándose como sigue:

$$\text{porosidad aparente} = [(P-M)/V] \times 100 \qquad (10)$$

en donde: P= peso saturado

M = peso seco

V = volumen exterior

3.3.1.3 Determinación de Resistencia a la Compresión.

Norma ASTM C133-81 [109]

Se realizó colocando los cilindros en una máquina Tinius Olsen en donde se aplica una carga hasta romperlos, dicha carga dependerá del material que se esté evaluando. Este ensayo se relaciona directamente con la durabilidad del producto cuando se trata en condiciones de fatiga mecánica, así como con la porosidad del compuesto final, ya que altas porosidades provocarán bajas resistencias a la compresión.

3.3.2 Distribución granulométrica.

Norma ASTM C92[107]

Se pesan 250 gramos de la mezcla obtenida, se lava para eliminar todos los aditivos y los materiales finos (-325 mallas), se deja secar durante 2 horas a

110°C, posteriormente se deposita en la malla más gruesa de las seleccionadas para la determinación. El conjunto de mallas se coloca en el tamizador por 30 minutos para que se lleve a cabo la separación de los granos y, finalmente, se pesa el material retenido en cada malla.

3.3.3 Prueba Estática.

Es una prueba que sirve para determinar el grado de penetración y ataque del vidrio fundido en el refractario, se efectuó de acuerdo a la norma ASTM C874-77 [106]:

1. Se utilizaron cilindros de 5 cm de altura x 5 cm de diámetro, con una perforación en el centro de 1.25 cm de profundidad y 1 cm de diámetro.

2. La perforación se rellenó con 2.5 g de vidrio triturado.

3. Los cilindros con el vidrio se quemaron en un horno de resistencias marca Blue M a 1450°C durante 4 horas.

4. Después del quemado se determinó manualmente la adherencia del vidrio fundido a las paredes internas del cilindro tomando el siguiente criterio:

   Adherencia nula = vidrio totalmente suelto

   Adherencia moderada = vidrio débilmente adherido

   Adherencia fuerte = vidrio prácticamente fusionado al ladrillo

Una vez que las probetas se enfriaron y que se revisó la adherencia manualmente, con el objetivo de observar la penetración y ataque a todo lo largo de la muestra (Fig. 28) se hizo un corte transversal de ellas y, posteriormente, otro corte considerando como cara caliente la región en contacto con el vidrio y como cara fría el otro extremo de la muestra.

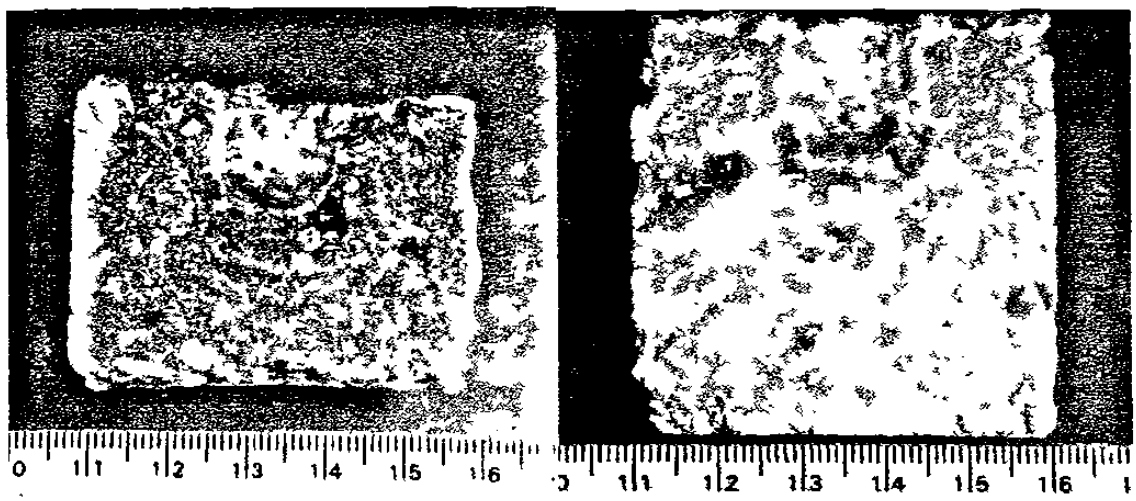


Fig. 28. Corte del ladrillo después de la prueba estática.

3.4 Caracterización del Producto Comercial.

Con el objetivo de realizar un análisis comparativo entre el AZS comercial y las formulaciones AZS sinterizadas en el laboratorio, se consiguió un ladrillo del producto comercial con el que se determinaron las siguientes propiedades físicas: densidad, porosidad y resistencia a la compresión; así mismo se realizó la prueba estática con vidrio fundido para observar la penetración y ataque de éste sobre el refractario. Por otro lado, también fue caracterizado por difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y análisis térmico diferencial.

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Resultados de la etapa I.

Durante esta etapa se prepararon 7 formulaciones AZS (Tabla 4) que se sinterizaron a 1200°C y 1450°C durante 12, 18, 24 y 48 horas, las cuales fueron caracterizadas principalmente por DRX, para determinar la formación de fases a los diferentes tiempos; es importante mencionar que, por SEM sólo se caracterizaron las muestras sinterizadas a 1450°C, mientras que no todas las formulaciones AZS llevadas a 1200°C se evaluaron porque la observación de algunas señaló que éstas no presentan una liga o unión entre los granos de SiO_2, Al_2O_3 y ZrO_2, probablemente debido a que la diferencia en los tamaños de partícula originó una compactación inadecuada de las materias primas, además presentan alta porosidad y, por DRX, no se detecta la formación de fases refractarias debido a que tanto la compactación como la temperatura no fueron las adecuadas para favorecer la reacciones de sinterización.

Las fases que se espera se formen con la sinterización de las materias primas, son mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$) y zircón ($ZrO_2.SiO_2$). La primera es el silicoaluminato más estable a temperatura superiores a 1400°C, tiene baja expansión térmica lineal y presenta alta resistencia a escorias y metales fundidos, mientras que, el zircón (silicato de zirconio) es un silicato tetragonal que se descompone en ZrO_2 y SiO_2 a temperaturas superiores a 1500°C; en el

intervalo de temperatura de 1500 a 1650°C, la zirconia aparece como una fase monoclínica y la sílice como fase vítrea amorfa, pero que, mientras no se descomponga proporciona estabilidad pues al no tener el ZrO_2 libre no se presentan problemas por cambios volumétricos por la transformación reversible de ZrO_2 monoclínica a ZrO_2 tetragonal [110-111].

4.1.1 Formulaciones AZS sinterizadas a 1200°C.

La fabricación de las 7 formulaciones para ser sinterizadas a 1200°C se realizó con el objetivo de verificar si con el incremento en el tiempo de sinterización se obtenía la formación de fases refractarias.

En base al análisis de la difracción de Rayos X de las formulaciones sinterizadas se llegó a la conclusión de que no se logró obtener la formación de fases refractarias como la mullita ni aún a tiempos largos de sinterización (48 horas); aunque algunos investigadores como Contreras [112-114] señalan que la formación de la mullita inicia desde los 1200°C con tamaños de partícula del orden de 100 nm, en este caso se trabajó con tamaños de partícula superiores a los 45 μm [115], esta observación indica que el tamaño de partícula es muy importante para facilitar la reacción de formación de fases.

4.1.2 Formulaciones AZS sinterizadas a 1450°C.

4.1.2.1 Difracción de Rayos X.

El análisis de las formulaciones AZS sinterizadas a 1450°C señala la presencia de la fase mullita ($3Al_2O_3.2SiO_2$), que inicia su formación desde las 12 horas de sinterizado (ver Tabla 10). Un estudio muy amplio acerca de la formación de la mullita lo presentan Contreras, et.al. [112] en donde se puede observar que, cuando las materias primas tienen una composición química homogénea, se observa la transformación a mullita cristalina desde 1200°C. Por otro lado, se sabe que si los componentes no se mezclan adecuadamente se

lleva a cabo un proceso de segregación de fases, formándose γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 y cristobalita antes de la cristalización de la mullita, la cual se manifiesta en este caso a temperaturas iguales o superiores a 1350°C [116].

En general, por DRX se detecta la presencia de badeleyita (ángulos 2θ de 28, 31.5 y 50) lo que significa que a esta temperatura no reaccionó completamente con la sílice para la formación de zircón (por la diferencia entre los tamaños de partícula de ambos) y, por otro lado, corindón libre (ángulos 2θ 43.5, 35.2 y 57.3) que no reaccionó para formar mullita, esto es debido a la diferencia en los tamaños de partícula de cada materia prima (45 y 150 μ respectivamente); SiO_2 en pequeña proporción como cuarzo (ángulos 2θ 26.5, 20.9 y 50) y como cristobalita (ángulos 2θ 22, 28.4 y 31.3) debido a que la distribución granulométrica no es la adecuada para que exista una buena interacción entre partículas, ratificando que las diferencias en tamaños que presentan la alúmina, la sílice y la zirconia son de gran consideración para que se genere la reacción, en este caso, la reacción en estado sólido.

En un tiempo de 12 horas de sinterización se observa el inicio de la formación de mullita (en ángulos 2θ de 26.2, 26 y 16.5 en orden descendiente de intensidades) en las formulaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 (Fig. 29 - 34); es importante mencionar que al aumentar el tiempo de sinterización se incrementa la formación de mullita, así como la transformación a cristobalita, mientras que el SiO_2 como cuarzo va disminuyendo, esto se debe a que el tiempo de exposición a 1450°C favorece la sinterización al aumentar la temperatura y por consiguiente también aumenta la velocidad de reacción, con lo cual, el proceso de difusión de componentes se efectúa convenientemente para la formación de las nuevas fases.

Tabla 10. Fases encontradas por DRX en las formulaciones AZS sinterizadas a 1450°C.

	Tiempo = 12 horas				
Fase	1	2	4	5	7
Badeleyita	*	*	*	*	*
Corindón	*	*	*	*	
Cuarzo	*	*	*	*	*
Zircón	*	*	*	*	
Cristobalita	*	*	*	*	
Mullita	*	*			*
Moissanita				*	

	Tiempo = 18 horas						
Fase	1	2	3	4	5	6	7
Badeleyita	*	*	*	*	*	*	*
Corindón	*	*	*	*	*	*	*
Cuarzo	*	*	*	*		*	*
Zircón	*	*	*	*	*	*	
Cristobalita	*	*	*	*	*	*	
Mullita	*	*	*		*	*	*
Honguito						*	
Mg-Al-Si							*

	Tiempo = 24 horas					
Fase	1	2	3	4	5	6
Badeleyita	*	*	*	*	*	*
Corindón	*	*	*	*	*	*
Cuarzo	*	*	*	*		*
Zircón	*	*	*	*	*	*
Cristobalita	*	*	*	*	*	*
Mullita	*	*	*		*	*
Honguito						*

	Tiempo = 48 horas				
Fase	1	2	4	5	6
Badeleyita	*	*	*	*	*
Corindón	*	*	*	*	*
Cuarzo	*	*	*		*
Zircón	*	*	*	*	*
Cristobalita	*	*	*	*	*
Mullita	*	*	*	*	*
Honguito					*

	Intensidades relativas de cada fase en el tiempo más representativo						
Fase	Tiempo = 18 horas						
	1	2	3	4	5	6	7
Badeleyita	83.3	8.4	62.7	11.0	30.1	5.7	100
Corindón	44.7	23.4	64.1	9.6	32.6	18.3	20.0
Cuarzo	40.0	43.2	100	59.1		6.2	
Zircón	100	100	77.5	100	8.9	100	
Cristobalita	15.0	67.0	70.2	33.8	8.6	13.1	
Mullita	7.3	7.8	10.7		27.9	5.4	14.5
Honguito					52.5		
Mg-Al-Si							79.0

Nota: 1, 2, 3, 4, 5, 6 y 7 corresponden a los números de cada formulación.